

公告 302375

申請日期	82 年 10 月 2 日
案 號	82108092
類 別	Cl <sup>6</sup> 0087 <sup>1</sup> /64 110/02

A4  
C4

302375

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 新 型		
一、發明 創作名稱	中 文	乙 烯 聚 合 用 之 鈦 觸 媒 組 份 ， 乙 烯 聚 合 用 觸 媒 ， 以 及 使 用 該 觸 媒 使 乙 烯 聚 合 之 方 法
	英 文	Titanium catalyst component for ethylene polymerization, ethylene polymerization catalyst, and process for ethylene polymerization using the same
二、發明 創作人	姓 名	(1) 木岡 謙 (2) 屋敷 恒雄
	籍 貫 (國 籍)	(1) 日 本                      (2) 日 本  (1) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六一一二 三井石油化学工業株式會社內  (2) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六一一二 三井石油化学工業株式會社內
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名 稱)	(1) 三井石油化學工業股份有限公司 三井石油化学工業株式會社
	籍 貫 (國 籍)	(1) 日 本  (1) 日本國東京都千代田區霞が關三丁目二番五號
	住、居所 (事 務 所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 幸田重教

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

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(1)

發明範圍

本發明係有關於一種乙烯聚合用之鈦觸媒組份，使用此種觸媒，可使具窄粒度分佈 (particle size distribution) 的乙烯聚合物製備以高度聚合活性；本發明亦有關於含有鈦觸媒組份的乙烯聚合用觸媒；本發明亦有關於使用這種乙烯聚合用觸媒以使乙烯聚合之方法。

發明背景

對於製備乙烯聚合物而言，在一般熟知的技藝中，它是指將乙烯共聚合以  $\alpha$ -烯，或是在 Ziegler 觸媒的參與下，將乙烯聚合的方法。在此方法中，廣泛地使用高溫溶液聚合作用，其中，聚合作用是在烴溶劑中進行，其溫度高於所生成之聚合物的熔點。然而，如果欲要獲得具高分子量的聚合物，則在聚合物溶液裡的聚合物濃度必須降低，因為聚合物溶液的黏度將隨著分子量的增加而增高，因此，將發生低聚合物產量的問題。

在另一方面，如果使用泥漿 (slurry) 聚合法來進行聚合作用，則存在著另一個問題，那就是所生成之聚合物將輕易地膨脹於聚合溶劑裡。因此，泥漿的濃度幾乎不能增加，且長期連續的聚合操作將是困難的。

本發明之發明者針對上面所描述的先前技藝中所遇到的難題做研究，提出一種乙烯聚合用之鈦觸媒組份，其可例如是描述於日本專利 (Laid-Open) 公開第 195108 / 1985 號。此鈦觸媒組份在泥漿狀態下有很好的加工

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明(2)

性 (handling property)，且使聚合操作進行於高泥漿濃度成爲可能。在鈦觸媒中，超過 70 重量% 的鈦原子是還原成三價狀態。借助於鈦觸媒組份的使用，具有絕佳組成物 (共聚合物) 分佈的乙烯聚合物可得以製備以高度聚合活性。

如上所述，借助於使用乙烯聚合用之觸媒組份，其揭露於日本專利早期公開第 195108 / 1985 號，乙烯可聚合以高度聚合活性，而且，可得到具有窄組成物分佈的乙烯共聚合物，與絕佳的形態學 (morphology)。然而，現在所急切需要的是一種乙烯聚合用鈦觸媒組份，其可使乙烯聚合物製備以高度聚合活性。

再者，日本專利公開第 45404 / 1988 揭露一種方法，其用於製備一固態鈦觸媒組份。在此方法中，固態鈦觸媒組份接觸以鎂鋁複體而得以製備，其鎂鋁複體是自於將含鹵素的鎂之醇溶液接觸以有機鋁化合物，及不含活性氫的電子授體 (donor)，以及四氯化鈦等，互相反應而成。得自於此方法的固態鈦觸媒組份具有良好的粒度分佈，因此，使用包括此種固態鈦觸媒組份在內的觸媒而所得到的聚烯也具有良好的粒度分佈。然而，具有絕佳觸媒活性的乙烯聚合用固態鈦觸媒組份已經是急切地希望它的到來。

再者，日本專利早期公開第 159806 / 1982 中揭露如下：

一固態鈦觸媒組份的製備是將由含鹵素的鎂與醇之反

## 五、發明說明(3)

應產物反應以有機鋁化合物，並將所得到之產物接觸以含鹵素的鈦化合物而得，該固態鈦觸媒組份中，其烷氧基族與／或醇對鈦的莫耳比不超過 0.25；

一固態鈦觸媒組份的製備是將由含鹵素的鎂與醇之反應產物反應以有機鋁化合物，並將所得到的產物接觸以含鹵素的鈦化合物，且接著將得到的產物接觸以有機鋁鹵化物（鹵化劑）而得，該固態鈦觸媒組份中，其烷氧基族與／或醇對鈦的莫耳比不超過 0.9；以及

一固態鈦觸媒組份是將含鹵素的鎂與醇之反應產物反應以有機鋁化合物，並將所得到的產物接觸以有機鋁鹵化物（鹵化劑），且接著將得到的產物接觸以含鹵素的鈦化合物，接著再將得到的產物接觸以有機鋁鹵化物（鹵化劑）而得，該固態鈦觸媒組份中，其烷氧基族與／或醇對鈦的莫耳比不超過 0.9。

在此固態鈦觸媒組份中， $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ 的莫耳比是在 2.0 至 10 的範圍，且大多數的四價鈦原子被還原成三價狀態。借助於這些觸媒組份的使用，乙烯可聚合以高聚合活性。然而，乙烯聚合用的固態鈦觸媒組份能夠具有窄粒度分佈，以及在使用它的情況下，乙烯能夠聚合以很高的聚合活性則是更殷切期盼的。

而且，日本專利早期公開第 91106 / 1992 揭露了一固態鈦觸媒組份，其得自於互相接觸：

一固態鎂鋁複體是由含鹵素的鎂，醇，與烴溶劑所組成的溶液接觸以有機鋁而得，

#### 五、發明說明(4)

一液態四價化合物，與

一鈦化合物，銻化合物，或一鉛化合物。

在上面日本專利早期公開第 9 1 1 0 6 / 1 9 9 2 號的比較實施例中，表示了一實驗，其中，使用三氯化 2 - 乙己氧鈦 ( 2 - ethylhexoxytitanium trichloride ) 充當作四價鈦化合物，且沒有使用鈦化合物。

在上面所獲得的該固態鈦觸媒組份中，大多數的鈦原子是被還原成三價狀態，且該觸媒組份對於乙烯聚合的活性是低的，因此，現在需要一固態鈦觸媒組份具有高的乙烯聚合活性。

#### 發明目的

本發明的目的是要提供一種乙烯聚合用之鈦觸媒組份，經由使用它，具有窄粒度分佈的乙烯聚合物可製備以高度聚合活性，本發明的另一個目的是提供包括鈦觸媒組份的乙烯聚合用觸媒，再另一個目的是提供使用這種鈦觸媒組份以使乙烯聚合之方法。

#### 發明概述

根據本發明之乙烯聚合用鈦觸媒組份，它是一種乙烯聚合用之鈦觸媒組份，其製備以接觸：

[ A ] 一固態鎂鋁複體，其含有鎂，鹵素，鋁，以及具有至少六個碳原子的烷氧基族與 / 或醇，該複體是得自以接觸：

### 五、發明說明(5)

(a-1) 一鎂溶液，其是形成於含鹵素的鎂化合物，具有至少六個碳原子的醇，以及烴溶劑，接觸以

(a-2) 一有機鋁化合物；接觸以

[B] 一四價鈦化合物，

其中，含於鈦觸媒組份中的鈦原子實質上是四價，且烷氧基族與／或醇對鈦(O R / T i)的莫耳比是在0.26至6.0的範圍。

此乙烯聚合用的鈦觸媒組份，其基本組成含有鎂，鹵素，鋁，具有至少六個碳原子的烷氧基族與／或醇，以及鈦。

根據本發明，一經聚合的乙烯聚合用之鈦觸媒組份〔I〕，其是得自於將烯類聚合成上述的鈦觸媒組份〔I〕。

根據本發明，第一種的乙烯聚合用觸媒包括鈦觸媒組份〔I〕與一有機鋁化合物〔II〕。

根據本發明，第二種的乙烯聚合用觸媒包括預聚合的鈦觸媒組份〔I〕，與一有機鋁化合物〔II〕。

根據本發明，乙烯聚合用的方法包括在乙烯聚合用觸媒的參與下，將乙烯或共聚乙烯聚合以具有3至20個碳原子的 $\alpha$ -烯。

### 圖示簡述

圖1是表示本發明中，製備乙烯聚合用鈦觸媒組份之方法的步驟。

## 五、發明說明(6)

發明詳述

根據本發明的乙烯聚合用鈦觸媒組份將於下文中詳細說明其乙烯聚合用觸媒中的鈦觸媒組份，與使用此鈦觸媒組份的乙烯(共)聚合用之方法。

本文中所使用的「聚合」一詞，其意義又並不限於「單純聚合(homopolymerization)」，但可理解成「共聚合」。此外，本文中所使用的「聚合物」一詞並不限於「單純聚合物」，但可理解成「共聚合物」。

圖1是以解說性質表示一方法的實施例，其用以製備本發明之乙烯聚合用鈦觸媒組份。

根據本發明的乙烯聚合用鈦觸媒組份是得自以接觸：

[A] 一固態鎂鋁複體，其含有鎂，鹵素，鋁，以及具有至少六個碳原子的烷氧基族與/或醇等，該複體是得自以接觸

(a-1) 一鎂溶液，其形成於含鹵素的鎂化合物，具至少六個碳原子的醇，以及烴溶劑等，並接觸以

(a-2) 一有機鋁化合物；接觸以

[B] 一四價鈦化合物。

第一，含有鎂，鹵素，鋁，與具有至少六個碳原子的烷氧基族及/或醇之固態鎂鋁複體[A]將描述於后。

固態鎂鋁複體[A]是得自以接觸：

(a-1) 一鎂溶液，其形成於含鹵素的鎂化合物，具至少六個碳原子的醇，以及烴溶劑等，接觸以

五、發明說明 ( 7 )

( a - 2 ) 一有機鋁化合物。

在此固態鎂鋁複體 [ A ] 中，其 A l / M g ( A l : 鋁，M g : 鎂 ) 的原子比一般是在 0 . 0 5 至 1 的範圍，較佳是在 0 . 0 8 至 0 . 7 ，更佳是在 0 . 1 2 至 0 . 6 。 烷氧基族與 / 或醇，其具有至少六個碳原子，其含量在鎂佔 1 重量百分比的基礎下，通常為 0 . 5 至 1 5 重量百分比，較佳是 2 至 1 3 重量百分比，更佳是 5 至 1 0 重量百分比。 X <sup>1</sup> / M g ( X <sup>1</sup> : 鹵素 ) 的原子比一般是在 1 至 3 的範圍，較佳是在 1 . 5 至 2 . 5 。

固態鎂鋁複體 [ A ] 希望是微粒狀的，其粒子直徑較佳是在 1 至 2 0 0 微米 ( μ m ) ，更佳是在 2 至 1 0 0 μ m 的範圍。對於複體 [ A ] 的粒度分佈而言，其幾何標準偏差 ( geometrical standard deviation ) 較佳是在 1 . 0 至 2 . 0 ，特別佳是在 1 . 0 至 1 . 8 的範圍。

應用在製備鎂溶液 ( a - 1 ) 的含鹵素的鎂化合物，其具體例子，在本發明中可包括：

鹵化鎂，諸如，氯化鎂，溴化鎂，碘化鎂，及氟化鎂等；

鹵化烷氧基鎂 ( alkoxymagnesium halides ) ，諸如，氯化甲氧基鎂，氯化乙氧基鎂，氯化異丙氧基鎂，氯化丁氧基鎂，以及氯化辛氧基鎂等；及

鹵化芳氧基鎂 ( aryloxymagnesium halides ) ，諸如，氯化苯氧基鎂，與氯化甲基苯氧基鎂 ( methylphenoxy-magnesium chloride ) 。



五、發明說明(8)

這些化合物可充當作帶有另一金屬的複體或複合物使用，或充當作帶有另一金屬化合物的混合物使用。

在這些中，較佳的是鹵化鎂與鹵化烷氧基鎂；更佳的是氯化鎂。

這些化合物可單獨或組合使用。

本發明中鎂化合物溶液(a-1)是以液體使用，其形成於含鹵素的鎂化合物，具有至少六個碳原子的醇，以及烴溶劑。

本發明中的具有至少六個碳原子的醇，其具體例子可包括：

脂肪醇，諸如，2-甲基戊酮，2-乙基戊酮，2-乙基丁酮，正庚酮，正辛酮，2-乙基己酮，癸酮，十二酮，十四醇，十一酮，油醇，以及硬脂醇等；

脂環醇，諸如，環己酮與甲基環己酮；

芳族醇，諸如，苄基醇，甲基苄基醇，異丙基苄基醇， $\alpha$ -甲基苄基醇，與 $\alpha$ ， $\alpha$ -二甲基苄基醇；以及

含烷氧基的脂族醇，諸如，正丁基溶纖劑(cellosolve)與1-丁氧基-2-丙酮。

較佳是具有至少七個碳原子的醇類。

這些醇類中， $\alpha$ -乙基己酮是特別佳的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(9)

這些醇類可單獨或組合使用。

當含鹵素的鎂化合物，與具有至少六個碳原子的醇，以及烴溶劑互相接觸時，含鹵素的鎂化合物溶解於烴溶劑中以形成鎂溶液。

烴溶劑的具體例子可包括：

脂族烴類，諸如，丙烷，丁烷，正戊烷，異戊烷，正己烷，異己烷，正庚烷，正辛烷，異辛烷，正癸烷，正十二烷，以及煤油(kerosine)；

環脂族烴類，諸如，環戊烷，甲基環戊烷，環己烷，以及甲基環己烷；

芳族烴類，諸如，苯，甲苯，二甲苯；以及

鹵化烴類，諸如，二氯甲烷，氯乙烷，二氯化乙烯，以及氯苯。

在這些中，採用脂族烴類，尤其是具3至10個碳原子，是較佳的。

這些烴溶劑可單獨或組合使用。

含鹵素的鎂化合物，與具有至少6個碳原子的醇，以及烴溶劑的相互接觸通常是在不低於室溫下進行的，不低於65℃是較佳的，約80至300℃是更佳的，最佳是約100至約200℃，其時間在15分鐘至5小時，較佳是在30分鐘至3小時，但這些條件視使用的化合物與醇而有差異，諸如此類。

一般而言，每1莫耳的含鹵素的鎂化合物中，使用醇的含量不低於1莫耳，較佳是在約1.5到約20莫耳，

五、發明說明(10)

更佳是在約 2 . 0 到 1 2 莫耳，但此含量視鎂化合物及溶劑的使用而有差異，諸如此類。

將鎂溶液 ( a - 1 ) 接觸以有機鋁化合物 ( a - 2 ) ，可得到固態鎂鋁複體 [ A ] 。

在本發明中，充當作有機鋁化合物 ( a - 2 ) 較佳是，例如，其以下列化學式 ( iv ) 表示：



其中， $R^a$  是 1 至 1 2 個碳原子之碳氫族，X 是鹵原子或氫，n 是 1 至 3 。

1 至 1 2 個碳原子的碳氫族包括烷基族，環烷基族，以及芳基族。此些族的例子包括甲基，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，甲苯基。

此有機鋁 ( a - 2 ) 的具體例子包括：

三烷基鋁類，諸如，三甲基鋁，三乙基鋁，三異丙基鋁，三異丁基鋁，三辛基鋁，以及三 - 2 - 乙基己基鋁；

烯基鋁類，諸如，異戊二烯鋁 ( isoprenylaluminum ) ；

鹵化二烷基鋁類，諸如，氯化二甲基鋁，氯化二乙基鋁，氯化二異丙基鋁，氯化二異丁基鋁，以及溴化二甲基鋁；

倍半鹵化烷基鋁類 ( alkylaluminum sesquihalides ) ，諸如，倍半氯化甲基鋁，倍半氯化乙基鋁，倍半氯化異丙基鋁，倍半氯化丁基鋁，以及倍半溴化乙基鋁；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

五、發明說明(11)

二鹵化烷基鋁類，諸如，二氯甲基鋁，二氯乙基鋁，二氯異丙基鋁，以及二溴乙基鋁；以及

氫化烷基鋁類，諸如，氫化二乙基鋁，與氫化二異丁基鋁。

有機鋁化合物亦可採用一種化合物，其化學式(v)表示如下：



其中， $R^a$ 是相同於上面公式(iv)中的 $R^a$ ； $n$ 是1或2； $Y$ 是 $-OR^b$ ， $-OSiR^c_3$ ， $-OA\ell R^d_2$ ， $-NR^e_2$ ， $-SiR^f_3$ ，或 $-N(R^g)A\ell R^h_2$ ，(其中， $R^b$ ， $R^c$ ， $R^d$ ，及 $R^h$ 各是甲基，乙基，異丙基，異丁基，環己基，或苯基； $R^e$ 是氫，甲基，乙基，異丙基，苯基，或三甲基甲矽烷基；及 $R^f$ 與 $R^g$ 各是甲基或乙基)。

此有機鋁化合物類的具體例子包括：

(1) 化學式為 $R^a_n A \ell (OR^b)_{3-n}$ 的化合物，諸如，甲醇二甲基鋁(dimethylaluminum methoxide)乙醇二乙基鋁，與甲醇二異丁基鋁；

(2) 化學式為 $R^a_n A \ell (OSiR^c_3)_{3-n}$ 的化合物，諸如， $Et_2A\ell(OSiMe_3)$ ， $(異-Bu)_2A\ell(OSiMe_3)$ ，與 $(異-Bu)_2A\ell(OSiEt_3)$ ；

(3) 化學式為 $R^a_n A \ell (OA\ell R^d_2)_{3-n}$ 的化合物，諸如， $Et_2A\ell OA\ell Et_2$ 與

## 五、發明說明(12)

(異-Bu)<sub>2</sub>AℓOAl(異-Bu)<sub>2</sub>;

(4) 化學式為 R<sup>a</sup><sub>n</sub>Aℓ(NR<sup>o</sup><sub>2</sub>)<sub>3-n</sub> 的化合物，  
諸如，Me<sub>2</sub>AℓNEt<sub>2</sub>，Et<sub>2</sub>AℓNHMe，  
Me<sub>2</sub>AℓNHEt，Et<sub>2</sub>AℓN(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>，以及  
(異-Bu)<sub>2</sub>AℓN(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>;

(5) 化學式為 R<sup>a</sup><sub>n</sub>Aℓ(SiR<sup>f</sup><sub>3</sub>)<sub>3-n</sub> 的化合物，  
諸如，(異-Bu)<sub>2</sub>AℓSiMe<sub>3</sub>；以及

(6) 化學式為 R<sup>a</sup><sub>n</sub>Aℓ[N(R<sup>g</sup>)AℓR<sup>h</sup><sub>2</sub>]<sub>3-n</sub>  
的化合物，諸如，Et<sub>2</sub>AℓN(Me)AℓEt<sub>2</sub>，與  
(異-Bu)<sub>2</sub>AℓN(Et)Aℓ(異-Bu)<sub>2</sub>。

此外，有機鋁化合物亦可採用烷化複體 (complex alkylate)，其形成於週期表中 I 族的金屬與鋁，該烷化複體可以下列化學式表示：



其中，M<sub>1</sub>是Li，Na，或K，R<sup>j</sup>是具1至15個碳原子的烴族。

此烷化複體的具體例子包括LiAℓ(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>與LiAℓ(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>。

在上面示例的有機鋁化合物類中，較佳是使用三烷基鋁，鹵化二烷基鋁，氫化二烷基鋁，以及醇化二烷基鋁 (dialkylaluminum alkoxide)。在這些當中，三烷基鋁，尤其是三乙基鋁是較佳的，因為使用它可以獲得具有受喜愛形狀的觸媒。

這些有機鋁化合物類可單獨，亦可組合使用。

## 五、發明說明(13)

爲了要形成固態鎂鋁複體〔A〕，有機鋁化合物(a-2)的使用量希望是使其製備鎂溶液(a-1)用的具至少6個碳原子的醇對含於有機鋁化合物(a-2)中的鋁原子(A<sub>2</sub>)之莫耳比(ROH/A<sub>2</sub>)在約0.5至7的範圍，1至5是較佳的。

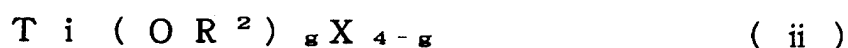
鎂溶液(a-1)接觸以有機鋁化合物(a-2)的進行方式是點滴似地將有機鋁化合物緩慢加入鎂溶液(a-1)中，鎂溶液的鎂濃度較佳是0.005至2莫耳/升，更佳是0.05至1莫耳/升，在加入過程中，順便攪拌鎂溶液。在這樣的方式下，可以得到具有絕佳顆粒特性(絕佳形態學)的固態鎂鋁複體〔A〕。

鎂溶液(a-1)接觸以有機鋁化合物(a-2)的溫度一般是在-50℃至150℃的範圍，-30至100℃是較佳的。

如此所獲得的固態鎂鋁複體〔A〕不含還原有機族，也因此不表現還原能力。

本發明的乙烯聚合用之鈦觸媒組份是得自於上述的固態鎂鋁複體〔A〕接觸以四價化合物〔B〕。

四價的鈦化合物較佳是使用一種化合物，其化學式(ii)表示如下：



其中，R是烴族，X是鹵原子，且 $0 \leq g \leq 3$ 。

此四價鈦化合物〔B〕的具體例子包括：

四鹵化鈦類，諸如，TiCl<sub>4</sub>，TiBr<sub>4</sub>，及

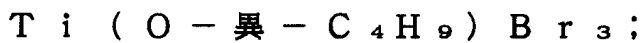
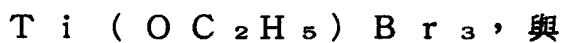
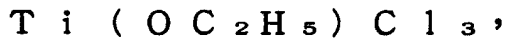
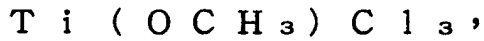
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

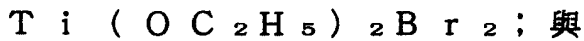
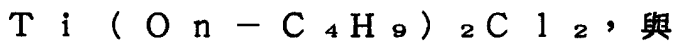
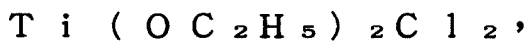
五、發明說明(14)

TiI<sub>4</sub>;

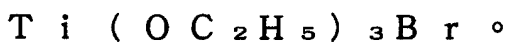
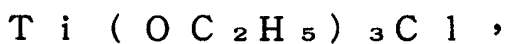
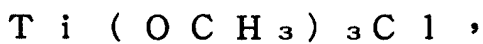
三鹵化烷氧基鈦類，諸如，



二鹵化二烷氧基鈦類，諸如，



一鹵化三烷氧基鈦類，諸如，



在這些當中，使用四鹵化鈦類是較佳的，特別佳的是四氯化鈦。

這些化合物可單獨，亦可組合使用。

使用的四價鈦化合物〔B〕，其含量是使其含於化合物〔B〕的鈦對含於固態鎂鋁複體〔A〕的鎂與鋁之原子比( $\text{Ti} / (\text{Mg} + \text{Al})$ ) 在 0.005 至 1.8 的範圍，較佳是在 0.01 至 1.5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明(15)

固態鎂鋁複體〔A〕接觸以四價鈦化合物〔B〕較佳是在烴溶劑中進行。至於烴溶劑，可採用那些相近於上述的烴類。

在本發明中，其接觸過程通常是在0至150℃，較佳是在50至130℃，更佳是在50至120℃。

本發明的乙烯聚合用鈦觸媒組份可以上述方式獲得，且它的主要組成含有鎂，鹵素，鋁，烷氧基族，與／或具至少6個碳原子的醇，與鈦。在此鈦觸媒組份中的鈦實質上是以四價存在，亦即，超過90%，較佳是超過95%，最佳是100%的鈦原子是以四價狀態存在。

鈦觸媒組份中的Ti/Mg原子比一般是在0.01至1.5的範圍，0.05至1.0是較佳的。

鈦觸媒組份中的Al/Mg原子比一般是在0.1至2.0的範圍，0.13至1.5是較佳的，最佳是0.15至1.2。

烷氧基族與／或醇對鈦觸媒組份中的鈦(OR)/Ti的莫耳比是在0.26至6.0的範圍，0.26至5.0是較佳的，最佳是0.26至4.0。

烷氧基族與／或具至少6個碳原子的醇的含量一般是在0.1至15重量百分比的範圍，0.3至10重量百分比是較佳的，更佳是0.5至6重量百分比，其是以1重量百分比的鎂為基礎的。

鈦觸媒組份較佳是顆粒狀，且其顆粒直徑較佳是在1至200μm的範圍，更佳是在2至100μm。在粒度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線



## 五、發明說明(16)

分佈上，鈦觸媒組份的幾何標準偏差是在 1.0 至 2.0 的範圍，較佳是在 1.0 至 1.8。

本發明的乙烯聚合用之預聚合鈦觸媒組份〔I〕是得自於將一烯預聚合成觸媒，其包括上述的鈦觸媒組份，與上述的有機鋁化合物。

欲聚合成鈦觸媒組份的烯類包括乙烯與前述的具 3 至 20 個碳原子的  $\alpha$ -烯。

在這些當中，較佳是乙烯予以預聚合，或是乙烯與具 3 - 20 個碳原子的  $\alpha$ -烯或乙烯予以預聚合。

本發明的乙烯聚合用之觸媒包括

〔I〕上述的乙烯聚合用鈦觸媒組份，以及

〔II〕上述的有機鋁化合物。

本發明之另一種乙烯聚合用觸媒包括

〔I〕上述的預聚合鈦觸媒組份，以及

〔II〕上述的有機鋁化合物。

根據本發明的乙烯聚合用之方法，是在乙烯聚合用之觸媒的參與下，將乙烯聚合或共聚合以具 3 - 20 個碳原子的  $\alpha$ -烯，其中，觸媒是形成於上述的乙烯聚合用鈦觸媒〔I〕與有機鋁化合物觸媒組份。

欲共聚合以乙烯的具 3 - 20 個碳原子的  $\alpha$ -烯類，其例子包括丙烯，2-甲基丙烯，1-丁烯，1-己烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，3-甲基-1-戊烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯，1-十一烯，及 1-十二烯。 $\alpha$ -烯類可共聚合以多烯類。此多烯類的例子包括

### 五、發明說明(17)

丁二烯，異戊二烯，1，4-己二烯，二環戊二烯，及5-亞乙基-2-原冰片烯。

所獲得的乙烯與 $\alpha$ -烯的共聚合物中，其衍自於乙烯的組成單元之含量較佳是至少在90莫耳%。

如使用於聚合的有機鋁化合物〔II〕，可採用前述的有機鋁化合物(a-2)，其使用於製備乙烯聚合用之鈦觸媒組份。

在聚合中，乙烯聚合用之鈦觸媒組份，其使用量一般約在0.00001至約1毫莫耳，較佳是約0.0001至約0.1毫莫耳，其是對Ti原子，每1升的聚合反應體積而言。

有機鋁化合物〔II〕的使用量可根據需要，在1g原子的含於乙烯聚合用鈦觸媒組份〔I〕中的鈦之基準下，含有1至1000莫耳。

乙烯聚合用之鈦觸媒組份可由載體(carrier)支撐。此載體的例子包括 $Al_2O_3$ ， $SiO_2$ ， $B_2O_3$ ， $MgO$ ， $CaO$ ， $TiO_2$ ， $ZnO$ ， $Zn_2O$ ， $SnO_2$ ， $BaO$ ， $ThO$ 以及諸如苯乙烯/二乙烯基苯共聚合物的樹脂類。

再者，前述的乙烯聚合用之觸媒可預聚合以乙烯。

在聚合階段可使用氫，以使其欲獲得的聚合物之分子量能夠予以控制。

在本發明中，乙烯的聚合作用可使用液相聚合作用，其諸如是溶液聚合作用與懸浮聚合作用，亦或氣相聚合作

### 五、發明說明(18)

用。再者，聚合作用可以是在分批式，半連續式或連續式下進行。

當使用泥漿聚合作用時，任何一種惰性溶劑與乙烯可充當作反應溶劑使用，其中，乙烯在聚合溫度是液體。

此惰性溶劑的例子包括脂族烴類，諸如，丙烷，丁烷，正戊烷，異戊烷，正己烷，異己烷，正庚烷，正辛烷，異辛烷，正癸烷，正十二烷，及煤油；脂環族烴類，諸如，環戊烷，甲基環戊烷，環己烷，與甲基環己烷；以及芳族烴，諸如，苯，甲苯，二甲苯以及乙苯。這些惰性溶劑可單獨使用，亦或組合使用。

聚合溫度通常是在 20 至 150 °C 的範圍，較佳是在 50 至 120 °C，更佳是在 70 至 110 °C；且聚合壓力一般是在 1 至 1,000 kg / cm<sup>2</sup> 的範圍，較佳是在 2 至 40 kg / cm<sup>2</sup>。

共聚合作用可由多重步驟予以完成。

由上所獲得的乙烯聚合物可以是乙烯的單純聚合物，乙烯 /  $\alpha$ -烯的任意共聚合物，亦或分段共聚合物，但以乙烯的單純聚合物，以及乙烯與  $\alpha$ -烯的任意共聚合物是較佳的。

在本發明中，以乙烯單純聚合物或乙烯 /  $\alpha$ -烯共聚合物來製備是特別佳的，其具有的密度在 0.900 至 0.970 g / cm<sup>3</sup>，較佳是在 0.910 g / cm<sup>3</sup>。在此所使用的密度是根據 ASTM D1505 所決定的。

### 五、發明說明(19)

根據上述的本發明，乙烯可(共)聚合以高度聚合活性，而且，乙烯可共聚合以具3-20個碳原子的 $\alpha$ -烯。

在本發明中，所獲得的乙烯(共)聚合物是顆粒狀的，其顆粒直徑一般在10至1,500 $\mu$ m的範圍，較佳是在10至1,000 $\mu$ m。

顆粒的幾何標準偏差是在1.0至2.0的範圍，較佳是1.0至1.8。

根據本發明，由上所獲得的乙烯(共)聚合物具有窄的粒度分佈。

本發明的粉末狀(共)聚合物中，其直徑不小於850 $\mu$ m的顆粒希望其含量不超過1.0重量%，較佳是不超過0.8重量%，特別是不超過0.5重量%；其直徑不大於100 $\mu$ m的顆粒，其含量不超過7.0重量%，較佳是不超過5.0重量%，不超過3.0重量%是特別佳的；且其直徑在100至500 $\mu$ m的顆粒，其含量不低於85重量%，較佳是不低於90重量%；以上是以顆粒的總重量為基準。

由本發明所獲得的乙烯(共)聚合物可含有各式各樣的添加量，諸如，熱安定劑，氣候安定劑，抗靜電劑，抗粘結劑，潤滑劑，結核劑，顏料，染料，無機填充物，以及有機填充物。

### 發明效益 (Effect Of The Invention)

### 五、發明說明(20)

根據本發明的乙烯聚合用之鈦觸媒組份中，含鹵元素的鈦化合物是支撐於固態鎂鋁複體上，且含於此觸媒組份中的鈦是以四價形態存在。因此，使用此鈦觸媒組份可使得乙烯聚合以高聚合活性是可能的，而且，當乙烯共聚合以具3-20個碳原子的 $\alpha$ -烯時，可得以製備具窄粒度分佈的乙烯共聚合物。

特別是，借由乙烯聚合用鈦觸媒組份的使用，可獲得具窄粒度分佈的乙烯(共)聚合物，以及製造出少部份的極小顆粒。

本發明的乙烯(共)聚合用之方法是在使用上述的此乙烯聚合用鈦觸媒組份下進行的，以提供具窄粒度分佈的乙烯(共)聚合物，以及具高度聚合活性的絕佳形態學。當聚合作用是使用泥漿聚合方式，泥漿的加工特性亦是非常好的。

### 實施例

本發明將在下列實施例的參照下，做更詳盡的描述，但這些實施例絕不是限制本發明的範圍。

乙烯聚合物觸媒的分佈，與粒度分佈的量測，以及幾何標準偏差的測定是以下列方式進行的。

1. Mg, Al, Ti

Mg, Al, Ti的含量是用ICP分析測定的，其所使用的分析儀是ICPF1000TR, Shimazu Seisakusho K.K.製造。

83.12.17 修正

A7  
B7

### 五、發明說明 ( 21 )

#### 2 . C $\alpha$

C  $\alpha$  的含量是用硝酸銀滴定法測定的。

#### 3 . O R 族

O R 族 ( 或醇 ) 的含量是以下述方法測定

將完全乾燥的觸媒添加到含有 1 0 重量 % 水的丙酮溶液內，以進行水解，乃至於得到 R O H，且 R O H 是利用氣相移差法測定的。

#### 4 . 粒度分佈與幾何標準偏差

粒度分佈與幾何標準的量測是使用振動器 ( 低螺絲攻型 ( low-tap type )，Iida Seisakusho K.K. 製造 ) 與篩網 ( J I S - Z - 8 8 0 1，Iida 耐用篩，內徑 2 0 0 mm )。

#### 實施例 1

( 觸媒組份的製備 )

將 4 . 8 克的商用去水氯化鎂，1 9 . 5 克的 2 - 乙基己醇，及 2 0 0 毫升的癸烷在 1 4 0 ° C，加熱 3 小時，以形成含氯化鎂的均勻溶液，在溶液中，以點滴狀添加由 6 0 毫莫耳三乙基鋁與 5 2 毫升的癸烷所組成的混合溶液，且在 2 0 ° C 下持續攪拌，歷時 3 0 分鐘。然後，得到的混合物，以 2 小時將其溫度提升至 8 0 ° C，並在同一溫度

(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(22)

加熱 2 小時。在加熱狀態下，當反應完全後，用過濾法將固態部份分離，並用 200 毫升的癸烷清洗一次，以獲得固態鎂鋁複體。

所獲得的固態鎂鋁複體再次懸浮於 200 毫升的癸烷中，且得到的懸浮液添加 400 毫莫耳的四氯化鈦以在 80 °C 進行反應 2 小時。然後，反應生成物以己烷充分清洗，以得到固態觸媒的己烷懸浮體。固態觸媒的組成物列於表 2。

取出部份（相對於 5 克的固態觸媒）的固態觸媒的己烷懸浮體，且將此部份導入 300 毫升的反應器中，其裝有特夫隆攪拌器。並再添加 0.5 克的液體石蠟至反應器，且攪拌反應器中的組份。然後，將反應器置於 40 °C 的槽中，並使氮氣以 80 N l / H r 的流速通過反應器以蒸發己烷。利用蒸發，可得到約含 10 % 液態石蠟的粉末狀 Ti 觸媒組份。

#### [ 聚合作用 ]

在氮氣壓下，將 1 升的純化己烷倒入 2 升裝的熱壓鍋 ( autoclave ) 中。然後，將 1.0 毫莫耳的三乙基鋁與由上獲得的 Ti 觸媒組份懸浮於己烷裡，並將 0.1 毫莫耳（對 Ti 原子而言）的所產生之懸浮體添加至聚合器。系統的溫度升高至 80 °C，並填充以 4.0 kg / c m<sup>2</sup> G 的氫至聚合器，然後，再以 2 小時連續地填充乙烯，而使總壓保持在 8.0 kg / c m<sup>2</sup> G。聚合過程，其溫度保持在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明(23)

80 °C。

當聚合作用完全之後，所製成的乙烯聚合物分離自己  
烷溶劑，並將其乾燥。

乙烯聚合物特性的量測結果列示於表3。

所獲得的粉末狀聚合物，其產量為227克，且聚合  
物的MFR為2.7克/10分鐘，且其視整體比重為  
0.33克/毫升。

粉末狀聚合物的粒度分佈列示於表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明(24)

表 1

> 850 $\mu\text{m}$	850 $\mu\text{m}$ ~ 500 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$ ~ 250 $\mu\text{m}$	250 $\mu\text{m}$ ~ 180 $\mu\text{m}$	180 $\mu\text{m}$ ~ 100 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$ ~ 45 $\mu\text{m}$	< 45 $\mu\text{m}$
0	0.4 重量%	93.1 重量%	4.1 重量%	1.8 重量%	0.6 重量%	0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

實施例 2

觸媒組份的製備及聚合作用是以相似於實施例 1 的方式完成的，除了  $\alpha$ -乙基己酮的用量從 19.5 克改變為 16.3 克，以及三乙基鋁的用量從 60 毫莫耳改變為 46 毫莫耳。

所獲得的聚合物，其特性的測定結果列示於表 3。

實施例 3

觸媒組份的製備與聚合作用是以相似於實施例 2 的方式完成的，除了在添加 400 毫莫耳的四氯化鈦後，其溫度條件從 80 °C 改變為 100 °C。

所獲得的聚合物，其特性的測定結果列示於表 3。

實施例 4

觸媒組份的製備與聚合作用是以相似於實施例 1 的方式完成的，除了 2-乙基己酮的用量從 19.5 克改變為 16.3 克，以及三乙基鋁的用量從 60 毫莫耳改變為 43 毫莫耳。

所獲得的聚合物，其特性的測定結果列示於表 3。

實施例 5

觸媒組份的製備與聚合作用是以相似於實施例 1 的方式完成的，除了 2-乙基己酮的用量從 19.5 克改變為 15.3 克，以及三乙基鋁的用量從 60 毫莫耳改變為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

## 五、發明說明(26)

修正  
補充

4 1 毫莫耳。

所獲得之聚合物，其特性的測定結果列示於表 3。

比較實施例 1

4.8 克的商用去水氯化鎂，與 19.5 克的 2-乙基己醇，以及 200 毫升的癸烷在 140 °C 加熱 3 小時，以形成含氯化鎂的均質溶液。將含有 52 毫莫耳的三乙基鋁與 45 毫升的癸烷所組成的混合溶液點滴狀的添加至溶液，其添加過程在 20 °C 下歷時 30 分鐘，且持續攪拌。然後，得到的混合液，將其溫度在 2.5 小時下提高至 80 °C，且在 80 °C 下加熱 1 小時。在加熱狀態下，待反應完全後，其反應泥漿可容許直立，然後，將上層清液 (supernatant) 移除，且將由上反應所製成含有固態部份的剩餘泥漿添加以 200 毫升的癸烷與 50 毫莫耳的氯化二乙基鋁，以再進行反應，其溫度為 80 °C，時間 1 小時。接著，利用過濾法將固態部份分離，並以 100 毫升的癸烷清洗一次，以製備固態組份，其含有具還原能力的有機基。

所獲得的固態組份再次懸浮於 200 毫升的癸烷中，然後，添加 25 毫莫耳的四氯化鈦至形成的懸浮液中，以在 80 °C 下進行反應 2 小時。接著，固態反應生成物利用過濾法分離，並以己烷清洗 5 次，以獲得鈦觸媒組份。

使用所得到的鈦觸媒組份，乙烯可以相似於實施例的方式聚合。

(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)

所獲得之聚合物，其特性的測定結果列示於表 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(28)

表 2

	固態觸媒之組成物(重量%)						OR/Ti 莫耳比
	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>4+</sup>	Mg	Al	Cl	OR	
實施例 1	7.3	0	8.8	5.0	53	10.5	0.53
實施例 2	7.0	0	10.2	4.7	50	12.8	0.67
實施例 3	7.0	0	8.6	4.0	60	5.3	0.28
實施例 4	6.7	0	9.2	4.4	53	11.4	0.63
實施例 5	6.7	0	9.8	4.6	50	12.9	0.71
比較 實施例 1		5.7	12.0	0.7	43	34	2.20

附記：

OR：烷氧基族與／或醇

## 五、發明說明(29)

表 3

	活 性 g-PE/g- 觸 媒	MFR 克/10分鐘	整體比重 克/毫升	粒度分佈 (重量%)			幾何標 準偏差
				>500 $\mu$ m	100 $\mu$ m ~ 500 $\mu$ m	$\leq$ 100 $\mu$ m	
實施例 1	34,600	2.7	0.33	0.4	99.0	0.6	1.56
實施例 2	36,900	4.4	0.32	0	98.9	1.1	1.51
實施例 3	33,000	4.9	0.31	0.7	98.0	1.5	1.60
實施例 4	31,200	5.7	0.30	0.3	98.8	0.8	1.64
實施例 5	33,900	4.5	0.30	0.2	98.2	1.6	1.54
比較 實施例 1	10,600	2.8	0.30	1.1	98.1	0.9	1.54

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

83年12月17日 修正  
補充

比較實施例 2

[ 觸媒 ]

30 毫莫耳的商用去水氯化鎂懸浮於 150 毫升的正癸烷。將 120 毫莫耳的正丁醇點滴狀地添加至生成的懸浮液中，持續攪拌懸浮液 1 小時，以在 80 °C 下進行反應 3 小時。然後在室溫下，再將 240 毫莫耳的一氯化二乙基鋁點滴狀地添加至懸浮液，以在 90 °C 下進行反應 3 小時，反應所獲得的固態部份予以清洗，然後懸浮於正癸烷中，以形成正癸烷懸浮液。將 3 毫莫耳的四氯化鈦點滴狀的添加至懸浮液中以在 25 °C 下進行反應 10 分鐘。

所獲得的觸媒之組成物列示於表 4。

[ 聚合作用 ]

將 2 升裝的不銹鋼熱壓鍋完全填充以氬氣，然後，再倒入 1 升的正己烷，且加熱至 50 °C。接著，將 1.0 毫莫耳的三異丁基鋁，與 0.5 毫莫耳的二氯乙烯，以及 0.02 毫莫耳（對 Ti 原子而言）的由上所獲得之觸媒添加至熱壓鍋中。密封熱壓鍋之後，填充以氬氣，以使表壓在 4.5 kg / cm<sup>3</sup>，然後，再填充以乙烯，以使表壓在 8 kg / cm<sup>3</sup>。反應系統維持在 80 °C 下 2 小時，且同時連續地填充以乙烯至熱壓鍋，以使總壓維持在 8 kg / cm<sup>3</sup> - G。

所獲得的聚乙烯，其產量為 3.6 克，此量是相對於 16,800 g / PE / g - 觸媒的聚合活性。

(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)

表 4

	固態觸媒之組成物(重量%)							OR/Ti 之莫耳比
	Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>4+</sup>	Mg	Al	Cl	OR	
比較 實施例 2	3.6	1.5	2.4	17	4.2	70	1.4	0.10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明(32)

實施例 6

[ 預聚合作用 ]

將配備有攪拌器的圓筒燒瓶倒入 200 毫升的純化己烷，與 6 毫莫耳的三乙基鋁，與 2 毫莫耳（對 Ti 原子而言）的由實施例 1 所獲得的粉末狀鈦觸媒組份之己烷懸浮液。接著，將乙烯以  $1.74 \text{ N l} / \text{小時}$  的餵食速率，在  $20^\circ\text{C}$ ，以 3 小時填充至燒瓶，以使觸媒組份與乙烯進行聚合作用。聚乙烯的製成量為 5 克，其是以 1 克的觸媒為基準。

[ 聚合作用 ]

在氮氣壓下，將 2 升裝的熟壓鍋倒入 1 升的純化己烷。再添加 1.0 毫莫耳的三乙基鋁，與 0.01 毫莫耳（對 Ti 原子而言）的在上階段經預聚合的觸媒組份至熟壓鍋中，且將系統溫度升高至  $80^\circ\text{C}$ 。接著，將熟壓鍋填充以氫氣，以使系統的壓力在  $4.0 \text{ kg} / \text{cm}^2 - \text{G}$ ，且再連續 2 小時填充以乙烯，以使總壓達到  $8.0 \text{ kg} / \text{cm}^2 - \text{G}$ 。在聚合階段，其溫度維持在  $80^\circ\text{C}$ 。待聚合作用完全後，將製成的乙烯聚合物自己烷溶劑分離，並將其乾燥。

聚合物特性的測定結果列示於表 5。

## 五、發明說明(33)

表 5

	活 性 g-PE/g- 觸 媒	MFR 克/10分鐘	整體比重 克/毫升	粒度分佈(重量%)		
				>500 $\mu$ m	100 $\mu$ m ~ 500 $\mu$ m	$\leq$ 100 $\mu$ m
實施例 6	32,800	2.3	0.34	0.6	98.5	0.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (34) 年 7 月 17 日 修正  
比較實施例 5 補充

在 400 毫升裝的 4 頸燒瓶中，將 30 毫莫耳的去水氯化鎂懸浮於 150 毫升的正癸烷中，再以點滴狀地添加 180 毫莫耳的乙醇至生成的懸浮液中，其過程歷時 1 小時，且持續攪拌，並在室溫下進行反應 1 小時。在反應後，可從脹大的氯化鎂得到白色的粉末。然後，在室溫下，以點滴狀地添加 84 毫莫耳的一氯二乙基鋁至反應系統中，並在 30 °C 下進行反應 1 小時。接著，將 300 毫莫耳的四氯化鈦添加至反應系統中，並在攪拌反應溶液下，將系統溫度提昇至 80 °C，以進行反應 3 小時。待反應完全後，將固態部份自溶液分離，並以 2 升的正癸烷清洗固態部份。

[ 聚合作用 ]

將 2 升裝的不銹鋼熱壓鍋完全填充以氮氣。然後，再填充以 1 升的正己烷，且加熱至 50 °C。添加 1.0 毫莫耳的三異丁基鋁，與 0.5 毫莫耳的二氯乙烯，以及 0.02 毫莫耳（對 Ti 原子而言）的由上所製得的觸媒至熱壓鍋中，並將熱壓鍋密封，之後，將氮氣填充入熱壓鍋直至表壓為 4.5 kg / c m<sup>2</sup>，再填充以乙烯直至表壓為 8 kg / c m<sup>2</sup>。然後，在 80 °C 下，連續 2 小時乙烯填充入熱壓鍋，以使總壓維持在 8 kg / c m<sup>2</sup> - G。

所獲得的聚合物，其特性的測定結果列示於表 6。

(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)

表 6

	活 性 g-PE/g- 觸 媒	MFR 克/10分鐘	整體比重 克/毫升	粒度分佈 (重量%)			幾何標 準偏差
				>500 $\mu$ m	100 $\mu$ m ~ 500 $\mu$ m	$\leq$ 100 $\mu$ m	
比較 實施例 3	36,600	3.0	0.31	17.6	65.8	16.5	2.29

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱: )

乙烯聚合用之鈦觸媒組份，乙烯聚合用觸媒，以及使用該觸媒使乙烯聚合之方法

本發明係揭露一種乙烯聚合用之鈦觸媒組份，其得自於將一固態鎂鋁複體 (complex) [A] 接觸以四價鈦化合物，其中，固態鎂鋁複體 [A] 含有鎂、鹵素，鋁，以及具有至少 6 個碳原子的烷氧基族與 / 或醇，且其是得自於將一含鹵素的鎂化合物所形成的鎂溶液 (a-1)，與一具有至少六個碳原子的醇，以及一烴八溶劑等，接觸以有機鋁化合物 (a-2) (organoaluminum compound)。本發明亦揭露乙烯聚合用之方法，其特徵為在乙烯聚合用之觸媒的參與下，將乙烯聚合或共聚以具有 3 至 20 個碳原子的  $\alpha$ -烯，其中，觸媒包括上述乙烯聚合用之鈦觸媒組份 [I]，以及有機鋁化合物觸媒組份 [II]。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 英文發明摘要 (發明之名稱: )

附註：本案已向

國 (地區) 申請專利、申請日期：

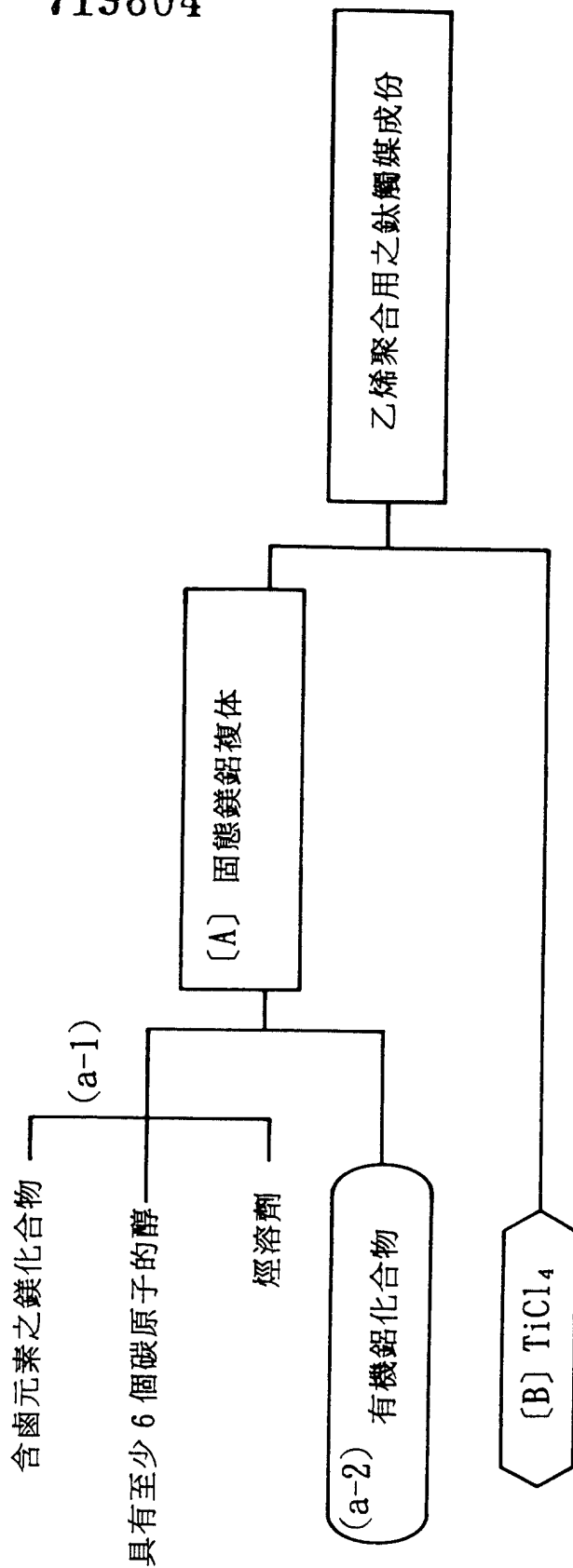
案號：

日本

1992.10.5 266068/1992



第 1 圖



## 六、申請專利範圍

附件

第 82108092 號 專利 申請 案

85.12.30 修正  
補充  
文申請專利範圍修正本

民國 85 年 12 月 修正

1. 一種 乙 烯 聚 合 用 之 鈦 觸 媒 組 份 ， 其 特 徵 為 它 是 由 以 下 [ A ] 與 [ B ] 接 觸 所 製 成 的

[ A ] 一 固 態 鎂 鋁 複 體 ， 含 有 鎂 ， 鹵 素 ， 鋁 ， 以 及 具 有 至 少 6 個 碳 原 子 之 脂 族 基 的 單 烷 氧 基 與 / 或 單 元 醇 ， 該 複 體 是 由 以 下 ( a - 1 ) 與 ( a - 2 ) 接 觸 所 得 到 的 ，

( a - 1 ) 一 鎂 溶 液 ， 由 含 鹵 素 的 鎂 化 合 物 ， 具 有 至 少 6 個 碳 原 子 之 脂 族 基 的 單 元 醇 ， 以 及 烴 溶 劑 所 形 成 的 ，

( a - 2 ) 一 有 機 鋁 化 合 物 ；

[ B ] 一 四 價 鈦 化 合 物 ， 係 以 式  $Ti(O R_2)_g X_{4-g}$  表 示 ( 其 中 R 為 烴 基 ， X 為 鹵 素 原 子 ， 且  $0 \leq g \leq 3$  ) ，

其 中 鈦 觸 媒 組 份 中 的 鈦 原 子 有 90% 以 上 是 呈 四 價 狀 態 ， 且 烷 氧 基 與 / 或 醇 對 鈦 的 莫 耳 比 在 0.26 至 6.0 的 範 圍 。

2. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 乙 烯 聚 合 用 鈦 觸 媒 組 份 ， 其 中 鈦 觸 媒 組 份 是 由 固 態 鎂 鋁 複 體 [ A ] 與 四 價 鈦 化 合 物 [ B ] 在 烴 溶 劑 中 接 觸 而 製 得 的 。

3. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 乙 烯 聚 合 用 鈦 觸 媒 組 份 ， 其 中 鈦 觸 媒 組 份 是 得 自 將 固 態 鎂 鋁 複 體 [ A ] 在 烴 溶 劑 中 於 50 至 120 °C 的 溫 度 下 接 觸 四 價 鈦 化 合 物 [ B ] 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 六、申請專利範圍

4. 一種得自於將一烯烴預聚合至一觸媒的乙烯聚合用之預聚合鈦觸媒組份，其特徵為包括

[ I ] 一乙烯聚合用之鈦觸媒成份，其得自將以下 [ A ] 與 [ B ] 接觸，

[ A ] 一含有鎂，鹵素，鋁，以及具有至少 6 個碳原子之脂族基的單烷氧基與 / 或單元醇之固態鎂鋁複體，該複體是得自將以下 ( a - 1 ) 與 ( a - 2 ) 接觸

( a - 1 ) 一鎂溶液，由含鹵素的鎂化合物，具有至少 6 個碳原子之脂族基的單元醇，以及烴溶劑所形成，

( a - 2 ) 一有機鋁化合物；

[ B ] 一四價鈦化合物，係以式  $Ti(O R_2)_g X_{4-g}$  表示 ( 其中 R 為烴基，X 為鹵素原子，且  $0 \leq g \leq 3$  ) ，

其中鈦觸媒組份中的鈦原子有 90% 以上是呈四價狀態，且烷氧基與 / 或醇對鈦的莫耳比在 0.26 至 6.0 的範圍，以及

[ II ] 一有機鋁化合物，係以式  $R^a Al X_{3-n}$  表示 ( 其中  $R^a$  為具有 1 至 12 個碳原子之烴基，X 為鹵素原子或氫，n 為 1 至 3 ) 。

5. 一種乙烯聚合用之觸媒，其特徵為包括：

[ I ] 如申請專利範圍第 1 項之乙烯聚合用之鈦觸媒組份，以及

[ II ] 一有機鋁化合物，係以式  $R^a Al X_{3-n}$  表示 ( 其中  $R^a$  為具有 1 至 12 個碳原子之烴基，X 為鹵素原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉



## 六、申請專利範圍

或氫， $n$  為 1 至 3 ) 。

6 . 一種乙烯聚合用之觸媒，其特徵為包括：

[ I ] 如申請專利範圍第 4 項之乙烯聚合用之烯烴預聚合鈦觸媒組份，以及

[ II ] 一有機鋁化合物，係以式  $R^a Al X_{3-n}$  表示（其中  $R^a$  為具有 1 至 12 個碳原子之烴基， $X$  為鹵素原子或氫， $n$  為 1 至 3 ) 。

7 . 一種乙烯聚合之方法，其特徵為將乙烯聚合或將乙烯與具有 3 - 20 個碳原子的  $\alpha$  - 烯烴共聚合，且其是在有乙烯聚合用之觸媒的參與下進行的，此觸媒包括：

[ I ] 如申請專利範圍第 1 項之乙烯聚合用之鈦觸媒組份，與

[ II ] 一有機鋁化合物，係以式  $R^a Al X_{3-n}$  表示（其中  $R^a$  為具有 1 至 12 個碳原子之烴基， $X$  為鹵素原子或氫， $n$  為 1 至 3 ) 。

8 . 一種乙烯聚合之方法，其特徵為將乙烯聚合或將乙烯與具 3 至 20 個碳原子之  $\alpha$  - 烯烴共聚合，且其是在有乙烯聚合用之觸媒的參與下進行的，此觸媒包括：

[ I ] 如申請專利範圍第 4 項之乙烯聚合用之烯烴預聚合的鈦觸媒組份，與

[ II ] 一有機鋁化合物，係以式  $R^a Al X_{3-n}$  表示（其中  $R^a$  為具有 1 至 12 個碳原子之烴基， $X$  為鹵素原子或氫， $n$  為 1 至 3 ) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

## 六、申請專利範圍

附件

第 82108092 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 85 年 12 月 修正

1. 一種 乙 烯 聚 合 用 之 鈦 觸 媒 組 份，其 特 徵 為 它 是 由 以 下 [ A ] 與 [ B ] 接 觸 所 製 成 的

[ A ] 一 固 態 鎂 鋁 複 體，含 有 鎂，鹵 素，鋁，以 及 具 有 至 少 6 個 碳 原 子 之 脂 族 基 的 單 烷 氧 基 與 / 或 單 元 醇，該 複 體 是 由 以 下 ( a - 1 ) 與 ( a - 2 ) 接 觸 所 得 到 的，

( a - 1 ) 一 鎂 溶 液，由 含 鹵 素 的 鎂 化 合 物，具 有 至 少 6 個 碳 原 子 之 脂 族 基 的 單 元 醇，以 及 烴 溶 劑 所 形 成 的，

( a - 2 ) 一 有 機 鋁 化 合 物；

[ B ] 一 四 價 鈦 化 合 物，係 以 式  $Ti(O R_2)_g X_{4-g}$  表 示 ( 其 中 R 為 烴 基，X 為 鹵 素 原 子，且  $0 \leq g \leq 3$  )，

其 中 鈦 觸 媒 組 份 中 的 鈦 原 子 有 90% 以 上 是 呈 四 價 狀 態，且 烷 氧 基 與 / 或 醇 對 鈦 的 莫 耳 比 在 0.26 至 6.0 的 範 圍。

2. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 乙 烯 聚 合 用 鈦 觸 媒 組 份，其 中 鈦 觸 媒 組 份 是 由 固 態 鎂 鋁 複 體 [ A ] 與 四 價 鈦 化 合 物 [ B ] 在 烴 溶 劑 中 接 觸 而 製 得 的。

3. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 乙 烯 聚 合 用 鈦 觸 媒 組 份，其 中 鈦 觸 媒 組 份 是 得 自 將 固 態 鎂 鋁 複 體 [ A ] 在 烴 溶 劑 中 於 50 至 120 °C 的 溫 度 下 接 觸 四 價 鈦 化 合 物 [ B ]。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

4. 一種得自於將一烯烴預聚合至一觸媒的乙烯聚合用之預聚合鈦觸媒組份，其特徵為包括

〔 I 〕一乙烯聚合用之鈦觸媒成份，其得自將以下〔 A 〕與〔 B 〕接觸，

〔 A 〕一含有鎂，鹵素，鋁，以及具有至少 6 個碳原子之脂族基的單烷氧基與 / 或單元醇之固態鎂鋁複體，該複體是得自將以下 ( a - 1 ) 與 ( a - 2 ) 接觸

( a - 1 ) 一鎂溶液，由含鹵素的鎂化合物，具有至少 6 個碳原子之脂族基的單元醇，以及烴溶劑所形成，

( a - 2 ) 一有機鋁化合物；

〔 B 〕一四價鈦化合物，係以式  $Ti(O R_2)_g X_{4-g}$  表示 ( 其中 R 為烴基，X 為鹵素原子，且  $0 \leq g \leq 3$  )，

其中鈦觸媒組份中的鈦原子有 90% 以上是呈四價狀態，且烷氧基與 / 或醇對鈦的莫耳比在 0.26 至 6.0 的範圍，以及

〔 II 〕一有機鋁化合物，係以式  $R^a A \text{ } \text{ } X_{3-n}$  表示 ( 其中  $R^a$  為具有 1 至 12 個碳原子之烴基，X 為鹵素原子或氫，n 為 1 至 3 )。

5. 一種乙烯聚合用之觸媒，其特徵為包括：

〔 I 〕如申請專利範圍第 1 項之乙烯聚合用之鈦觸媒組份，以及

〔 II 〕一有機鋁化合物，係以式  $R^a A \text{ } \text{ } X_{3-n}$  表示 ( 其中  $R^a$  為具有 1 至 12 個碳原子之烴基，X 為鹵素原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 六、申請專利範圍

或氫， $n$  為 1 至 3 ) 。

6 . 一種乙烯聚合用之觸媒，其特徵為包括：

〔 I 〕 如申請專利範圍第 4 項之乙烯聚合用之烯烴預聚合鈦觸媒組份，以及

〔 II 〕 一有機鋁化合物，係以式  $R^a Al X_{3-n}$  表示（其中  $R^a$  為具有 1 至 12 個碳原子之烴基， $X$  為鹵素原子或氫， $n$  為 1 至 3 ) 。

7 . 一種乙烯聚合之方法，其特徵為將乙烯聚合或將乙烯與具有 3 - 20 個碳原子的  $\alpha$  - 烯烴共聚合，且其是在有乙烯聚合用之觸媒的參與下進行的，此觸媒包括：

〔 I 〕 如申請專利範圍第 1 項之乙烯聚合用之鈦觸媒組份，與

〔 II 〕 一有機鋁化合物，係以式  $R^a Al X_{3-n}$  表示（其中  $R^a$  為具有 1 至 12 個碳原子之烴基， $X$  為鹵素原子或氫， $n$  為 1 至 3 ) 。

8 . 一種乙烯聚合之方法，其特徵為將乙烯聚合或將乙烯與具 3 至 20 個碳原子之  $\alpha$  - 烯烴共聚合，且其是在有乙烯聚合用之觸媒的參與下進行的，此觸媒包括：

〔 I 〕 如申請專利範圍第 4 項之乙烯聚合用之烯烴預聚合的鈦觸媒組份，與

〔 II 〕 一有機鋁化合物，係以式  $R^a Al X_{3-n}$  表示（其中  $R^a$  為具有 1 至 12 個碳原子之烴基， $X$  為鹵素原子或氫， $n$  為 1 至 3 ) 。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

附件 1： 第82108092號專利申請案

85.12.30  
中文補充實施例/比較實施例

民國83年12月呈

比較實施例 A

完全按照EP-A-022675(引證一)之實施例 1 步驟進行實驗，得到的觸媒組成列示於下表 1

表 1

Ti	Mg	Cl	Al (重量%)	2-乙基己氧基(OR)	OR/Ti 莫耳比
3.3	16	57	1.6	1.4	0.16

以此鈦觸媒成份依類似於實施例 1 的方式將乙烯聚合，得到的聚合物性質經測量結果列示於下表 2

表 2

活性(g-PE/g-觸媒)	MFR (g/10 min)	體比重(g/cc)
25,800	1.3	0.34

將此比較實施例 A 與本案實施例 1 - 6 比較可知，引證一的觸媒系統在乙烯聚合的催化活性上較差。

## 實施例 A

依本案實施例 1 製備觸媒。

利用製成的觸媒依類似於WO 85/04174(引證四)之方式將乙烯及 4-甲基-1-戊烯共聚合。得到的聚合物性質經量測得結果示於下表 3，引證四實施例 1 之數據亦列於其中。

表 3

觸 媒	活 性 (g-PE/g-觸媒)	MFR (g/10 min)	密 度 (g/ml)
引證四之實施例 1	8600	1.4	0.925
實施例 A	13000	1.8	0.930

由實施例 A 與引證四之實施例 1 比較可知，本案之觸媒系統在乙烯共聚合反應上之催化活性較佳。

## 比較實施例 B

以類似於本案實施例 1 之方式製備觸媒成份並進行乙烯聚合反應，但添加混合的懸浮液，而此懸浮液是藉由將 1820mmol 的四氯化鈦懸浮於 50ml 癸烷中而得到的，並非添加 400mmol 之四氯化鈦。

得到的觸媒組成列示於下表 4。

表 4

Ti <sup>4+</sup>	Mg	Cl	Al (重量%)	2-乙基己氧基(OR)	OR/TI 莫耳比
9.9	10.0	58	4.8	2.9	0.11

得到的聚合物其性質經量測結果則列示於下表 5。

表 5

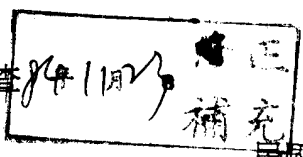
活性 g-PE/g-觸媒	MFR g/10min	體比重 g/cc	粒徑分佈		
			>500 $\mu$ m	100 $\mu$ m至 500 $\mu$ m	$\leq$ 100 $\mu$ m
26300	2.1	0.29	0.4	98.6	1.0

由本案實施例 1 - 6 與上述比較實施例 B 比較結果可知，在其他條件均相同的情況下 OR/TI 莫耳比低於 0.26 之觸媒其活性比 OR/TI 莫耳比介於 0.26-6 之範圍者為差。

7/19/84

附件2a:

第82108092號專利再審查



中文補充比較實施例

民國84年11月呈

比較實施例 C

完全按照EP-A-022675(引證案)之實施例3步驟進行實驗，得到的觸媒組成列示於下表 6

表 6

Ti	Mg	Cl	Al (重量%)	油烷氧基 (OR)	OR/Ti 莫耳比
3.3	17	63	0.3	2.7	0.15

以此鈦觸媒組份依類似於本案實施例 1 的方式將乙烯聚合，得到的聚合物性質經測量結果列示於下表 7

表 7

活性 g-PE/g-觸媒	MFR g/10min	體比重 g/cc	粒徑分佈 (重量%)		
			>850 $\mu$ m	100 $\mu$ m至 850 $\mu$ m	$\leq$ 100 $\mu$ m
7,600	1.7	0.28	1.2	92.7	6.1



## 比較實施例D

完全按照EP-A-022675 (引證案) 之實施例 4 步驟進行實驗，得到的觸媒組成列示於下表 8

表 8

Ti	Mg	Cl	Al	(OR)	OR/Ti 莫耳比
			(重量%)		
4.6	14	50	1.5	3.9	0.28

以此鈦觸媒組份依類似於本案實施例 1 的方式將乙烯聚合，得到的聚合物性質經測量結果列示於下表 9

表 9

活性 g-PE/g-觸媒	MFR g/10min	體比重 g/cc	粒徑分佈 (重量%)		
			>850 $\mu$ m	100 $\mu$ m至 850 $\mu$ m	$\leq$ 100 $\mu$ m
19,800	2.3	0.30	5.0	94.1	0.9