

本 告

280823

申請日期	82.8.26
案 號	82106908
類 別	

A4
C4

280823

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明名稱	中 文	烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分及其製法，烯烴聚合反應之催化劑及烯烴聚合反應之方法
	英 文	SOLID TITANIUM CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND PROCESS FOR
二、發明人	姓 名	OLEFIN (1)戶井田 哲 也 (2)篠崎哲德 (3)木岡 護
	籍 貫 (國籍)	日本國
	住、居所	(1)~(3)地址同 日本國山口縣玖珂郡和木町和木6-1-2 三井石油化學工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・三井石油化學工業股份有限公司
	籍 貫 (國籍)	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が關三丁目2番5號
	代 表 人 姓 名	幸田重教

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂

五、發明說明(3)

發明簡述

本發明係有關一種作為製造烯烴均聚物或共聚物之催化劑之固態鈦催化劑成分，以及有關一種製備此固態鈦催化劑成分之方法。本發明亦有關一種含有此固態鈦催化劑成分之烯烴聚合反應催化劑，以及一種使用此烯烴聚合反應催化劑之烯烴聚合反應方法。

發明背景

技藝中已知之催化劑係包括活性鹵化鎂及負載於其上之鈦化合物，其係用於製造烯烴聚合物，包含乙烯或 α -烯烴之均聚物以及乙烯和 α -烯烴之共聚物。尤其，該種已知之烯烴聚合反應催化劑係例如由包括鎂、鈦、鹵素和電子施予體之固態鈦催化劑成分，以及有機金屬化合物催化劑成分所組成。

已有許多提案建議製備上述之包括鎂、鈦、鹵素和電子施予體為基本成分之固態鈦催化劑成分之方法，在技藝中亦已知具有高度立體特異性之聚合物能藉在固態鈦催化劑成分存在中聚合具有至少三個碳原子之 α -烯烴而高產率地製得。

製備固態鈦催化劑成分之習知方法包含包括使鹵化鎂化合物之烴溶液與液態鈦化合物接觸以形成固態產物之方法，亦包含下述方法：製造鹵化鎂之烴溶液及鈦化合物，接著在選自下列至少一種電子施予體存在中形成固態產物：多羧酸、單羧酸酯、多羧酸酯、多羥基化合物酯類、酸酐、酮、脂族醚、脂族碳酸酯、烷氧化醇、具有芳氧基之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

醇、具有 Si-O-C 鍵之有機矽化合物以及具有 P-O-C 鍵之有機磷化合物。

就此而論，已知選擇多羧酸(例如酞酸酐)作為電子施予體，導致所製備之固態鈦催化劑成分能得到具有均勻粒子大小和較少粉塵量之烯烴(共)聚合物。

本發明人已做之研究係鑑於發展烯烴聚合反應之 Ti 催化劑，以其能製得具有均勻粒子大小、較少粉塵量和高體積密度之烯烴(共)聚合物。結果發現具有均勻粒子大小，較少粉塵量和高體積密度之(共)聚合物，能藉使用含有固態鈦催化劑成分之烯烴聚合反應催化劑而製得，此固態鈦催化劑成分包括下列基本成分：(a) 鎂、(b) 鈦、(c) 鹵素、(d) 具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物，(e) 烴以及 (f) 化合物 (d) 外之電子施予體。基於此發現而完成本發明。

發明目的

因此，本發明的目的之一為提供一種固態鈦催化劑成分，以此催化劑成分能以高聚合反應活性得到具有均勻粒子大小，較少粉塵量、高體積密度和高立體特異性之烯烴(共)聚合物。

本發明的目的之二為提供一種製備該固態鈦催化劑成分之方法。

本發明的目的之三為提供一種含有該固態鈦催化劑成分之烯烴聚合反應催化劑。

本發明的目的之四為提供一種使用該烯烴聚合反應催

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

化劑之烯烴聚合反應方法。

發明概述

本發明之烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分包括下列基本成分：

(a) 鎂 : 5~35wt% ,

(b) 鈦 : 0.3~10wt% ,

(c) 鹵素 : 30~75wt% ,

(d) 具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物 : 0.5~30wt% ,

(e) 烴 : 0.05~20wt% , 以及

(f) 除了化合物(d)外之電子施予體 : 0.05~7wt% .

本發明之製備烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分之第一方法，包括下列步驟：

使鹵化鎂化合物與於烴溶劑中之選自醇、醚和酯之化合物接觸，以得到鎂化合物溶液；

使該鎂化合物溶液與具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物接觸；以及

使所得之溶液與液態鈦化合物接觸。

本發明之製備烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分之第二方法，包括下列步驟：

使鹵化鎂化合物與於烴溶劑中之選自醇、醚和酯之化合物接觸，以得到鎂化合物溶液；

使該鎂化合物溶液與具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物接觸；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

使所得之溶液與液態鈦化合物接觸，以及再進一步與電子施予體接觸。

本發明之烯烴聚合反應第一催化劑包括：

[I] 固態鈦催化劑成分(A)，其包括下列基本成分：

- (a) 鎂 : 5~35wt% ,
- (b) 鈦 : 0.3~10wt% ,
- (c) 鹵素 : 30~75wt% ,
- (d) 具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物 : 0.5~30wt% ,
- (e) 烴 : 0.05~20wt% , 以及
- (f) 除了化合物(d)外之電子施予體 : 0.05~7wt% 。

[II] 有機鋁化合物催化劑成分(B)；

以及若有需要，

[III] 電子施予體(C)。

本發明之烯烴聚合反應第二催化劑包括：

[I] 預聚合催化劑成分，係由在固態鈦催化劑成分(A)和有機鋁化合物催化劑成分(B)存在中預聚合烯烴而得之，其中該固態鈦催化劑成分(A)包括下列基本成分：

- (a) 鎂 : 5~35wt% ,
- (b) 鈦 : 0.3~10wt% ,
- (c) 鹵素 : 30~75wt% ,
- (d) 具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物 : 0.5~30wt% ,

五、發明說明(7)

(e) 煙 : 0.05~20wt% , 以及

(f) 除了化合物(d)外之電子施予體 : 0.05~7wt% ;

以及若有需要 ,

[Ⅱ]有機鋁化合物催化劑成分(B)及/或

[Ⅲ]電子施予體(C)。

本發明之烯烴聚合反應方法包括在上述之烯烴聚合反應第一或第二催化劑存在中聚合烯烴。

本發明之烯烴聚合反應催化劑顯示高的聚合反應活性。

藉由使用本發明之烯烴聚合反應催化劑,能製得具有均勻粒子大小,較少粉塵量、高體積密度和高立體特異性之烯烴均聚物或共聚物。

圖式之簡單說明

圖1係為製備本發明之烯烴聚合反應催化劑之方法之流程說明圖。

圖2係為製備本發明之烯烴聚合反應催化劑之另一方法之流程說明圖。

發明之詳細說明

本發明之烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分,製備該催化劑成分之方法,烯烴聚合反應之催化劑及烯烴聚合反應之方法,將於後文中詳述之。

本文所用“聚合反應”一詞並非限於“均聚合反應”,但亦可包含“共聚反應”;並且,本文所用“聚合物”一詞並非限於“均聚物”但亦可包含“共聚物”。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

首先，將要說明關於使用於製備本發明之固態鈦催化劑成分之方法中之化合物，亦即，鹵化鎂化合物，選自醇、醚和酯之化合物(尤其是醇)，烴溶劑，具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物，液態鈦化合物，以及除了具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物外之電子施予體(f)。

使用於本發明之鹵化鎂化合物之特別實例包含：

二鹵化鎂，如二氯化鎂、二溴化鎂、二碘化鎂及二氟化鎂；

鹵化烷氧鎂，如氯化甲氧鎂，氯化乙氧鎂氯化異丙氧鎂，氯化丁氧鎂及氯化辛氧鎂；以及

鹵化芳氧鎂，如氯化苯氧鎂及氯化甲基苯氧鎂。

這些鎂化合物可以與另一金屬之複合物或雙化合物，或者以與另一金屬化合物之混合物使用之。再者，選自上述鎂化合物之至少兩者之混合物亦可使用於本發明中，其中，較佳為鹵化鎂，最佳為氯化鎂。

本發明中所使用之醇並無特別限制，只要能溶解上述之鹵化鎂化合物者均可，該種醇類之特別實例包含：

脂族醇，如乙二醇、甲基卡必醇、2-甲基戊醇、2-乙基丁醇、正-庚醇、正-辛醇、2-乙基己醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、十一碳烯醇、油醇及硬脂醇；

脂環醇，如環己醇和甲基環己醇；

芳族醇，如苯甲醇、甲基苯甲醇、異丙基苯甲醇、 α -甲基苯甲醇及 α, α -二甲基苯甲醇；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (9)

以及

烷氧化脂族醇，如正-丁基溶纖素和1-丁氧基-2-丙醇。

其中，較佳為脂族醇，以及最佳為2-乙基己醇。

使用於本發明中之除了化合物(d)外之醚和酯將描述於後。

使用於本發明之烴溶劑之特別實例包含：

脂族烴，如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷及煤油；

脂環烴，如環戊烷、環己烷及甲基環戊烷；

芳族烴，如苯、甲苯及二甲苯；

鹵化烴，如氯化乙烯及氯苯；及

其混合物。

其中，較佳為脂族烴，最佳為癸烷。

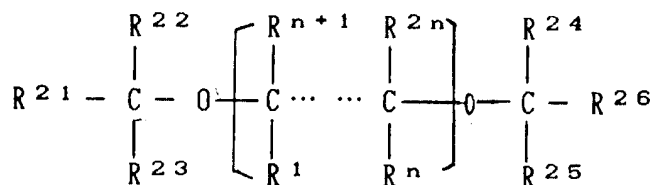
使用於本發明之具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物(後文有時稱為“多醚”)中，數個原子可選自下列組群之至少一種：碳、矽、氧、氮、磷、硼及硫原子。較佳之化合物為其中相對龐大之取代基係鍵結於醚鍵聯間之原子，該些原子最好包含數個碳原子。

此相對龐大之取代基具有超過2個碳原子，較佳3個碳原子且具有直鏈結構、支鏈結構及環狀結構。此龐大取代基最好具有支鏈結構或環狀結構。

此龐大取代基具有3~20個碳原子，較佳3~10個碳原子，以及更佳3~7碳原子。

五、發明說明 (10)

該種具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物包含以下式所示之醚化合物：



[式中，n 為滿足 $2 \leq n \leq 10$ 關係之整數； R^1 至 R^{26} 為各自具有至少一種選自下列元素之取代基：碳、氫、氧、鹵素、氮、硫、磷、硼及矽； R^1 至 R^{26} ，較佳為 R^1 至 R^{20} 之任意合併可結合形成苯環外之環；且於主鏈可含有碳原子外之原子。

具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之該種化合物之特別實例包含：

2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧丙烷；

2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷；

2-丁基-1,3-二甲氧丙烷；

2-第二丁基-1,3-二甲氧丙烷；

2-環己基-1,3-二甲氧丙烷；

2-苯基-1,3-二甲氧丙烷；

2-異丙苯基-1,5-二甲氧丙烷；

2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧丙烷；

2-(2-環己基乙基)-1,3-二甲氧丙烷；

2-(對-氯苯基)-1,3-二甲氧丙烷；

2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧丙烷；

2-(1-萘基)-1,3-二甲氧丙烷；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明(11)

- 2-(2-氟苯基)-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-(1-十氫萘基)-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-(對-第三丁基苯基)-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二環己基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二環戊基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二乙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二丙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二異丙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-甲基-2-苯甲基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-甲基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-甲基-2-環己基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-雙(對-氟苯基)-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-雙(2-環己基乙基)-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-甲基-2-異丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二異丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二苯基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二苯甲基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-雙(環己基甲基)-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二異丁基-1,3-二乙氧丙烷；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂

五、發明說明 (12)

- 2,2-二異丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-異丁基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-(1-甲基丁基)-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-(1-甲基丁基)-2-第二丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二-第二丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二-第三丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二新戊基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-異丙基-2-異戊基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-苯基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-苯基-2-第二丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-苯甲基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-苯甲基-2-第二丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-苯基-2-苯甲基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-環戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-環戊基-2-第二丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-環己基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-環己基-2-第二丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-異丙基-2-第二丁基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-環己基-2-環己基甲基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,3-二苯基-1,4-二乙氧丁烷；
- 2,3-二環己基-1,4-二乙氧丁烷；
- 2,2-二苯甲基-1,4-二乙氧丁烷；
- 2,3-二環己基-1,4-二乙氧丁烷；
- 2,3-二異丙基-1,4-二乙氧丁烷；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂

五、發明說明 (13)

- 2,2-雙(對-甲基苯基)-1,4-二甲氧丁烷;
- 2,3-雙(對-氯苯基)-1,4-二甲氧丁烷;
- 2,3-雙(對-氟苯基)-1,4-二甲氧丁烷;
- 2,4-二苯基-1,5-二甲氧戊烷;
- 2,5-二苯基-1,5-二甲氧己烷;
- 2,4-二異丙基-1,5-二甲氧戊烷;
- 2,4-二異丁基-1,5-二甲氧戊烷;
- 2,4-二異戊基-1,5-二甲氧戊烷;
- 3-甲氧甲基四氫呋喃;
- 3-甲氧甲基二噁烷;
- 1,3-二丁氧丙烷;
- 1,2-二異丁氧丙烷;
- 1,2-二異丁氧乙烷;
- 1,3-二異戊氧乙烷;
- 1,3-二戊氧丙烷;
- 1,3-二異新戊氧乙烷;
- 1,3-二異新戊氧丙烷;
- 2,2-四亞甲基-1,3-二甲氧丙烷;
- 2,2-五亞甲基-1,3-二甲氧丙烷;
- 2,2-六亞甲基-1,3-二甲氧丙烷;
- 1,2-雙(甲氧甲基)環己烷;
- 2,8-二嗎螺-5,5-十一烷;
- 3,7-二嗎雙環-3,3,1-壬烷;
- 3,7-二嗎雙環-3,3,0-辛烷;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (14)

- 3,3-二異丁基-1,5-氧代壬烷；
- 6,6-二異丁基二氧庚烷；
- 1,1-二甲氧甲基環戊烷；
- 1,1-雙(二甲氧甲基)環己烷；
- 1,1-雙(甲氧甲基)雙環-2,2,1-庚烷；
- 1,1-二甲氧甲基環戊烷；
- 2-甲基-2-甲氧甲基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2-環己基-2-乙氧甲基-1,3-乙氧丙烷；
- 2-環己基-2-甲氧甲基-1,3-二甲氧丙烷；
- 2,2-二異丁基-1,3-二甲氧環己烷；
- 2-異丙基-2-異戊基-1,3-二甲氧環己烷；
- 2-環己基-2-甲氧甲基-1,3-甲氧環己烷；
- 2-異丙基-2-甲氧甲基-1,3-二甲氧環己烷；
- 2-異丁基-2-甲氧甲基-1,3-二甲氧環己烷；
- 2-環己基-2-乙氧甲基-1,3-二乙氧環己烷；
- 2-環己基-2-乙氧甲基-1,3-二甲氧環己烷；
- 2-異丙基-2-乙氧甲基-1,3-二乙氧環己烷；
- 2-異丙基-2-乙氧甲基-1,3-二甲氧環己烷；
- 2-異丁基-2-乙氧甲基-1,3-二乙氧環己烷；
- 2-異丁基-2-乙氧甲基-1,3-二甲氧環己烷；
- 益(對-甲氧苯基)膦；
- 甲基苯基雙(甲氧甲基)矽烷；
- 二苯基雙(甲氧甲基)矽烷；
- 甲基環己基雙(甲氧甲基)矽烷；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(15)

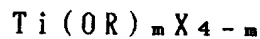
二-第三丁基雙(甲氧基)矽烷；

環己基-第三丁基雙(甲氧基)矽烷；以及

異丙基-第三丁基雙(甲氧基)矽烷。

其中，較佳為1,3-二醚；特佳為2,2-二異丁基-1,3-二甲氧丙烷，2-異丙基-2-異戊基-1,3-二甲氧丙烷，2,2-二環己基-1,3-二甲氧丙烷，2,2-雙(環己基甲基)-1,3-二甲氧丙烷，2-異丙基-2-環己基-1,3-二甲氧丙烷，2-異丙基-2-第二丁基-1,3-二甲氧丙烷，2,2-二苯基-1,3-二甲氧丙烷及2-異丙基-2-環戊基-1,3-二甲氧丙烷。

使用於本發明之液態鈦化合物包含下式之鹵化四價鈦化合物：

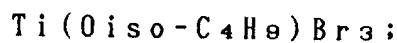
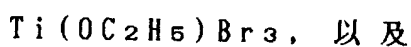
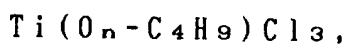
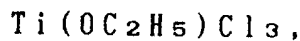
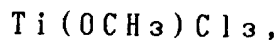


(式中，R為烴基，X為鹵原子，且m滿足 $0 \leq m \leq 4$ 之關係)。

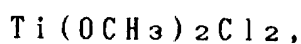
該種鈦化合物之特別實例包含：

四鹵化鈦，如 TiCl_4 ， TiBr_4 及 TiI_4 ；

三鹵化烷氧鈦，如



二鹵化二烷氧鈦，如



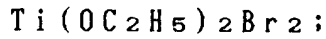
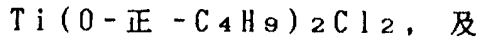
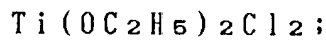
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

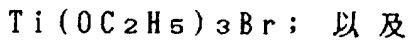
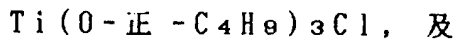
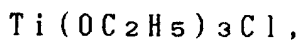
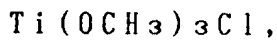
訂

結

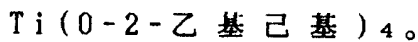
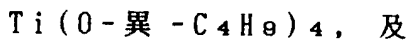
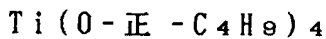
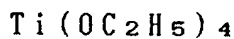
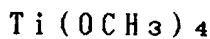
五、發明說明(16)



單鹵化三烷氧鈦，如



四烷氧鈦，如



其中，較佳為四鹵化鈦，以及特佳為四氯化鈦。

這些鈦化合物可單獨或合併使用，使用之前，其可以上述之烴熔劑加以稀釋。

除化合物(d)外之電子施予體(f)包含醇類，包含金屬酸酯之酯類，以及醚類。這些電子施予體(f)能使得前述之鹵化鎂化合物成為可溶解者。

能使得鹵化鎂化合物成為可溶解者之醇類之實例係如上所示。

能使得鹵化鎂化合物成為可溶解者之酯類之實例包含具有2至18個碳原子之有機酸酯，如甲酸甲酯，乙酸甲酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (17)

，乙酸乙酯，乙酸乙烯酯，乙酸丙酯，乙酸辛酯，乙酸環己酯，丙酸乙酯，丁酸甲酯，戊酸乙酯，氯乙酸甲酯，二氯乙酸乙酯，甲基丙烯酸甲酯，巴豆酸乙酯，環己烷羧酸乙酯，苯甲酸甲酯，苯甲酸乙酯，苯甲酸丙酯，苯甲酸丁酯，苯甲酸辛酯，苯甲酸環己酯，苯甲酸苯酯，苯甲酸苯甲酯，甲苯酸甲酯，甲苯酸乙酯，甲苯酸戊酯，乙基苯甲酸乙酯，茴香酸甲酯，茴香酸乙酯，乙氧苯甲基乙酯， γ -丁內酯， δ -戊內酯，香豆素，酞酮及碳酸乙酯。

能使得鹵化鎂化合物成為可溶解為之金屬酸酯之實例包含鈦酸酯、釩酸酯、鉍酸酯及鉻酸酯。

鈦酸酯之具體實例包含：

原鈦酸酯，如原鈦酸甲酯，原鈦酸乙酯，原鈦酸正-丙酯，原鈦酸異-丙酯，原鈦酸正-丁酯，原鈦酸異-丁酯，原鈦酸正-戊酯，原鈦酸2-乙基己酯，原鈦酸正-辛酯，原鈦酸苯酯及原鈦酸環己酯；以及

多鈦酸酯，如多鈦酸甲酯，多鈦酸乙酯，多鈦酸正-丙酯，多鈦酸異-丙酯，多鈦酸正-丁酯多鈦酸異-丁酯，多鈦酸正-戊酯，多鈦酸2-乙基己酯，多鈦酸正-辛酯，多鈦酸苯酯及多鈦酸環己酯。

類似於上述列舉之鈦酸酯，亦可為原釩酸酯、多釩酸酯、原鉍酸酯、多鉍酸酯、原鉻酸酯、多鉻酸酯，例如釩酸酯、鉍酸酯及鉻酸酯。

能使得鹵化鎂化合物成為可溶解者之醚類之實例包含具有2至20個碳原子之醚類，如甲醚、乙醚、異丙醚、丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅

五、發明說明(18)

醚、戊醚、四氫呋喃，茴香醚及二苯基醚。

本發明之烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分可含有化合物(d)外之電子施予體(g)作為電子施予體。

電子施予體(g)包含除上述者外之醇類，酚，酮，醛，羧酸，有機酸鹵化物，醯胺，酸酐，烷氧矽烷，氨，胺，腓，吡啶及異氰酸酯。

該電子施予體(g)之具體實例包含：

醇類，如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，三氯甲醇，三氯乙醇，及三氯己醇；

可含低級烷基之具有6至20個碳原子之酚，如酚，甲酚，二甲酚，乙酚，丙酚，壬酚，戊酚及萘酚。

具有3至15個碳原子之酮，如丙酮，甲乙酮，甲基異丁基酮，苯乙酮，二苯甲酮及苯醌；

具有2至15個碳原子之醛，如乙醛，丙醛，辛醛，苯甲醛，甲苯醛及萘醛；

具有2至15個碳原子之酸鹵化物，如乙醯氯，苯甲醯氯，甲苯醯氯及茴香醯氯；

醯胺，如N,N-二甲基乙醯胺，N,N-二乙基苯甲醯胺，及N,N-二甲基甲苯醯胺；

胺，如三甲胺，三乙胺，三丁胺，三苯甲胺及四甲基乙二胺；

腓，如乙腓，苯甲腓及三腓；

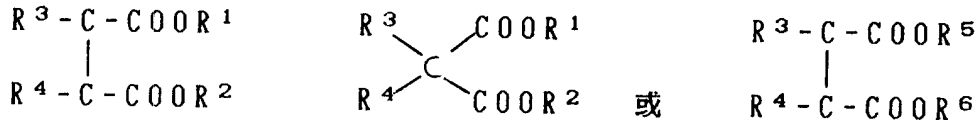
吡啶，如吡啶，甲基吡啶，乙基吡啶及二甲基吡啶；

以及

五、發明說明 (19)

酸酐，如乙酸酐，酞酸酐及苯甲酸酐。

有機酸酯之較佳實例為具有下式所示之架構之多碳酸酯：



上式中，R¹為未經取代或經取代之烴基；R²，R⁵及R⁶分別為氫或者未經取代或經取代之烴基；以及R³和R⁴分別為氫或者未經取代或經取代之烴基，最好其中之至少一種為未經經取代或經取代之烴基。R³和R⁴可互相結合形成環狀結構。當R¹至R⁶之烴基被取代時，取代基含有雜原子，如N，O及S，以及包含C-O-C，COOR，COOH，OH，SO₃H，-C-N-C和NH₂之基團。

多碳酸酯之特別實例包含：

脂族多碳酸酯；

脂環族多碳酸酯；

芳族多碳酸酯；以及

雜環多碳酸酯。

多碳酸酯之較佳實例為順丁烯二酸正-丁酯，甲基順丁烯二酸二異丁酯，環己烯碳酸二正-己酯，diethyl mediate，四氫鈦酸二異丙酯，酞酸二乙酯，酞酸二異丁酯，酞酸二-正丁酯，鈦酸二-2-乙基己酯及3,4-呋喃二羧酸二丁酯。

特佳之多碳酸酯為鈦酸酯。

上述之電子施予體中，具有經由數個原子而存在至少

五、發明說明(20)

兩個醚鍵聯之化合物為特佳者。

本發明之烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分係以下述方法製備之。

在固態鈦催化劑成分之製備中，首先，使上述之鹵化鎂化合物與於上述烴溶劑中之上述醇類接觸，得到其中鹵化鎂化合物係溶解於醇和烴之混合溶劑中之均勻溶液(鎂化合物溶液)。

醇之用量係每莫耳之鹵化鎂化合物為1至40莫耳，較佳為1.5至20莫耳；烴溶劑之用量係每莫耳之鹵化鎂化合物為1至30莫耳，較佳為1.5至15莫耳；該接觸最好在65至300℃，尤其是100至200℃下進行15至300分鐘，尤其是30至120分鐘。

接著，使鎂化合物溶液與具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物接觸，得到均勻溶液(鎂多醚溶液)。

具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物之用量係每莫耳之鎂化合物溶液之鹵化鎂化合物為0.01至1.0莫耳，較佳為0.1至0.5莫耳。此接觸最好在-20至300℃，尤其是20至200℃下進行5至240分鐘，尤其是10至120分鐘。

之後，使鎂多醚溶液與液態鈦化合物接觸，以得到含有鹵化鎂化合物和液態鈦化合物之液態混合物(鎂鈦化合物)。

液態鈦化合物之用量係每克原子之鎂多醚溶液中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明(21)

為 2 至 100 克原子，較佳為 4 至 50 克原子。此接觸最好在 -70 至 200℃，尤其是 -70 至 50℃ 下進行 5 至 300 分鐘，尤其是 30 至 180 分鐘。

將由此得到之鎂鈦溶液於 20 至 300℃，較佳 50 至 150℃ 下加熱，使得固態鈦催化劑成分沉澱，以形成於烴溶劑中之懸浮液，加熱時間較佳為 10 至 360 分鐘，更佳為 30 至 300 分鐘。

本發明中，在使鎂多醚溶液與液態鈦化合物接觸後，鎂溶液可進一步與電子施予體接觸。當進行與電子施予體之接觸時，最好在接觸前加熱鎂鈦溶液。作為電子施予體之具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物，可為與使用於製備鎂多醚溶液者相同或不同。

電子施予體之用量係每莫耳之鎂化合物為 0.01 至 5 莫耳，較佳為 0.1 至 1 莫耳。

本發明中，可經由過濾等對上述懸浮液施予固體液體分離，得到固體（固態鈦催化劑成分），以及若有需要，可使此固體與液態鈦化合物接觸。

由此得到之固態鈦催化劑成分最好以上述之烴溶劑來洗滌。

所得之固態鈦催化劑成分能懸浮於烴溶劑中且能作為烯烴聚合物反應之催化劑成分。然而，其可經由過濾等而施予固體液體分離且在使用於烯烴聚合反應前加以乾燥。

本發明之固態鈦催化劑成分包括下列基本成分：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(22)

- (a) 鎂 : 5~35wt% ,
- (b) 鈦 : 0.3~10wt% ,
- (c) 鹵素 : 30~75wt% ,
- (d) 具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物 : 0.5~30wt% ,
- (e) 烴 : 0.05~20wt% , 及
- (f) 化合物(d)外之電子施予體 : 0.05~7wt% 。

電子施予體(f)為上述之該種物質,且作為電子施予體(f),其可為能使鹵化鎂化合物溶解之上述之醇類,醚類和酯類。

在烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分中,希望鎂(a)之含量為5至35wt%,較佳為8至30wt%,更佳為10至28wt%,特佳為12至25wt%;鈦(b)之含量為0.3至10wt%,較佳為0.5至8wt%,更佳為0.8至6wt%,特佳為1至5wt%;以及鹵素(c)之含量為30至75wt%,較佳為35至75wt%,更佳為38至72wt%,特佳為40至70wt%。再者,希望具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物(d)之含量為0.5至30wt%,較佳為1至27wt%,更佳為3至25wt%,特佳為5至23wt%;烴(e)之含量為0.05至20wt%,較佳為0.1至15wt%,更佳為1至12wt%,特佳為2至10wt%;以及化合物(d)外之電子施予體(f)之含量為0.05至7wt%,較佳為0.1至5wt%,更佳為0.15至4wt%,特佳為0.2至3wt%。

若本發明之烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分中之烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

的量超過 20wt%，則會發生催化劑粒子之聚集，造成催化劑粒子之性質的劣化，也因此使藉使用該催化劑粒子所得之聚合物粒子劣化。另一方面，若煙的量少於 0.05wt%，不僅催化劑粒子的性質劣化以致降低催化劑活性，亦使所得之聚合物的立體特異性降低，而因此使藉使用此催化劑粒子所得到之聚合物粒子劣化。

上述組成係藉下述方法測得：以大量之己烷充分洗滌所得之固態鈦催化劑成分，然後在室溫及 0.1 至 1 Torr 下乾燥 2 小時，再以 ICP (原子吸收光譜儀)，GC 等設備測量組成。

本發明之固態鈦催化劑成分可含有前述成分 (a) 至 (f) 外之成分，如載劑，且希望其他成分之含量為不超過 50wt%，較佳為不超過 40wt%，更佳為不超過 30wt%，特佳為不超過 20wt%。

上述所得之烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分係與由有機金屬化合物組成之催化劑成分一起使用，以形成烯烴聚合反應之催化劑，其中該有機金屬化合物係含有週期表之 I 至 III 族之金屬者，如後述之有機鋁化合物。

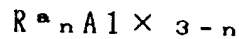
其次，將詳述本發明之烯烴聚合反應之催化劑。

本發明之烯烴聚合反應之第一催化劑包括固態鈦催化劑成分 (A)，有機鋁化合物催化劑成分 (B)，以及若有需要，電子施予體 (C)。

圖 1 和 2 中，流程說明圖係用於說明製備本發明之烯烴聚合反應催化劑之方法。

五、發明說明(24)

用於形成本發明之烯烴聚合反應催化劑之有機鋁化合物催化劑成分(B)為下式所示之有機鋁化合物：



(式中， R^n 為具有1至12個碳原子之烯基， X 為鹵素或氫，以及 n 為1至3)。

上式中， R^n 為烴基，如具有1至12個碳原子之烷基，環烷基或芳基。其代表實例包含甲基、乙基、正-丙基、異丙基、異丁基、戊基、己基、辛基、環戊基、環己基、苯基及甲苯基。

該有機鋁化合物之特別實例包含：

三烷基鋁，如三甲鋁，三乙鋁，三異丙鋁，三異丁基鋁，三辛基鋁，三-2-乙基己鋁等；

烯基鋁，如異丙烯基鋁等；

二烷基鹵化鋁，如二甲基氯化鋁，二乙基氯化鋁，二異丙基氯化鋁，二異丁基氯化鋁，二甲基溴化鋁等；

烷基三鹵化二鋁，如甲基三氯化二鋁，乙基三氯化二鋁，異丙基三氯化二鋁，丁基三氯化二鋁，乙基三溴化二鋁等；

烷基二鹵化鋁，如甲基二氯化鋁，乙基二氯化鋁，異丙基二氯化鋁，乙基二溴化鋁等；

以及

烷基氫化鋁，如二乙基氫化鋁，及二異丁基氫化鋁等。

下式所示之化合物亦可作為該有機鋁化合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (25)



式中， R^a 係如上定義， Y 為 $-OR^b$ ， $-OSiR^c_3$ ， $-OAlR^d_2-NR^e_2$ ， $-SiR^f_3$ 或 $-N(R^g)AlR^h_2$ ，以及 n 為1或2。 R^b ， R^c ， R^d 和 R^h 係分別為甲基、乙基、異丙基、異丁基、環己基、苯基等； R^e 為氫，甲基，乙基，異丙基，苯基及三甲基矽烷基等；以及 R^f 和 R^g 係分別為甲基和乙基等。

該有機鋁化合物之特別實例包含：

(i) 式 $R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ 之化合物，如二甲基甲氧鋁，二乙基乙氧鋁，二異丁基甲氧鋁等；

(ii) 式 $R^a_nAl(OSiR^c_3)_{3-n}$ 之化合物，如 $Et_2Al(OSiMe_3)$ ， $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ ， $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ 等；

(iii) 式 $R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$ 之化合物，如 $Et_2AlOAlEt_2$ ， $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ 等；

(iv) 式 $R^a_nAl(NR^e_2)_{3-n}$ 之化合物，如 Me_2AlNEt_2 ， $Et_2AlNHMe$ ， $Me_2AlNHEt$ ， $Et_2AlN(Me_3Si)_2$ 及 $(iso-Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ 等；

(v) 式 $R^a_nAl(SiR^f_3)_{3-n}$ 之化合物，如 $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ 等；以及

(vi) 式 $R^a_nAl[N(R^g)AlR^h_2]_{3-n}$ 之化合物，如 $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ 及 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ 等。

上述之有機鋁化合物中，較佳為那些式 R^a_3Al ， $R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ 及 $R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$ 者。

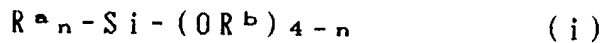
用於形成本發明之烯烴聚合反應催化劑之電子施予體(C)包含例如較佳用於製備前述之固態鈦催化劑成分(A)之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(26)

電子施予體和下式(i)所示之矽化合物：



式中，n 為 1，2 或 3；當 n 為 1 時，R^a 為二級或三級烴基；當 n 為 2 或 3 時，至少一個 R^a 為二級或三級烴基，且此數個 R^a 可彼此相同或不同；R^b 為具有 1 至 4 個碳原子之烴基；以及當 4-n 為 2 或 3 時，此數個 R^b 可彼此相同或不同。

上式(i)所示之矽化合物中，二級或三級烴基包含環戊基，經取代之環戊基，環戊烯基，經取代之環戊烯基，環戊二烯基，經取代之環戊二烯基，以及其中鄰接於 Si 之碳為二級或三級碳之烴基。

經取代之環戊基之實例包含具有烷基之環戊基，如 2-甲基環戊基，3-甲基環戊基，2-乙基環戊基，2-正-丁基環戊基，2,3-二甲基環戊基，2,4-二甲基環戊基，2,5-二甲基環戊基，2,3-二乙基環戊基，2,3,4-三甲基環戊基，2,3,5-三甲基環戊基，2,3,4-三乙基環戊基，四甲基環戊基及四乙基環戊基。

經取代之環戊烯基之實例包含具有烷基之環戊烯基，如 2-甲基環戊烯基，3-甲基環戊烯基，2-乙基環戊烯基，2-正-丁基環戊烯基，2,3-二甲基環戊烯基，2,4-二甲基環戊烯基，2,5-二甲基環戊烯基，2,3,4-三甲基環戊烯基，2,3,5-三甲基環戊烯基，2,3,4-三乙基環戊烯基，四甲基環戊烯基及四乙基環戊烯基。

經取代之環戊二烯基之實例包含具有烷基之環戊二烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(27)

基，如 2-甲基環戊二烯基，3-甲基環戊二烯基，2-乙基環戊二烯基，2-正-丁基環戊二烯基，2,3-二甲基環戊二烯基，2,4-二甲基環戊二烯基，2,3-二乙基環戊二烯基，2,3,4-三甲基環戊二烯基，2,3,5-三甲基環戊二烯基，2,3,4-三乙基環戊二烯基，2,3,4,5-四甲基環戊二烯基，2,3,4,5-四乙基環戊二烯基，1,2,3,4,5-五甲基環戊二烯基及 1,2,3,4,5-五乙基環戊二烯基。

其中鄰接於 Si 之碳為二級碳之烴基之實例包含異丙基，第二丁基，第二戊基， α -甲基苯甲基；以及其中鄰接於 Si 之碳為三級碳之烴基之實例包含第三丁基，第三戊基， α ， α' 二甲基苯甲基及金剛基。

其中 n 為 1 之式 (i) 所示之矽化合物之實例包含三烷氧基矽烷，如

環戊基三甲氧矽烷，

2-甲基環戊基三甲基矽烷，

2,3-二甲基環戊基三甲氧矽烷，

環戊基三乙氧矽烷，

異丁基三乙氧矽烷，

第三丁基三乙氧矽烷，

環己基三甲氧矽烷，

環己基三乙氧矽烷，

2-正苈基三甲氧矽烷以及

2-正苈基三乙氧矽烷。

其中 n 為 2 之式 (i) 所示之矽化合物之實例包含二烷

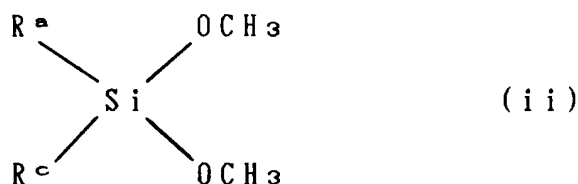
五、發明說明(28)

氧基矽烷，如

- 二環戊基二乙氧矽烷，
- 第三丁基甲基二甲氧矽烷，
- 第三丁基甲基二乙氧矽烷，
- 第三戊基甲基二乙氧矽烷，
- 二環己基二甲氧矽烷，
- 環己基甲基二甲氧矽烷，
- 環己基甲基二乙氧矽烷，及
- 2-正萜基甲基二甲氧矽烷。

其中 n 為 2 之式 (i) 所示之矽化合物，較佳為下式 (

ii) 所示之二甲氧化合物：



式中， R^a 和 R^c 係分別為環戊基，經取代之環戊基，環戊烯基，經取代之環戊烯基，環戊二烯基，經取代之環戊二烯基，或其中鄰接於 Si 之碳為二級或三級碳之烴基。

式 (ii) 所示之矽化合物之實例包含：

- 二環戊基二甲氧矽烷，
- 二環戊烯基二甲氧矽烷，
- 二環戊二烯基二甲氧矽烷，
- 二第三丁基二甲氧矽烷，
- 二(2-甲基環戊基)二甲氧矽烷，
- 二(3-甲基環戊基)二甲氧矽烷，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明(29)

- 二(2-乙基環戊基)二甲氧矽烷，
 二(2,3-二甲基環戊基)二甲氧矽烷，
 二(2,4-二甲基環戊基)二甲氧矽烷，
 二(2,5-二甲基環戊基)二甲氧矽烷，
 二(2,3-二乙基環戊基)二甲氧矽烷，
 二(2,3,4-三甲基環戊基)二甲氧矽烷，
 二(2,3,5-三甲基環戊基)二甲氧矽烷，
 二(2,3,4-二乙基環戊基)二甲氧矽烷，
 二(四甲基環戊基)二甲氧矽烷，
 二(四乙基環戊基)二甲氧矽烷，
 二(2-甲基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(3-甲基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(2-乙基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(2-正-丁基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(2,3-二甲基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(2,4-二甲基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(2,5-二甲基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(2,3,4-三甲基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(2,3,5-三甲基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(2,3,4-三乙基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(四甲基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(四乙基環戊烯基)二甲氧矽烷，
 二(2-甲基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二(3-甲基環戊二烯基)二甲氧矽烷，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (30)

- 二 (2-乙基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2-乙基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2-正-丁基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2,3-二甲基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2,4-二甲氧環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2,5-二甲基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2,3-二乙基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2,3,4-三甲基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2,3,5-三甲基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2,3,4-三甲基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2,3,4,5-四甲基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (2,3,4,5-四乙基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (1,2,3,4,5-五甲基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二 (1,2,3,4,5-五乙基環戊二烯基)二甲氧矽烷，
 二-第三戊基-二甲氧矽烷，
 二 (α - α' -二甲基苯甲基)二甲氧矽烷，
 二 (金剛基)二甲氧矽烷，
 金剛基-第三丁基二甲氧矽烷，
 環戊基-第三丁基二甲氧矽烷，
 二異丙基二甲氧矽烷，
 二-第二丁基二甲氧矽烷，
 二-第二戊基二甲氧矽烷，及
 異丙基-第二丁基二甲氧矽烷。
- 其中 n 為了之式 (i) 所示之矽化合物之實例包含單烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(31)

氧基矽烷，如三環戊基甲氧矽烷，

三環戊基乙氧矽烷，

二環戊基甲基甲氧矽烷，

二環戊基乙基甲氧矽烷，

二環戊基甲基乙氧矽烷，

環戊基二甲基甲氧矽烷，

環戊基二乙基甲氧矽烷，及

環戊基二甲基乙氧矽烷。

本發明之烯烴聚合反應第二催化劑包括：

[I]預聚合之催化劑成分，係在前述之固態鈦催化劑成分(A)和前述之有機鋁化合物催化劑成分(B)存在中藉預聚合烯烴而得之，

以及若有需要，

[II]有機鋁化合物催化劑成分(B)，及/或

[III]電子施予體(C)。

此預聚合之催化劑成分能藉在固態鈦催化劑成分(A)和有機鋁化合物催化劑成分(B)存在中，預聚合以1g之固態鈦催化劑成分(A)計之，0.1至1,000g，較佳0.3至500g，更佳為1至200g之烯烴而製備之。

在預聚合反應中，催化劑濃度能比後述之聚合反應中者為高。預聚合反應中，固態鈦催化劑成分之濃度係每升後述之惰性烴溶劑中約為0.001至200mmol，較佳約為0.01至50mmol，更佳為0.1至20mmol鈦原子。

有機鋁化合物催化劑成分之用量為每1g之固態鈦催化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (32)

劑成分能製得 0.1 至 1,000g, 較佳 0.3 至 500g 之預聚合物者, 亦即, 有機鋁化合物催化劑成分之用量係含於固態鈦催化劑成分中之每 1mol 之鈦原子通常約為 0.1 至 300mol, 較佳約為 0.5 至 100mol, 更佳為 1 至 50mol。

在本發明之預聚合反應中, 若有需要可任意使用具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物和如後述之電子施予體 (h), 這些之各別利用量係每 1mol 含於固態鈦催化劑成分中之鈦原子為 0.1 至 50mol, 較佳為 0.5 至 30mol, 更佳為 1 至 10mol。

此預聚合反應能在溫和條件下, 藉加入烯烴和上述之催化劑成分於惰性烴溶劑中而進行之。

該惰性烴溶劑之特別實例包含:

脂肪烴, 如丙烷, 丁烷, 戊烷, 己烷, 庚烷, 辛烷, 癸烷, 十二烷及煤油;

脂環烴, 如環戊烷, 環己烷及甲基環戊烷;

芳族烴, 如苯, 甲苯及二甲苯;

鹵化烴, 如氯化乙烯及氯苯; 以及

這些烴之混合物。

其中, 較佳為脂族烴。

當使用惰性烴溶劑時, 預聚合反應最好係分批進行, 預聚合反應可在烯烴之溶劑中或於實質上無-溶劑之系統中進行。

預聚合反應中所用之烯烴可與後述之聚合反應中所用者相同或不同, 尤其是, 較佳之烯烴為丙烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (33)

預聚合反應之反應溫度通常約為 -20 至 100℃，較佳約為 -20 至 80℃，更佳為 0 至 40℃。

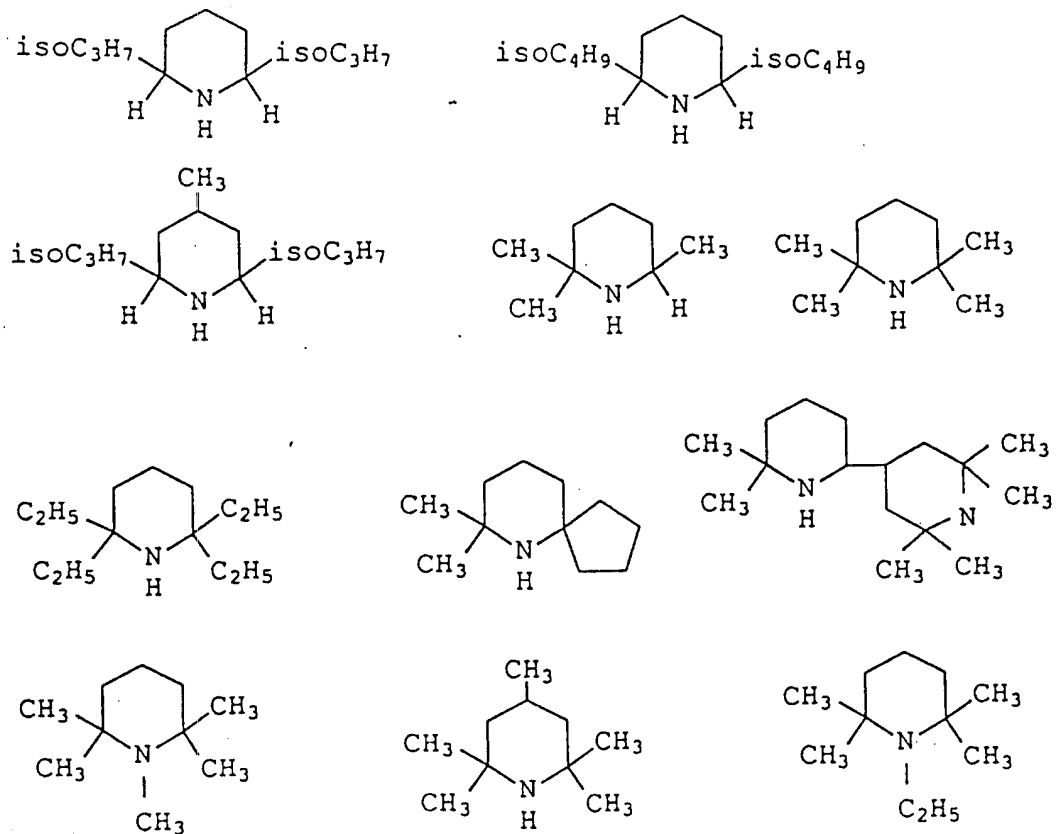
預聚合反應中能使用分子量調節劑，如氫，其所希望之用量為使由預聚合反應所得之聚合物於苯烷中在 135℃ 下測得之特性黏度 $[\eta]$ 至少約為 0.2 dl/g，較佳約為 0.5 至 1.0 dl/g。

如上所述，此預聚合反應最好進行至每 1g 之固態鈦催化劑成分 (A) 係形成 0.1 至 1000g，較佳約為 0.3 至 500g，更佳為 1 至 200g 之預聚合物。

於預聚合反應中可作為電子施予體 (h) 者，例如，含氮化合物，含氧化合物及含磷化合物。

含氮化合物之特別實例包含：

下列所示之 2,6-經取代之哌啶：

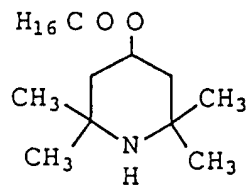
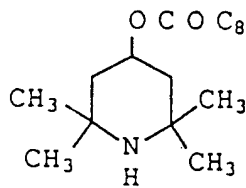
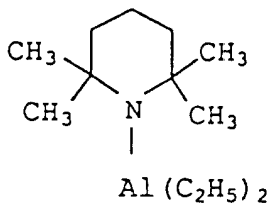
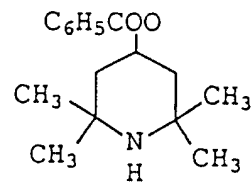
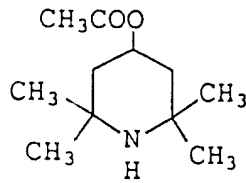
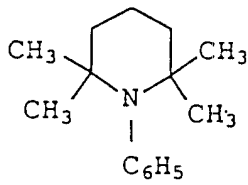


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

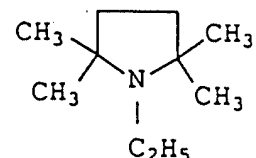
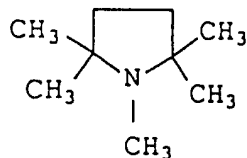
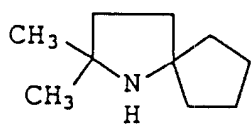
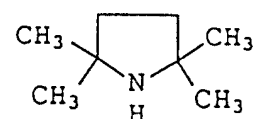
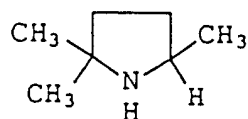
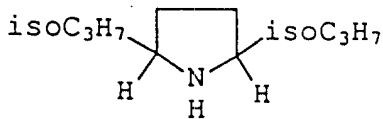
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (34)



下式所示之 2,5-經取代之哌啶：



經取代之亞甲二胺，如 N,N,N',N'-四甲基亞甲二胺及 N,N,N',N'-四乙基亞甲二胺；以及

經取代之咪唑啉，如 1,3-二苯甲基咪唑啉及 1,3-二苯甲基-2-苯基咪唑啉。

含磷化合物之特別實例包含亞磷酸三乙酯，亞磷酸三正丙酯，亞磷酸三異丙酯，亞磷酸三正丁酯，亞磷酸三異丁酯，亞磷酸二乙基正丁酯及亞磷酸二乙基苯酯。

含氧化合物之特別實例包含：

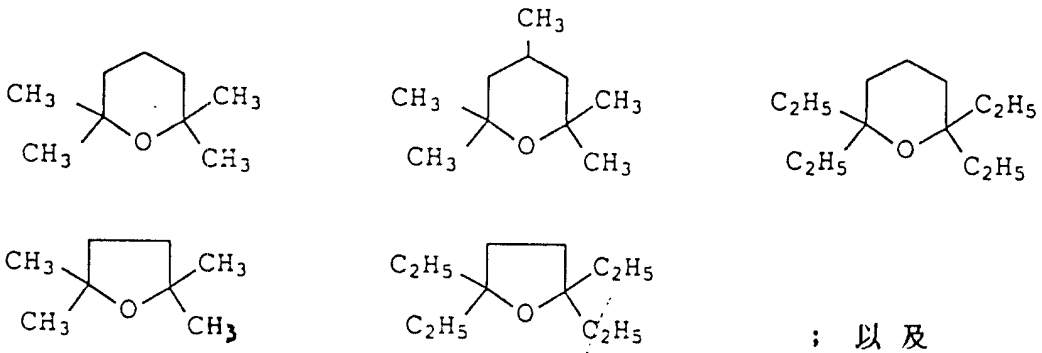
下列所示之 2,6-經取代之四氫哌喃：

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

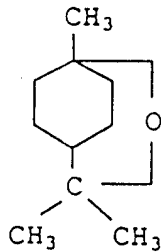
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明(35)



下式所示之 2,5-經取代之四氫吡喃：



本發明之烯烴聚合反應催化劑能使用於液相聚合反應之方法如懸浮聚合反應中，抑或使用於氣相聚合反應之方法中。

可使用於此聚合反應中之烯烴包含乙烯和具有 3 至 20 個碳原子之烯烴，如丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二烯，1-十四烯，1-十六烯，1-十八烯，1-二十烯，環戊烯，環庚烯，降冰片烯，5-甲基-2-降冰片烯，四環十二烯及 2-甲基-1,4,5,8-二亞甲基，1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫萘。苯乙烯，乙烯基環己烷，二烯等亦可使用。

當聚合反應係於液相中進行時，能使用與相關於預聚合反應之如上所揭示之相同惰性烴溶劑，液態烯烴亦能視反應條件，如聚合反應之溶劑而使用之。

使用本發明之烯烴聚合反應催化劑之烯烴聚合反應中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(36)

，固態鈦催化劑成分(A)(或預聚合之催化劑成分)之用量係每1升之聚合反應體積通常為0.001至0.5mmol，較佳約為0.05至0.1mmol之Ti原子。另一方面，有機鋁化合物催化劑成分(B)之用量係每1mol於聚合反應系統中之固態鈦催化劑成分(A)(或預聚合之催化劑成分)之鈦原子通常約為1至2,000mol，較佳約為5至500mol之金屬原子。再者，於聚合反應中，若有需要，電子施予體(C)之用量係每1mol之有機鋁化合物成分之金屬原子通常約為0.001至10mol，較佳為0.01至2mol。

藉於聚合反應中添加氫能調節欲得之聚合物之分子量，因此能製備具有高熔融流速之聚合物。

本發明中，烯烴通常在約20至200℃，較佳約為50至150℃之溫度及通常約為1大氣壓至100kg/cm²，較佳約為2至50kg/cm²之壓力下聚合。

本發明之製程中，聚合反應能以分批，半-連續及連續之任一方式進行。再者，聚合反應能以彼此具有不同反應條件之兩個或更多之步驟進行之。

使用上述之烯烴聚合反應催化劑之烯烴之均聚合反應或共聚反應，得到特性黏度 $[\eta]$ 為0.01至100dl/g，較佳為0.1至50dl/g之聚合物。

如此得到之烯烴聚合物可任意地與各種添加劑化合，如熱穩定劑，耐候穩定劑，抗靜電劑，抗結塊劑，潤滑劑，成核劑，顏料，染料及有機或無機填料。

本發明之烯烴聚合反應催化劑可進一步含有除上述外

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (37)

之有用之於烯烴聚合反應之其他分。

發明效果

本發明之烯烴聚合反應催化劑具有優異之聚合反應活性。

使用本發明之烯烴聚合反應催化劑，能得到具有均勻粒度，較少粉塵量，高體積密度和高立體特異性之烯烴(共)聚合物。

實施例

本發明將參照下列實施例來詳述之，但本發明絕不侷限於這些實施例。

實施例 1

[固態鈦催化劑成分(A)之製備]

將 95.2g 之無水氯化鎂，422ml 之癸烷，及 390.6g 之 2-乙基己醇混合，並於 130℃ 加熱 2 小時，得到均勻溶液(鎂化合物溶液)，然後將 31.1g 之 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷添加至所得之均勻溶液中，在 130℃ 下攪拌 1 小時以接觸上述之成分。

將所得之均勻溶液(鎂多醚溶液)冷卻至室溫，然後將 75g 之此均勻溶液滴加至保持在 -20℃ 下之 200ml 之四氯化鈦中，歷時 1 小時。

在添加完畢後，使所得液體混合物(鎂鈦溶液)之溫度上升至 110℃，歷時 4 小時。

當此液體混合物之溫度到達 110℃ 時，添加 40.4g 之 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷，然後使所得之混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(38)

在相同溫度下攪拌2小時，以進行接觸。

在此接觸完成後，藉熱過濾自反應混合物中收回固體部份。將此固體部份懸浮於275ml之四氫化鈦中，再於110℃加熱2小時以進行更進一步之接觸(反應)。在進一步之接觸完成後，再藉熱過濾來回收固體部份。在110℃下以癸烷和己烷來充分洗滌此經回收之固體部份，直至洗滌溶液中不再偵測得游離之鈦化合物。

因此，得到固態鈦催化劑成分(A)，其係儲存於癸烷漿液中，取出等分部份之漿液並且乾燥，以檢視此催化劑之組成。檢視的結果顯示，此固態鈦催化劑成分(A)包括2.2wt%之鈦，15wt%之鎂，60wt%之氮，17.3wt%之2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷，5.4wt%之癸烷和0.2wt%之2-乙基己醇(2-乙基己氧基)。

[聚合反應]

將750ml之經純化之正-己烷置入內部體積為2公升之高壓釜中，然後在60℃下於丙烯氣氛中置入0.75mmol之三乙基鋁，0.075mmol之環己基甲基二甲氧矽烷及0.0075mmol之固態鈦催化劑成分(A)(以鈦原子計之)。

之後，將200ml之氫導入高壓釜中，再使高壓釜中之溫度上升至70℃，於其中進行丙烯聚合反應，歷時2小時，聚合反應期間之壓力係保持在7kg/cm²-G。

聚合反應完成後，過濾含有所製得固體之漿液，以白液相部份中分離白色固體，將此固體乾燥以得到白色粉末狀之固體聚合物，乾燥產物之產量為318.6g。此聚合物具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (39)

有相關於沸騰庚烷萃取之 98.91% 之萃取殘留物，
3.60 dg/min 之 MFR 及 0.40 g/ml 之表觀體積密度。另一方面，
將液相部份濃縮，得到 3.6 g 之溶劑-可溶之聚合物，因此，
此催化劑活性為 42,500 g-pp/mmol-Ti，及整個產物中之 I.
I(t.I.I) 為 98.4%。

實施例 2

[預聚合之催化劑成分(B)之製備]

於備有攪拌器之 400 ml 四頸玻璃反應器中，在氮氣氛
下置入 100 ml 之經純化之正-己烷，3 mmol 之三乙基鋁和
1.0 mmol 之實施例 1 所製備之固態催化劑成分(A)(以鈦原
子計之)。以 3.2 升/小時之速率將丙烯加入反應器中，歷
時 1 小時，以在 20℃ 下進行聚合反應。

在丙烯之添加完成後，以氮氣掃除反應器，且進行包
括移除上清液及加入經純化之正-己烷之洗滌兩次，之後，
使此產物懸浮於經純化之正-己烷中，且整個轉移至催化
劑瓶中，以保持如同預聚合之催化劑成分(B)。

[聚合反應]

將 750 ml 之經純化之正-己烷置入內部體積為 2 公升之
高壓釜中，然後在 60℃ 下於丙烯氣氛中置入 0.75 mmol 之三
乙基鋁，0.75 mmol 之環己基甲基二甲氧矽烷及 0.0075 mmol
之預聚合催化劑成分(B)(以鈦原子計之)。

之後，將 200 ml 之氫導入高壓釜中，再使高壓釜中之
溫度上升至 70℃，於其中進行丙烯聚合反應，歷時 2 小時
，聚合反應期間之壓力係保持在 7 kg/cm²-G。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

40

聚合反應完成後，過濾含有所製得固體之漿液，以自液相部份中分離白色固體，將此固體乾燥以得到白色粉末狀之固體聚合物，乾燥產物之產量為 398g。此聚合物具有相關於沸騰庚烷萃取之 99.0% 之萃取殘留物，4.0 dg/min 之 MFR 及 0.42 g/ml 之表觀體積密度。

另一方面，將液相部份濃縮，得到 1.2g 之溶劑-可溶之聚合物，因此，此催化劑活性為 53,100 g-pp/mmol-Ti，及整個產物中之 I.I(t.I.I) 為 98.7%。

實施例 3

[固態鈦催化劑成分 (C) 之製備]

除了在 110°C 下添加 0.81g 之 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷至鎂鈦溶液外，重複實施例 1 中製備固態鈦催化劑成分 (A) 之步驟，得到固態鈦催化劑成分 (C)。此固態鈦催化劑成分 (C) 之組成分析的結果係示於表 2 中。

[聚合反應]

除了使用固態鈦催化劑成分 (C) 外，重複實施例 1 中之聚合反應之步驟，結果示於表 1。

實施例 4

[固態鈦催化劑成分 (C) 之預聚合反應]

除了使用固態鈦催化劑成分 (C) 外，重複實施例 2 中之預聚合反應之步驟，得到預聚合催化劑 (D)。

[聚合反應]

除了使用預聚合催化劑 (D) 外，重複實施例 2 中之聚合反應之步驟，結果示於表 1 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (41)

實施例 5

[固態鈦催化劑成分(E)之製備]

除了使溫度由 -20°C 上升至 110°C ，歷時 2 小時及於 110°C 下添加 0.81g 之 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷至鎂鈦溶液外，重複實施例 1 中製備固態鈦催化劑成分(A)之步驟，得到固態鈦催化劑成分(E)，此固態鈦催化劑成分(E)之組成分析的結果示於表 2 中。

[聚合反應]

除了使用固態鈦催化劑成分(E)外，重複實施例 1 中之聚合反應之步驟，結果示於表 1。

實施例 6

[固態鈦催化劑成分(F)之製備]

重複實施例 1 中之製備固態鈦催化劑成分(A)之步驟，除了添加 24.9g 之 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷至氯化鎂溶液以及在 110°C 下添加 1.62g 之 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷至鎂鈦溶液中，得到固態鈦催化劑成分(F)，此固態鈦催化劑成分(F)之組成分析的結果示於表 2。

[聚合反應]

除了使用固態鈦催化劑成分(F)外，重複實施例 1 中之聚合反應步驟，結果示於表 1 中。

實施例 7

[固態鈦催化劑成分(G)之製備]

重複實施例 1 中之製備固態鈦催化劑成分(A)之步驟，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(42)

除了添加 24.0g 之 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷至氯化鎂溶液中，以及在 110℃ 下添加 1.62g 之 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷至鎂鈦溶液中，得到固態催化劑成分(G)，此固態鈦催化劑成分(G)之組成分析的結果係示於表 2 中。

[聚合反應]

除了使用固態鈦催化劑成分(G)外，重複實施例 1 中之聚合反應步驟，結果示於表 1 中。

比較例 1

[固態鈦催化劑成分(H)之製備]

重複實施例 1 中之製備固態鈦催化劑成分(A)之步驟，除了以 21.3g 之鈦酸酐取代 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷添加至氯化鎂溶液中，以及在 110℃ 下以 5.22g 之酞酸二異丁酯取代 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷添加至鎂鈦溶液中，得到固態鈦催化劑成分(H)。

[聚合反應]

除了使用固態鈦催化劑成分(H)外，重複實施例 1 中之聚合反應步驟，結果示於表 1 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(4)

表 1

編號	電子施予體	活性 (g-PP/mM-Ti)	t-I.I (%)	MFR (dl/min)	表觀體積密度 (g/ml)
實施例1	CMMS	42,500	98.4	3.6	0.40
實施例2	CMMS	53,100	98.7	4.0	0.42
實施例3	CMMS	50,600	98.1	4.0	0.39
實施例4	CMMS	53,100	98.7	4.0	0.42
實施例5	CMMS	53,900	98.2	1.9	0.42
實施例6	CMMS	48,600	98.5	2.2	0.42
實施例7	CMMS	52,500	98.4	2.3	0.44
比較例1	CMMS	24,300	98.0	5.2	0.45

表 2

固態催化劑成分	Mg	Ti	Cl	IPAMP	癸烷	2-乙基-己醇 ^{*1} [電子施予體(f)]
(A)	15	2.2	60	17.3	5.3	0.2
(C)	15	2.7	58	19.3	4.8	0.2
(E)	18	2.2	59	15.3	5.3	0.2
(F)	17	2.3	62	11.6	6.8	0.2
(G)	16	2.4	63	10.9	7.4	0.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (44)

IPAMP: 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷

*1) 2-乙基己氧基

實施例 8

[固態鈦催化劑成分(I)之製備]

將 95.2g 之無水氯化鎂，305ml 之癸烷和 1600ml 之四氫呋喃混合，再加熱至迴流溫度，得到均勻溶液（鎂化合物溶液），然後將 31.1g 之 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷添加至所得之均勻溶液中，並於迴流溫度下攪拌 1 小時，以與上述成分接觸。

使所得均勻溶液（鎂多醚溶液）冷卻至室溫，然後將 75ml 之此均勻溶液滴加至保持在 -20°C 下之 200ml 之四氯化鈦中，歷時 1 小時。

添加完成後，使所得液體混合物（鎂鈦溶液）的溫度上升至 60°C ，歷時 3 小時。

當此液體混合物之溫度到達 60°C 時，加入 20.0g 之 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷，再使所得混合物於相同溫度下攪拌 2 小時，以進行接觸。

接觸完成後，藉熱過濾自反應混合物中回收固體部份，使此固體部份懸浮於 275ml 之四氯化鈦中，然後於 110°C 加熱 2 小時，以進行進一步之接觸（反應）。進一步之接觸完成後，再次以熱過濾回收固體部份。

再次將經回收之固體部份懸浮於 275ml 之四氯化鈦中，並加熱至 110°C ，歷時 2 小時。在進一步接觸完成後，再藉熱過濾回收固體部份在 110°C 下以癸烷和己烷充分洗

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

滌經回收之固體部份，直至洗滌中偵測不到游離之鈦化合物。

因此，得到固態鈦催化劑成分(I)。

此固態鈦催化劑成分(I)之組成分析的結果示於表4中。

[聚合反應]

除了使用固態鈦催化劑成分(I)外，重複實施例1中之聚合反應步驟，結果示於表3中。

實施例9

[固態鈦催化劑成分(J)之製備]

將62.0g之無水氯化鎂，469ml之癸烷和469ml之鈦酸四丁氧酯混合，並於130℃下加熱2小時，得到均勻溶液(鎂化合物溶液)，然後在所得之均勻溶液添加20.2g之2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷，接著於130℃下攪拌1小時，以與上述成分接觸。

將此所得之均勻溶液(鎂多醚溶液)冷卻至室溫，然後將115ml之此均勻溶液添加至保持在-20℃下之200ml之四氯化鈦中，歷時1小時。

添加完成後，使所得液體混合物(鎂鈦溶液)的溫度上升至110℃，歷時4小時。

當此液體混合物之溫度到達110℃時，加入4.04g之2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷，再使所得混合物於相同溫度下攪拌2小時，以進行接觸。

接觸完成後，藉熱過濾自反應混合物中回收固體部份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(46)

，使此固體部份懸浮於275ml之四氯化鈦中，然後於110℃加熱2小時，以進行進一步之接觸(反應)。進一步之接觸完成後，再次以熱過濾回收固體部份。在110℃下以癸烷和己烷充分洗滌經回收之固體部份，直至洗液中偵測不到游離之鈦化合物。

因此，得到固態鈦催化劑成分(J)。

此固態鈦催化劑成分(J)之組成分析的結果示於表4中。

[聚合反應]

除了使用固態鈦催化劑成分(J)外，重複實施例1中之聚合反應步驟，結果示於表3中。

實施例10

[固態鈦催化劑成分(K)之製備]

將62.0g之無水氯化鎂，400ml之癸烷，309.6ml之2-乙基己醇和228.4ml之鈦酸四丁氧酯混合，並於130℃下加熱2小時，得到均勻溶液(鎂化合物溶液)，然後在所得之均勻溶液添加20.2g之2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷，接著於130℃下攪拌1小時，以與上述成分接觸。

使所得之均勻溶液(鎂多醚溶液)冷卻至室溫，然後將115ml之此均勻溶液滴加至保持在-20℃下之200ml之四氯化鈦中，歷時1小時。

添加完成後，使所得液體混合物(鎂鈦溶液)的溫度上升至110℃，歷時4小時。

當此液體混合物之溫度到達110℃時，加入4.04g之2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(47)

異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷，再使所得混合物於相同溫度下攪拌2小時，以進行接觸。

接觸完成後，藉熱過濾自反應混合物中回收固體部份，使此固體部份懸浮於275ml之四氯化鈦中，然後於110℃加熱2小時，以進行進一步之接觸(反應)。進一步之接觸完成後，再次以熱過濾回收固體部份。在110℃下以癸烷和己烷充分洗滌經回收之固體部份，直至洗液中偵測不到游離之鈦化合物。

因此，得到固態鈦催化劑成分(K)。

此固態鈦催化劑成分(K)之組成分析的結果示於表4中。

[聚合反應]

除了使用固態鈦催化劑成分(K)外，重複實施例1中之聚合反應步驟，結果示於表3中。

比較例2

[固態鈦催化劑成分(L)之製備]

重複實施例8中之製備固態鈦催化劑成分之步驟，除了以21.3g之酞酸酐取代2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷添加至氯化鎂溶液中，以及在110℃下以2.61g之酞酸二異丁酯取代2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷添加至鎂鈦溶液中，得到固態鈦催化劑成分(L)。

此固態鈦催化劑成分(L)之組成分析的結果示於表4中。

[聚合反應]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(48)

除了使用固態鈦催化劑成分(L)外，重複實施例1中之聚合反應步驟，結果示於表3中。

比較例3

[固態鈦催化劑成分(M)之製備]

重複實施例9中之製備固態鈦催化劑成分之步驟，除了以11.8g之酞酸酐取代2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷添加至氯化鎂溶液中，以及在110℃下以3.39g之酞酸二異丁酯取代2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷添加至鎂鈦溶液中，得到固態鈦催化劑成分(M)。

此固態鈦催化劑成分(M)之組成分析的結果示於表4中。

[聚合反應]

除了使用固態鈦催化劑成分(M)外，重複實施例1中之聚合反應步驟，結果示於表3中。

比較例4

[固態鈦催化劑成分(N)之製備]

重複實施例10中之製備固態鈦催化劑成分之步驟，除了以11.8g之酞酸酐取代2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷添加至氯化鎂溶液中，以及在110℃下以3.39g之酞酸二異丁酯取代2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷添加至鎂鈦溶液中，得到固態鈦催化劑成分(N)。

此固態鈦催化劑成分(N)之組成分析的結果示於表4中。

[聚合反應]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(49)

除了使用固態鈦催化劑成分(N)外，重複實施例1中之聚合反應步，結果示於表3中。

表 3

編號	電子施予體	活性 (g-PP/mM-Ti)	t-I.I (%)	MFR (dl/min)	表觀體積密度 (g/ml)
實施例8	CMMS	38,600	98.0	4.5	0.40
實施例9	CMMS	39,800	98.2	5.0	0.41
實施例10	CMMS	40,200	98.1	4.2	0.40
比較例2	CMMS	20,100	97.6	6.1	0.42
比較例3	CMMS	21,500	97.7	6.2	0.41
比較例4	CMMS	22,000	97.5	7.0	0.40

表 4

固態催化劑成分	Mg	Ti	Cl	IPAMP	癸烷	2-乙基-己醇*1) [電子施予體(f)]
(I)	18	2.0	62	15.2	2.6	0.2 1)
(J)	16	3.0	58	17.6	5.2	0.2 1)
(K)	17	3.2	59	16.3	4.2	0.3 1)

1) 四氫呋喃

2) 四丁氧基

3) 四丁氧基 + 2-乙基己氧基

四、中文發明摘要(發明之名稱： 烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分及其製法， 烯烴聚合反應之催化劑及烯烴聚合反應之方法)

本發明係提供一種固態鈦催化劑成分，包括下列基本成分：(a)鎂、(b)鈦、(c)鹵素、(d)聚醚、(e)烴以及(f)除了聚醚(d)外之電子施予體。本發明亦提供一種製造烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分之方法，包括下列步驟：(1)在烴溶劑中，使鹵化鎂化合物與選自醇、醚及酯之化合物接觸，得到鎂化合物溶液；(2)使此鎂化合物溶液與聚醚接觸；以及(3)使所得之溶液與液態鈦化合物接觸。又進一步揭示一種烯烴聚合反應之催化劑，包括上述之固態鈦催化劑成分、有機鋁化合物催化劑成分及電子施予體；以及一種使用烯烴聚合反應之催化劑來聚合烯烴之方法。

英文發明摘要(發明之名稱： SOLID TITANIUM CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND PROCESS FOR OLEFIN)

A solid titanium catalyst component comprising (a) magnesium, (b) titanium, (c) a halogen, (d) a polyether, (e) a hydrocarbon and (f) an electron donor other than the polyether (d) as essential components is provided. Also a process for preparing a solid titanium catalyst component for olefin polymerization, comprising the steps of contacting a halogenated magnesium compound with a compound selected from the group consisting of an alcohol, an ether and an ester in a hydrocarbon solvent to obtain a magnesium compound solution, contacting the magnesium compound

附註：本案已向 日本 國(地區)申請專利、申請日期：1992.8.31 案號：231732/1992
1993.4.1 75513/1993
1993.8.30 206345/1993

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

英文發明摘要(發明之名稱:)

solution with a polyether and contacting the resultant solution with a liquid titanium compound is provided. Further, a catalyst for olefin polymerization comprising the above-mentioned solid titanium catalyst component, an organoaluminum compound catalyst component and an electron donor, and a process for polymerizing an olefin using the catalyst for olefin polymerization are also disclosed. By the use of the catalyst for olefin polymerization, an olefin (co)polymer having uniform particle size, less dust quantity, high bulk density and high stereoregularity can be obtained with excellent polymerization activity.

附註: 本案已向

國(地區)申請專利、申請日期:

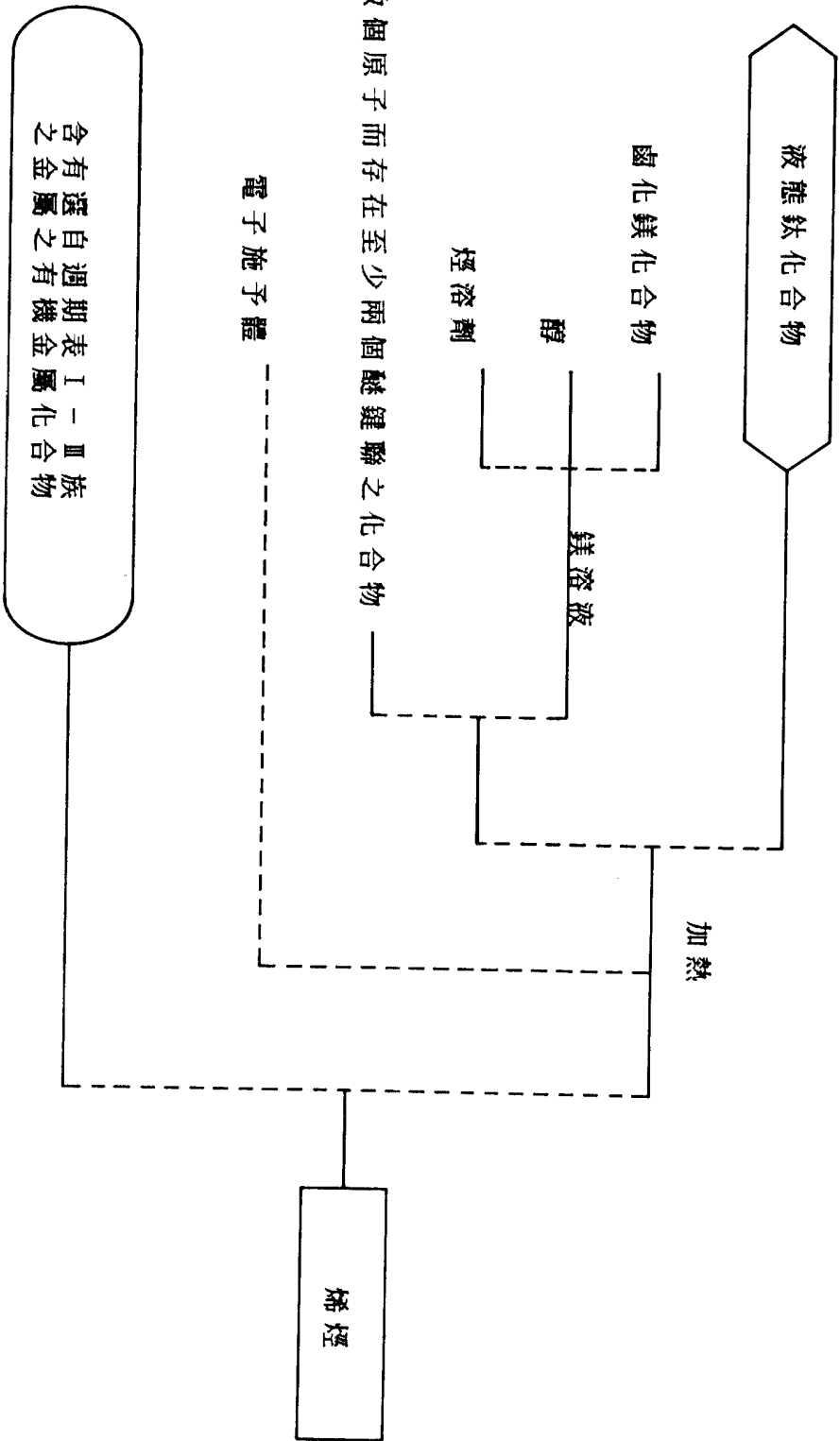
案號:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

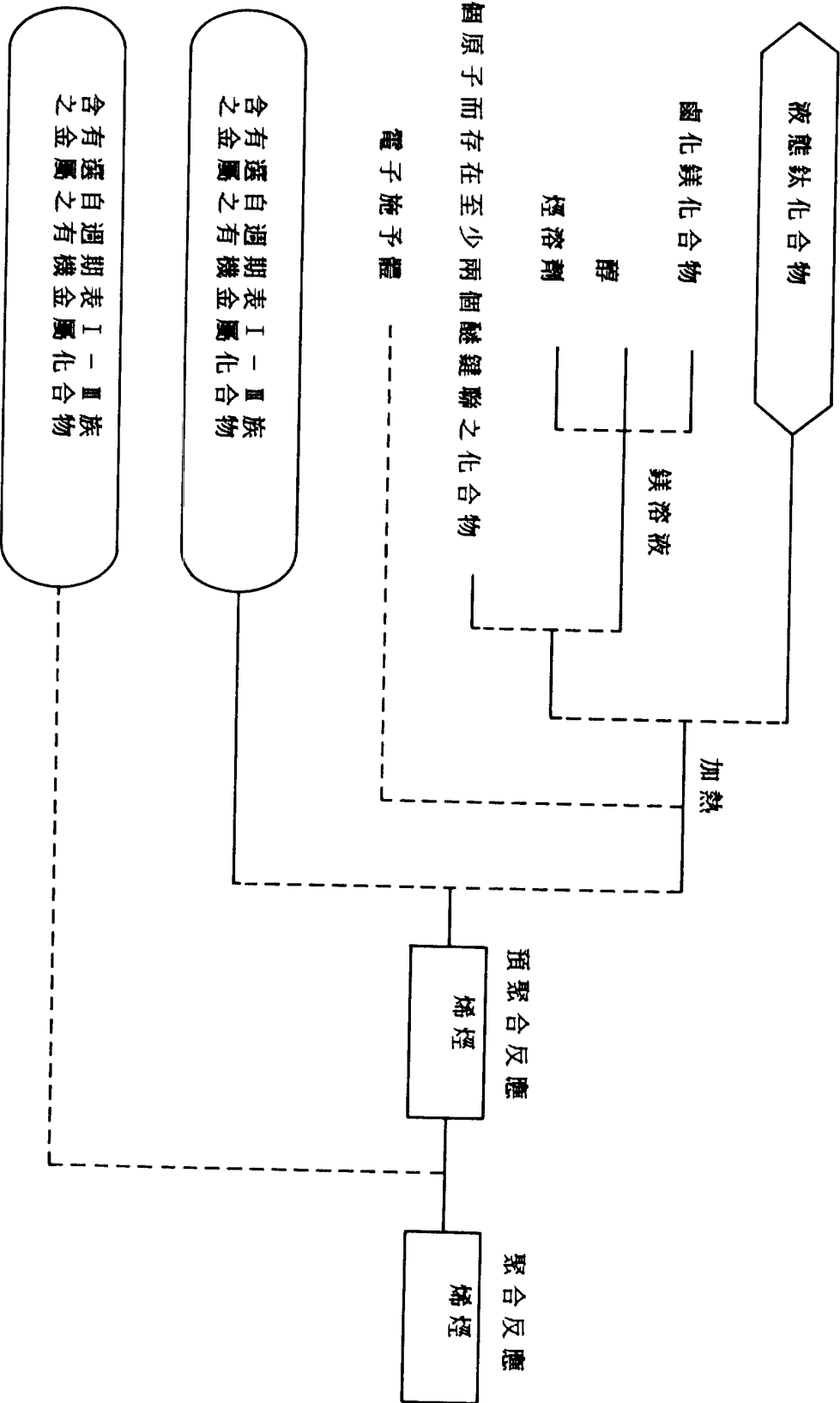
裝

訂

第 1 圖



第 2 圖



第 82106908 號 專利 申請 案

申請 專利 範圍 修正 本

(85年 3月 28日)

1. 一種烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分，包括下列基本成分：
 - (a) 鎂 : 5~35wt% ,
 - (b) 鈦 : 0.3~10wt% ,
 - (c) 鹵素 : 30~75wt% ,
 - (d) 具有經由三個碳原子而存在兩個醚鍵聯之化合物 :
3~25wt% ,
 - (e) 烴 : 1~12wt% , 以及
 - (f) 選自由醇、醚及酯所組成組群之電子施予體 :
0.05~7wt% 。
2. 一種製備烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分之方法，包括下列步驟：

使鹵化鎂化合物與於烴溶劑中之選自醇類、醚類和酯類之化合物接觸，得到鎂化合物溶液；

使該鎂化合物溶液與具有經由三個碳原子而存在兩個醚鍵聯之化合物接觸；以及

使該所得溶液與液態鈦化合物接觸，該液態鈦化合物以式： $Ti(OR)_mX_{4-m}$ 表示，其中R為烴基，X為鹵素原子及m滿足 $0 \leq m < 4$ 。
3. 一種製備烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分之方法，包括下列步驟：

使鹵化鎂化合物與於烴溶劑中之選自醇類、醚類

和酯類之化合物接觸，得到鎂化合物溶液；

使該鎂化合物溶液與具有經由三個碳原子而存在兩個醚鍵聯之化合物接觸；

使該所得溶液與液態鈦化合物接觸，該液態鈦化合物以式： $Ti(OR)_m X_{4-m}$ 表示，其中R為烴基，X為鹵素原子及m滿足 $0 \leq m < 4$ ；以及

再進一步使所得溶液與電子施予體接觸，此電子施予體係選自由具有經由二個碳原子而存在兩個醚鍵聯之化合物、醇、酯、金屬酸酯、醚、酚、酮、醛、羧酸、有機酸鹵化物、酸醯胺、酸酐、烷氧矽烷、氮類、胺類、腈、吡啶類及異氰酸類所組成之組群。

4. 如申請專利範圍第2或3項之方法，其中該醇類為2-乙基己醇。

5. 一種烯烴聚合反應之催化劑，包括：

[I] 固態鈦催化劑成分(A)，包括下列基本成分：

(a) 鎂 : 5~35wt% ,

(b) 鈦 : 0.3~10wt% ,

(c) 鹵素 : 30~75wt% ,

(d) 具有經由三個碳原子而存在兩個醚鍵聯之化合物 : 3~25wt% ,

(e) 烴 : 1~12wt% , 以及

(f) 選自由醇、醚及酯所組成組群之電子施予體 : 0.05~7wt% ;

[II] 有機鋁化合物催化劑成分(B)，

及若有需要，

[Ⅲ] 電子施予體 (C)。

6. 一種烯烴聚合反應之催化劑，包括：

[I] 一種預聚合之催化劑成分，係由在固態鈦催化劑成分 (A) 和有機鋁化合物催化劑成分 (B) 之存在中預聚合烯烴而得之，該固態鈦催化劑成分 (A) 包括下列基本成分：

(a) 鎂 : 5~35wt% ,

(b) 鈦 : 0.3~10wt% ,

(c) 鹵素 : 30~75wt% ,

(d) 具有經由三個碳原子而存在兩個醚鍵聯之化合物 : 3~25wt% ,

(e) 烴 : 1~12wt% ,

(f) 選自醇、醚及酯所組成組群之電子施予體 :
0.05~7wt% ;

[Ⅱ] 有機鋁化合物催化劑成分 (B)，

以及若有需要，

[Ⅲ] 電子施予體 (C)。

7. 一種烯烴聚合反應之方法，包括在烯烴聚合反應催化劑存在中聚合烯烴，該烯烴聚合反應催化劑包括：

[I] 固態鈦催化劑成分 (A) 包括下列基本成分：

(a) 鎂 : 5~35wt% ,

(b) 鈦 : 0.3~10wt% ,

(c) 鹵素 : 30~75wt% ,

(d) 具有經由三個碳原子而存在兩個醚鍵聯之化合物 : 3~25wt% ,

(e) 烴 : 1~12wt% ,

(f) 選自由醇、醚及酯所組成組群之電子施予體 :
0.05~7wt% ;

[II] 有機鋁化合物催化劑成分 (B) ,

以及若有需要 ,

[III] 電子施予體 (C) 。

8. 一種烯烴聚合反應之方法 , 包括在烯烴聚合反應催化劑存在中聚合烯烴 , 該烯烴聚合反應催化劑包括 :

[I] 一種預聚合之催化劑成分 , 係由在固態鈦催化劑成分 (A) 和有機鋁化合物催化劑成分 (B) 之存在中預聚合烯烴而得之 , 該固態鈦催化劑成分 (A) 包括下列基本成分 :

(a) 鎂 : 5~35wt% ,

(b) 鈦 : 0.3~10wt% ,

(c) 鹵素 : 30~75wt% ,

(d) 具有經由三個碳原子而存在兩個醚鍵聯之化合物 : 3~25wt% ,

(e) 烴 : 1~12wt% , 及

(f) 選自由醇、酯及醚所組成組群之電子施予體 :
0.05~7wt% ;

[II] 有機鋁化合物催化劑成分 (B) ,

以及若有需要 ,

[III] 電子施予體 (C) 。

9. 如申請專利範圍第 1 項之烯烴聚合反應之固態鈦催化劑成分 , 其中該電子施予體 (f) 係選自下列組群 : 醇類

，包含金屬酸酯之酯類，以及除該具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物外之醚類。

10. 如申請專利範圍第5或6項之催化劑，其中該電子施予體(f)係選自下列組群：醇類，包含金屬酸酯之酯類，以及除該具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物外之醚類。

11. 如申請專利範圍第7或8項之方法，其中該電子施予體(f)係選自下列組群：醇類，包含金屬酸酯之酯類，以及除該具有經由數個原子而存在至少兩個醚鍵聯之化合物外之醚類。

第 82106908 號 專利 申請 案

補充 實施 例 及 比較 例

(84年 1月 28日)

〔 實驗 I 〕 (比較 例)

固態 鈦 催化 劑 成分 (a) 之 製 備

重複 實施 例 1 中 製 備 固 態 鈦 催化 劑 成分 (A) 之 程序 , 但 添加 18.7g (24.5ml) 二 - 正 丁 醚 至 鎂 化 合 物 溶 液 中 以 取 代 31.3g 之 2-異 戊 基 -2-異 丙 基 -1,3-二 甲 氧 丙 烷 , 以 及 在 110℃ 時 , 添 加 2.43g (3.18ml) 二 - 正 丁 醚 至 鎂 鈦 溶 液 中 以 取 代 4.04g 2-異 戊 基 -2-異 丙 基 -1,3-二 甲 氧 丙 烷 , 以 獲 得 固 態 鈦 催 化 劑 成 分 (a) 。 此 固 態 鈦 催 化 劑 成 分 (a) 含 有 1.7 wt% 鈦 , 20wt% 鎂 , 62wt% 氮 , 11.4wt% 二 - 正 丁 醚 , 4.7wt% 癸 烷 及 0.2wt% 2-乙 基 己 醇 (2-乙 基 己 氧 基) 。

聚 合 反 應

以 如 同 實 施 例 1 之 方 式 聚 合 丙 烯 , 但 使 用 固 態 鈦 催 化 劑 成 分 (a) , 以 獲 得 黏 稠 液 體 之 反 應 混 合 物 。 將 所 得 之 反 應 混 合 物 加 入 5 升 甲 醇 中 以 藉 由 沈 澱 作 用 獲 得 白 色 固 體 。 濾 除 該 白 色 固 體 , 再 於 減 壓 下 乾 燥 。 結 果 示 於 表 A 。

為 作 比 之 故 , 亦 一 併 將 本 案 說 明 書 實 施 例 1 之 結 果 列 於 表 A 。

表 A

	活 性 (g-PP/mmol-Ti)	t-I.I. (%)	MFR (g/10min.)
實驗 I	3,300	47.7	68
實施例 1 ^{*1}	42,500	98.4	3.6

*1: 本案說明書實施例 1 之數據。

註: 由於聚合物溶解於大量介質(甲醚)中, 無法測得體積密度。

[實驗 II]

固態鈦催化劑成分(b)之製備

重複實施例 1 中製備固態鈦催化劑成分(A)之程序, 以獲得固態鈦催化劑成分(b)。固態鈦催化劑成分(b)含有 2.3wt%鈦, 16wt%鎂, 60wt%氮, 16.7wt%二-正丁醚, 4.8wt%癸烷及 0.2wt%2-乙基己醇(2-乙基己氧基)。

聚合反應

以如同 EP-A-0029623 之聚合反應 u 回之方式聚合丙烯, 但使用固態鈦催化劑成分(b)而不使用苯甲酸對-甲氧乙酯。結果示於表 B。

為作比較之故, EP-A-0029623 之聚合反應 u 回之結果亦示於表 B。

[實驗 III]

聚合反應

以如同 EP-A-0029623 之聚合反應 u 回之方式聚合丙烯，但使用固態鈦催化劑成分 (b)，且使用環己基甲基二甲氧丙烷取代苯甲酸對-甲氧乙酯 (與聚合反應 u 回中使用之苯甲酸對-甲氧乙酯等莫耳數)。結果示於表 B。

[實施例 IV]

聚合反應

以如同 EP-A-0029623 之聚合反應 u 回之方式聚合丙烯，但使用固態鈦催化劑成分 (b)，且使用 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷取代苯甲酸對-甲氧乙酯 (與聚合反應 u 回中使用之苯甲酸對-甲氧乙酯等莫耳數)。結果示於表 B。

表 B

	活 性 (g-PP/mmol-Ti)	XS ^{*1} (%)	MFR (g/10min.)	體積密度 (g/ml)
實驗 II	4,100	2.1	18	0.46
實施 III	4,050	2.0	15	0.46
實驗 IV	3,940	1.8	16	0.45
u回 ^{*2} (EP-A-29623)	1,381	4.8	-	-

*1: 於室溫下之二甲苯可溶聚合物之百分比。

*2: EP-A-0029623中之試驗數據。

第 82106908 號 專利 申請 案

補充 實驗 例

(85年 4月 8日)

實驗 (i)

(固態 催化 劑 成份 之 製備)

95.2g 無水 氯化 鎂，422ml 癸烷 及 390.6g 2-乙基 己醇 予以 混合 並在 130℃ 加熱 2小時 而得 均質 溶液 (鎂 化合物 溶液)。於 此 溶液 中 添加 31.1g 2,2-二異 丁基 -1,3-二甲 氧丙 烷 (DIBMP)，混 合物 在 130℃ 攪拌 1小時 以使 上述 成份 接觸。

所得 均質 溶液 (鎂 聚醚 溶液) 冷卻 至室 溫，接 著以 1小 時內 將 75g 該均 質溶 液滴 加至 維持 在 -20℃ 之四 氯化 鈦。

添加 完成 後，所 得液 態混 合物 (鎂 鈦溶 液) 之溫 度以 4小 時內 升至 110℃。混 合物 溫度 達 110℃ 時，於 其中 添加 4.04g DIBMP，所 得混 合物 在同 溫攪 拌 2小時 以進 行接 觸。

接觸 完成 後，藉 熱過 濾自 反應 混合 物回 收固 體部 份，固 體部 份再 懸浮 於 275ml 四氯 化鈦 中並 在 110℃ 加熱 2小 時以 進行 進一步 接觸 (反應)。完 成進 一步 接觸 後，藉 熱過 濾再 回收 固體 部份。回 收之 固體 部份 以維 持在 110℃ 之癸 烷及 己烷 充分 洗滌 至洗 液中 不偵 測到 游離 鈦化 合物 為止。以 上述 方法 製備 之固 態鈦 催化 劑化 合物 (B) 以癸 烷漿 料態 貯存。

取整 份數 部份 之該 漿料 並乾 燥以 檢視 催化 劑組 成。檢 視結 果發 現該 固態 鈦催 化劑 化 合物 (B) 係由 2.9重 量% 鈦， 17重 量% 鎂， 57重 量% 氧， 19.4重 量% DIBMP， 3.5重 量%

癸烷及 0.2 重量 % 2-乙基己醇 (2-乙基己氧基) 所構成。

(使用固態鈦催化劑成份 (B) 之聚合反應)

750 ml 純化之正己烷饋入內容積為 2 升之高壓瓶中，於 60℃ 及丙烯氛圍中，再饋入 0.75 mmol 三乙基鋁，0.075 mmol 環己基甲基二甲氧矽烷 (CMMS) 及 0.0075 mmol (以鈦原子計) 固態鈦催化劑成份 (B)。

隨後，於高壓瓶中導入 200 ml 氫，瓶中溫度升至 70℃，於此溫度使丙烯進行聚合 2 小時。聚合期間壓力維持在 7 kg/cm²G。

聚合反應完成後，含所產生之固體之漿料予以過濾而自液相中分離固體。固體予以乾燥得粉狀固體聚合物。

評估所得聚合物之聚合活性及總產物中之 II (tII)，MFR 及表觀體積密度。

結果示於下表 B。為了比較，表中顯示本案說明書實例 1 中之結果。

實驗 (ii)

(固態催化劑成份 (C) 之製備)

重複實驗 (i) 之製備固態催化劑成份之相同程序，但以 31.1 g IPAMP 取代 DIBMP 加至鎂化合物溶液中並添加 4.04 g IPAMP 至升至 110℃ 之鎂鈦溶液中以製備固態催化劑成份 (C)，進一步接觸 (反應) 後回收之固體部份以維持在 110℃ 之二甲苯及己烷洗滌直至洗液中不再偵測到游離鈦化合物，而製備固態催化劑成份 (C)。以上述方法製備之固態鈦催化劑化合物 (C) 以二甲苯漿料態貯存。

取整數份之該漿料並乾燥以檢視催化劑組成。檢視結

果發現該固態鈦催化劑化合物(C)係由2.7重量%鈦，18重量%鎂，57重量%氯，16.6重量%IPAMP，5.5重量%二甲苯及0.2重量%2-乙基己醇(2-乙基己氧基)所構成。

(使用固態催化劑成份(C)之聚合反應)

重複實驗(i)用以聚合丙烯之程序，但使用固態催化劑成份(C)取代固態催化劑成份(B)。

評估所得聚合物之聚合活性及總產物中之II(tII)，MFR及表觀體積密度。

結果示於下表B。

實驗(iii)

(固態催化劑成份(D)之製備)

重複實驗(i)之製備固態催化劑成份之相同程序，但以31.1g IPAMP取代DIBMP加至鎂化合物溶液中並添加5.66g IPAMP至升至110℃之鎂鈦溶液中以製備固態催化劑成份(D)。以上述方法製備之固態鈦催化劑化合物(D)以癸烷漿料態貯存。

取整數份之該漿料並乾燥以檢視催化劑組成。檢視結果發現該固態鈦催化劑化合物(D)係由3.9重量%鈦，15重量%鎂，56重量%氯，21.2重量%IPAMP，3.7重量%癸烷及0.2重量%2-乙基己醇(2-乙基己氧基)所構成。

(使用固態催化劑成份(D)之聚合反應)

重複實驗(i)用以聚合丙烯之程序，但使用固態催化劑成份(D)取代固態催化劑成份(B)。

評估所得聚合物之聚合活性及總產物中之II(tII)，MFR及表觀體積密度。

結果示於下表B。

表B

實 驗 編 號	電子施與體*1	活 性 g-PP/g-mM-Ti	t-Ti (%)	MFR (g/10min)	表觀體積密度 (g/ml)
(i)	CMMS	40,200	98.0	6.1	0.39
(ii)	CMMS	47,500	98.6	3.7	0.41
(iii)	CMMS	43,000	98.2	3.9	0.40
本說明 書中之 實例1	CMMS	42,500	98.4	3.6	0.40

*1) 電子施與體使用於以該固態催化劑成份之丙烯聚合反

應中。

結果

各實驗(i)-(iii)中，重複本說明書中聚合丙烯之相同程序，但使用固態催化劑成份(B)，(C)或(D)。

以實例1之相同方式製備固態催化劑成份，但使用DIBMP取代IPAMP。

以實例1之相同方式製備固態催化劑成份(C)，但進一步接觸(反應)後回收之固體部份使用二甲苯取代癸烷洗滌。

以實例1之相同方式製備固態催化劑成份(D)，但添加至鎂鈦溶液之IPAMP量增加至5.66g。

結果，由實驗(i)-(iii)與本說明書實例1之比較數據得知，實驗(i)-(iii)中，在維持優異立體特異性(t-II)及表觀體積密度下，可得到如實例1般之高於40,000g-PP/mM-Ti之聚合活性(g-PP/mmol/Ti)。

用以顯示引證案1(EP-A452,156)中製備之固態催化劑中成份(a)-(f)之組合含量之實驗(A)-(D)

實驗(A)

(EP-A 452,156實例1中之固態催化劑成份(A)之製備及評估)

95.2g無水氯化鎂，442ml癸烷及390.6g 2-乙基己醇之混合物在130℃加熱反應2小時以製備均質溶液。於此溶液中添加21.3g酞酸酐，混合物在130℃攪拌1小時，而使酞酸酐溶解於均質溶液中。所得均質溶液冷卻至室溫，以1小時內滴加75ml該均質溶液至維持在-20℃之200ml四氯化鈦中。混合物溫度達110℃時，於其中添加5.22g酞酸二

異丁酯，且混合物在該溫度維持攪拌2小時。2小時反應完成後，藉熱過濾收集所得固體並再懸浮於275ml四氯化鈦中，接著反應在110℃加熱2小時。反應完成後，藉熱過濾收集固體並以維持在110℃之癸烷及己烷充分洗滌直至洗液中不再偵測到游離鈦化合物。以上述方法製備之固態鈦催化劑化合物(A')以癸烷漿料態貯存。

於配有攪拌器之400ml四頸玻璃反應器中，在氮氛圍中導入100ml純化己烷，10mmol三乙基鋁，2mmol 2-異丙基-2-異戊基-1,3-二甲氧丙烷(IPAMP)及1mmol(以鈦原子計)上述之固態鈦催化劑成份(A')，混合物在20℃混合攪拌1小時接著靜置，接著移除上澄液。藉由添加純己烷使固體再懸浮並使其靜置，接著再移除上澄液之洗滌處理洗滌該固體兩次。因而所得之固態鈦催化劑(A)再懸浮於純己烷中而製備漿料。

取整份數部份之該漿料並乾燥以檢視催化劑組成。檢視結果發現該固態鈦催化劑化合物(A)係由1.7重量%鈦，21重量%鎂，62重量%氧，2.0重量%IPAMP，3.4重量%非IPAMP之施予體及5.8重量%癸烷。

實驗(B)

(EP-A 452,156實例3中之固態催化劑成份(B¹)之製備及評估)

95.2g無水氯化鎂，442ml癸烷及390.6g 2-乙基己醇之混合物在130℃加熱反應2小時以製備均質溶液。於此溶液中添加21.3g酞酸酐，混合物在130℃攪拌1小時，而使酞酸酐溶解於均質溶液中。所得均質溶液冷卻至室溫，以

1小時內滴加75ml該均質溶液至維持在 -20°C 之200ml四氯化鈦中。添加完成後，混合溶液溫度升至 110°C 並維持4小時。混合物溫度達 110°C 時，於其中添加4.79ml IPAMP，且混合物在該溫度維持攪拌2小時。2小時反應完成後，藉熱過濾收集所得固體並再懸浮於275ml四氯化鈦中，接著反應在 110°C 加熱2小時。反應完成後，藉熱過濾收集固體並以維持在 110°C 之癸烷及己烷充分洗滌直至洗液中不再偵測到游離鈦化合物。以上述方法製備之固態鈦催化劑化合物(B¹)以癸烷漿料態貯存。

取整份數部份之該漿料並乾燥以檢視催化劑組成。檢視結果發現該固態鈦催化劑化合物(B¹)係由2.3重量%鈦，22重量%鎂，63重量%氮，9.8重量% IPAMP，2.0重量%非IPAMP之施予體及0.9重量%癸烷。

實驗(C)

(EP-A 452,156實例4之固態催化劑成份(B²)之製備及評估)

具有內容積2升之高速混合機(由Tokushu Kika Kogyo KK製造)以N₂充分洗滌並於其中置入700ml精煉煤油，10g市售MgCl₂，24.2g乙醇及3g Emasol 320(山梨糖醇酐二硬脂酸酯，Kao-Altas KK之產品)。混合物攪拌時，其溫度升高且混合物在 120°C 及800rpm攪拌30分鐘。在高速攪拌下，使用內徑5mm之鐵氟龍管將所得溶液移至其內預先饋有1升之冷卻至 -10°C 之精煉煤油之2升玻璃瓶(配有攪拌器)中同時高速攪拌。藉過濾收集所得固體並以己烷充分洗滌而得載體。

在室溫下於150ml四氯化鈦中置入7.5g該載體。混合

物溫度升至40℃，於其中加入1.33ml IPAMP，接著混合物溫度升至100℃。混合物在100℃攪拌2小時後，藉過濾收集所得固體並再懸浮於150ml四氯化鈦中，且懸浮液在130℃攪拌2小時。藉過濾自反應混合物中收集反應固體並以足量之純化己烷充分洗滌而得固態鈦催化劑(B²)。依上述方法製備之固態鈦催化劑化合物(B²)以癸烷漿料態貯存。

取整數份該漿料並乾燥以檢視該催化劑組成。檢視結果發現該固態鈦催化劑化合物(B²)係由3.1重量%鈦，17重量%鎂，58重量%氯，19.7重量% IPAMP，1.5重量%之非IPAMP之施予體及0.7重量%煤油。

實驗(D)

(EP-A 452,156實例2中之固態催化劑成份(A²)之製備及評估)

95.2g無水氯化鎂，442ml癸烷及390.6g 2-乙基己醇之混合物在130℃加熱反應2小時以製備均質溶液。於此溶液中添加21.3g酞酸酐，混合物在130℃攪拌1小時，而使酞酸酐溶解於均質溶液中。所得均質溶液冷卻至室溫，以1小時內滴加75ml該均質溶液至維持在-20℃之200ml四氯化鈦中。添加完成後，混合溶液之溫度升至110℃並維持4小時。混合物溫度達110℃時，於其中添加5.22g酞酸二異丁酯，且混合物在該溫度維持攪拌2小時。2小時反應完成後，藉熱過濾收集所得固體並再懸浮於275ml四氯化鈦中，接著反應在110℃加熱2小時。反應完成後，藉熱過濾收集固體並以維持在110℃之癸烷及己烷充分洗滌直至洗液中不再偵測到游離鈦化合物。以上述方法製備之固態鈦

催化劑化合物(A)以癸烷漿料態貯存。

於配有攪拌器之400ml四頸玻璃反應器中，在氮氛圈中導入100ml純化己烷，10mmol三乙基鋁，2mmol 2-異丙基-2-異戊基-1,3-二甲氧丙烷(IPAMP)及1mmol(以鈦原子計)上述之固態鈦催化劑成份(A)，混合物在20℃混合攪拌1小時接著靜置，接著移除上澄液。藉由添加純己烷使固體再懸浮並使其靜置，接著再移除上澄液之洗滌處理洗滌該固體兩次。因而所得之固態鈦催化劑(A²)再懸浮於純己烷中而製備漿料。

取整份數部份之該漿料並乾燥以檢視催化劑組成。檢視結果發現該固態鈦催化劑化合物(A²)係由1.6重量%鈦，23重量%鎂，66重量%氧，1.8重量% IPAMP，1.5重量%非IPAMP之施予體(DIBP)5.0重量%癸烷及0.1重量% 2-乙基己醇。

結果

實驗(A)-(C)中，分別如EP-A-452,156實驗1,3及4之相同方式製備固態鈦催化劑成份(A)，(B¹)及(B²)，且各評估固態鈦催化劑中諸成份之含量，如鎂(a)，鈦(b)，鹵素(氧:(c))，具有至少兩個醚鍵聯之化合物(IPAMP:(d))，烴(癸烷或煤油:(e))及非IPAMP之施予體(f)。

實驗(D)中，依EP-A-452,156實例2之相同方式製備固態鈦催化劑(A²)並評估固態鈦催化劑成份中諸成份之含量，如鎂(a)，鈦(b)，鹵素(氧:(c))，具有至少兩個醚鍵聯之化合物(IPAMP:(d))，烴(癸烷:(e))及非IPAMP之施予體(f)。

結果，固態鈦催化劑(A)中IPAMP含量(2.0重量%)在具有至少兩個醚鍵聯之化合物(d)所指示之範圍(3-25重量%)之外。固態鈦催化劑(B¹)中癸烷含量(0.9重量%)在煙(e)所指示之範圍(1-12重量%)之外。固態鈦催化劑(B²)中煤油含量(0.7重量%)在煙(e)所示之範圍(1-12重量%)之外。再者，固態鈦催化劑(A²)中IPAMP含量(1.8重量%)在具有至少兩個醚鍵聯之化合物(d)所指示之範圍(3-25重量%)之外。

證明本案催化劑成份之優異性之實驗 I-VI

實驗 I

(本案實例5中固態催化劑成份(E)之製備)

95.2g無水氯化鎂，422ml癸烷及390.6g 2-乙基己醇予以混合並在130℃加熱2小時，而得均質溶液(鎂化合物溶液)。於此溶液中添加31.1g 2-異戊基-2-異丙基-1,3-二甲氧丙烷(IPAMP)，混合物在130℃攪拌1小時而使上述成份接觸。

所得均質溶液(鎂聚醚溶液)冷卻至室溫，接著在1小時內，滴加75g均質溶液至維持在-20℃之200ml四氯化鈦中。

添加完成後，所得液體混合物(鎂鈦溶液)溫度在2小時內升至110℃。當混合物溫度達110℃時，於其中添加0.81g IPAMP，所得混合物在同溫攪拌2小時以進行接觸。

2小時接觸完成後，藉熱過濾自反應混合物回收固體部份，該固體部份再懸浮於275ml四氯化鈦中，在110℃加熱2小時以進行進一步接觸(反應)。進一步接觸完成後，

藉熱過濾再回收固體部份，回收之固體部份以維持在 110℃ 之癸烷及己烷洗滌直至洗液中不再偵測到游離鈦化合物。上述方法製備之固態鈦催化劑化合物 (E) 以癸烷漿料態貯存。

取整數份之此漿料並乾燥以檢視催化劑組成。檢視結果發現該固態鈦催化劑化合物 (E) 係由 2.2 重量 % 鈦，18 重量 % 鎂，59 重量 % 氯，15.3 重量 % IPAMP，5.3 重量 % 癸烷及 0.2 重量 % 2-乙基己醇 (2-乙基己氧基) 所構成。

(使用該固態催化劑成份 (E) 於 EP-A-452,156 實例 3 中之聚合反應)

於不銹鋼高壓瓶中，導入 750 ml 純己烷。接著在 40℃ 及丙烯氛圍中，於該高壓瓶中導入 0.75 mmol (以鋁原子計) 之由三異丁基鋁及倍半氯化乙基鋁 (以鋁原子計為 2:1 莫耳比) 之混合物所構成之化合物 (後文中稱混合之 A1) 及 0.0075 mmol (以鈦原子計) 上述之鈦催化劑成份 (E)。

混合物加熱至 60℃ 後，導入 150 ml 氫，混合物溫度升至 70℃，接著進行丙烯聚合反應 2 小時。聚合期間壓力維持在 7 kg/cm²G。聚合反應完成後，含所得固體之漿料予以過濾以使白色粉末與液相彼此分離。

評估所得聚合物之聚合活性及整個產物中 II(tII)，MFR 及表觀體積密度。

結果示於下表 A。為比較用，該表顯示 EP-A-452,156 實例 3 及 4 之結果，其各使用固體催化劑成份 (B¹) 或 (B²) 取代鈦催化劑成份 (E)。

實驗 II & III

(使用固態鈦催化劑成份(E)於EP-A-452,156實例5及6中之聚合反應)

以實驗I之相同方式重複丙烯聚合反應但於實驗I之聚合反應中添加0.075mmol環己基甲基二甲氧矽烷(CMMS: 實驗II)或IPAMP(實驗III)作為電子施予體。

評估所得聚合物之聚合活性及總產物之II(tII), MFR及表觀體積密度。

結果示於下表A, 為了比較用, 該表顯示EP-A-452,156實例5及6之結果, 其中使用固態催化劑成份(B²)取代鈦催化劑成份(E)。

實驗IV及V

(使用固態鈦催化劑成份(E)於EP-A-452,156實例20及21中之聚合反應)

於配置有攪拌器之400ml四頸玻璃反應器中, 在氮氛圍中饋入100ml純化之正庚烷, 10mmol三乙基鋁, 2mmol IPAMP與1.0mmol(以鈦原子計)上述所得之固態催化劑成份(E)。在20°C以1小時內, 以3.2NI/hr之速率使丙烯饋入反應器中。

完成丙烯饋入後, 反應器以氮氣洗滌接著移除上澄液。所得固體以包括添加純己烷以再懸浮該固體及使其靜置接著移除上澄液之洗滌處理洗滌2次。因而所得之預聚合之催化劑成份(H)懸浮於純正-己烷中且全部懸浮液移至催化劑瓶中。

(使用預聚合之催化劑成份(H)於EP-A-452,156實例20及21中之聚合反應)

於內容積 2 升之不銹鋼高壓瓶中導入 750 ml 純己烷。接著在 60℃ 及丙烯氛圍中於該高壓瓶中導入 0.75 mmol (以鋁原子計) 三乙基鋁，0.0075 mmol (以鈦原子計) 上述預聚合之催化劑成份 (H) 及 0.075 mmol IPAMP (實驗 IV) 或 CMMS (實驗 V)。

於該高壓瓶中導入 200 ml 氫，混合物溫度升至 70℃ 且接著進行丙烯之聚合反應 2 小時。聚合期間壓力維持在 7 kg/cm²G。完成聚合反應後，過濾含所得固體之漿料以使白色粉末與液相彼此分離。

評估所得聚合物之聚合活性及總產物之 II (t II)，MFR 及表觀體積密度。

結果示於下表 A。為比較用，表中顯示實例 20 及 21 之結果，其中使用在固態催化劑成份 (G) 存在下進行預聚合所得之預聚合催化劑成份取代預聚合之催化劑成份 (H)。該固態催化劑成份 (G) 與固態催化劑 (B¹) 為相同成份。

實驗 VI

(使用預聚合之催化劑成份 (H) 於 EP-A-452,156 實例 22 中之聚合反應)

以實驗 IV 之相同方式重複丙烯聚合反應，但使用 300 ml 氫且於實驗 VI 之聚合反應中添加 0.075 mmol 二環戊基二甲氧矽烷 (DCPMS) 作為電子施予體。

評估所得聚合物之聚合反應活性及總產物之 II (t II) 及表觀體積密度。

結果示於下表 A。為比較用，表中顯示實例 22 之結果，其中使用在固態催化劑成份 (G) 存在下進行預聚合反應所得之預聚合催化劑成份取代預聚合之催化劑成份 (H)。

表A

實驗編號 (EPA452156 之實例編號)	施予體 *1)	活性 g-PP/ mmol-Ti:g-催化劑	t-II (%)	MFR g/10min	表觀體 積密度 (g/ml)
I (實例3) (實例4)	-	57,300 : -	98.0	1.1	0.42
	-	53,500 : -	96.8	1.2	0.45
	-	48,300 : -	98.2	1.4	0.40
II (實例5)	CMMS	54,100 : -	98.2	1.7	0.42
	CMMS	50,600 : -	98.4	1.6	0.42
III (實例6)	IPAMP	53,500 : -	98.5	1.9	0.41
	IPAMP	49,300 : -	98.8	1.7	0.36
IV (實例20)	IPAMP	52,700 : 24,700	98.6	2.0	0.42
	IPAMP	49,600 : 22,500	98.8	1.7	0.44
V (實例21)	CMMS	53,000 : 24,400	98.4	1.8	0.43
	CMMS	48,500 : 22,000	98.5	1.5	0.43
VI (實例22)	DCPMS	62,900 : 29,500	98.4	5.7	0.43
	DCPMS	59,900 : 27,200	98.1	7.3	0.45

結果

EP-A-452,156之實例3-6及20-22中，係於烯烴聚合反應中使用固態催化劑成份(B¹) (實例3, 5-6及20-22)，固態催化劑成份(B²) (實例4)及固態催化劑成份(G)。該固態催化劑成份(G)與固態催化劑(B¹)為相同成份(EP-A-452,156之第3頁第15-31行，及第29頁第29-44頁)。

本發明人測量該固態催化劑成份(B¹)及(B²)中所申請之成份(a)-(f)之含量，由本發明人證明該固態催化劑成份(B¹)及(B²)中烴(e)之含量{(B¹):癸烷，0.9重量%，(B²):煤油，0.7重量%}在該烴(e)所申請之範圍(1-12重量%)之外。以EP-A-452,156實例中製備之固態備催化劑成份不具有所申請之組合含量之成份(a)-(e)。

實驗I-VI中，重複EP-A-452,156實例3, 5, 6及20-22中之聚合反應，但使用固態催化劑成份(E)或使用固態催化劑成份(E)預聚合之催化劑成份(H)。結果與EP-A-452,156實例3-6及20-22之結果示於表A。

結果，由實驗I-VI中聚合反應活性(g-PP/mmol-Ti或g-催化劑)之結果比較可明顯看出其明顯地較EP-A-452,156實例3-6者優異。