

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/645

C08F 4/02 C08F 10/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99107215.4

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1146584C

[22] 申请日 1999.4.1 [21] 申请号 99107215.4

[30] 优先权

[32] 1998. 4. 6 [33] JP [31] 111498/1998

[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 野村琴広 木内诚毅 宫竹达也

审查员 金 华

[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 4 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 烯烃聚合的固体催化剂组分和催化剂及生产烯烃聚合物和固体催化剂组分的方法

[57] 摘要

本发明公开了：(i) 第一种固体催化剂组分(A1)，由下述组分接触获得：(a) 一种含有羧基的聚合物颗粒的载体，其平均颗粒尺寸为约 1 - 200 μm ，(b) 一种元素周期表 1, 2 或 13 族金属的有机金属化合物，和(c) 元素周期表 4 族的过渡金属化合物和第二种固体催化剂组分(A2)，它由(a)，(b)，(c) 和(d) 一种酚化合物接触获得；以及固体催化剂组分(A1) 和(A2) 的生产方法；(ii) 一种催化剂，它由固体催化剂组分(A1) 或(A2) 与有机铝化合物(B) 混合获得的；和(iii) 用本发明的催化剂生产烯烃聚合物的方法，其中所生产的聚合物其低分子量组分和低结晶组分含量极低和粉末性能好。

1.一种烯烃聚合固体催化剂组分(A1)，由下述组分接触获得：

- 5 (a)一种含有羧基的聚合物颗粒的载体，其平均颗粒尺寸为1-200 μm ，以及包
含球形或椭圆形的颗粒，
(b)一种作为有机金属化合物的有机镁化合物，和
(c)一种以下式表示的钛化合物：



10 其中R是具有1-4个碳原子的烷基，X是氯、溴或碘原子，以及n是0或1-3中的一个整数。

2.根据权利要求1的固体催化剂组分，其中该载体是通过包括用有机溶剂洗涤具有平均颗粒尺寸为1-200 μm 的含有羧基的聚合物颗粒的步骤的方法获得的。

3.根据权利要求1的固体催化剂组分，其中，载体是通过这样的方法获得的，该方法包括下述步骤，将具有平均颗粒尺寸为1-200 μm 的含有羧基的聚合物颗粒
15 与有机溶剂混合以生成淤浆，通过过滤从淤浆中分离聚合物颗粒并干燥分离的聚合物颗粒。

4.根据权利要求1的固体催化剂组分，其中，含有羧基的聚合物颗粒具有平均颗粒尺寸为1—200 μm 和颗粒分布的标准偏差为1—30 μm 。

5.根据权利要求1的固体催化剂组分，其中，含有羧基的聚合物是(i)含有
20 带有羧基的不饱和单体单元的共聚物或(ii)由化学或物理改性赋予羧基的聚合物。

6.根据权利要求1的固体催化剂组分，其中，含有羧基的聚合物颗粒含有通过
(i) 乙烯，丙烯或苯乙烯单体与(ii)带有羧基的不饱和单体的聚合反应获得的共聚物。

25 7.根据权利要求1的固体催化剂组分，其中，含有羧基的聚合物颗粒含有通过聚合乙烯单体与丙烯酸单体获得的共聚物。

8.一种烯烃聚合反应用催化剂，它是通过将固体催化剂组分(A1)和至少一种选自有机铝化合物和有机铝氧化化合物的化合物(B)混合获得的，其中，固体催化剂组分(A1)是由下述组分接触获得：

30 (a)一种含有羧基的聚合物颗粒的载体，其平均颗粒尺寸为1-200 μm 以及包含

球体形或椭圆形的颗粒,

(b)一种作为有机金属化合物的有机镁化合物, 和

(c)一种以下式表示的钛化合物:



- 5 其中 R 是具有 1-4 个碳原子的烷基, X 是氯、溴或碘原子, 以及 n 是 0 或 1-3 中的一个整数。

9. 一种生产烯烃聚合物的催化方法, 其中包括在一种催化剂存在下, 烯烃, 二烯烃或其混合物共同反应, 所述催化剂是通过将固体催化剂组分 (A1) 和至少一种选自有机铝化合物和有机铝氧化化合物的化合物 (B) 混合获得的, 其中, 固体

- 10 催化剂组分 (A1) 是由下述组分接触获得:

(a)一种含有羧基的聚合物颗粒的载体, 其平均颗粒尺寸为 1-200 μm 以及包含球体形或椭圆形的颗粒,

(b)一种作为有机金属化合物的有机镁化合物, 和

(c)一种以下式表示的钛化合物:

- 15
$$\text{Ti(OR)}_n\text{X}_{4-n}$$

其中 R 是具有 1-4 个碳原子的烷基, X 是氯、溴或碘原子, 以及 n 是 0 或 1-3 中的一个整数。

10.根据权利要求 9 的方法, 其中, 烯烃聚合物是通过聚合乙烯单体和 α -烯烃单体获得的共聚物。

- 20 11. 一种生产固体催化剂组分 (A1) 的方法, 该方法包括将下述组分接触的步骤:

(a)一种含有羧基的聚合物颗粒的载体, 其平均颗粒尺寸为 1-200 μm 以及包含球体形或椭圆形的颗粒,

(b)一种作为有机金属化合物的有机镁化合物, 和

- 25 (c)一种以下式表示的钛化合物:



其中 R 是具有 1-4 个碳原子的烷基, X 是氯、溴或碘原子, 以及 n 是 0 或 1-3 中的一个整数。

12.一种烯烃聚合用固体催化剂组分 (A2), 它是由下述组分接触获得:

- 30 (a)一种含有羧基的聚合物颗粒的载体, 其平均颗粒尺寸为 1-200 μm , 以及包

含球体形或椭圆形的颗粒,

(b)一种作为有机金属化合物的有机镁化合物,

(c)一种以下式表示的钛化合物:



- 5 其中R是具有1-4个碳原子的烷基,X是氯、溴或碘原子,以及n是0或1-3中的一个整数;和

(d)一种酚化合物。

13.根据权利要求12的固体催化剂组分,其中该载体是通过包括用有机溶剂洗涤具有平均颗粒尺寸为1-200 μm 的含有羧基的聚合物颗粒的步骤的方法获得的。

- 10 14.根据权利要求12的固体催化剂组分,其中载体是通过这样的方法获得的,该方法包括下述步骤,将具有平均颗粒尺寸为1-200 μm 的含有羧基的聚合物颗粒与有机溶剂混合以生成淤浆,通过过滤从淤浆中分离聚合物颗粒并干燥分离的聚合物颗粒。

- 15 15.根据权利要求12的固体催化剂组分,其中,含有羧基的聚合物颗粒具有平均颗粒尺寸为1—200 μm 和颗粒分布的标准偏差为1—30 μm 。

16.根据权利要求12的固体催化剂组分,其中,含有羧基的聚合物是(i)含有带有羧基的不饱和单体单元的共聚物或(ii)由化学或物理改性赋予羧基的聚合物。

- 20 17.根据权利要求12的固体催化剂组分,其中,含有羧基的聚合物颗粒含有通过(i)乙烯,丙烯或苯乙烯单体与(ii)带有羧基的不饱和单体的聚合获得的共聚物。

18.根据权利要求12的固体催化剂组分,其中含有羧基的聚合物颗粒含有通过聚合乙烯单体与丙烯酸单体获得的共聚物。

- 25 19.一种烯烃聚合反应用催化剂,它是通过将固体催化剂组分(A2)和至少一种选自有机铝化合物和有机铝氧化合物的化合物(B)混合获得的,其中,固体催化剂组分(A2)是由下述组分接触获得:

(a)一种含有羧基的聚合物颗粒的载体,其平均颗粒尺寸为1-200 μm 以及包含球体形或椭圆形的颗粒,

(b)一种作为有机金属化合物的有机镁化合物;

- 30 (c)一种以下式表示的钛化合物:



烯烃聚合的固体催化剂组分和催化剂及
生产烯烃聚合物和固体
催化剂组分的方法

5

技术领域

本发明涉及一种固体催化剂组分和烯烃聚合催化剂，该催化剂在聚合中有高活性并能生产这样的烯烃聚合物，即其低分子量组分和低结晶组分含量极低和粉末性能好的烯烃聚合物。本发明还涉及一生产烯烃聚合物的方法和生产固体催化剂组分的方法。

10

背景技术

作为烯烃聚合反应催化剂，众所周知的是由过渡金属组分和有机金属组分结合构成的齐格勒-纳塔催化剂，并且，作为烯烃聚合的高活性催化剂，已经推荐了许多催化剂，例如，包含有机铝化合物和通过使用钛化合物和镁化合物获得的固体催化剂组分的催化剂。

15

然而，这些催化剂遗留的问题是，当用于 α -烯烃如丙烯的聚合或乙烯与 α -烯烃共聚合时，生成的聚合物含有大量的低分子量组分和低结晶度组分，它们影响通过模塑该聚合物获得的薄膜或片材的透明性，耐冲击性和粘结性能。

20

就 α -烯烃如丙烯的聚合而论，已经建议，包括向固体催化剂组分加入电子给体如酯和醚作为内给体的一种方法，和包括向由固体催化剂组分和有机铝化合物组成的催化剂加入电子给体如酯、醚、胺和有机硅作为外给体的一种方法，由此改进生成聚合物的立构规整性，以降低聚合物中较低分子量组分和低结晶性组分。而就乙烯与 α -烯烃共聚合反应而论，已经建议这样的方法，通过使用电子给体作为内给体或外给体，降低所获得的的聚合物中较低分子量组分和低结晶性组分。

25

然而，在 α -烯烃如丙烯的聚合或乙烯与 α -烯烃共聚合中，从降低生产低分子量组分和低结晶性组分的观点看，使用电子给体作为内给体或外给体的方法不总是令人满意的。

30

同时，从操作稳定性和操作效率看，在烯烃聚合中，期望生成的聚合物在粉末性能方面有优势，即本体密度高，颗粒度分布窄和其流动性好。

近年来,作为新固体催化剂组分,已知通过在带有官能团聚合物的载体上固定镁化合物和钛化合物获得的固体催化剂组分。例如,WO94/20545 和 US5409875 公开了乙烯聚合方法,其中,乙烯/不饱和羧酸共聚物的有机溶剂溶液与极性溶剂 (poor solvent)混合,以沉淀共聚物,接着粉碎生成的载体,并将该载体与有机镁化合物和过渡金属化合物接触,获得固体催化剂组分,它与有机铝化合物结合用于乙烯的聚合。

据该专利说明书中所述,用载体获得的上述催化剂在乙烯与 α -烯烃共聚合中也具有高活性。然而,关于在生成的聚合物中降低分子量组分和低结晶度组分的含量,发现该催化剂是不能令人满意的。此外,已发现使用载体获得的固体催化剂组分含有细粉末,造成颗粒度分布宽,并因此关于生成乙烯/ α -烯烃共聚物的粉末性能也是不能令人满意的。

上述引入的各文献是以其全文作为参考。

发明内容

本发明的目的是提供一种固体催化剂组分和烯烃聚合催化剂,该催化剂在聚合中有高活性并能生产这样的烯烃聚合物,即其低分子量组分含量极低和具有低结晶组分和粉末性能好的烯烃聚合物。

本发明的另一个目的是提供一种生产烯烃聚合物的方法。

本发明还有一个目的是提供一种生产本发明固体催化剂组分的方法。

本发明人经过深入细致的研究,完成了本发明的目的,结果发现,当使用含有特殊羧基的聚合物颗粒载体时,可以得到所希望的结果,由此完成了本发明。

本发明提供一种烯烃聚合用固体催化剂组分(A1),由下述组分接触获得:

- (a)一种含有羧基的聚合物颗粒的载体,其平均颗粒尺寸为约 1-200 μm ,
- (b)一种元素周期表 1, 2 或 13 族金属的有机金属化合物,和
- (c)元素周期表 4 族的过渡金属化合物,

本发明还提供一种烯烃聚合反应应用固体催化剂组分(A2),由下述组分接触获得:

- (a)一种含有羧基的聚合物颗粒的载体,其平均颗粒尺寸为约 1-200 μm ,
- (b)一种元素周期表 1, 2 或 13 族金属的有机金属化合物,
- (c)元素周期表 4 族的过渡金属化合物,和
- (d)一种酚化合物,

本发明还提供一种烯烃聚合固体催化剂,该催化剂是通过使用上述固体催化剂组分(A1)和(A2)之一和至少一种化合物(B)获得的,化合物(B)选自

有机铝化合物和有机铝氧化合物。

本发明还提供一种烯烃聚合物的生产方法，该方法包括使用所述的催化剂催化烯烃，二烯烃或其混合物之间的反应。

本发明还提供一种固体催化剂组分(A1)和(A2)的生产方法，该方法包括
5 分别将上述(a)至(c)或(a)至(d)接触。

上述中，元素周期表中的1, 2和13族的元素分别是这些族中1a, 2a和3a的元素。元素周期表4族中的元素是该族4b中的元素。

本发明的详细描述。

下述描述不能解释为对本发明的限制，本专业普通技术人员将能在本文给出的
10 的各种材料和工艺中实行各种变化，而不脱离本发明的精神和范围。在这点上，仅通过所附的权利要求的范围和由其包括的等同范围限制本发明。下面详细说明本发明。

(a)载体

在本发明中使用的载体包括含有羧基聚合物的聚合物颗粒，和该聚合物的平均
15 颗粒尺寸为约1—200 μm 。优选聚合物的颗粒形状是球形或接近球形。特别优选球形或椭圆形颗粒。可以单一或者两种或多种聚合物颗粒的混合物的形式使用载体，并且在不影响本发明的目的和效果的前提下可以混合一些其它聚合物。在例如水或醇中，用颗粒尺寸测量仪如COULTER MULTISIZER，通过测量聚合物颗粒的淤浆获得关于聚合物颗粒的平均颗粒尺寸的值。

20 上述含有羧基的聚合物没有特别的限制。其优选的例子是含有带羧基不饱和单体单元的共聚物和由化学或物理改性赋予羧基的聚合物。带羧基不饱和单体包括例如不饱和羧酸，如丙烯酸和甲基丙烯酸，其中，丙烯酸是优选的。

所述含有带羧基不饱和单体单元的共聚物没有特别的限制。其优选的例子是
25 乙烯，丙烯或苯乙烯与含有羧基的不饱和单体的共聚物，象例如，乙烯/丙烯酸共聚物，乙烯/甲基丙烯酸共聚物，丙烯/丙烯酸共聚物，丙烯/甲基丙烯酸共聚物，苯乙烯/丙烯酸共聚物和苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物。

这些聚合物中，含有乙烯，丙烯或苯乙烯单元作为主要组分的共聚物是优选的。更优选的是含有带羧基不饱和单体单元为约49.9-0.1 wt%和乙烯，丙烯或苯乙烯单元为约50.1-99.9wt%的共聚物，和更加优选的是含有带羧基不饱和单体单元
30 为约30-1 wt%和乙烯，丙烯或苯乙烯单元为约70-99wt%的共聚物。其中，尤其优

选的是丙烯酸或甲基丙烯酸单元为约 20-5 wt%和乙烯单元为约 80-95wt%的共聚物。

由化学或物理改性赋予羧基的聚合物没有特别的限制。其优选的例子是含有乙烯，丙烯或苯乙烯单元的聚合物。更优选的是乙烯，丙烯或苯乙烯的均聚物，
5 和乙烯，丙烯或苯乙烯作为主要组分的共聚物，和更加优选的是乙烯，丙烯或苯乙烯单元为约 50.1-100wt%和 α -烯烃单元为约 49.9-0wt%的（共）聚物。其具体例子是聚乙烯，乙烯/ α -烯烃共聚物，聚丙烯，丙烯/乙烯共聚物，丙烯/1-丁烯共聚物和聚苯乙烯。

赋予羧基给聚合物的化学或物理改性是本领域公知的。有示例性方法，其中一
10 种方法是用有机碱金属化合物如正丁基锂处理含卤素聚苯乙烯如苯乙烯/溴化苯乙烯共聚物，然后使生成产物与一氧化碳反应，以获得苯乙烯/羧基苯乙烯共聚物；其中另一种方法是在有机过氧化物存在下，将聚烯烃如聚丙烯与带羧基不饱和单体熔融捏合，以获得丙烯酸改性的聚丙烯。在后一方法中使用的带羧基不饱和单体包括上述提到的那些。其中优选丙烯酸和马来酐。当使用酞酸酐如马来酐时，
15 建议将捏和产物进行水解。

由化学或物理改性赋予羧基的聚合物的具体例子是苯乙烯/羧基苯乙烯共聚物，丙烯酸改性的聚乙烯，丙烯酸改性的聚丙烯，丙烯酸改性的聚苯乙烯，马来酸改性的聚乙烯，马来酸改性的聚丙烯，马来酸改性的聚苯乙烯，马来酐改性的聚乙烯，马来酐改性的聚丙烯，马来酐改性的聚苯乙烯和由水解所述马来酐改性的聚
20 合物获得的聚合物。

在本发明中使用的聚合物颗粒载体的平均颗粒尺寸是约 1—200 μ m，优选约 3—100 μ m，更优选约 5—80 μ m。关于聚合物颗粒分布的标准偏差为约 1—50 μ m，更优选为约 1—30 μ m，进一步优选为约 3—20 μ m。通过使用具有这样相对均匀颗粒尺寸的颗粒载体，可以获得这样的聚合物，即其低分子量组分和低结晶性组分
25 极低和在粉末性能方面好的聚合物。在上述中，与平均颗粒尺寸和颗粒分布的标准偏差有关的值是重量分别。

所用聚合物颗粒可以市购或通过分散含有羧基聚合物获得的。分散聚合物的技术描述在例如 US3422049 和 3432483 中。这些引入参考文献以其全文全文作为参考。

根据上述美国专利，在搅拌和高温下，将含有羧基聚合物不完全溶解所述聚
30 合物的极性溶剂和表面活性剂混合，由此获得聚合物颗粒。在此方面，温度优选

不低于聚合物的熔点，条件是在该温度聚合物不分解，压力一般是从1大气压—250大气压。作为不完全溶解聚合物的极性溶剂，特别优选水和主要由水组成的含水溶剂。作为表面活性剂，可列举的有环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物。上述提到的市购产品一般是由该方法生产的。

- 5 由于聚合物颗粒常常沾染杂质如表面活性剂和聚合过程中产生的副产物，它影响催化剂的聚合活性，因此建议在颗粒使用前用有机溶剂洗涤聚合物颗粒，以除去杂质。如此获得的聚合物颗粒载体的优点是保持了颗粒的形状。在此方面，如此获得的载体不同于这样一种载体，即向共聚物的有机溶剂溶液中添加差溶剂以沉淀共聚物，粉化沉淀共聚物而获得的载体，如在上述 WO94/20545 和
- 10 US5409875 中所述。使所用这样载体获得的本发明的催化剂其活性特别高，并能生产这样的烯烃聚合物，即其低分子量组分和低结晶性组分低和在粉末性能好的烯烃聚合物。

 洗涤聚合物颗粒用的有机溶剂是不完全溶解聚合物颗粒的有机溶剂。其例子是酮类溶剂，例如丙酮，甲乙酮和甲基异丁基酮；腈溶剂，例如乙腈；脂肪烃溶

15 剂，例如戊烷，己烷，庚烷，辛烷和癸烷；芳烃溶剂，例如苯，甲苯，二甲苯；脂环烃溶剂，例如环己烷和环戊烷；卤代烃溶剂，例如，1,2-二氯乙烷和一氯甲苯；和其它溶剂，例如二乙醚和四氢呋喃。其中，从经济观点看，酮类溶剂是优选的，丙酮是特别优选的。

 优选以这样的方法进行用有机溶剂洗涤聚合物颗粒，即在不完全溶解聚合物

20 颗粒和保持其形状的温度淤浆化聚合物颗粒，搅拌约1分钟至10小时后，过滤淤浆分离颗粒，然后干燥淤浆。淤浆化温度一般为-30—100℃，优选0—80℃，更优选20—60℃，优选在减压下，在约5—60℃干燥10分钟—10小时。

(b)有机金属化合物

 在本发明中使用的有机金属化合物是属于元素周期表1，2或13族的金属的

25 化合物，其中，属于1或2族金属的有机金属化合物是优选的。更优选的是有机镁化合物，和更加优选的是二烷基镁化合物。

 元素周期表1族金属例如包括锂，钠和钾，所述金属的有机化合物包括例如烷基锂，烷基钠和烷基钾。其中烷基锂化合物如甲基锂，乙基锂和丁基锂是优选的。

30 元素周期表2族金属例如包括镁和钙，所述金属的有机化合物包括例如二烃

基镁，烃基卤化镁和二烷基钙。

二烷基镁是由下式代表的：



其中，

- 5 R^1 和 R^2 可以是相同和不同的，并代表 1—20 个碳原子的烃基。由 R^1 和 R^2 表示的烃基包括烷基，芳基，芳烷基和链烯基，其具体例子是甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，仲丁基，叔丁基，异戊基，己基，辛基，2-乙基己基，苯基和苄基。二烷基镁化合物中，优选使用二乙基镁，正丁基乙基镁和二正丁基镁。可以与上述提到的三烷基铝混合物的形式使用这些二烷基镁化合物。

- 10 烃基卤化镁是通常所称的格利雅试剂，一般由下式表示：



- 其中 R^3 是 1—20 个碳原子的烃基和 Y 是卤原子。由 R^3 表示的烃基类似于 R^1 和 R^2 的那些。由 Y 表示的卤原子是例如氟，氯，溴和碘原子。其中，氯和溴原子是优选的。烃基卤化镁的具体例子是甲基氯化镁，甲基溴化镁，甲基碘化镁，乙基氯化镁，乙基溴化镁，正丁基氯化镁，正丁基溴化镁，环己基氯化镁，烯丙基氯化镁，苯基氯化镁，苯基溴化镁和苄基氯化镁。其中，甲基氯化镁，甲基溴化镁，正丁基氯化镁，正丁基溴化镁和苯基氯化镁是优选的。

- 元素周期表 13 族金属包括例如铝和镓，所述金属的有机金属化合物包括有机铝，有机卤化铝和有机氢化铝。有机铝的例子是三甲基铝，三乙基铝，和三异丁基铝；有机卤化铝的例子是二甲基氯化铝，二甲基溴化铝，二乙基氯化铝，二异丁基氯化铝，甲基二氯化铝，乙基二氯化铝，异丁基二氯化铝和乙基倍半氯化铝；有机氢化铝的例子是二乙基氢化铝和二异丁基氢化铝。

(c)过渡金属化合物

- 在本发明中使用的元素周期表 4 族金属的过渡金属化合物包括例如钛化合物，锆化合物和铪化合物。其中，由下式表示的钛化合物是优选的：



其中 R 是含有 1—4 个碳原子的烷基，X 是氯，溴或碘原子，n 是 0 或 1—3 中的一个的整数。

- 由上式表示的钛金属化合物的具体例子是四卤化钛，例如四氯化钛，四溴化钛和四碘化钛；三卤烷氧基钛化合物，例如甲氧基三氯化钛，乙氧基三氯化钛，

丁氧基三氯化钛, 苯氧基三氯化钛, 和乙氧基三溴化钛; 二卤二烷氧基钛化合物, 例如二甲氧基二氯化钛, 二乙氧基二氯化钛, 二丁氧基二氯化钛, 二苯氧基二氯化钛和二乙氧基二溴化钛; 一卤三烷氧基钛化合物, 例如三甲氧基氯化钛, 三乙氧基氯化钛, 三丁氧基氯化钛, 三苯氧基氯化钛和三乙氧基溴化钛; 和四烷氧基钛化合物, 例如四甲氧基钛, 四乙氧基钛, 和四苯氧基钛。其中, 四卤化钛化合物是优选的, 特别优选的是四氯化钛。

(d) 酚化合物

在本发明中使用的酚化合物包括取代或未取代的酚化合物。至少在2位含有取代基的酚化合物是优选的, 和至少在2位和6位含有取代基的酚化合物是特别优选的。优选的取代基是卤原子, 烷基, 芳烷基, 芳基, 甲硅烷基, 烷氧基, 芳烷氧基, 芳氧基和甲硅烷氧基, 它们是用卤素取代或未取代的。

酚化合物的具体例子是2-取代的酚, 例如2-甲基酚, 2-乙基酚, 2-正丁基酚, 2-异丁基酚, 2-叔丁基酚, 2-正丙基酚, 2-异丙基酚, 2-苯基酚, 2-氟酚, 2-氯酚, 和2-溴酚; 2,6-取代的酚, 例如2,6-二甲基酚, 2,6-二乙基酚, 2,6-二正丁基酚, 2,6-二异丁基酚, 2,6-二叔丁基酚, 2,6-二正丙基酚, 2,6-二异丙基酚, 2,6-二苯基酚, 2,6-二氟酚, 2,6-二氯酚和2,6-二溴酚; 和2,6,X-取代的酚(X是选自3, 4和5的数), 例如2,4,6-三甲基酚, 2,6-二叔丁基-4-甲基酚和五氟苯酚。

优选的酚化合物是2-甲基酚, 2-乙基酚, 2-正丁基酚, 2-异丁基酚, 2-叔丁基酚, 2-正丙基酚, 2-异丙基酚, 2-苯基酚, 2,6-二甲基酚, 2,6-二乙基酚, 2,6-二正丁基酚, 2,6-二异丁基酚, 2,6-二叔丁基酚, 2,6-二正丙基酚, 2,6-二异丙基酚和2,6-二苯基酚。

更优选的酚化合物是2-, 2,6-, 2,6X(X定义如上)-取代的酚, 该酚含有带支链烷基, 环烷基或芳基。

(A) 固体催化剂组分

本发明的烯烃聚合用的固体催化剂组分是通过将载体(a), 有机金属化合物(b)和过渡金属化合物(c)相互接触获得的固体催化剂组分(A1)。本发明的另一种烯烃聚合用的固体催化剂组分是通过将载体(a), 有机金属化合物(b), 过渡金属化合物(c)和酚化合物(d)相互接触获得的固体催化剂组分(A2)。上述中, 从降低产生低分子量组分和低结晶组分的观点看, 优选使用酚化合物(d)。优选在冷暗地方于惰性气体如氮气和氩气气氛下储存所得固体催化剂组分。

组分(a)至(d)的接触次序是不加限定的。特别优选的是以这样的次序进行, 首先将(a)和(b)接触, 次之将第一次接触产品与(c)接触。在使用(d)的情况下, 特别优选的是, 首先将(a)和(b)接触, 次之将第一次接触产品与(c)接触和第三将次之接触产品与(d)接触。这些接触可以连续进行或优选以这样的方式进行, 即在使之逐次
5 接触之前, 用溶剂洗涤各生成的产物。各接触的接触时间没有特别的限定和一般用 5 分钟—24 小时。

优选在溶剂存在下, 在保持载体形状的温度和在惰性气氛如氮气和氩气条件下, 在淤浆态进行各组分的接触。温度范围一般为约-30—100℃, 优选约 0—80℃, 更优选约 20—60℃。溶剂包括例如脂肪烃溶剂, 例如戊烷, 己烷, 庚烷, 辛
10 烷和癸烷; 芳烃溶剂, 例如苯, 甲苯, 二甲苯; 脂环烃溶剂, 例如环己烷和环戊烷; 卤代烃溶剂, 例如, 1,2-二氯乙烷和一氯苯; 和醚化合物, 例如二乙醚, 二丁基醚, 二异戊基醚和四氢呋喃。优选的溶剂是脂族烃和芳族烃, 和更优选的是己烷, 庚烷, 辛烷, 甲苯和二甲苯。

关于各组分的用量, 所用有机化合物的量一般是约 0.1-100 倍, 优选约 0.1-10
15 倍, 基于与载体中羧基的摩尔比; 和所用过渡金属化合物的量一般是约 0.1-100 倍, 优选约 0.1-10 倍, 基于与有机金属化合物的摩尔比。并且, 所用酚化合物的量一般是约 0.1-100 倍, 优选约 0.1-10 倍, 基于在载体上固定的过渡金属化合物。

(B) 有机铝化合物和有机铝氧化合物

本发明的烯烃聚合用催化剂是通过使用上述催化剂组分(A)和至少一种选自
20 有机铝化合物和有机铝氧化合物的组分(B)获得的。

有机铝化合物是在分子中含有至少一个 Al-C 键的那些, 和例如由下式表示的那些:



其中 R 是含有 1—10 个碳原子的烷基, Z 是卤原子或氢原子, 和 n 满足 $0 < n \leq 3$ 。
25 其具体例子是三甲基铝, 三乙基铝, 三正丙基铝, 三正丁基铝, 三异丁基铝, 三叔丁基铝, 三异丙基铝, 三戊基铝, 三正己基铝, 三-(2-甲基戊基)铝, 三正辛基铝二乙基氢化铝, 二异丁基氢化铝, 甲基倍半氯化铝, 乙基倍半氯化铝, 异丁基倍半氯化铝, 二甲基氯化铝, 二乙基氯化铝, 二正丙基氯化铝, 二正丁基氯化铝, 二异丁基氯化铝, 二叔丁基氯化铝, 二异丙基氯化铝, 二戊基氯化铝, 甲基二氯
30 化铝, 乙基二氯化铝, 异丁基二氯化铝, 叔丁基二氯化铝, 异丙基二氯化铝和戊

基二氯化铝。其中，二乙基氯化铝，三乙基铝和三异丁基铝是优选的。

作为有机铝氧化合物，可以使用本领域已知的那些作为铝氧化合物，例如，可以使用通过一种三烷基铝与水反应获得的那些和通过两种或多种三烷基铝与水缩合获得的那些。有机铝氧化合物的具体例子是甲基铝氧烷，乙基铝氧烷，丙基
5 铝氧烷，丁基铝氧烷，异丁基铝氧烷，甲基乙基铝氧烷，甲基丁基铝氧烷和甲基异丁基铝氧烷，其中，甲基铝氧烷，异丁基铝氧烷，和甲基异丁基铝氧烷是特别优选的。

本发明的烯烃聚合用固体催化剂组分可以通过预聚合反应获得的那些。例如，通过上述提到的固体催化剂组分与有机铝氧化合物和烯烃相互接触可以进行
10 预聚合反应。烯烃包括例如乙烯，丙烯和丁烯-1。预聚合可以是均聚合反应或共聚合反应。

在进行预聚合反应中，优选用溶剂淤浆化固体催化剂组分。溶剂包括例如脂肪族烃如丁烷，戊烷，己烷和庚烷，和芳烃如甲苯和二甲苯。

在预聚合中，优选的是，按照 Al/Ti 摩尔比，使用有机铝氧化合物的比例为
15 约 0.1-100，优选约 1-10。预聚合温度为约 -30-80°C，优选约 -10-50°C，和预聚合量为约 0.1-100g，优选为约 0.5-50g 的固体催化剂组分。

[烯烃聚合物的生产]

在本发明的烯烃聚合物的生产方法中，将已经预聚合或没有预聚合的固体催化剂组分 (A) 和至少一种选自有机铝化合物和有机铝氧化合物 (此后，简称为
20 有机铝化合物 (B)) 的化合物 (B) 加入到聚合反应器中。例如，在惰性气氛如氮气和氩气条件下，在烯烃存在下，在无水状态进行添加。此处，固体催化剂组分 (A) 和有机铝氧化合物 (B) 可以单独添加，或者可以预先将它们相互接触然后添加。此外，可以添加链转移剂如氢以调节烯烃聚合物的分子量。

基于其中所含铝原子的摩尔，有机铝化合物 (B) 的量为约 1-10000 摩尔/l
25 摩尔在固体催化剂组分 (A) 中所含的过渡金属原子，优选 1-3000 摩尔/l 摩尔在固体催化剂组分 (A) 中所含的过渡金属原子。

在烯烃聚合物生产中，可以使用已知的电子给体和氢。电子给体包括例如在分子中含有 Si-OR 键的有机化合物，R 是含有 1-20 个碳原子的烷基。

带有 Si-OR 键的有机化合物的具体例子是四甲氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅
30 烷，四乙氧基硅烷，三乙氧基硅烷，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, 5 聚(二甲基硅氧烷), 聚(二苯基硅氧烷), 聚(甲基氢化硅氧烷)和聚(苯基氢化硅氧烷)。

在本发明的烯烃聚合物生产过程中适用的烯烃包括例如含有2—20个碳原子的烯烃和二烯烃。可以同时使用这些烯烃的两种或多种。其具体例子是乙烯, 丙烯, 丁烯—1, 戊烯—1, 己烯—1, 庚烯—1, 辛烯—1, 壬烯—1, 癸烯—1, 4—10 甲基—1—戊烯—1 和乙烯基环己烯。为获得烯烃共聚物, 一种烯烃与另一种烯烃的混合物包括例如乙烯与丙烯, 乙烯与丁烯—1, 乙烯与己烯—1, 乙烯与辛烯—1, 和丙烯与丁烯—1。

通过本发明的烯烃聚合物生产方法获得的烯烃聚合物的优选例子是乙烯与 α -烯烃共聚物, 例如乙烯与丙烯的共聚物, 乙烯与丁烯—1 的共聚物, 乙烯与己烯—1 的共聚物和乙烯与辛烯—1 的共聚物。15

聚合温度一般为约-30—300℃, 优选为约20—250℃, 更优选为约20—100℃, 条件是温度不高于聚合物的熔融温度。对聚合压力没有特别的限定, 从工业上的经济观点考虑, 优选压力为1个大气压—150大气压。聚合时间一般根据要获得的聚合物种类和反应设备而定, 一般范围为约5分钟—40小时。

20 以连续或间歇方法实施聚合方法。可以采用使用惰性溶剂如丙烷, 戊烷, 己烷, 庚烷和辛烷的淤浆或溶剂聚合, 和采用不使用溶剂的液相或气相聚合。本发明的烯烃聚合催化剂特别适合于淤浆聚合和气相聚合。

根据本发明使用带有羧基的聚合物颗粒载体的, 可以提供烯烃聚合用固体催化剂组分和催化剂, 该催化剂聚合活性高, 并能够生产这样的烯烃聚合物, 即其25 低分子量组分和低结晶性组分含量极低并且其粉末性能好的烯烃聚合物。

另外, 根据本发明可以提供一种生产这种具有高活性的固体催化剂组分的方法, 和生产具有高活性的烯烃聚合物的方法, 所得到的聚合物具有极低含量的低分子量组分和低结晶性组分并且在其粉末性能良好。

参照下述实施例更详细地说明本发明, 这些实施例仅说明而不能被认为限制30 本发明的范围。按下述方法获得与具体实施例有关的测量值。

1.在催化剂中 Ti 含量

使用由 Perkin Elmer Ltd. 制造的 Optima3000 按照 ICP 辐射分析测量。

2.α-烯烃含量

使用红外光谱仪 IR-810, (由日本 Spectroscopic .Co. LTD.制造), 用每 1000C

- 5 (碳原子) 短链支化数 (SCB) 表达乙烯和α-烯烃的吸收特性测量。

3.熔体流动速率 (MFR)

在 190℃按照 ASTM D1238 测量。

4.熔体流动速率比 (MFRR)

- 10 MFRR 表示为在 190℃按照 ASTM D1238 测量的熔体流动速率 (MFR) 与在同样条件下负荷变为 21.60kg 测量的熔体流动速率之比, 即

$$\text{MFRR} = (\text{负荷为 } 21.60\text{kg 的熔体流动速率}) \div (\text{负荷为 } 2.16\text{kg 的熔体流动速率})$$

5.低分子量组分, 低结晶性组分

通过当聚合物与 25℃冷二甲苯混合时可溶解部分的量 (CXS, wt%) 来评价。

- 15 通常, 随着 SCB 值增加, CXS 值趋于增加。

具体实施方式

实施例 1

(1) 聚合物颗粒的洗涤

- 20 在用氮气吹洗和配有搅拌器的 200ml 圆底烧瓶中, 加入 10g 乙烯/丙烯酸共聚物 (商标: FLOW BEADS, 由 Sumitomo Seika Chemicals Co.制造, 丙烯酸含量: 7.0wt%, 平均颗粒尺寸: 26μm, 颗粒分布的标准偏差为: 15μm) 和 100ml 丙酮, 在室温搅拌 10 分钟。此后, 用玻璃过滤器过滤分离聚合物颗粒。在圆底烧瓶中, 加入聚合物颗粒和 100ml 丙酮并用上述相同方法再处理。在 40℃减压下将回收的聚合物颗粒干燥 3 小时。回收的聚合物颗粒量几乎与加入量相同。在显微镜下确
- 25 认聚合物颗粒保持的形状。

(2) 固体催化剂组分的生产

- 30 在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中, 加入 2.0g 上述 (1) 中洗涤的乙烯/丙烯酸共聚物和 40ml 正己烷, 在 15 分钟内滴加 15ml 含 8.0mmol 正丁基乙基镁的正己烷溶液。将混合物在 40℃搅拌 2 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正己烷洗涤两次。接着, 用 40ml 正己烷混合该固体, 向其中滴加在 15ml 正己烷中的 2.2ml 四氯化钛。在 40℃将混合物搅拌 1 小时。

反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正己烷洗涤三次。此后, 在室温减压下干燥 2 小时, 由此获得固体催化剂组分 (I)。在固体催化剂组分 (I) 中 Ti 含量是 0.13mmol/g。在显微镜下确认在所生产的固体催化剂成分中聚合物颗粒保持的形状。

5 (3) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

将用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 400ml 不锈钢制成的压力反应管保持在减压下, 向其中加入 20g 丁烯-1 和 80g 正丁烷。将系统温度升至 70°C, 然后向其中供入 2.5kg/cm² 氢和 6kg/cm² 乙烯。搅拌反应混合物一段时间直至系统达到饱和。在氩气下依次加入由在 1.0ml 正庚烷中溶解 1.0mmol 三异丁基铝获得的溶液
10 和由在 5ml 正庚烷中悬浮 14.6mg 上述获得的固体催化剂组分 (I) 制备的溶液以引发聚合反应。1 小时后, 在反应系统中加入乙醇停止聚合反应, 清除未反应气体, 回收共聚物。在 60°C 减压下干燥共聚物 4 小时, 获得 14.3g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR, MFRR 和 CXS 分别是 21.33/(1000C), 2.26(g/10min), 29.1 和 7.6wt%。在显微镜下确认, 所得共聚物是象所
15 用固体催化剂组分的球形, 其颗粒分布窄和其粉末性能优越。

实施例 2

(1) 固体催化剂组分的生产

在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中, 加入 2.0g 在实施例 1 (1) 中洗涤的乙烯/丙烯酸共聚物和 40ml 正己烷, 在 15 分钟内滴加 15ml 含 8.0mmol
20 正丁基乙基镁的正己烷溶液。将混合物在 40°C 搅拌 2 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正己烷洗涤两次。接着, 用 40ml 正己烷混合该固体, 向其中滴加在 15ml 正己烷中的 2.2ml 四氯化钛。在 60°C 将混合物搅拌 1 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正己烷洗涤三次。此后, 在室温减压下干燥 2 小时, 由此获得固体催化剂组分 (II)。在固体催化剂组分 (II)
25 中 Ti 含量是 0.1mmol/g。

(2) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

重复实施例 1 (3), 不同的是, 氢的量变成 2kg/cm², 和所用 12.1mg 固体催化剂组分 (II) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果, 获得 5.8g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR,
30 MFRR 和 CXS 分别是 17.91/(1000C), 0.98(g/10min), 27.2 和 4.9wt%。发现所得共聚

物的粉末性能很好。

实施例3

(1) 固体催化剂组分的生产

在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 300ml 圆底烧瓶中，加入 6.0g 在实施例 1
5 (1) 中洗涤的乙烯/丙烯酸共聚物和 120ml 正庚烷，在 30 分钟内滴加 30ml 含
24.0mmol 正丁基乙基镁的正庚烷溶液。将混合物在 40℃ 搅拌 2 小时。反应完成后，
过滤反应混合物以分离固体，用 100ml 正庚烷洗涤三次。接着，用 120ml 正庚烷
混合该固体，在 30 分钟内向其中滴加在 20ml 正庚烷中的 6.6ml 四氯化钛。在室
温将混合物搅拌 1 小时。反应完成后，过滤反应混合物以分离固体，用 100ml 己
10 烷洗涤三次。此后，在室温减压下干燥 2 小时，由此获得固体催化剂组分 (III)。

(2) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

重复实施例 1 (3)，不同的是，丁烯-1，正丁烷和氢的量变成 23g, 77g 和
2kg/cm²，和用 8.6mg 固体催化剂组分 (III) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果，获得 6.4g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物，其 SCB, MFR,
15 MFRR 和 CXS 分别是 19.70/(1000C), 0.54(g/10min), 29.0 和 6.8wt%。发现所得共聚
物的粉末性能很好。

实施例4

(1) 聚合物颗粒的洗涤

按照实施例 1 进行洗涤处理，不同的是，使用平均颗粒尺寸为 25μm 和颗粒
20 分布的标准偏差为 15μm 乙烯/丙烯酸共聚物 (商标: FLOW BEADS, 由 Sumitomo
Seika Chemicals Co. 制造, 丙烯酸含量: 7.0wt%,)

(2) 固体催化剂组分的生产

在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中，加入 2.06g 在上述(1)
中洗涤的乙烯/丙烯酸共聚物和 41ml 正庚烷，在 20 分钟内滴加 20ml 含 8.24mmol
25 正丁基乙基镁的正庚烷溶液。将混合物在 40℃ 搅拌 2 小时。反应完成后，过滤反
应混合物以分离固体，用 40ml 正庚烷洗涤三次。接着，用 41ml 正庚烷混合该固
体，向其中滴加在 15ml 正己烷中的 2.27ml 四氯化钛。在室温下将该混合物搅拌 1
小时。反应完成后，过滤反应混合物以分离固体，用 40ml 正己烷洗涤三次。此后，
在室温减压下干燥 2 小时，由此获得固体催化剂组分 (IV)。发现在固体催化剂
30 组分 (IV) 中 Ti 含量是 0.18mmol/g。

(3) 乙烯/丁烯-1 共聚合

重复实施例 1 (3), 不同的是, 氢的量变成 $2.5\text{kg}/\text{cm}^2$, 和用 13.1mg 固体催化剂组分 (IV) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果, 获得 6.0g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR, MFRR 和 CXS 分别是 17.46/(1000C), 0.42(g/10min), 34 和 4.5wt%。发现所得共聚物的粉末性能很好。

实施例 5

(1) 聚合物颗粒的洗涤

按照实施例 1 进行洗涤处理, 不同的是, 使用平均颗粒尺寸为 $11\mu\text{m}$ 和颗粒分布的标准偏差为 $5\mu\text{m}$ 乙烯/丙烯酸共聚物 (商标: FLOW BEADS, 由 Sumitomo Seika Chemicals Co. 制造, 丙烯酸含量: 7.0wt%,)

(2) 固体催化剂组分的生产

在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中, 加入 2.0g 在上述 (1) 中洗涤的乙烯/丙烯酸共聚物和 40ml 正庚烷, 在 $0-5^\circ\text{C}$ 于 30 分钟内滴加 10ml 含 8.0mmol 正丁基乙基镁的正庚烷溶液。将混合物在 40°C 搅拌 2 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正庚烷洗涤三次。接着, 用 40ml 正庚烷混合该固体, 向其中滴加在 10ml 正庚烷中的 2.2ml 四氯化钛。在室温下将该混合物搅拌 1 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 50ml 正己烷洗涤三次。此后, 在室温减压下干燥 2 小时, 由此获得固体催化剂组分 (V)。发现在固体催化剂组分 (V) 中 Ti 含量是 0.41mmol/g。

(3) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

重复实施例 1 (3), 不同的是, 氢的量变成 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$, 和用 5.6mg 固体催化剂组分 (V) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果, 获得 8.5g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR, MFRR 和 CXS 分别是 18.19/(1000C), 0.80(g/10min), 28.1 和 5.5wt%。发现所得共聚物的粉末性能很好。

实施例 6

(1) 固体催化剂组分的生产

在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中, 加入 2.25g 在实施例 5 (1) 中制备的乙烯/丙烯酸共聚物和 45ml 正庚烷, 在室温于 30 分钟内滴加 10ml

含 9.0mmol 正丁基乙基镁的正庚烷溶液。将混合物在 40℃ 搅拌 2 小时。反应完成后，过滤反应混合物以分离固体，用 50ml 正庚烷洗涤三次。接着，用 45ml 正庚烷混合该固体，向其中滴加在 10ml 正庚烷中的 2.48ml 四氯化钛。在室温将混合物搅拌 1 小时。反应完成后，过滤反应混合物以分离固体，用 50ml 己烷洗涤三次。

5 此后，在室温减压下干燥 2 小时，由此获得固体催化剂组分 (VI)。发现在固体催化剂组分 (VI) 中 Ti 含量是 0.43mmol/g。

(2) 乙烯/丁烯-1 共聚合

重复实施例 1 (3)，不同的是，氢的量变成 1.5kg/cm²，和用 4.5mg 固体催化剂组分 (VI) 代替固体催化剂组分 (I)。

- 10 结果，获得 9.5g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物，其 SCB, MFR, MFRR 和 CXS 分别是 17.44/(1000C), 0.74(g/10min), 27.8 和 4.8wt%。发现所得共聚物的粉末性能很好。

实施例 7

(1) 固体催化剂组分的生产

- 15 在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 300ml 圆底烧瓶中，加入 8.2g 用类似于实施例 5 (1) 方法洗涤的乙烯/丙烯酸共聚物和 164ml 正庚烷，在室温于 10 分钟内滴加 25ml 含 32.8mmol 正丁基乙基镁的正庚烷溶液。将混合物在 40℃ 搅拌 2 小时。反应完成后，过滤反应混合物以分离固体，用 160ml 正庚烷洗涤三次。接着，用 164ml 正庚烷混合该固体，向其中滴加在 20ml 正庚烷中的 9.02ml 四氯化钛。在室
- 20 温将混合物搅拌 1 小时。反应完成后，过滤反应混合物以分离固体，用 160ml 己烷洗涤三次。此后，在室温减压下干燥 2 小时，由此获得固体。发现在固体中 Ti 含量是 0.23mmol/g。

- 在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 300ml 圆底烧瓶中，加入 8.9g 上述固体和 178ml 正庚烷，接着向其中加入 63μl 2-叔丁基酚，在室温将混合物搅拌 1 小时。反
- 25 应完成后，过滤反应混合物以分离固体，用 50ml 正己烷洗涤三次。此后，在室温减压下干燥 2 小时，由此获得固体催化剂组分 (VII)。发现在固体催化剂组分 (VII) 中 Ti 含量是 0.16mmol/g。

(2) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

- 重复实施例 1 (3)，不同的是，氢的量变成 2.0kg/cm²，和用 5.9mg 固体催
- 30 化剂组分 (VII) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果, 获得 4.4g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR, MFRR 和 CXS 分别是 23.20(/1000C), 1.0(g/10min), 27 和 7.4wt%。发现所得共聚物的粉末性能很好。

实施例 8

5 (1) 固体催化剂组分的生产

在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 500ml 圆底烧瓶中, 加入 11.8g 用类似于实施例 5 (1) 方法洗涤的乙烯/丙烯酸共聚物和 236ml 正庚烷, 在室温于 45 分钟内滴加 60ml 含 47.2mmol 正丁基乙基镁的正庚烷溶液。将混合物在 40℃ 搅拌 2 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 200ml 正庚烷再次洗涤和另外
10 用 200ml 甲苯洗涤两次。接着, 用 236ml 甲苯混合该固体, 在 45 分钟内向其中滴加在 50ml 甲苯中的 13ml 四氯化钛。在室温将混合物搅拌 1 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 50ml 甲苯再次洗涤和另外己烷洗涤两次。此后, 在室温减压下干燥 2 小时, 由此获得固体催化剂组分 (VIII)。发现在固体催化剂组分 (VIII) 中 Ti 含量是 0.26mmol/g。

15 在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 300ml 圆底烧瓶中, 加入 1.27g 上述固体催化剂组分 (VIII) 和 60ml 正庚烷。接着, 向其中加入 25.2 μ l 2-叔丁基酚, 在室温将混合物搅拌 1 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 50ml 正己烷洗涤三次。此后, 在室温减压下干燥 2 小时, 由此获得固体催化剂组分 (IX)。发现在固体催化剂组分 (IX) 中 Ti 含量是 0.38mmol/g。

20 (2) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

重复实施例 1 (3), 不同的是, 丁烯-1, 正丁烷和氢的量分别变成 22g, 78g 和 2.0kg/cm², 和用 13.5mg 固体催化剂组分 (VIII) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果, 获得 9.8g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR, MFRR 和 CXS 分别是 17.87(/1000C), 1.16(g/10min), 28.3 和 4.8wt%。发现所得共聚
25 物的粉末性能很好。

(3) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

重复实施例 1 (3), 不同的是, 丁烯-1, 正丁烷和氢的量分别变成 22g, 78g 和 2.0kg/cm², 和用 8.2mg 固体催化剂组分 (IX) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果, 获得 5.2g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR,
30 MFRR 和 CXS 分别是 19.20(/1000C), 0.83(g/10min), 25.6 和 3.9wt%。发现所得共聚

物的粉末性能很好。

比较例 1

(1) 聚合物颗粒的洗涤

在 2 升圆底可分烧瓶中, 加入 10g 乙烯/丙烯酸共聚物(平均颗粒尺寸: 28 μ m, 颗粒分布的标准偏差为: 15 μ m, 商标: FLOW BEADS, 由 Sumitomo Seika Chemicals Co. 制造, 丙烯酸含量: 7.0wt%,) 和 1 升二甲苯在加热到溶解共聚物条件下回流 6 小时。预先在混合器中放置 2 升甲醇, 将 500ml 得到的二甲苯溶液的一半和剩余一半分别在热态加入甲醇中。用瓷漏斗过滤生成的聚合物细粉末淤浆, 将回收的聚合物细粉末置于用氮气吹洗的 500ml 圆底烧瓶中。向其中加入 200ml 干燥丙酮, 在室温搅拌 10 分钟。过滤丙酮淤浆分离白色聚合物细颗粒。在圆底烧瓶中, 加入分离的聚合物颗粒和 200ml 丙酮并用与上述相同方法处理。在 40 $^{\circ}$ C 减压下将回收的聚合物颗粒干燥 3 小时。

(2) 固体催化剂组分的生产

在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中, 加入 1.9g 上述步骤制备的乙烯/丙烯酸共聚物和 38ml 正庚烷, 在 15 分钟内滴加 15ml 含 7.6mmol 正丁基乙基镁的正庚烷溶液。将混合物在 40 $^{\circ}$ C 搅拌 2 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正庚烷洗涤三次。接着, 用 40ml 正庚烷混合该固体, 在 15 分钟内向其中滴加在 20ml 正庚烷中的 2.1ml 四氯化钛。在室温将混合物搅拌 1 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正己烷洗涤三次。此后, 在室温减压下干燥 2 小时, 由此获得固体催化剂组分 (A)。发现在固体催化剂组分 (A) 中 Ti 含量是 5.33mmol/g。

(3) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

重复实施例 1 (3), 不同的是, 丁烯-1, 正丁烷和氢的量分别变成 15g, 85g 和 1.5kg/cm², 和用 1.6mg 固体催化剂组分 (A) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果, 获得 19.8g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR, MFRR 和 CXS 分别是 15.8/(1000C), 0.58(g/10min), 33.2 和 6.8wt%。在显微镜下确认, 所得共聚物具有含有晶须的非球形, 和发现其粉末性能不好。

比较例 2

(1) 固体催化剂组分的生产

在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中, 加入 1.75g 比较例 1

(1) 制备的乙烯/丙烯酸共聚物和 35ml 正庚烷, 在室温于 15 分钟内滴加 15ml 含 0.7mmol 正丁基乙基镁的正庚烷溶液。将混合物在 40℃ 搅拌 2 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正庚烷洗涤三次。接着, 用 35ml 正庚烷混合该固体, 在 15 分钟内向其中滴加在 10ml 正庚烷中的 0.19ml 四氯化钛。在室温将混合物搅拌 1 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正己烷洗涤三次。此后, 在室温减压下干燥 2 小时, 由此获得固体催化剂组分 (B)。发现在固体催化剂组分 (B) 中 Ti 含量是 0.53mmol/g。

(2) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

重复实施例 1 (3), 不同的是, 丁烯-1, 正丁烷和氢的量分别变成 18g, 82g 和 1.2kg/cm², 和用 2.4mg 固体催化剂组分 (B) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果, 获得 7.3g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR, MFRR 和 CXS 分别是 18.59/1000C, 1.68(g/10min), 29.4 和 6.9wt%。

比较例 3

(1) 聚合物颗粒的洗涤

按照比较例 1 (1) 进行洗涤处理, 不同的是, 使用平均颗粒尺寸为 11μm 和颗粒分布的标准偏差为 5μm 乙烯/丙烯酸共聚物 (商标: FLOW BEADS, 由 Sumitomo Seika Chemicals Co. 制造, 丙烯酸含量: 7.0wt%,)

(2) 固体催化剂组分的生产

在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中, 加入 2.0g 上述步骤制备的乙烯/丙烯酸共聚物和 40ml 正庚烷, 在室温于 15 分钟内滴加 15ml 含 8.0mmol 正丁基乙基镁的正庚烷溶液。将混合物在 40℃ 搅拌 2 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正庚烷洗涤三次。接着, 用 40ml 正庚烷混合该固体, 在 15 分钟内向其中滴加在 15ml 正庚烷中的 2.2ml 四氯化钛。在室温将混合物搅拌 1 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正己烷洗涤三次。此后, 在室温减压下干燥 2 小时, 由此获得固体催化剂组分 (C)。发现在固体催化剂组分 (C) 中 Ti 含量是 5.12mmol/g。

(3) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

重复实施例 1 (3), 不同的是, 丁烯-1, 正丁烷和氢的量分别变成 17g, 83g 和 1.8kg/cm², 和用 2.3mg 固体催化剂组分 (C) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果, 获得 21g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR, MFRR

和 CXS 分别是 22.26/1000C), 3.08(g/10min), 33.9 和 12.8wt%。

实施例 9

(1) 固体催化剂组分的生产

在用氮气彻底吹洗和配有搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中, 加入 2.0g 平均颗粒尺寸为 28 μ m 和颗粒分布的标准偏差为 15 μ m 的乙烯/丙烯酸共聚物 (商标: FLOW BEADS, 由 Sumitomo Seika Chemicals Co. 制造, 丙烯酸含量: 7.0wt%,) 和 40ml 正庚烷, 在室温于 30 分钟内滴加 15ml 含 8.0mmol 正丁基乙基镁的正庚烷溶液。将混合物在 40 $^{\circ}$ C 搅拌 2 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 正庚烷洗涤三次。接着, 用 40ml 正庚烷混合该固体, 向其中滴加在 20ml 正庚烷中的 2.2ml 四氯化钛。在室温将混合物搅拌 1 小时。反应完成后, 过滤反应混合物以分离固体, 用 40ml 己烷洗涤三次。此后, 在室温减压下干燥 2 小时, 由此获得固体催化剂组分 (X)。发现在固体催化剂组分 (X) 中 Ti 含量是 0.15mmol/g。

(2) 乙烯/丁烯-1 共聚合反应

重复实施例 1 (3), 不同的是, 丁烯-1, 正丁烷和氢的量分别变成 22g, 78g 和 2.0kg/cm², 和用 25.5mg 固体催化剂组分 (X) 代替固体催化剂组分 (I)。

结果, 获得 9.2g 乙烯/丁烯-1 共聚物。对于所得共聚物, 其 SCB, MFR, MFRR 和 CXS 分别是 17.92/1000C), 0.64(g/10min), 30.7 和 4.9wt%。所得共聚物的粉末性能很好。