

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 10/00

C08F 4/645



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96110480.5

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1107682C

[22] 申请日 1996. 6. 22 [21] 申请号 96110480.5

[30] 优先权

[32] 1995. 6. 23 [33] JP [31] 157954/1995

[71] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 佐藤淳 藤原靖己 今井昭夫

[56] 参考文献

EP0283011A 1988. 09. 21 C08F10/00、F04/64、F4/02

EP0319913A 1989. 06. 14 C08F10/00、F4/64

EP0376084A 1990. 07. 04 C08F10/00、C08F4/646、F4/656

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

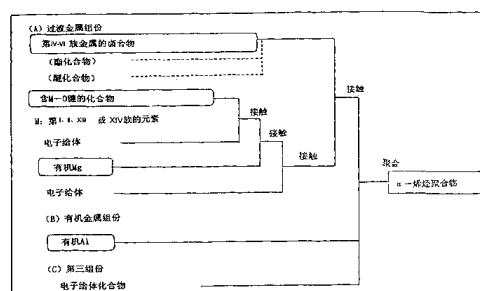
代理人 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 1 页

[54] 发明名称  $\alpha$ -烯烃聚合催化剂

[57] 摘要

本发明公开了一种生产  $\alpha$ -烯烃聚合物的催化剂，它含有：(A) 固体催化剂组份，其制备方法详述于说明书中，(B) 有机铝化合物，和 (C) 电子给体化合物。此外还公开了一种用所述催化剂生产  $\alpha$ -烯烃聚合物的方法。此外，还公开了一种用来进行  $\alpha$ -烯烃聚合的催化剂系统和一种生产高松密度和高有规立构  $\alpha$ -烯烃聚合物的方法。

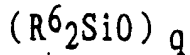
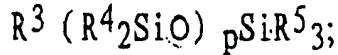
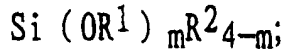


ISSN 1008-4274

1. 一种 $\alpha$ -烯烃聚合催化剂, 该催化剂基本上由下述组分组成:

A) 固体催化剂组分, 该组分是通过

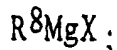
- 将选自下列通式:



其中:

$\text{R}^1$ 是有1-20个碳原子的烃基,  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 是有1-20个碳原子的烃基或氢原子,  $m$ 是一个满足 $0 < m \leq 4$ 的数,  $p$ 是一个1-1000的整数,  $q$ 是一个2-1000的整数,

所代表的具有 Si-O 键的一类有机硅化合物中之一有机硅化合物, 与一种下列通式:



其中:

$\text{R}^8$ 是有1-20个碳原子的烃基,  $\text{X}$ 是卤原子,

所代表的一种有机镁化合物, 在选自

饱和脂肪族羧酸酯、不饱和脂肪族羧酸酯、脂环族羧酸酯或芳族羧酸酯的有机酸的酯的存在下接触以得到固体产品,

- 用惰性溶剂清洗所述固体产品,
  - 用选自饱和脂肪族羧酸酯, 不饱和脂肪族羧酸酯、脂环族羧酸酯或芳族羧酸酯的有机酸的酯处理已清洗的固体产品以得到酯处理的固体, 以及
  - 用  $\text{TiCl}_4$  或  $\text{TiCl}_3$ 、一种醚化合物以及一种酯化合物的混合物处理所述酯处理过的固体;
- B) 有机铝化合物; 以及  
C) 电子给体化合物。

## $\alpha$ - 烯烃聚合催化剂

### 技术领域

本发明涉及一种  $\alpha$  - 烯烃聚合催化剂和生产  $\alpha$  - 烯烃聚合物的方法。特别地，本发明涉及能得到高度有规立构的  $\alpha$  - 烯烃聚合物的  $\alpha$  - 烯烃聚合催化剂，该聚合物具有高的松密度，只含有特别少量的残留催化剂和无定形聚合物，而且具有优良的机械性能和可加工性，所述催化剂的每一固体催化剂和每一个过渡金属原子都具有非常高的催化活性，此外还涉及用所述催化剂生产高度有规立构和高松密度的  $\alpha$  - 烯烃聚合物的方法。

### 背景技术

作为生产如丙烯、丁烯 - 1 等  $\alpha$  - 烯烃的聚合物的方法，人们已经知道可以使用称之为齐格勒 - 纳塔型的催化剂，这种催化剂含有元素周期表中第 IV-VI 族的过渡金属化合物和第 I-II 和第 XIII 族的有机金属化合物。

在  $\alpha$  - 烯烃聚合物的生产中，除高度有规立构  $\alpha$  - 烯烃聚合物外，作为付产物还会有无定形聚合物，高度有规立构  $\alpha$  - 烯烃在工业应用中有较高的价值。而无定形聚合物在工业应用中的价值很低，并且在将  $\alpha$  - 烯烃加工成型为成型制品、膜、纤维以及其它成形物品时，对机械性能有很大的坏的影响。无定形聚合物的形成引起了原料单体的损失，同时还必需有用来除去无定形聚合物的设备，从工业的观点看，这是一个特别大的缺点。因此需要有一种生产  $\alpha$  - 烯烃的催化剂，它不形成或很少形成无定形聚合物。

在所获得的 $\alpha$ -烯烃聚合物中，会残留有含过渡金属化合物和有机金属化合物的催化剂。因为这些催化剂残留物会产生各种问题，如影响 $\alpha$ -烯烃聚合物的稳定性和加工性能等。因此必需有除去催化剂残留物的设备来稳定聚合物。因为这一缺陷可以通过提高由每单位重量的催化剂所生产的 $\alpha$ -烯烃聚合物的重量代表的催化活性来改进，所以上述用来除去催化剂残留物的设备就不必要了，降低 $\alpha$ -烯烃聚合物的生产成本也成为可能。

已经知道，通过使用Ti-Mg复合型固体催化剂， $\alpha$ -烯烃的高度有规立构和高活性聚合可以在一定程度上实现，这种催化剂是在有有机硅化合物存在的条件下用有机镁化合物还原四价钛化合物，并形成镁-钛低共熔混合物得到的，在聚合中还结合使用有机铝化合物作为促进剂，有机硅作为第三组份。（日本专利（已审）平3-43283（1991），平1-319508（1989））。

在任何情况下，非提取和非脱灰过程都在一可能的水平上，然而，进一步的改进是所希望的。具体地说，为了生产高质量的 $\alpha$ -烯烃聚合物，实现程度更高的有规立构聚合，同时不牺牲粒径分布，这是所希望的。特别是在如成型领域中，希望生产高刚度的聚合物，而高度有规立构聚合物能直接得到高的刚度，所以特别希望出现具有更高有规立构聚合性能、高松密度和窄粒径分布的催化剂。

#### 发明内容

本发明的一个目的是提供一种能得到具有高有规立构度的 $\alpha$ -烯烃聚合催化剂，所述聚合物具有窄的粒径分布，它具有足够高的催化活性以使得不必除去催化剂残留物和无定形聚合物，还提供一种生产高松密度和高有规立构度的 $\alpha$ -烯烃聚合物的方法。

本发明提供了一种 $\alpha$ -烯烃聚合催化剂，它包括：

(A) 固体催化剂组份，它是通过先用电子给体化合物，然后用元素周期表中第IV-VI族的金属的卤化物处理一种固体产品获得的，而这种固体产品是含有M-O（M是元素周期表中第I、II、XIII或XIV族中的元素）键的化合物在有电子给体化合物存在的条件下与有机镁化合物接触得到的；

(B) 有机铝化合物；和

(C) 电子给体化合物，此外还提供了一种利用所述催化剂聚合 $\alpha$ -烯烃生产 $\alpha$ -烯烃聚合物的方法。

通过使用本催化剂，能达到前面提到的目的，特别是实现 $\alpha$ -烯烃的高度有规立构聚合。同时提供了一种生产高松密度、高有规立构 $\alpha$ -烯烃聚合物的方法。在下面将具体地说明本发明。

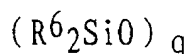
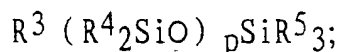
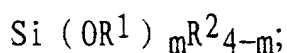
附图说明

图1 是便于理解本发明的流程图。该流程图代表了本发明的一个实施方案。

(a) 有M-O键的化合物

作为含有M-O键的化合物（M是元素周期表中第I、II、XIII或XIV族中的元素），可以使用有锂、钠、钾、铍、镁、钙、硼、铝、镓、碳、硅、锗、或锡氧键的化合物。特别优选使用有硼、铝、碳或硅氧键的化合物，进一步优选使用含有Si-O键的有机硅化合物。

在本发明中用于合成固体催化剂的其分子中含有Si-O键的有机硅化合物的例子包括如下通式代表的那些：



其中 $R^1$ 是有1-20个碳原子的烃基， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 是有1-20个碳原子的烃基或氢原子， $m$ 是一个满足 $0 < m \leq 4$ 的数， $p$ 是一个1-1000的整数， $q$ 是一个2-1000的整数。

有机硅化合物的例子包括四甲氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，四乙氧基硅烷，三乙氧基乙基硅烷，二乙氧基二乙基硅烷，乙氧基三乙基硅烷，四异丙氧基硅烷，二异丙氧基二异丙基硅烷，四丙氧基硅烷，二丙氧基二丙基硅烷，四丁氧基硅烷，二丁氧基二丁基硅烷，二环戊氧基二乙基硅烷，二乙氧基二苯基硅烷，环己氧基三甲基硅烷，苯氧基三甲基硅烷，四苯氧基硅烷，三乙氧基苯基硅烷，六甲基二硅氧烷，六乙基二硅氧烷，六丙基二硅氧烷，八乙基三硅氧烷，二甲基聚硅氧烷，二苯基聚硅氧烷，甲基氢聚硅氧烷，苯基氢聚硅氧烷等。

在这些有机硅化合物中， $Si(OR^1)_mR^{2}_{4-m}$ 所代表的烷氧基硅烷是优选的，并优选 $2 \leq m \leq 4$ ，而 $m = 4$ 的四烷氧基硅烷是特别优选的。

#### (b) 电子给体

作为在本发明中使用的电子给体，可以是含氧电子给体，如醇、酚、醚、酮、醛、羧酸、有机酸和无机酸酯、酰胺和酸酐等；含氮的电子给体，如氨、胺、腈、异氰酸酯等；以及其类似物。在这些电子给体中，有机酸酯是优选的。

这些有机酸酯包括一价或多价羧酸酯，其例子包括饱和脂肪族羧酸酯、不饱和脂肪族羧酸酯、脂环族羧酸酯和芳族羧酸酯。具体例子包括：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸苯酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、异丁

烯酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、甲氧基苯甲酸乙酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、马来酸二甲酯、马来酸二丁酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯、邻苯二甲酸单乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸甲乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二苯酯等。在这些酯化合物中，如异丁烯酸酯，马来酸酯等不饱和脂肪族羧酸以及邻苯二甲酸酯是优选的，邻苯二甲酸二酯是特别优选的。

### (c) 有机镁化合物

作为有机镁化合物，在本发明中可用在分子中含有Mg-碳键的任何有机镁化合物。特别地，可优选由通式 $R^8MgX$  ( $R^8$ 是有1-20个碳原子的烃基，X是卤原子)代表的格利雅化合物和由通式 $R^9R^{10}Mg$  ( $R^9$ 和 $R^{10}$ 是有1-20个碳原子的烃基)代表的二烷基镁化合物或二芳基镁化合物。 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 可以相同或不同，代表有1-20个碳原子的烷基，芳基，芳烷基和链烯基，如甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，仲丁基，戊基，异戊基，己基，辛基，2-乙基己基，苯基，苄基等。

格利雅化合物的例子包括甲基氯化镁，乙基氯化镁，乙基溴化镁，乙基碘化镁，丙基氯化镁，丙基溴化镁，丁基氯化镁，丁基溴化镁，仲丁基氯化镁，仲丁基溴化镁，叔丁基氯化镁，叔丁基溴化镁，戊基氯化镁，异戊基氯化镁，己基氯化镁，苯基氯化镁，苯基溴化镁等，由通式 $R^9R^{10}Mg$ 代表的化合物包括二甲基镁，二乙基镁，二丙基镁，二异丙基镁，二丁基镁，二仲丁基镁，二

叔丁基镁，丁基-仲丁基镁，二戊基镁，二己基镁，二苯基镁，丁基乙基镁等。

· 作为合成上述有机镁化合物的溶剂，可用醚溶剂，如二乙基醚，二丙基醚，二异丙基醚，二丁基醚，二异丁基醚，二戊基醚，二异戊基醚，二己基醚，二辛基醚，二苯基醚，二苄基醚，苯乙醚，苯甲醚，四氢呋喃等。可用烃溶剂，如己烷，庚烷，辛烷，环己烷，甲基环己烷，苯，甲苯，二甲苯等，也可以醚和烃的混合物。

优选在醚溶液的条件下使用有机镁化合物，作为醚溶液，使用分子中有6个或更多个碳原子的醚化合物或环醚化合物。从催化能力的观点看，优选使用由通式 $R^8MgX$ 代表的格利雅化合物作为醚溶液。而且可以使用上述有机镁化合物和能溶于烃的有机金属化合物的复合物。作为这些有机金属化合物的例子，有Li、Be、B、Al、Zn的有机化合物。

#### (d) 金属卤化物

用在本发明中的金属卤化物是属于元素周期表第IV-VI族的金属的卤化物。选自Ti、Zr、Hf的过渡金属的卤化物是优选的。特别优选四价钛的卤化物。

四价钛的卤化物可用通式 $Ti(OR^{11})_gX_{4-g}$  ( $R^{11}$ 是有1-20个碳原子的烃基，X是卤原子，g是满足 $0 \leq g < 4$ 的数)代表。

钛的卤化物的实例包括四卤化钛，如 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ 等；烷氧基三卤化钛，如 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(O-iso-C_4H_9)Br_3$ 等；二烷氧基二卤化钛，如 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 等；三烷氧基一卤化物，如Ti

$(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 等，以及其类似物。在这些化合物中，四卤化钛是优选的，而四氯化钛是特别优选的。钛化合物可以单独使用，也可以结合两种或多种使用。

在本发明中，金属卤化物可以与醚化合物组成混合物或与醚化合物和酯化合物组成混合物来使用。

醚化合物的例子包括二烷基醚，如二乙基醚，二丙基醚，二异丙基醚，二丁基醚，二异丁基醚，二戊基醚，二异戊基醚，二新戊基醚，二己基醚，二辛基醚，甲基丁基醚，甲基异戊基醚，乙基异丁基醚等。其中，二丁基醚和二异戊基醚是特别优选的。

作为酯化合物，可用上面描述过的有机酸酯。

#### (e) 固体催化剂的合成

本发明的固体催化剂是通过先用电子给体(b)，然后用元素周期表中第IV-VI族的金属的卤化物(d)处理一种固体产品获得的，而这种固体产品是含有M-O(M是元素周期表中第I、II、XIII或XIV族中的元素)键的化合物(a)在有电子给体化合物(b)存在的条件下与有机镁化合物接触得到的。所有这些合成反应都是在如氮气、氩气等惰性气氛下进行的。

有机镁化合物(c)的接触可以用如下方法进行，或者将(c)添加到(a)和(b)的混合物中；或相反地将(a)和(b)的混合物添加到(c)的溶液中。从催化活性的观点看，(c)添加到(a)和(b)的混合物中是优选的。

(a)和(b)优选溶解或稀释在适当的溶剂中来使用。溶剂的例子包括脂肪烃，如己烷，庚烷，辛烷，癸烷等；芳香烃，如

甲苯, 二甲苯等; 脂环烃, 如环己烷, 甲基环己烷, 萘烷等; 醚化合物, 如二乙基醚, 二丁基醚, 二异戊基醚, 四氢呋喃等。

接触温度通常是  $-50^{\circ}\text{C}$  到  $70^{\circ}\text{C}$ , 优选  $-30^{\circ}\text{C}$  到  $50^{\circ}\text{C}$ , 特别优选  $-25^{\circ}\text{C}$  到  $35^{\circ}\text{C}$ 。接触温度太高, 催化剂的活性会变低。

当固体产品是用接触反应合成时, 可以让如无机氧化物、有机聚合物等多孔材料共存, 也可以将固体产品浸渍在多孔材料中。优选材料在  $20-200\text{nm}$  的微孔孔径上的微孔体积为  $0.3\text{ml/g}$  或更大, 其平均粒径为  $5-300\mu\text{m}$ 。

多孔无机氧化物的例子包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物、 $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物等。多孔聚合物的例子包括苯乙烯聚合物, 聚丙烯酸酯, 聚甲基丙烯酸酯, 聚丙烯腈, 聚氯乙烯, 如下物质代表的聚烯烃: 聚苯乙烯, 苯乙烯-二乙烯基苯的共聚物, 苯乙烯-N-N'-亚烷基二甲基丙烯酰胺共聚物, 苯乙烯-乙二醇二甲基异丁烯酸酯共聚物, 聚丙烯酸乙酯, 丙烯酸甲酯-二乙烯基苯的共聚物, 丙烯酸乙酯-二乙烯基苯的共聚物, 聚甲基异丁烯酸酯, 甲基异丁烯酸酯-二乙烯基苯的共聚物, 聚乙二醇二甲基异丁烯酸酯, 聚丙烯腈, 丙烯腈-二乙烯基苯的共聚物, 聚氯乙烯, 聚乙烯基吡咯烷酮 (pyrrolidone), 聚乙烯基吡啶, 乙基乙烯基苯-二乙烯基苯的共聚物, 聚乙烯, 乙烯-甲基丙烯酸酯的共聚物, 聚丙烯等。

这些多孔材料中,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和苯乙烯-二乙烯基苯共聚物是优选的。

滴加时间没有特别限制, 可以是约30分钟到12小时。进一步说, 可以在  $20-120^{\circ}\text{C}$  下进行补充反应 (post reaction)。

在固体产品的合成中，以 (b) 与镁的摩尔比率 ( (b) /Mg ) 计，电子给体的用量优选 0.001-1，进一步优选 0.005-0.6，特别优选 0.01 - 0.3。而且，以含有 M-O 键的化合物中的 M 原子与镁原子的原子摩尔比率 ( M 原子 /Mg ) 计，有机镁化合物的用量优选 0.1-10，进一步优选 0.2-5.0，特别优选 0.5-2.0。

通过接触反应获得的固体产品用固液分离法分离，并用如己烷、庚烷等惰性烃多次洗涤。如此获得的固体产品含有镁和烃氧基，这种产品是非结晶的，或是结晶度极低的。从催化能力的观点来看，无定形结构是特别优选的。

接下来，用电子给体 (b) 进一步处理通过上面的方法获得的固体产品。相对于固体产品中的每一摩尔镁原子，这一处理中 (b) 的用量是 0.01-1.0mol，优选 0.03 - 0.5mol。当酯的量超过得太多时，颗粒会破裂。

用 (b) 处理固体产品可以通过任何已知的能使固体产品与 (b) 接触的方法来进行，如浆液法，或用球磨机等机械研磨。然而，当用机械研磨时，会大量形成固体催化剂的细颗粒，颗粒粒径分布变宽，从工业的观点看，这不是优选的，优选在有稀释剂存在下两者接触。

作为稀释剂，可用脂肪烃，如戊烷，己烷，庚烷，辛烷等，芳香烃，如苯，甲苯，二甲苯等，脂环烃，如环己烷，环戊烷等，卤代烃，如 1, 2 - 二氯乙烷，一氯苯等。其中，芳香烃和卤代烃是特别优选的。

相对于每克固体产品，稀释剂的用量优选 0.1 ml-1000 ml，更优选 1 ml-100 ml。处理温度优选 - 50到150℃，更优选 0到120℃。处理时间优选 5 分钟或更长，进一步优选 15分钟到 3 小时。

在处理完成后，将处理过的固体静置，从液相中分离出固体，然后，用惰性溶剂洗涤几次，得到用电子给体化合物处理过的固体。

然后，将用电子给体处理过的固体用醚化合物和金属卤化物(d)的混合物或醚化合物、酯化合物和金属卤化物(d)的混合物处理。这一处理优选在浆液状态下进行。用于浆液的溶剂包括脂肪烃，如戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷等，芳香烃，如甲苯，二甲苯等，脂环烃，如环己烷，甲基环己烷，萘烷等，卤代烃，如二氯乙烷，三氯乙烯，一氯苯，二氯苯，三氯苯等。其中，卤代烃和芳香烃是特别优选的。

浆液的浓度优选为0.05-0.7 g固体/ ml-溶剂，进一步优选0.1-0.5 g固体/ ml-溶剂。反应温度优选30 - 150℃，进一步优选45 - 135℃，特别优选60 - 120℃。反应时间没有特别限制。然而，通常优选约30分钟到6个小时。

在用电子给体处理过的固体用醚化合物和金属卤化物(d)的混合物处理中，作为一种用电子给体处理过的固体、醚化合物和(d)的加料方法，或者是将醚化合物和(d)添加到电子给体处理过的固体上，或者是与之相反，将电子给体处理过的固体添加到醚化合物和(d)的溶液中，这两种方法都可以用。在将电子给体和(d)添加到电子给体处理过的固体上的方法中，在添加醚化合物后再添加(d)，或者同时添加醚化合物和(d)，这两种方法都是优选的，但向电子给体处理过的固体添加预先制备的醚化合物和(d)的混合物这一方法是特别优选的。

用电子给体处理过的固体与醚化合物和(d)的反应可以重复两次或多次。从催化剂活性和有规立构性的观点来看,与醚和(d)混合物的反应优选至少重复两次。

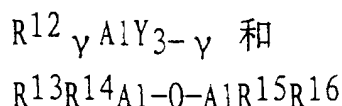
相对每克固体产品,醚化合物的用量优选0.008-80 mmol,进一步优选0.040-40mmol,特别优选0.08-16 mmol。相对于每克固体产品,(d)的用量优选0.10-900mmol,进一步优选0.3-450mmol,特别优选0.9-270 mmol。相对每一摩尔醚化合物,(d)的用量优选1-100 mol,进一步优选1.5-75mol,特别优选2-50 mol。

在用醚化合物和(d)的混合物处理用电子给体处理过的固体的过程中,如果共存有酯化合物,相对固体产品中所含的属于第IV-VI族的每一摩尔金属原子,酯化合物的用量优选30 mol或更少,进一步优选15 mol或更少,特别优选5 mol或更少。

利用上述方法获得的固体催化剂经固液分离,再用如己烷、庚烷等惰性溶剂洗涤几次,以用来进行聚合。从催化活性和有规立构的观点看,在固液分离后,固体催化剂优选在50-120°C的温度下,用大量的如一氯苯等的卤代烃或如甲苯等的芳香烃溶剂洗涤一次或多次,然后,用脂肪烃溶剂,如己烷等洗涤几次,之后再用于聚合。

#### (f) 有机铝化合物

用于本发明中的有机铝化合物在其分子中至少有一个Al-碳键。富有代表性的有机铝化合物用如下通式表示:



其中 $R^{12} - R^{16}$  代表有1 - 20个碳原子的烃基, Y代表卤, 氢或1 - 20个碳原子的烷氧基, 而 $\gamma$ 是一个满足 $2 < \gamma < 3$ 的数。有机铝化合物的例子包括三烷基铝, 如三乙基铝, 三异丁基铝, 三己基铝等; 二烷基氢化铝, 如二乙基氢化铝, 二异丁基氢化铝等; 二烷基卤化铝, 如二乙基氯化铝等; 三烷基铝与二烷基卤化铝的混合物, 如三乙基铝与二乙基氯化铝的混合物; 烷基铝氧烷(alkylaluminum oxanes), 如四乙基二铝氧烷, 四丁基二铝氧烷等。在这些有机铝化合物中, 三烷基铝, 三烷基铝与二烷基卤化铝的混合物和烷基铝氧烷是优选的, 特别优选的是三乙基铝, 三异丁基铝, 三乙基铝和二乙基氯化铝的混合物, 四乙基二铝氧烷。

相对固体催化剂中所含有的属于第IV-VI族的每一摩尔金属原子, 有机铝化合物的量可选0.5 - 1000 mol 的宽的范围, 特别优选的范围是1-600mol。

(g) 电子给体化合物(C)

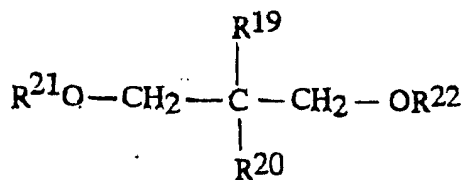
在本发明中用于聚合的电子给体化合物, 可用含氧的电子给体, 如醇、酚、酮、醛、羧酸、有机或无机酸的酯、醚、酰胺(acid amides)、酸酐等; 含氮的电子给体, 如氨、胺、腈、异腈酸酯(isocyanates)等; 以及其类似物等。其中, 醚和无机酸酯是优选的。

可提到的无机酸酯是用如下通式代表的有机硅化合物:  
 $R^{17}_n Si(OR^{18})_{4-n}$ , (其中,  $R^{17}$ 是有1 - 20个碳原子的烃基或氢,  $R^{18}$ 是有1 - 20个碳原子的烃基, 在同一分子中 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 可以有不同的取代基,  $n$ 满足 $0 \leq n < 4$ ), 其例子包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、四苯氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅

烷、叔丁基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二丙基二甲氧基硅烷、丙基甲基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、丁基甲基二甲氧基硅烷、丁基乙基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、异丁基异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基异丙氧基二甲氧基硅烷、己基甲基二甲氧基硅烷、己基乙基二甲氧基硅烷、十二烷基甲基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环戊基甲基二甲氧基硅烷、环戊基乙基二甲氧基硅烷、环戊基异丙基二甲氧基硅烷、环戊基异丁基二甲氧基硅烷、环戊基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基乙基二甲氧基硅烷、环己基异丙基二甲氧基硅烷、环己基异丁基二甲氧基硅烷、环己基叔丁基二甲氧基硅烷、环己基环戊基二甲氧基硅烷、环己基苯基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基异丙基二甲氧基硅烷、苯基异丁基二甲氧基硅烷、苯基叔丁基二甲氧基硅烷、苯基环戊基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二丙基二乙氧基硅烷、丙基甲基二乙氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷、二丁基二乙氧基硅烷、二异丁基二乙氧基硅烷、二叔丁基二乙氧基硅烷、丁基甲基二乙氧基硅烷、丁基乙基二乙氧基硅烷、叔丁基甲基二乙氧基硅烷、己基甲基二乙氧基

硅烷、己基乙基二乙氧基硅烷、十二烷基甲基二乙氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、二环己基二乙氧基硅烷、环己基甲基二乙氧基硅烷、环己基乙基二乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、苯基三叔丁氧基硅烷、2-降冰片烷 (norbornane) 基三甲氧基硅烷、2-降冰片烷 (norbornane) 基三乙氧基硅烷、2-降冰片烷 (norbornane) 基甲基二甲氧基硅烷、三甲基苯氧基硅烷、甲基三芳氧基硅烷等。

醚优选使用二烷基醚和用如下通式代表的二醚:



其中,  $\text{R}^{19} - \text{R}^{22}$  分别是直链的或支链的有多至20个碳原子的烷基、脂环基、芳基、烷芳基、或芳烷基,  $\text{R}^{19}$  或  $\text{R}^{20}$  可以是氢。

其实例包括二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二戊基醚、二异戊基醚、二新戊基醚、二己基醚、二辛基醚、甲基丁基醚、甲基异戊基醚、乙基异丁基醚、2, 2-二异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-双(环己基甲基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-3, 7-二甲基辛基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环己基甲基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二环己基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丙基

-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-庚基-2-戊基-1,3-二甲氧基丙烷等。

在这些电子给体化合物(c)中,用通式 $R^{23}R^{24}Si(OR^{25})_2$ 代表的有机硅化合物是特别优选的。(其中 $R^{23}$ 是有3-20个碳原子的烃基,与Si相连的碳原子是仲或叔碳原子,其例子包括支链烷基,如异丙基、仲丁基、叔丁基、叔戊基等;环烷基,如环戊基、环己基等;环烯基(cycloalkenyl),如环戊烯基等;芳基,如苯基、甲苯基等。 $R^{24}$ 是有1-20个碳原子的烃基,其例子包括直链烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等;支链烷基,如异丙基、仲丁基、叔丁基、叔戊基等,环烷基,如环戊基、环己基等;环烯基,如环戊烯基等;芳基,如苯基、甲苯基等。 $R^{25}$ 是有1-20个碳原子的烃基,优选的烃基具有1-5个碳原子。

用作电子给体化合物(c)的有机硅化合物的例子包括:二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基乙基二甲氧基硅烷、叔丁基正丙基二甲氧基硅烷、异丁基异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基正丁基二甲氧基硅烷、叔丁基异丁基二甲氧基硅烷、叔丁基仲丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环戊基异丙基二甲氧基硅烷、环戊基异丁基二甲氧基硅烷、环戊基叔丁基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基乙基二甲氧基硅烷、环己基异丙基

二甲氧基硅烷、环己基异丁基二甲氧基硅烷、环己基叔丁基二甲氧基硅烷、环己基环戊基二甲氧基硅烷、环己基苯基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基异丙基二甲氧基硅烷、苯基异丁基二甲氧基硅烷、苯基叔丁基二甲氧基硅烷、苯基环戊基二甲氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷、二异丁基二乙氧基硅烷、二叔丁基二乙氧基硅烷、叔丁基甲基二乙氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、二环己基二乙氧基硅烷、环己基甲基二乙氧基硅烷、环己基乙基二乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、2-降冰片烷基甲基二甲氧基硅烷等。

#### (h) 烯烃的聚合方法

用于本发明的 $\alpha$ -烯烃是具有3个或更多个碳原子的 $\alpha$ -烯烃，其例子包括直链单烯烃，如丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、庚烯-1、辛烯-1、癸烯-1等；支链单烯烃，如3-甲基丁烯-1、3-甲基戊烯-1、4-甲基戊烯-1等；乙烯基环己烷等。这些 $\alpha$ -烯烃可以单独使用，或两种或多种结合使用。换句话说可用一种 $\alpha$ -烯烃均聚，或混合 $\alpha$ -烯烃共聚。在这些 $\alpha$ -烯烃中，优选丙烯或丁烯-1进行均聚，或用以丙烯作为主要组份的混合烯烃进行共聚，特别优选丙烯进行均聚，或用以丙烯作为主要组份的混合烯烃进行共聚。在本发明的共聚中，可以用乙烯和选自上述 $\alpha$ -烯烃中的至少一种 $\alpha$ -烯烃的混合物。此外在共聚中，可以使用有2个或多个不饱和键的化合物，如共轭二烯烃和非共轭二烯烃。含有两个或多个聚合步骤的杂-嵌段(hetero-block copolymerization)共聚能很容易地进行。

除在如氮气、氩气等惰性气氛下以干燥状态加入外，每种催化剂加入到聚合容器中的方法没有特别的限制。

固体催化剂组份(A)、有机铝化合物(B)和电子给体化合物(C)可以单独加入，或者它们中的任何两种先接触然后加入。

在本发明中，可以在有上述催化剂存在的条件下使烯烃聚合，但可以在上述聚合(以下将称之为“聚合”或“主聚合”)进行之前进行下面将提到的预聚合。

预聚合是在有固体催化剂组份(A)和有机铝化合物(B)存在的条件下，通过加入少量的烯烃来进行的，并优选在浆液状态下进行。作为成浆的溶剂，可用惰性烃，如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、环己烷、苯或甲苯，在浆液的形成过程中，可用液体烯烃代替一部分或所有的惰性烃。

在预聚中，相对固体催化剂组份中的属于第IV-VI族的每一摩尔金属原子，有机铝化合物的用量可以在0.5-700 mol的宽的范围内选择，相对固体催化剂组份中的属于第IV-VI族的每一摩尔金属原子，其量优选0.8-500 mol，进一步优选1-200 mol。相对每1 g固体催化剂组份，预聚的烯烃的量为0.01-1000 g，优选0.05-500 g，特别优选0.1-200 g。

在预聚中，浆液的浓度优选1-500 g 固体催化剂组份/升溶剂，特别优选3-300 g 固体催化剂组份/升溶剂。预聚的温度优选-20到100℃，进一步优选0-80℃。在预聚中气相中烯烃的分压优选0.01-20 kg/cm<sup>2</sup>，特别优选0.1-10 kg/cm<sup>2</sup>，但不施用于在预聚压力和温度下的液态烯烃。此外，预聚时间没有特别限制，经常选用2分钟到15个小时。

在预聚的进行过程中，固体催化剂组份(A)，有机铝化合物(B)和烯烃的加入可以采用如下方法：或者在固体催化剂组份(A)与铝化合物接触后加入烯烃，或者在固体催化剂组份(A)与烯烃接触后加入有机铝化合物(B)。烯烃的加入可采用如下方法：或者加入烯烃以保持聚合容器中的固有压力，或者在开始时加入全部预定量的烯烃。为控制所获得的聚合物的分子量，可以添加链转移剂，如氢气。

有固体催化剂组份(A)和有机铝化合物(B)存在的条件下的少量烯烃的预聚中，必要时可以共存有电子给体化合物(C)。所用的电子给体化合物是上面提及的电子给体化合物(C)中的一部分或全部。相对含于固体催化剂组份(A)中的属于第IV-VI族的每一摩尔金属原子，其用量优选0.01 - 400 mol，进一步优选0.02-200 mol，特别优选0.03-100 mol；而相对每一摩尔有机铝化合物(B)，其用量优选0.003-5 mol，进一步优选0.005-3 mol，特别优选0.01-2 mol。

在预聚中电子给体化合物(C)的加入方法没有特别限制。可以独立于有机铝化合物(B)加入，以及在与有机铝化合物(B)接触后加入。预聚中的烯烃可以是与主聚中所用的烯烃相同或不同。

在按上面描述的进行了预聚后，或不进行预聚的情况下，可以在有上述含有固体催化剂组份(A)、有机铝化合物(B)以及电子给体化合物(C)的 $\alpha$ -烯烃聚合催化剂存在的条件下，进行 $\alpha$ -烯烃的主聚合。

在主聚合中，相对含于固体催化剂组份(A)中的属于第IV-VI族的每一摩尔金属原子，有机铝化合物的量可从1 - 1000 mol的宽

范围内选择, 相对含于固体催化剂组份(A)中的属于第IV-VI族每一摩尔金属原子, 5-600 mol的范围是特别优选的。

在主聚合中, 相对含于固体催化剂组份(A)中的属于第IV-VI族的每一摩尔金属原子, 电子给体化合物(C)的用量优选0.1-2000 mol, 进一步优选0.3-1000 mol, 特别优选0.5-800 mol, 相对每一摩尔有机铝化合(B), 其用量优选0.001-5 mol, 进一步优选0.005-3 mol, 特别优选0.01-1 mol。

主聚合应在-30到300℃, 优选在20-180℃下进行。对聚合压力没有特别的限制。但是, 从工业和经济的观点看, 压力优选为常压到100kg/cm<sup>2</sup>, 进一步优选2-50kg/cm<sup>2</sup>。作为聚合形式, 可以间歇聚合或连续聚合。在有惰性溶剂, 如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、或辛烷存在的条件下的浆液聚合或溶液聚合、在聚合温度下使用液态烃作为介质的本体聚合、或气相聚合也可以采用。

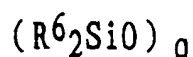
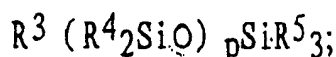
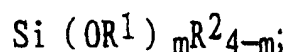
在主聚合中, 可以添加如氢气等的链转移剂, 以控制所生产的聚合物的分子量。

综上所述，本发明的技术方案可以是如下的技术方案：

一种 $\alpha$ -烯烃聚合催化剂，该催化剂基本上由下述组分组成：

A) 固体催化剂组分，该组分是通过

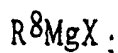
- 将选自下列通式：



其中：

$\text{R}^1$ 是有1-20个碳原子的烃基， $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 是有1-20个碳原子的烃基或氢原子， $m$ 是一个满足 $0 < m \leq 4$ 的数， $p$ 是一个1-1000的整数， $q$ 是一个2-1000的整数，

所代表的具有 Si-O 键的一类有机硅化合物中之一种有机硅化合物，与一种下列通式：



其中：

$\text{R}^8$ 是有1-20个碳原子的烃基， $\text{X}$ 是卤原子，

所代表的一种有机镁化合物，在选自

饱和脂肪族羧酸酯、不饱和脂肪族羧酸酯、脂环族羧酸酯或芳族羧酸酯的有机酸的酯的存在下接触以得到固体产品，

- 用惰性溶剂清洗所述固体产品，
  - 用选自饱和脂肪族羧酸酯，不饱和脂肪族羧酸酯、脂环族羧酸酯或芳族羧酸酯的有机酸的酯处理已清洗的固体产品以得到酯处理的固体，以及
  - 用  $\text{TiCl}_4$  或  $\text{TiCl}_3$ 、一种醚化合物以及一种酯化合物的混合物处理所述酯处理过的固体；
- B) 有机铝化合物；以及  
C) 电子给体化合物。

具体实施方式：

### 实施例

参照下面的实施例和比较例，将对本发明进行详细的描述，但本发明并不特别局限于此。实施例中聚合物的各种材料性质的评估方法如下：

在20℃下可溶于二甲苯的量（以下简称为CXS）：将1 g 聚合粉末溶于200 ml 沸腾的二甲苯中后，所得到的溶液慢慢地冷却到50℃，再在搅拌下用冰水冷却到20℃。在20℃下静置3 小时后，通过过滤分离沉淀的聚合物。从滤液中蒸发二甲苯，再在60℃下真

空干燥，回收在20℃下溶于二甲苯的聚合物。称重以确定其占聚合物总重量的重量百分比。当CXS值较小时，无定形聚合物较少，表示有规立构度高。

### 实施例1

#### (a) 固体产品的合成

一个带搅拌器和漏斗的500 ml的烧瓶用氮气排代后，将290ml 己烷，2.5ml (2.6g, 9.3mmol) 邻苯二甲酸二异丁酯和78.0ml (72.9g, 349mmol) 四乙氧基硅烷加入到烧瓶中，得到均匀溶液。接着在烧瓶内保持5℃，在4.3个小时内从漏斗缓慢滴加181ml 的正丁基氯化镁的二正丁基醚溶液（由YUKI GOSEI YAKUHIN有限公司生产，正丁基氯化镁的浓度为2.1 mmol/ml）。在滴加完成后，在5℃进一步搅拌1小时，接着再在室温下搅拌1个小时。在所得混合物固液分离后，所得固体用180ml 甲苯重复洗涤三次，加入155 ml 甲苯。一部分固体产品浆液作为样品，对其进行组成分析，未检测到邻苯二甲酸酯，在固体产品中，乙氧基为32.6%（重量），丁氧基为0.42%（重量），浆液浓度为0.172g/ml。

#### (b) 酯处理固体的合成

在配有搅拌器、滴加漏斗和温度计的50ml的烧瓶用氮气排代后，加入25ml含有在上面(a)中获得的固体产品的浆液，温度提高到105℃，浆液搅拌30分钟。然后加入3.35ml (12.5mmol) 的邻苯二甲酸二异丁酯，在105℃下反应30分钟。反应后，将所得反应混合物固液分离。所得固体用25 ml 甲苯洗涤两次。

#### (c) 固体催化剂组份的合成（活化处理）

在上述(b)的洗涤后，向烧瓶中加入7.0ml 甲苯，0.28ml (1.05mmol) 邻苯二甲酸二异丁酯，0.5ml (2.96mmol) 二正丁基

醚和8.0ml (0.073mmol) 四氯化钛, 在105℃下反应3小时。反应完成后, 在同一温度下所得混合物进行固液分离。并在同一温度下用30ml 甲苯将所得固体洗涤两次。接下来, 加入7.0ml 甲苯, 0.5ml (2.96mmol) 二正基醚和4.0ml (0.037mol) 四氯化钛, 在105℃下反应1小时。反应完成后, 所得混合物在同一温度下是进行固液分离, 所得固体在同一温度下用25ml 甲苯洗涤三次后, 所得固体再用25ml 己烷洗涤三次, 并真空干燥, 得到4.6 g 固体催化剂组份。

在固体催化剂组份中, 含有钛原子1.67% (重量), 邻苯二甲酸酯9.10% (重量), 乙氧基0.65% (重量), 丁氧基0.14% (重量)。用显微镜观察固体催化剂组份, 具有良好的颗粒性质, 没有细颗粒。

#### (d) 丙烯的聚合

3升的搅拌型不锈钢反应釜用氩气排代, 向反应釜中加入2.6 mmol 三乙基铝, 0.26mmol 环己基乙基二甲氧硅烷, 7.9 mg 在(c) 中合成的固体催化剂组份, 并加入相应0.33 kg/cm<sup>2</sup>分压的氢气。接着向反应釜中加入780 g 液态丙烯, 反应釜的温度提高到80℃, 聚合反应在80℃下进行1小时。聚合结束后, 排出未反应的单体。生产的聚合物在60℃下真空干燥2小时, 获得333.6 g 聚丙烯粉末。每1克固体催化剂组份的聚丙烯产量(以下简称为pp/Cat)为42,200 (g/g), 在20℃下, 所有产品中可溶于二甲苯的那一部分的比率(CXS)为0.74 (wt%), 松密度为0.40 (g/ml)。

#### 比较例1

##### (a) 固体产品的合成

一个带搅拌器和漏斗的500 ml的烧瓶用氮气排代后，将240ml 己烷，69.4ml (64.8g, 311mmol) 四乙氧基硅烷加入到烧瓶中，得到均匀溶液。接着在烧瓶内保持5℃，在4.3个小时内从漏斗缓慢滴加181ml 的正丁基氯化镁的二正丁基醚溶液。在滴加完成后，在5℃进一步搅拌1小时，接着再在室温下搅拌1个小时。在所得混合物固液分离后，所得固体用300ml 己烷重复洗涤三次，再用300ml 甲苯重复洗涤三次，加入250 ml 甲苯。在这一固体产品浆液中，乙氧基为35.9% (重量)，丁氧基为0.39% (重量)，浆液浓度为0.117g/ml。

#### (b) 酯处理固体的合成

在配有搅拌器、滴加漏斗和温度计的100ml的烧瓶用氮气排代后，加入85ml含有在上面(a)中获得的固体产品的浆液，然后，取出26.9ml 上清液。温度提高到95℃，加入6.7ml (7.0g, 25mmol) 邻苯二甲酸二异丁酯。在95℃下反应30分钟，反应后，将所得反应混合物固液分离。所得固体用59 ml 甲苯洗涤两次。

#### (c) 固体催化剂组份的合成 (活化处理)

在上述(b)的洗涤后，向烧瓶中加入13ml 甲苯，0.56ml (0.58g, 2.1mmol) 邻苯二甲酸二异丁酯，1.0ml (0.77g, 5.9mmol) 二正丁基醚和20ml (34.6g, 0.182mol) 四氯化钛，在95℃下反应3 小时。反应完成后，在95℃下，所得混合物进行固液分离。并在同一温度下用50ml 甲苯将所得固体洗涤两次。接下来，加入10ml 甲苯，1.0ml (0.77g, 5.9mmol) 二正基醚和10ml (17.3g, 0.091mol) 四氯化钛，在95℃下反应1小时。反应完成后，所得混合物在同一温度下进行固液分离，所得固体在同

一温度下用50ml甲苯洗涤三次后，所得固体再用50ml己烷洗涤三次，并真空干燥，得到9.44 g 固体催化剂组份。

在固体催化剂组份中，含有钛原子1.51%（重量），邻苯二甲酸酯5.8%（重量），乙氧基1.49%（重量），丁氧基0.15%（重量）。

#### （d）丙烯的聚合

除使用在比较例1（c）中获得的固体催化剂组份外，按与实施例1（d）中相同的方式进行丙烯的聚合。pp/Cat为14,200（g/g），CXS为1.0（重量%），松密度为0.435（g/ml）。由于未用本发明的固体催化剂组份，比较例中的聚合活性远不如本发明。

#### 比较例2

##### （a）固体催化剂组份的合成

固体催化剂组份的合成按照日本专利（未审）昭58-83006（1983）的实施例1进行。

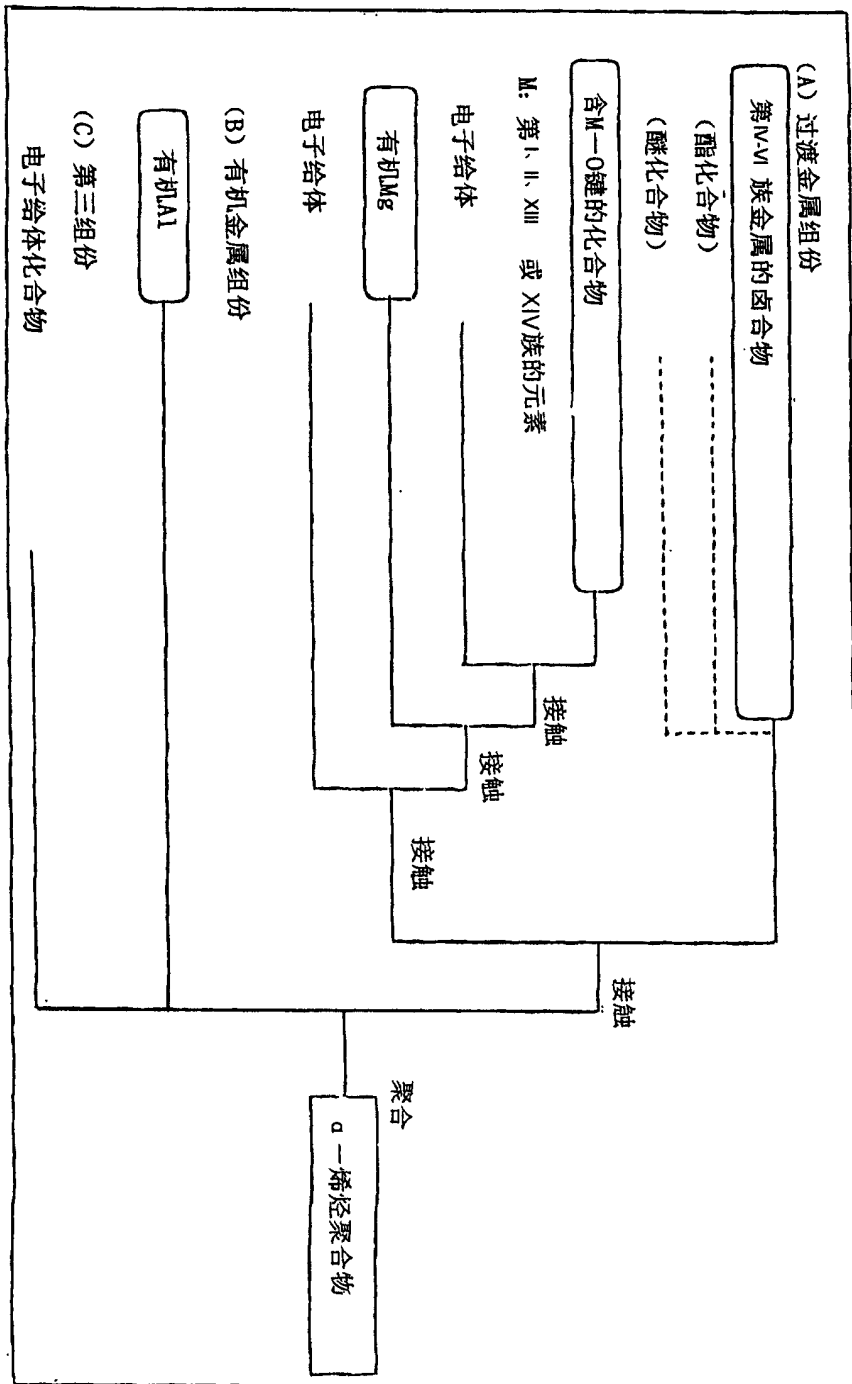
一个带搅拌器和温度计的200 ml的烧瓶用氮气排代后，加入13.2g 工业无水MgCl<sub>2</sub>，70ml正癸烷和65ml 2-乙基己醇，在130℃下反应4小时。再向反应混合物中加入3.09邻苯二甲酸酐，在130℃下反应1小时后，冷却到室温。

配有搅拌器、滴加漏斗和温度计的一升的烧瓶用氮气排代后，加入560ml四氯化钛，并冷却到-20℃。获得的所有反应溶液在1个小时内从漏斗中缓慢地滴入烧瓶。滴加完后，经1.25小时将温度提高到室温，再经3小时提高到110℃。至些，加入7.8ml邻苯二甲酸二异丁酯，并在110℃下反应2小时。反应后，在同一温度下将所得混合物进行固液分离，加入560ml四氯化钛，在110℃下

反应2小时。反应完成后，反应混合物在同一温度下进行固液分离。所得固体用100ml LP 20 (Idemitsu Petrochemical有限公司生产)在同一温度下洗涤五次，接着在室温下用150ml己烷洗涤三次，真空干燥，获得15.78g固体催化剂组份。在固体催化剂组份中，含有1.61% (重量)的钛原子，和4.5% (重量)的邻苯二甲酸酯。

#### (b) 丙烯的聚合

3-升的搅拌型不锈钢反应釜用氩气排代后，加入2.6mmol三乙基铝、0.26mmol环己基乙基二甲氧基硅烷和10.1mg在(a)中合成的固体催化剂组份，并引入相当于0.33kg/cm<sup>2</sup>分压的氢气。接着引入780g的液态丙烯，反应釜的温度升到80℃，在80℃下进行1小时的聚合，排放未反应单体。产生的聚合物在60℃下真空干燥2小时，获得323g聚丙烯粉末。pp/Cat为32,000(g/g),CXS为1.7(重量%)，松密度为0.42(g/ml)。



1