



(21)申請案號：101122605

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08F4/649 (2006.01)

C08F10/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/04 日本

2011-148269

(71)申請人：東邦鈦股份有限公司(日本) TOHO TITANIUM CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：田篠邦彥 TASHINO, KUNIHICO (JP)；藤田孝 FUJITA, TAKASHI (JP)；魚住俊也 UOZUMI, TOSHIYA (JP)；芳賀祐太 HAGA, YUTA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 41 頁

(54)名稱

烯烴類聚合用固體觸媒成份及觸媒

SOLID CATALYST COMPONENT AND CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION

(57)摘要

本發明所提供的烯烴類聚合用固體觸媒成份及觸媒，係在氣相聚合時的觸媒活性高、且經抑制聚合活性在聚合初期時引發急遽反應容易度的觸媒，可在維持高立體規則性情況下，依高產率獲得丙烯聚合體。本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份，係含有鎂、鈦、鹵素及內部電子授體，且相對於該內部電子授體的合計含有量，下述一般式(1)： $R^1_k(C_6H_{4-k})(COOR^2)(COOR^3)$ (1) (式中， R^1 係烷基等； R^2 係碳數 2~6 之直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基、或烯基； R^3 係碳數 1~5 之直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基，且較小於 R^2 的碳數；k 係取代基 R^1 數，為 0 或 1~4 之整數)所示非對稱酞酸二酯的含有量，依莫耳比計為 0.2~0.8。

(A)過渡金屬成份

(a)鎂化合物

(b)鈦化合物

(c)酞酸二酯 *1

(d)酞酸二酯 *2

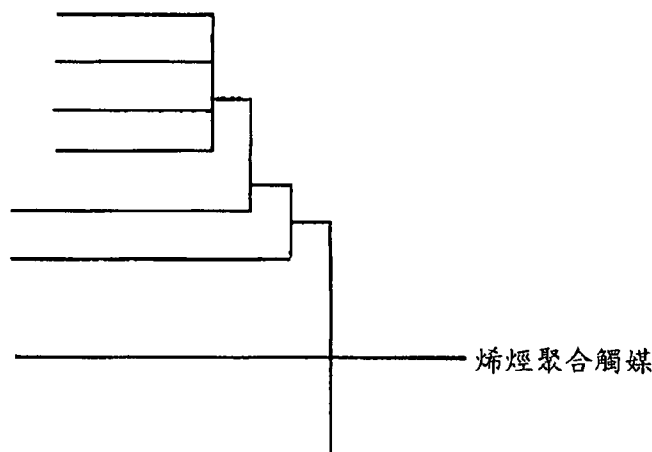
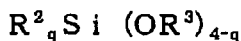
(b)鈦化合物

(b)鈦化合物

(B)有機鋁成份



(C)電子授與性化合物



* 1 : $R^1_k (C_6H_{4-k}) (COOR^2) (COOR^3)$

* 2 : $R^4_m (C_6H_{4-m}) (COOR^2)_2$



(21)申請案號：101122605

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08F4/649 (2006.01)

C08F10/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/04 日本

2011-148269

(71)申請人：東邦鈦股份有限公司 (日本) TOHO TITANIUM CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：田篠邦彥 TASHINO, KUNIHICO (JP)；藤田孝 FUJITA, TAKASHI (JP)；魚住俊也 UOZUMI, TOSHIYA (JP)；芳賀祐太 HAGA, YUTA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 41 頁

(54)名稱

烯烴類聚合用固體觸媒成份及觸媒

SOLID CATALYST COMPONENT AND CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION

(57)摘要

本發明所提供的烯烴類聚合用固體觸媒成份及觸媒，係在氣相聚合時的觸媒活性高、且經抑制聚合活性在聚合初期時引發急遽反應容易度的觸媒，可在維持高立體規則性情況下，依高產率獲得丙烯聚合體。本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份，係含有鎂、鈦、鹵素及內部電子授體，且相對於該內部電子授體的合計含有量，下述一般式(1)： $R^1_k(C_6H_{4-k})(COOR^2)(COOR^3)$ (1) (式中， R^1 係烷基等； R^2 係碳數 2~6 之直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基、或烯基； R^3 係碳數 1~5 之直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基，且較小於 R^2 的碳數；k 係取代基 R^1 數，為 0 或 1~4 之整數)所示非對稱酞酸二酯的含有量，依莫耳比計為 0.2~0.8。

(A)過渡金屬成份

(a)鎂化合物

(b)鈦化合物

(c)酞酸二酯 *1

(d)酞酸二酯 *2

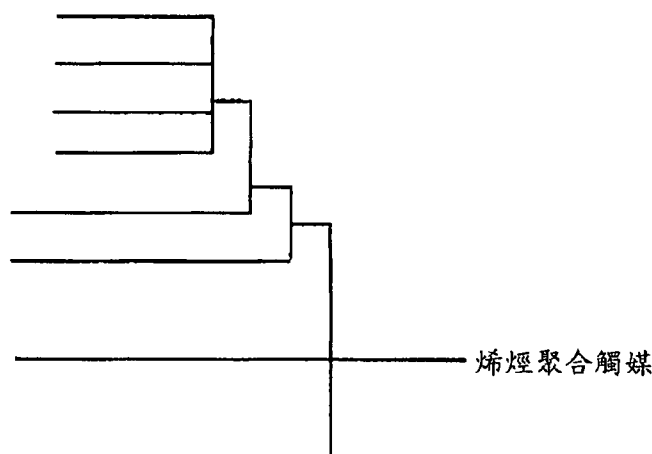
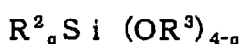
(b)鈦化合物

(b)鈦化合物

(B)有機鋁成份



(C)電子授與性化合物



* 1 : $R^1_k (C_6H_{4-k}) (COOR^2) (COOR^3)$

* 2 : $R^4_m (C_6H_{4-m}) (COOR^2)_2$

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101122605

※申請日：101/06/25

※IPC 分類：C08F 4/648 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

10/00 (2006.01)

烯烴類聚合用固體觸媒成份及觸媒

SOLID CATALYST COMPONENT AND CATALYST FOR
OLEFIN POLYMERIZATION

二、中文發明摘要：

本發明所提供的烯烴類聚合用固體觸媒成份及觸媒，係在氣相聚合時的觸媒活性高、且經抑制聚合活性在聚合初期時引發急遽反應容易度的觸媒，可在維持高立體規則性情況下，依高產率獲得丙烯聚合體。

本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份，係含有鎂、鈦、鹵素及內部電子授體，且相對於該內部電子授體的合計含有量，下述一般式(1)：



(式中， R^1 係烷基等； R^2 係碳數 2~6 之直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基、或烯基； R^3 係碳數 1~5 之直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基，且較小於 R^2 的碳數； k 係取代基 R^1 數，為 0 或 1~4 之整數)所示非對稱酞酸二酯的含有量，依莫耳比計為 0.2~0.8。

三、英文發明摘要：

A solid catalyst component and a catalyst for olefin polymerization exhibit high catalytic activity during gas-phase polymerization, suppress rapid reactions in the initial stage of polymerization relative to polymerization activity, and can produce a propylene polymer in high yield while maintaining high stereoregularity. The solid catalyst component for olefin polymerization includes magnesium, titanium, a halogen, and an internal electron donor, the molar ratio of the total content of an unsymmetrical phthalic diester shown by the following general formula (1): $R^1_k(C_6H_{4-k})(COOR^2)(COOR^3)$ (wherein R^1 represents an alkyl group or the like, R^2 represents a linear or branched alkyl group having 2 to 6 carbon atoms or an alkenyl group, R^3 represents a linear or branched alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, provided that the number of carbon atoms of the group represented by R^3 is smaller than the number of carbon atoms of the group represented by R^2 , and k indicates the number of substituents represented by R^1 , and is an integer from 0 to 4) to the total content of the internal electron donor being 0.2 to 0.8.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在烯烴的氣相聚合中顯現出高活性的烯烴類聚合用固體觸媒成份及觸媒。

【先前技術】

習知在烯烴類的聚合時，已知有含有以鎂、鈦、電子授與性化合物及鹵素為必要成份的固體觸媒成份。又，有多數提案在由該固體觸媒成份、有機鋁化合物及有機矽化合物所構成的烯烴類聚合用觸媒存在下，使丙烯進行聚合或共聚合的烯烴類之聚合方法。例如日本專利特開昭 57-63310 號公報、特開昭 57-63311 號公報、及特開平 1-6006 號公報便有揭示：使用由含有：鎂化合物、鈦化合物及諸如酞酸二酯等二酯化合物的電子授體之固體觸媒成份、與有機鋁化合物、及具 Si-O-C 鍵結的有機矽化合物之組合所構成觸媒，使碳數 3 以上的烯烴進行聚合之方法。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本專利特開昭 57-63310 號公報

專利文獻 2：日本專利特開昭 57-63311 號公報

專利文獻 3：日本專利特開平 1-6006 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

然而，此種習知烯烴聚合觸媒一般雖呈現高聚合活性，但在聚合初期會出現激烈的放熱反應，隨時間經過使聚合活性急遽降低之所謂初期活性較高的固體觸媒，此種初期活性較高的固體觸媒係例如在丙烯的氣相聚合程序中，會有因聚合反應時的發熱而導致固體觸媒粒子容易崩解、大量產生微粉聚合體、或所產生的微粉聚合體熔融、形成凝聚體等問題，而不得不停止程序運轉的問題。

再者，在丙烯的液化聚合(所謂「塊狀聚合」)時會顯現出高聚合活性，但在丙烯的氣相聚合(所謂「氣體聚合」)時則會出現聚合活性降低等，依照聚合法而出現差異的情況，必需進行改善。又，因為聚合活性並未長時間持續，因而當利用多段式聚合生產耐衝擊共聚物等共聚體時，在第2段以後的聚合，亦會有僅能使少量含有聚合橡膠成份的問題。所以，在近年成為主流的氣相聚合程序中，渴求不會引發如上述問題的聚合觸媒，即在顯現出高活性之同時亦能抑制初期活性的聚合觸媒。

所以，本發明目的在於提供：在烯烴聚合初期能抑制活性，且烯烴聚合活性能經長時間持續之所謂活性持續性優異的烯烴類聚合用固體觸媒成份及烯烴類聚合用觸媒。

(解決問題之手段)

有鑑於該實情，本發明者等經深入鑽研的結果，發現具有二個不同酯殘基之所謂「非對稱酞酸二酯」，依特定濃度含

有的烯烴類聚合用固體觸媒成份，便可在烯烴聚合初期抑制活性，且具有烯烴聚合活性經長時間持續之所謂活性持續性，遂完成本發明。

即、本發明所提供的烯烴類聚合用固體觸媒成份，係含有鎂、鈦、鹵素及內部電子授體的烯烴類聚合用固體觸媒成份；其中，相對於該內部電子授體的合計含有量，下述一般式(1)：



(式中， R^1 係鹵素原子或碳數 1~20 之烷基； R^2 係碳數 2~6 之直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基、或烯基； R^3 係碳數 1~5 之直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基，且較小於 R^2 的碳數； k 係取代基 R^1 數，0 或 1~4 之整數)所示非對稱酞酸二酯的含有量，依莫耳比計為 0.2~0.8。

再者，本發明所提供的烯烴類聚合用觸媒，係含有上述烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)、下述一般式(4)：



(式中， R^6 係表示碳數 1~4 之烷基； Q 係表示氫原子或鹵素原子； p 係 $0 < p \leq 3$ 之整數)所示有機鋁化合物(B)、及

外部電子授與性化合物(C)。

(發明效果)

若使用本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份及觸媒，使烯烴類進行聚合，便可抑制烯烴聚合初期的活性、且烯烴聚合

活性能經長時間持續。

【實施方式】

(烯烴類聚合用固體觸媒成份之說明)

本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)中所含有的鹵素，係可舉例如：氟、氯、溴、碘等各原子，其中較佳係氯、溴及碘。

本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)中，內部電子授體係含有：上述一般式(1)所示非對稱酞酸二酯(以下亦簡稱「成份(d)」)、與成份(d)以外的內部電子授體。

上述一般式(1)中， R^1 係鹵素原子或碳數 1~20 的烷基，較佳係氯原子、溴原子、甲基、乙基、丙基或丁基。

再者，式中的 R^2 係碳數 2~6 的直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基、或烯基，較佳係乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基或噻(hexyl)基。

再者，式中的 R^3 係碳數 1~5 的直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基、或烯基，較佳係甲基、乙基、正丙基或異丙基，且 R^3 的碳數係較小於 R^2 。又，式中的 k 較佳係 0、1 或 2、更佳係 k 為 0 或 1。

成份(d)的具體例係可舉例如：酞酸甲基乙酯、酞酸(乙基)正丙酯、酞酸乙基異丙酯、酞酸(乙基)正丁酯、酞酸乙基異丁酯、酞酸(乙基)正戊酯、酞酸乙基異戊酯、酞酸乙基新戊

酯、酞酸(乙基)正己酯等，更佳係酞酸(乙基)正丙酯、酞酸乙基異丙酯、酞酸(乙基)正丁酯、酞酸乙基異丁酯。成份(d)係可從上述一般式(1)所示非對稱酞酸二酯中選擇單獨使用1種、或組合使用2種以上。

成份(d)以外的內部電子授體係例如：下述一般式(2)：



(式中， R^2 係同上述，且互為相同； R^4 係鹵素原子或碳數 1~20 的烷基； m 係取代基 R^4 數，為 0 或 1~4 的整數)所示酞酸二酯(以下亦簡稱「成份(e)」)、及下述一般式(3)：



(式中， R^3 係同上述，且互為相同； R^5 係鹵素原子或碳數 1~20 的烷基； n 係取代基 R^5 數，為 0 或 1~4 的整數)所示酞酸二酯(以下亦簡稱「成份(f)」)。

成份(e)係可從上述一般式(2)所示酞酸二酯中選擇 1 種或 2 種以上，具體係可舉例如：酞酸二正丙酯、酞酸二異丙酯、酞酸二正丁酯、酞酸二異丁酯、酞酸二正戊酯、酞酸二異戊酯、酞酸二新戊酯、酞酸二正己酯、酞酸二噻酯、4-甲基酞酸二正丁酯、4-甲基酞酸二異丁酯、4-溴酞酸二正丁酯、4-溴酞酸二異丁酯、4-溴酞酸二新戊酯等，特別較佳係酞酸二正丙酯、酞酸二正丁酯、酞酸二異丁酯、酞酸二正戊酯、酞酸二新戊酯、4-甲基酞酸二乙酯、4-甲基酞酸二正丙酯、4-甲基酞酸二異丁酯、4-溴酞酸二異丁酯、4-溴酞酸二異戊酯

及 4-溴酞酸二新戊酯。

成份(f)係從上述一般式(3)所示酞酸二酯中選擇 1 種或 2 種以上，具體較佳係例如：酞酸二甲酯、酞酸二乙酯、酞酸二正丙酯、酞酸二異丙酯、酞酸二正丁酯、酞酸二異丁酯等酞酸二酯；4-氯酞酸二乙酯、4-氯酞酸二正丙酯、4-氯酞酸二異丙酯、4-氯酞酸二正丁酯、4-氯酞酸二異丁酯、4-溴酞酸二乙酯、4-溴酞酸二正丙酯、4-溴酞酸二異丙酯、4-溴酞酸二正丁酯、4-溴酞酸二異丁酯等鹵取代酞酸二酯；及 4-甲基酞酸二乙酯、4-甲基酞酸二正丙酯、4-甲基酞酸二異丙酯、4-甲基酞酸二正丁酯、4-甲基酞酸二異丁酯等烷基取代酞酸二酯；更佳係酞酸二甲酯、酞酸二乙酯、酞酸二正丙酯、酞酸二異丙酯、4-甲基酞酸二甲酯、4-甲基酞酸二乙酯、4-溴酞酸二甲酯及 4-溴酞酸二乙酯。成份(f)係若成份(e)決定，便在 R^3 碳數較小於 R^2 碳數的限制下，決定該化合物。藉由在成份(A)中含有成份(e)與成份(f)的酞酸二酯，便可更加提升所獲得固體觸媒成份的活性及立體特異性。

在成份(A)中除上述必要的成份之外，尚可含有第 3 成份。第 3 成份係可舉例如：三氯化鋁、二乙氧基氯化鋁、二異丙氧基氯化鋁、乙氧基二氯化鋁、異丙氧基二氯化鋁、丁氧基二氯化鋁、三乙氧基鋁等鋁化合物；硬脂酸鈉、硬脂酸鎂、硬脂酸鋁等有機酸金屬鹽；常溫下呈液狀或黏稠狀的鏈狀、部分氫化、環狀或改質聚矽氧烷等聚矽氧烷。鏈狀聚矽

氧烷係可例示如：二甲基聚矽氧烷、甲基苯基聚矽氧烷；部分氫化聚矽氧烷係可例示如：氫化率 10~80%的甲基氫聚矽氧烷；環狀聚矽氧烷係可例示如：六甲基環戊烷矽氧烷、2,4,6-三甲基環三矽氧烷、2,4,6,8-四甲基環三矽氧烷；改質聚矽氧烷係可例示如：高級脂肪酸基取代二甲基矽氧烷、環氧基取代二甲基矽氧烷、聚氧化伸烷基基取代二甲基矽氧烷。

本發明的成份(A)中，相對於內部電子授體的合計含有量，成份(d)的非對稱酞酸二酯含有量係依莫耳比計為 0.2~0.8、較佳為 0.3~0.8、更佳為 0.45~0.7。藉此，可抑制所獲得固體觸媒成份在烯烴聚合初期的發熱，又，可長期間持續烯烴聚合活性，且可更加提升聚合活性及立體特異性。理由雖尚未明確，但可認為藉由將內部電子授體設為特定的條件，則在聚合初期，因有機鋁化合物而從固體觸媒成份表面拉出內部電子授體，導致形成活性點的情況會受抑制的緣故所致。

相對於總內部電子授體的合計調配量，成份(d)的非對稱酞酸二酯之調配量莫耳比係利用將成份(A)中所含成份(d)的非對稱酞酸二酯合計莫耳數，除以成份(A)中所含內部電子授體的合計莫耳數便可計算出。又，成份(A)中所含的內部電子授體含有量係例如從成份(A)利用溶劑萃取等方法回收內部電子授體之後，再使用氣相色層分析等手法進行測

定，針對各個內部電子授體，利用依照預先已知濃度所測得檢量線等方法便可求得。

再者，本發明的固體觸媒成份(A)中，鈦、鎂、鹵素原子、內部電子授體(成份(d)+成份(e)+成份(f))之含有量並無特別的規定，較佳係鎂：10~30 重量%、較佳 15~25 重量%、鈦：1~8 重量%、較佳 2~4 重量%、鹵素原子：45~70 重量%、較佳 55~65 重量%、內部電子授體合計：2~25 重量%、較佳 5~20 重量%。藉由將各成份含有量設為上述範圍，所獲得固體觸媒成份在烯烴聚合初期的發熱便會受抑制，且可經長時間持續烯烴聚合活性，又可更加提升聚合活性及立體特異性。

(烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)之製造方法說明)

烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)之製造方法一例係如下示。成份(A)係使鎂化合物(a)、鈦化合物(b)、視需要之鈦化合物(b)以外的鹵素化合物(c)、特定量的上述一般式(1)所示非對稱酞酸二酯(d)、特定量的上述一般式(2)所示酞酸二酯(e)、及視需要的特定量上述一般式(3)所示酞酸二酯(f)相接觸而獲得反應生成物，再更進一步使接觸到鈦化合物(b)便可調製。

(鎂化合物(a))

本發明烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)的調製中所使用的鎂化合物(a)(以下簡稱「成份(a)」)，係可例如：二鹵化鎂、

鹵化烷氧基鎂及二烷氧基鎂等，較佳係使用烷氧基鹵化鎂或二烷氧基鎂。特佳係二烷氧基鎂。

二鹵化鎂係一般式 MgX_2 (式中，X 係氟原子、氯原子、溴原子或碘原子) 所示化合物，更具體係可例如：氟化鎂、氯化鎂、溴化鎂、碘化鎂。較佳係氯化鎂、溴化鎂及碘化鎂，更佳係氯化鎂。

鹵化烷氧基鎂係一般式 $Mg(OR^9)X$ (式中， R^9 係碳數 1~4 的直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基；X 係氟原子、氯原子、溴原子或碘原子) 所示化合物，較佳係甲氧基氯化鎂、乙氧基氯化鎂、丙氧基氯化鎂、丁氧基氯化鎂。

二烷氧基鎂係一般式 $Mg(OR^{10})_2$ (式中， R^{10} 係碳數 1~4 的直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基) 所示化合物，更具體係可例如：二甲氧基鎂、二乙氧基鎂、二正丙氧基鎂、二異丙氧基鎂、二正丁氧基鎂、二異丁氧基鎂、甲氧基乙氧基鎂、乙氧基丙氧基鎂、乙氧基丁氧基鎂等。較佳係二甲氧基鎂、二乙氧基鎂、二正丙氧基鎂、二異丙氧基鎂，更佳係二乙氧基鎂。該等二烷氧基鎂係使金屬鎂在鹵素或含鹵素化合物存在下與醇進行反應便可獲得。

本發明烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)之調製中，當成份(a)係使用二烷氧基鎂的情況，二烷氧基鎂係可顆粒狀或粉末狀，就形狀係可使用不定形或球狀物。例如使用球狀二烷氧基鎂的情況，可獲得更良好粒子形狀與具有狹窄粒度分佈

的聚合體粉末，俾可提升聚合操作時的生成聚合體粉末之處置操作性，解除因生成聚合體粉末中所含微粉而引發的阻塞等問題。

如上述，球狀二烷氧基鎂未必一定要正球狀，亦可使用橢圓形狀或馬鈴薯形狀。具體而言，粒子形狀係長軸徑 l 與短軸徑 w 的比(l/w)通常在 3 以下、較佳係 1 至 2、更佳係 1 至 1.5。此種球狀二烷氧基鎂的製造方法在例如日本專利特開昭 58-41832 號公報、特開平 3-74341 號公報、同 8-73388 號公報等之中便有例示。

再者，上述二烷氧基鎂的平均粒徑通常係 1 至 200 μm 、較佳係 5 至 150 μm 。球狀二烷氧基鎂的情況，平均粒徑通常係 1 至 100 μm 、較佳係 5 至 50 μm 、更佳係 10 至 40 μm 。又，相關粒度，最好使用微粉及粗粉較少、粒度分佈狹窄者。具體係 5 μm 以下的粒子在 20% 以下、較佳係 10% 以下。另一方面，100 μm 以上的粒子在 10% 以下、較佳係 5% 以下。更，若將粒度分佈依 $\ln(D90/D10)$ (此處， $D90$ 係依積分粒度 90% 時的粒徑， $D10$ 係積分粒度 10% 時的粒徑)所示，便為 3 以下、較佳係 2 以下。

(鈦化合物)

本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)之調製時，所使用的鈦化合物(b)(以下亦簡稱「成份(b)」)係三價或四價的鈦化合物，更具體係可例如：三氯化鈦(titanium

trichloride)、三溴化鈦、三碘化鈦等三鹵化鈦；四氯化鈦 (titanium tetrachloride)、四溴化鈦、四碘化鈦等四鹵化鈦；甲氧基三氯化鈦、乙氧基三氯化鈦、丙氧基三氯化鈦、正丁氧基三氯化鈦等烷氧基三鹵化鈦；二甲氧基二氯化鈦、二乙氧基二氯化鈦、二丙氧基二氯化鈦、二(正丁氧基)二氯化鈦等二烷氧基二鹵化鈦；三甲氧基氯化鈦、三乙氧基氯化鈦、三丙氧基氯化鈦、三正丁氧基氯化鈦等三烷氧基鹵化鈦；四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四(正丙氧基)鈦、四(異丙氧基)鈦、四(正丁氧基)鈦、四(異丁氧基)鈦等四烷氧基鈦。較佳係三鹵化鈦、二烷氧基二鹵化鈦及四鹵化鈦，更佳係四氯化鈦。另外，將該等鈦化合物使用為成份(b)時，可單獨使用、或併用 2 種以上。

(鹵素化合物)

本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)之調製時，視需要所使用之鈦化合物(b)以外的鹵素化合物(c)(以下亦簡稱「成份(c)」)，係可例如四價的鹵素含有矽化合物。更具體係可例如：甲氧基三氯矽烷、乙氧基三氯矽烷、丙氧基三氯矽烷、正丁氧基三氯矽烷、二甲氧基二氯矽烷、二乙氧基二氯矽烷、二丙氧基二氯矽烷、二正丁氧基二氯矽烷、三甲氧基氯矽烷、三乙氧基氯矽烷、三丙氧基氯矽烷、三正丁氧基氯矽烷等含烷氧基之鹵化矽烷。較佳係四鹵化矽烷、更佳係四氯矽烷。另外，成份(c)係當成份(b)為含鹵素原子之鈦化

合物的情況，便可省略使用。

烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)的調製時所使用之一般式(1)所示非對稱酞酸二酯(d)，係與上述烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)中所含非對稱酞酸二酯(d)相同，在此不再贅述。又，烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)的調製時所使用之一般式(2)所示酞酸二酯(e)，係與上述烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)中所含酞酸二酯(e)相同，在此不再贅述。又，烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)的調製時，視需要所使用的一般式(3)所示酞酸二酯(f)，係與上述烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)中所含酞酸二酯(f)相同，在此不再贅述。烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)的調製時，視需要所使用的第3成份係與上述烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)中所含第3成份相同，在此不再贅述。

各成份的接觸係在惰性氣體環境下，於經去除水分等之狀況下，在具備攪拌機的容器中，一邊進行攪拌一邊進行接觸。接觸可謂係僅單純使接觸的攪拌混合、或使分散或懸浮而進行改質處理，接觸溫度係即便室溫附近的較低溫域亦無妨。接觸後經進行反應而獲得生成物時，反應溫度較佳係40~130°C的溫度域。當反應時的溫度未滿40°C時，便不會充分進行反應，結果會導致所調製得固體觸媒成份的性能嫌不足；反之，若超過130°C，則因所使用溶劑的蒸發趨於明顯等情況，導致反應的控制較為困難。特別係為使酞酸二酯

的酯交換進行之較佳的反應條件係 100°C 以上、反應時間達 1 分鐘以上、較佳係 10 分鐘以上、更佳係 30 分鐘以上。

本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)之調製時，當使成份(a)、成份(b)及任意成份(c)、成份(d)、成份(e)及任意成份(f)進行接觸、反應時，會產生在成份(d)及成份(e)的酯殘基中所含烷氧基，與成份(a)或成份(b)或成份(c)中所含的烷氧基進行交換之酯交換反應，而生成上述一般式(3)所示酞酸二酯(f)(以下亦簡稱「成份(f)」)。然後，在成份(A)中，成為未反應成份(d)與未反應成份(e)、及未反應或反應生成物的成份(f)等 3 種內部電子授體相混雜。

本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)之較佳調製方法，係可例如：使二烷氧基鎂懸浮於諸如甲苯等 20°C 的液體芳香族烴溶劑中而形成懸浮液，再添加成份(d)的非對稱酞酸二酯、成份(e)的酞酸二酯、及視需要的成份(f)之酞酸二酯，接著使該懸浮液、與成份(b)的四氯化鈦，依 -20~100°C、較佳係 -10~70°C、更佳係 0~30°C 進行接觸，而使該混合物加熱升溫，再依 100~130°C 進行反應。此時視需要在使上述懸浮液接觸到四氯化鈦之前或經接觸後，便依 -20~130°C 接觸成份(c)，而獲得固體反應生成物，所獲得該固體反應生成物經甲苯或庚烷洗淨後，再於甲苯等 20°C 的液體芳香族烴溶劑存在下，使與成份(b)的四氯化鈦依 100~130°C 進行接觸反應，更在 20°C 下利用液體烴溶劑洗淨

而獲得烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)的方法；或者，使二烷氧基鎂、成份(d)的非對稱酞酸二酯、成份(e)的酞酸二酯、及成份(f)的酞酸二酯，在甲苯等 20°C 的液體芳香族烴溶劑、或庚烷等 20°C 的液體脂肪族烴溶劑中混合、懸浮，再使該懸浮物依 -20~100°C、較佳係 -10~70°C、更佳係 0~30°C 接觸到成份(b)的四氯化鈦，而使該混合物加熱升溫，再依 100~130°C 進行反應。此時視需要在使上述懸浮液接觸到四氯化鈦之前或經接觸後，便接觸成份(c)而獲得固體反應生成物，所獲得該固體反應生成物經甲苯等 20°C 的液體芳香族烴溶劑、或庚烷等 20°C 的液體脂肪族烴溶劑洗淨後，再於甲苯等 20°C 的液體芳香族烴溶劑、或庚烷等 20°C 的液體脂肪族烴溶劑存在下，使與成份(b)的四氯化鈦依 100~130°C 進行接觸反應，更利用液體烴溶劑洗淨而獲得烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)的方法。

各化合物的使用量比，係依照調製法而有所不同，無法一概而論，例如成份(a)每 1 莫耳，成份(b)、成份(c)、或成份(b)與成份(c)的合計為 0.5~100 莫耳、較佳係 0.5~50 莫耳、更佳係 1~10 莫耳；成份(d)及成份(e)的合計、或成份(d)、成份(e)及成份(f)的合計為 0.01~10 莫耳、較佳係 0.02~1 莫耳、更佳係 0.02~0.6 莫耳。

再者，本發明的烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)之調製時，經調製後的固體觸媒成份中，相對於內部電子授體的合

計含有量，成份(d)之含有量依莫耳比計設為 0.2~0.8，係只要依成份(d)的使用量、成份(e)的使用量、或成份(e)與成份(f)的合計使用量莫耳比，大概成為 2.5：7.5~9.7：0.3 的範圍決定便可。即，為設為莫耳比 0.2，只要將成份(d)的使用量，相對於成份(d)與成份(e)的合計量、或成份(d)~成份(f)的合計量，依莫耳比設為 0.25 左右，針對預先依照此附近的複數條件所獲得固體觸媒成份，施行確認該觸媒成份中之上述莫耳比的基礎試驗便可決定。又，為設定為莫耳比 0.8，只要將成份(d)的使用量，相對於成份(d)與成份(e)的合計量、或成份(d)~成份(f)的合計量，依莫耳比設為 0.97 左右，同樣的針對預先依照此附近的複數條件所獲得固體觸媒成份，施行確認該觸媒成份中之上述莫耳比的基礎試驗便可決定。

(烯烴類聚合用觸媒之製造方法)

本發明的烯烴類聚合用觸媒係由：上述烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)、與一般式(4)：



(式中， R^6 係表示碳數 1~4 的烷基；Q 係表示氫原子或鹵素原子；p 係 $0 < p \leq 3$ 的整數)所示有機鋁化合物(B)(以下亦稱「成份(B)」)、及外部電子授與性化合物(C)(以下亦稱「成份(C)」)形成。

有機鋁化合物(B)的具體例係可舉例如：三乙基鋁、二乙

基氯化鋁、三異丁基鋁、二乙基溴化鋁、二乙基氫化鋁，可使用 1 種或 2 種以上。較佳係三乙基鋁、三異丁基鋁。

外部電子授與性化合物(C)係使用與上述內部電子授與性化合物相同物，其中較佳係 9,9-雙(甲氧基甲基)芴、2-異丙基-2-異戊基-1,3-二甲氧基丙烷等醚類、苯甲酸甲酯及苯甲酸乙酯等酯類或有機矽化合物。

上述有機矽化合物係使用下述一般式(5)：



(式中， R^{11} 係表示碳數 1~12 的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、或芳烷基，可為相同或不同。 R^{12} 係表示碳數 1~4 的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基，可為相同或不同。 q 係 0 或 1~4 的整數)所示化合物。

如上述的有機矽化合物係可舉例如：苯基烷氧基矽烷、烷氧基矽烷、苯基(烷基)烷氧基矽烷、乙烯基矽烷、烯丙基矽烷、環烷基烷氧基矽烷、環烷基(烷基)烷氧基矽烷、(烷胺基)烷氧基矽烷、烷基(烷胺基)烷氧基矽烷、烷基(二烷胺基)烷氧基矽烷、環烷基(烷胺基)烷氧基矽烷、(多環狀胺基)烷氧基矽烷、(烷胺基)烷基矽烷、(二烷胺基)烷基矽烷、環烷基(烷胺基)烷基矽烷、(多環狀胺基)烷基矽烷等，其中較佳係使用例如：二正丙基二甲氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二正丁基二甲氧基矽烷、二異丁基二甲氧基矽烷、二第三丁基二甲氧基矽烷、二正丁基二乙氧基矽烷、第三丁基

三甲氧基矽烷、二環己基二甲氧基矽烷、二環己基二乙氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、環己基甲基二乙氧基矽烷、環己基乙基二甲氧基矽烷、環己基乙基二乙氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、二環戊基二乙氧基矽烷、環戊基甲基二甲氧基矽烷、環戊基甲基二乙氧基矽烷、環戊基乙基二乙氧基矽烷、環己基環戊基二甲氧基矽烷、環己基環戊基二乙氧基矽烷、3-甲基環己基環戊基二甲氧基矽烷、4-甲基環己基環戊基二甲氧基矽烷、3,5-二甲基環己基(環戊基)二甲氧基矽烷、雙(乙基胺基)甲基乙基矽烷、第三丁基甲基雙(乙基胺基)矽烷、雙(乙基胺基)二環己基矽烷、二環戊基雙(乙基胺基)矽烷、雙(甲基胺基)(甲基環戊基胺基)甲基矽烷、二乙基胺基三乙氧基矽烷、雙(環己基胺基)二甲氧基矽烷、雙(過氫化異喹啉)二甲氧基矽烷、雙(過氫化喹啉)二甲氧基矽烷、乙基(異喹啉)二甲氧基矽烷、雙(甲基胺基)二第三丁基矽烷、雙(乙基胺基)二環戊基矽烷及雙(乙基胺基)二異丙基矽烷，該有機矽化合物(C)係可使用 1 種、或組合使用 2 種以上。

(烯烴類之聚合方法)

烯烴類的聚合係在上述烯烴類聚合用觸媒存在下實施。聚合時所使用的烯烴類係有如：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基環己烷等，該等烯烴類係可使用 1 種、或併用 2 種以上。較佳係使用乙烯、丙烯及 1-丁烯，

更佳係乙烯及丙烯。

使用本發明的烯烴類聚合用觸媒使丙烯進行聚合時，亦可進行與其他烯烴類的共聚合。共聚合時所使用的烯烴類係可例示如：乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基環己烷等，該等烯烴類係可使用1種、或併用2種以上。特別係適於使用乙烯及1-丁烯。

各成份的使用量比係在不致影響及本發明效果的前提下可為任意，並無特別的限定，通常成份(B)係烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)中的鈦原子每1莫耳，依1~2000莫耳、較佳係50~1000莫耳的範圍使用。成份(C)係(B)成份每1莫耳，依0.002~10莫耳、較佳係0.01~2莫耳、更佳係0.01~0.5莫耳的範圍使用。

各成份的接觸順序係任意，最好在聚合系統內首先裝入有機鋁化合物(B)，接著再使接觸到有機矽化合物(C)，更使接觸到烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)。

本發明的烯烴之聚合係不管在有機溶劑存在下、或不存在下均可實施，又丙烯等烯烴單量體亦可依氣體及液體任一狀態使用。

本發明烯烴的聚合時，可採用碳數2~10之1-烯烴的聚合時所使用之慣用方法，聚合方式係可例如：在有機溶劑存在下，供應氣體或液體單體而進行聚合的漿狀聚合；在液化丙烯等液體單體存在下進行聚合的塊狀聚合；在氣體狀單體存

在下進行聚合的氣相聚合等，該等方式任一者均可進行聚合反應，特佳係採用氣相聚合。又，例如日本專利 2578408 號公報所記載的方法、日本專利第 4392064 號公報、特開 2009-292964 號公報等所記載的連續式氣相聚合法、或者日本專利第 2766523 號公報所記載的聚合法亦均頗適用。另外，上述聚合反應係可批次式或連續式實施。又，聚合反應係可依 1 段實施、亦可依 2 段以上實施。

本發明烯烴的聚合方式中，適於使用的反應器係可例如：具攪拌機之熱壓鍋、流動槽等反應器，在該反應器中依固定相收容粒狀或粉末狀聚合體，並使用攪拌裝置或流動床賦予動作。

丙烯聚合體的分子量係藉由添加聚合技術中所慣用的調整劑(例如氫)，便可廣範圍調整、設定。又，當執行丙烯、與其他共單體間之共聚合時，共單體對聚合體鏈的組配係藉由適當添加碳數 1~8 的烷醇、特別係異丙醇便可調整。另外，為去除聚合熱，亦可供應液狀易揮發性烴(例如丙烷、丁烷)，而使在聚合帶域中氣化。聚合溫度係 200°C 以下、較佳係 100°C 以下、更佳係 50~90°C。聚合壓力係常壓~10MPa、較佳係常壓~5MPa、更佳係 1~4MPa。當進行丙烯、與其他共單體間之共聚合時，調節呈丙烯與共單體的分壓成為 1：99~99：1 狀態。較佳係丙烯與共單體的分壓為 50：50~99：1。

再者，本發明中，當使用含有烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)、成份(B)及成份(C)的觸媒，使烯烴進行聚合之際(亦稱「正式聚合」)，為更進一步改善觸媒活性、立體規則性、及所生成聚合體的粒子性狀等，最好在正式聚合之前便施行預聚合。預聚合之際，可使用與正式聚合同樣的烯烴類或苯乙烯等單體。

執行預聚合之際，各成份及單體的接觸順序係任意，較佳係在設定為惰性氣體環境或烯烴氣體環境的預聚合系統內，首先裝入成份(B)，接著使接觸到烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)之後，再使與丙烯等烯烴及/或1種或2種以上的其他烯烴類相接觸。當組成份(C)進行預聚合時，最好在設定為惰性氣體環境或烯烴氣體環境的預聚合系統內，首先裝入成份(B)，接著使接觸到成份(C)，更使接觸到烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)之後，再使接觸到丙烯等烯烴及/或1種或2種以上其他烯烴類的方法。

當在依照本發明所形成的烯烴類聚合用觸媒存在下，施行烯烴類聚合時，相較於使用習知觸媒的情況下，初期活性較低、可使活性長時間持續，又微粉與粗粉的發生比例亦較低。

其次，舉實施例針對本發明進行更具體說明，惟該等僅止於例示而已，並非限制本發明。

(實施例 1)

[固體觸媒成份(A)之調製]

在經氮氣充分取代、且具備攪拌機的容量 500ml 圓底燒瓶中，裝入四氯化鈦 60ml、甲苯 50ml，形成混合溶液。接著，將使用二乙氧基鎂 20g、甲苯 70ml、酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳(2.1ml)、及酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳(3.0ml)所形成的懸浮液，添加於保持 -5°C 液溫的上述混合溶液中。然後，該溫度經保持 1 小時後，便將保持液溫從 -5°C 歷時 20 分鐘升溫至 10°C ，在 10°C 中保持 1 小時，更歷時 90 分鐘升溫至 110°C ，在 110°C 中一邊攪拌 2 小時一邊進行反應。待反應結束後，再將所獲得固體生成物利用 100°C 甲苯 167ml 施行 4 次洗淨。然後，添加新的常溫甲苯 123ml、四氯化鈦 20ml，升溫至 110°C ，一邊進行 15 分鐘攪拌一邊進行反應，待反應結束後，去除上澄液。上述操作更重複 2 次後，利用 40°C 正庚烷 125ml 施行 8 次洗淨，獲得固體觸媒成份。另外，經測定該固體觸媒成份中的鈦含有率，結果為 2.3 重量%。又，酞酸乙基正丁酯的含有率係 3.2 重量%、酞酸二正丁酯的含有率係 4.2 重量%、酞酸二乙酯的含有率係 2.8 重量%，相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.32。另外，酞酸二酯含有量係依照下述測定方法求取。

[聚合觸媒之形成及氣相聚合]

在經氮氣完全取代的內容積 2.0 公升之具攪拌機的熱壓鍋中，裝入三乙基鋁 2.2mmol、環己基甲基二甲氧基矽烷

(CMDMSi)0.083mmol、及使正庚烷分散的上述固體觸媒成份依鈦原子計為 0.0055mmol，而形成聚合觸媒。然後，依氫氣 0.007MPa、丙烯 0.1MPa 的壓力導入，在 20°C 中進行 10 分鐘聚合後，升溫至 80°C，設定為壓力 2.8MPa，進行 1 小時的氣相聚合反應。相關所獲得聚合體，依照下述方法測定氣相聚合活性、最大丙烯反應速度、及 23°C 中的二甲苯溶解成份量(XS、重量%)。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

[酞酸二酯含有量]

固體觸媒成份中所含酞酸二酯的含有量係使用氣相色層分析儀(島津(股)公司製、GC-14B)，依照下述條件進行測定而求取。又，相關各成份的莫耳數係從氣相色層分析儀的測定結果，使用預先已知濃度所測得檢量線進行求取。

(測定條件)

- 管柱：填充柱(ϕ 2.6×2.1m、Silicone SE-30 10%、Chromosorb WAW DMCS 80/100、GL Sciences(股)公司製)
- 檢測器：FID(Flame Ionization Detector、氫焰離子化型檢測器)
- 載氣：氫、流量 40ml/分
- 測定溫度：氣化室 280°C、管柱 225°C、檢測器 280°C

[固體觸媒成份之觸媒活性]

表示固體觸媒成份每 1g、聚合時間每 1 小時之生成聚合

體量(F)g 的觸媒活性(G)，係利用下式計算出。

觸媒活性(G)=生成聚合體(F)g/固體觸媒成份 g/1 小時

[丙烯反應速度之測定]

在經氫氣完全取代、且內容積 1.8 公升之具攪拌機的熱壓鍋中，裝入三乙基鋁 0.26mmol、環己基甲基二甲氧基矽烷 (CMDMSi)0.024mmol、及經分散於礦物油中的上述固體觸媒成份依鈦原子計為 0.0024mmol，而形成聚合觸媒。然後，導入氫氣 9mmol、丙烯 0.80MPa 後，升溫至 80°C，在將壓力維持於 2.8MPa 的情況下，進行 1 小時的氣相聚合反應。聚合中的丙烯反應速度係使用質量流量計，逐次測定丙烯吸收速度(公升/分)。丙烯反應速度係預估等於丙烯吸收速度，利用次式求取丙烯反應速度。

丙烯反應速度(kg-C³/g-觸媒·小時)=丙烯吸收速度(公升/分)×60(分/小時)/22.4(公升/mol)×42(g/mol)/固體觸媒成份(g)/1000(kg/g)

再者，求取上述反應速度測定時所記錄的最大值 H(kg-C³/g-觸媒·小時)，經除以固體觸媒成份的觸媒活性 G(kg-PP/g-觸媒)的值(H/G 比)，並當作判斷聚合初期時引發急遽聚合反應容易度的指標。

[聚合體的對二甲苯可溶分(XS：重量%)]

將 4.0g 聚合體裝入 200ml 對二甲苯中，於甲苯沸點下(138°C)，歷時 2 小時溶解聚合體。然後冷卻至 23°C，過濾

分開不溶解成份與溶解成份。餾除該溶解成份的溶劑並加熱乾燥，再以所獲得聚合體當作對二甲苯可溶成份，依相對於生成聚合體(F)的相對值(XS、重量%)表示。

(實施例 2)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳，改為使用酞酸乙基正丁酯 12.5 毫莫耳(2.9ml)，且取代酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸二正丁酯 6.4 毫莫耳(1.7ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.4 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 4.4 重量%、酞酸二正丁酯含有率係 2.0 重量%、酞酸二乙酯含有率係 3.2 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.45。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(實施例 3)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳，改為使用酞酸乙基正丁酯 15.1 毫莫耳(3.5ml)，並取代酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸二正丁酯 0.8 毫莫耳(0.2ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的施行聚合觸媒之合成及聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.1 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 5.7 重量%、酞酸二正丁酯含有率係 0.4 重量%、酞酸二乙酯含有率係 3.3 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.59。觸媒組成及聚

合結果係如表 1 與表 2 所示。

(實施例 4)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳，改為使用酞酸乙基正丁酯 5.2 毫莫耳(1.2ml)，並取代酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸二正丁酯 12.8 毫莫耳(3.4ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.1 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 2.4 重量%、酞酸二正丁酯含有率係 5.0 重量%、酞酸二乙酯含有率係 2.0 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.26。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(實施例 5)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳，改為使用酞酸乙基正丁酯 10.4 毫莫耳(2.4ml)，並取代酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸二正丁酯 10.5 毫莫耳(2.8ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.3 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 4.0 重量%、酞酸二正丁酯含有率係 4.0 重量%、酞酸二乙酯含有率係 2.0 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.41。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2

所示。

(實施例 6)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳，改為使用酞酸乙基正丁酯 15.6 毫莫耳(3.6ml)，並取代酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸二正丁酯 6.8 毫莫耳(1.8ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.1 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 6.3 重量%、酞酸二正丁酯含有率係 2.6 重量%、酞酸二乙酯含有率係 1.7 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.60。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(實施例 7)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳，改為使用酞酸乙基正丁酯 21.6 毫莫耳(5.0ml)，並取代酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸二正丁酯 2.3 毫莫耳(0.6ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.3 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 7.8 重量%、酞酸二正丁酯含有率係 1.1 重量%、酞酸二乙酯含有率係 1.5 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.74。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(實施例 8)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳，改為使用酞酸乙基正丁酯 5.6 毫莫耳(1.3ml)，並取代酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸二正丁酯 10.9 毫莫耳(2.9ml)，更新使用酞酸二乙酯 2.0 毫莫耳(0.4ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.3 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 2.1 重量%、酞酸二正丁酯含有率係 4.8 重量%、酞酸二乙酯含有率係 2.3 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.24。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(實施例 9)

除取代酞酸乙基正丁酯 5.6 毫莫耳(1.3ml)，改為使用酞酸乙基正丁酯 19.0 毫莫耳(4.4ml)，並取代酞酸二正丁酯 10.9 毫莫耳(2.9ml)，改為使用酞酸二正丁酯 2.3 毫莫耳(0.6ml)，且取代酞酸二乙酯 2.0 毫莫耳(0.4ml)，改為使用酞酸二乙酯 2.5 毫莫耳(0.5ml)之外，其餘均與實施例 8 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.4 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 6.2 重量%、酞酸二正丁酯含有率係 0.8 重量%、酞酸二乙酯含有率係 3.5 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.57。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(實施例 10)

除取代酞酸乙基正丁酯 5.6 毫莫耳(1.3ml)，改為使用酞酸乙基正丁酯 6.9 毫莫耳(1.6ml)，並取代酞酸二正丁酯 10.9 毫莫耳(2.9ml)，改為使用酞酸二正丁酯 1.9 毫莫耳(0.5ml)，且取代酞酸二乙酯 2.0 毫莫耳(0.4ml)，改為使用酞酸二乙酯 8.6 毫莫耳(1.7ml)之外，其餘均與實施例 8 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.1 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 2.8 重量%、酞酸二正丁酯含有率係 0.9 重量%、酞酸二乙酯含有率係 5.6 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.28。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(比較例 1)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳及酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸二正丁酯 18.0 毫莫耳(4.8ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.3 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 1.8 重量%、酞酸二正丁酯含有率係 8.8 重量%、酞酸二乙酯含有率係 0.6 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.17。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(比較例 2)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳及酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸乙基正丁酯 19.0 毫莫耳(4.4ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.0 重量%、酞酸乙基正丁酯含有率係 7.6 重量%、酞酸二乙酯含有率係 1.6 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.81。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(比較例 3)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳及酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸雙-2-乙基己酯 17.7 毫莫耳(7.0ml)及酞酸二乙酯 10.1 毫莫耳(2.0ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 25 重量%、酞酸乙基-2-乙基己酯含有率係 3.0 重量%、酞酸二-2-乙基己酯含有率係 2.6 重量%、酞酸二乙酯含有率係 6.3 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.22。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(比較例 4)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳及酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸雙-2-乙基己酯 22.7 毫莫耳(9.0ml)及

酞酸二乙酯 5.0 毫莫耳(1.0ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.6 重量%、酞酸乙基-2-乙基己酯含有率係 4.7 重量%、酞酸二-2-乙基己酯含有率係 2.4 重量%、酞酸二乙酯含有率係 4.9 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.35。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。
(比較例 5)

除取代酞酸乙基正丁酯 9.1 毫莫耳及酞酸二正丁酯 11.3 毫莫耳，改為使用酞酸乙基-2-乙基己酯 18.0 毫莫耳(5.2ml)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行固體觸媒成份之調製、聚合觸媒之形成、及氣相聚合。所獲得固體觸媒成份中的鈦含有率係 2.2 重量%、酞酸乙基-2-乙基己酯含有率係 7.3 重量%、酞酸二乙酯含有率係 2.8 重量%。相對於內部電子授體的合計含有量，非對稱酞酸二酯合計含有量的莫耳比係 0.65。觸媒組成及聚合結果係如表 1 與表 2 所示。

(實施例 11)

除在氣相聚合反應及丙烯反應速度的測定中，取代環己基甲基二甲氧基矽烷(CMDMSi)，改為使用二異丙基二甲氧基矽烷(DIPDMSi)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行聚合觸媒的形成及氣相聚合。聚合結果係如表 2 所示。

(實施例 12)

除在氣相聚合反應及丙烯反應速度的測定中，取代環己基甲基二甲氧基矽烷(CMDMSi)，改為使用異丙基異丁基二甲氧基矽烷(IPIBDMSi)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行聚合觸媒的形成及氣相聚合。聚合結果係如表 2 所示。

(實施例 13)

除在氣相聚合反應及丙烯反應速度的測定中，取代環己基甲基二甲氧基矽烷(CMDMSi)，改為使用二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMSi)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行聚合觸媒的形成及氣相聚合。聚合結果係如表 2 所示。

(實施例 14)

除在氣相聚合反應及丙烯反應速度的測定中，取代環己基甲基二甲氧基矽烷(CMDMSi)，改為使用第三丁基甲基二甲氧基矽烷(tBMDMSi)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行聚合觸媒的形成及氣相聚合。

聚合結果係如表 2 所示。

(實施例 15)

除在氣相聚合反應及丙烯反應速度的測定中，取代環己基甲基二甲氧基矽烷(CMDMSi)，改為使用二乙基胺基三甲氧基矽烷(DEATESi)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行聚合觸媒的形成及氣相聚合。聚合結果係如表 2 所示。

(實施例 16)

除在氣相聚合反應及丙烯反應速度的測定中，取代環己基

甲基二甲氧基矽烷(CMDMSi)，改為使用雙(過氫化異喹啉)二甲氧基矽烷(BPIQ)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行聚合觸媒的形成及氣相聚合。聚合結果係如表 2 所示。

(實施例 17)

除在氣相聚合反應及丙烯反應速度的測定中，取代環己基甲基二甲氧基矽烷(CMDMSi)，改為使用、雙(乙基胺基)二環戊基矽烷(BEADCSi)之外，其餘均與實施例 1 同樣的進行聚合觸媒的形成及氣相聚合。聚合結果係如表 2 所示。

[表 1]

	Ti 含率 (wt%)	觸媒中的電子授體(wt%)			成份(d)含有比 (莫耳/莫耳)
		一般式(1)的 酞酸二酯(d)	一般式(2)的 酞酸二酯(e)	一般式(3)的 酞酸二酯(f)	
實施例1	2.3	3.2	4.2	2.8	0.32
實施例2	2.4	4.4	2.0	3.2	0.45
實施例3	2.1	5.7	0.4	3.3	0.59
實施例4	2.1	2.4	5.0	2.0	0.26
實施例5	2.3	4.0	4.0	2.0	0.41
實施例6	2.1	6.3	2.6	1.7	0.60
實施例7	2.3	7.8	1.1	1.5	0.74
實施例8	2.0	2.1	4.8	2.3	0.24
實施例9	2.4	6.2	0.8	3.5	0.57
實施例10	2.1	2.8	0.9	5.6	0.28
比較例1	2.3	1.8	8.8	0.6	0.17
比較例2	2.0	7.6	—	1.6	0.81
比較例3	2.5	3.0 ^{*1}	2.6 ^{*2}	6.3	0.24
比較例4	2.6	4.7 ^{*1}	2.4 ^{*2}	4.9	0.38
比較例5	2.2	7.3 ^{*1}	—	2.8	0.70

*1：酞酸乙基-2-乙基己酯之量(%)。

*2：酞酸二-2-乙基己酯之量(%)。

[表 2]

	聚合時的外部 電子授體(C)	氣相聚合活性G (kr-PP/g-觸媒)	最大丙烯 反應速度H (kg-C ³ /g-觸媒·小時)	XS (wt%)	H/G比
實施例1	CMDMSi	34.2	71.2	1.4	2.1
實施例2		37.3	75.7	1.5	2.0
實施例3		38.1	72.8	1.3	1.9
實施例4		30.8	64.2	1.4	2.1
實施例5		35.2	71.4	1.6	2.0
實施例6		37.6	74.5	1.2	2.0
實施例7		35.1	72.0	1.6	2.1
實施例8		31.9	67.1	1.3	2.1
實施例9		38.6	76.7	1.4	2.0
實施例10		31.7	65.6	1.3	2.1
比較例1		23.2	59.1	1.5	2.5
比較例2		27.4	64.5	1.4	2.4
比較例3		24.2	61.6	1.8	2.5
比較例4		26.5	65.3	2.0	2.5
比較例5		27.2	67.5	1.9	2.5
實施例11	DIPDMSi	36.2	73.6	1.1	2.0
實施例12	IPIBDMSi	35.8	72.5	1.1	2.0
實施例13	DCPDMSi	37.6	79.1	0.9	2.1
實施例14	tBMDMSi	35.7	76.2	1.2	2.1
實施例15	DEATESi	32.9	63.4	1.5	1.9
實施例16	BPIQ	30.5	59.8	1.6	2.0
實施例17	BEADCSi	30.8	62.5	1.7	2.0

由表 2 的結得知，本發明的固體觸媒成份係可在丙烯的氣相聚合時長時間持續活性，經抑制聚合初期對聚合活性之反應(H/G)的觸媒，且立體特異性亦優異。又，微粉、粗粉的發生比例亦低。

本發明的烯烴類聚合用觸媒係在丙烯的氣相聚合時觸媒活性高、經抑制聚合初期對聚合活性之反應(H/G)的觸媒，可獲得立體規則性優異的聚丙烯。

【圖式簡單說明】

圖 1 係調製本發明聚合觸媒的步驟流程圖。

七、申請專利範圍：

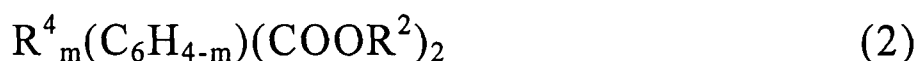
1. 一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，係含有鎂、鈦、鹵素及內部電子授體的烯烴類聚合用固體觸媒成份；

其中，相對於該內部電子授體的合計含有量，下述一般式(1)：



(式中， R^1 係鹵素原子或碳數 1~20 之烷基； R^2 係碳數 2~6 之直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基、或烯基； R^3 係碳數 1~5 之直鏈狀烷基或分支鏈狀烷基，且較小於 R^2 的碳數； k 係取代基 R^1 數，為 0 或 1~4 之整數)所示非對稱酞酸二酯的含有量，依莫耳比計為 0.2~0.8。

2. 如申請專利範圍第 1 項之烯烴類聚合用固體觸媒成份，其中，上述非對稱酞酸二酯以外的內部電子授體，係下述一般式(2)：



(式中， R^2 係同上述，且互為相同； R^4 係鹵素原子或碳數 1~20 的烷基； m 係取代基 R^4 數，為 0 或 1~4 的整數)所示酞酸二酯、及下述一般式(3)：



(式中， R^3 係同上述，且互為相同； R^5 係鹵素原子或碳數 1~20 的烷基； n 係取代基 R^5 數，為 0 或 1~4 的整數)所示酞酸二酯。

3.一種烯烴類聚合用觸媒，係含有申請專利範圍第 1 或 2 項之烯烴類聚合用固體觸媒成份(A)、

下述一般式(4)：



(式中， R^6 係表示碳數 1~4 之烷基；Q 係表示氫原子或鹵素原子；p 係 $0 < p \leq 3$ 之整數)所示有機鋁化合物(B)、及外部電子授與性化合物(C)。

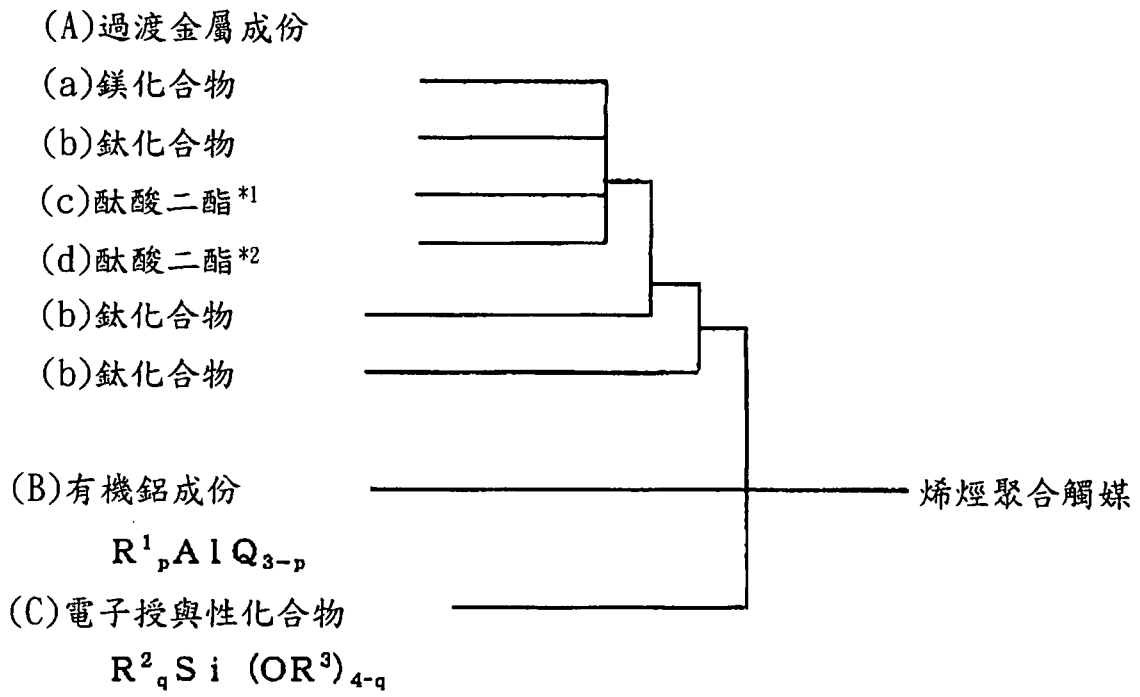
4.如申請專利範圍第 3 項之烯烴類聚合用觸媒，其中，上述外部電子授與性化合物(C)係依下述一般式(5)：



(式中， R^7 係表示碳數 1~12 的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、或芳烷基，可為相同或不同； R^8 係表示碳數 1~4 的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基，可為相同或不同；q 係 0 或 1~4 的整數)所示有機矽化合物。

八、圖式：

圖 1



*1 : $R^1_k (C_6H_{4-k}) (COOR^2) (COOR^3)$

*2 : $R^4_m (C_6H_{4-m}) (COOR^2)_2$