



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I410440 B

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：098119473

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 11 日

(51) Int. Cl. : C08F4/654 (2006.01)

C08F4/02 (2006.01)

C08F10/00 (2006.01)

C08F10/06 (2006.01)

(30) 優先權：2008/06/11 美國

61/060,646

(71) 申請人：盧摩斯諾佛倫科技公司 (德國) LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH (DE)
德國(72) 發明人：克蘭德沃斯 道格拉斯 D KLENDWORTH, DOUGLAS D. (US)；強森 肯尼士 W
JOHNSON, KENNETH W. (US)；溫特 安卓亞斯 WINTER, ANDREAS (DE)；藍
格后瑟 法蘭茲 LANGHAUSER, FRANZ (DE)

(74) 代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56) 參考文獻：

US 5468698

US 6020279

審查人員：謝錦淇

申請專利範圍項數：34 項 圖式數：5 共 0 頁

(54) 名稱

高活性齊格勒-納塔觸媒、製備觸媒的方法及其用途

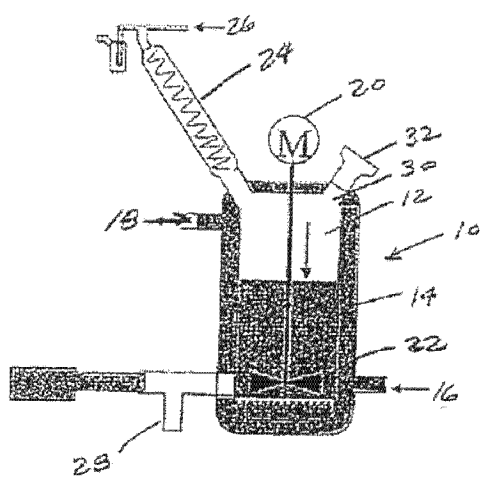
HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, PROCESS FOR PRODUCING CATALYSTS AND
USE THEREOF

(57) 摘要

本發明一方面內容係關於一種經改良的齊格勒-納塔觸媒。特別的是，本發明係關於此觸媒在烯烴聚合反應成為聚烯烴的用途，特別地關於一種製備齊格勒-納塔觸媒的經改良方法。

The present invention relates, in one aspect, to an improved Ziegler-Natta catalyst. In particular, the invention relates to the use of such catalyst in the polymerization of olefins to polyolefins, and particularly to an improved method for making a Ziegler-Natta catalyst.

圖 1



- 10 . . . 反應器容器
- 12 . . . 反應腔室
- 14 . . . 夾套
- 16 . . . 入口
- 18 . . . 出口
- 20 . . . 馬達
- 22 . . . 攪拌器
- 24 . . . 回流冷凝器
- 26 . . . 沖洗源
- 28 . . . 出料口
- 30 . . . 加入口
- 32 . . . 蓋子

六、發明說明：

優先權請求

本發明係請求 2008 年 6 月 11 日申請的美國臨時申請案第 61/060,646 號的優先權，其全文以引用方式併入本文。

【發明所屬之技術領域】

本發明就一方面而言係關於一種經改良的齊格勒-納塔觸媒。特別而言，本發明係關於此種觸媒在烯烴聚合反應而成為聚烯烴的用途，特別是關於一種製備齊格勒-納塔觸媒的改良方法。

【先前技術】

齊格勒-納塔觸媒一般而言係由觸媒載體材料，過渡金屬成分以及一或多種滿足該金屬的價數的配位體所構成。過渡金屬成分一般而言係為第 4 至 8 族的過渡金屬，常用者為鈦、鋯、鉻或鈮。過渡金屬通常係以金屬鹵化物(例如 $TiCl_4$)被提供。齊格勒-納塔觸媒被用於有效地促進烯烴聚合反應的高產率。在烯烴的聚合反應中，觸媒係與有機鋁共觸媒併用。

當被用於催化丙烯的聚合反應時，第三種成分可用於觸媒中。第三種成分為電子供給者(electron donor)，其係用於控制聚合物的立體規整性(stereoregularity)。第三種成分可在合成期間被併入觸媒中(內部供給者)，或者可在聚合反應期間被加入聚合反應器(外部供給者)。在一些反應中，內

部供給者以及外部供給者二者皆可供使用。芳香族脂類，二醚類，琥珀酸酯類以及位阻胺類為可用於形成聚丙烯的化合物實例。

一種供使用於一些齊格勒-納塔觸媒的習知載體材料係為 $MgCl_2$ 。 $MgCl_2$ 材料有時與乙醇(EtOH)錯合。EtOH 與過渡金屬鹵化物(例如 $TiCl_4$)反應以製備觸媒。

製備 $MgCl_2-xEtOH$ 錯合物的方法(其中 x 係為載體材料中 EtOH 分子的平均數目)被敘述於數篇專利中。例如，美國專利第 5,468,698 號(頒予 Koskinen)係揭示製備 $MgCl_2-xEtOH$ 載體材料的方法。熔融 $MgCl_2-xEtOH$ 錯合物($x=3.3$ 至 5.5)被噴予受熱室以形成微粒 $MgCl_2-xEtOH$ 材料，其中 $x=2.0$ 至 3.2 。Koskinen 並未敘述使用載體材料所製成的任何特別觸媒的組合物。

使用 $MgCl_2-xEtOH$ 載體的觸媒亦有被敘述。例如，美國專利第 4,829,034(頒予 Iiskolan)敘述齊格勒-納塔觸媒，以及製造觸媒的方法，該方法係使用 $MgCl_2-xEtOH$ 載體，其中 x 約為 3。在 Iiskolan 的專利中，載體材料首先與內部供給者(例如 D-i-BP)接觸。然後，載體 D-i-BP 錯合物與 $TiCl_4$ 合併以形成觸媒。

美國專利第 6,020,279(頒予 Uwai)敘述一種製造齊格勒-納塔觸媒的方法，其係藉由製造 $MgCl_2-xEtOH$ 載體，其中 $x=1.5$ 至 2.1 且載體具有 91 微米的平均顆粒直徑。載體與鈦鹵化物(例如 $TiCl_4$)與電子供給者在脂肪族溶劑存在下於 $120^\circ C$ 至 $135^\circ C$ 合併 10 分鐘。

雖然多種齊格勒-納塔觸媒業已被開發，由於烯烴聚合反應的重要性，仍然有開發具有改良活性的觸媒的需求。改良觸媒活性會導致更高的產物產率且減少烯烴聚合反應所需要的觸媒數量，其降低了觸媒成本以及聚合物中的觸媒不純化物(減少灰含量)，造成具有較佳性能分佈的聚合物。

無論用於製造 $MgCl_2$ 載體的方法為何，或者即使此載體被使用於典型製造的齊格勒-納塔觸媒中，只有混合本發明所教示的齊格勒-納塔觸媒的三種必要成分的獨特方法將會產生在本發明中所發現的異常高活性、氫回應以及立體規整性活性。

【發明內容】

本發明係關於一種經改良的齊格勒-納塔觸媒，其係使用合併球形 $MgCl_2-xROH$ 載體的經改良的程序，其中 R 係為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈、環狀或支鏈烴單元且 ROH 係為醇或至少二個不同醇的混合物，較佳者其中 ROH 係為乙醇或乙醇與較高碳醇的混合物，其 R 係為具有 3 至 10 個碳原子、較佳者 4 至 10 個碳原子的直鏈、環狀或支鏈烴單元；且其中 x 具有約 1.5 至 6.0，較佳約 2.5 至 4，更佳約 2.9 至 3.4，以及又更佳為 2.95 至 3.35 的範圍。

觸媒包括第 4 至 8 族過渡金屬，例如 Ti，以及內部供給者如芳香族酯，二醚，琥珀酸酯，或位阻胺，較佳為二烷基酞酸酯如二異丁基酞酸酯(D-i-BP)或二-正-丁基酞酸酯

(D-n-BP)。本發明的觸媒具有在烯烴聚合反應的改良活性以及優良的立體規整性活性和氫敏感度。

本發明亦關於一種製造經改良的齊格勒-納塔觸媒的方法。一般而言，球形 $MgCl_2-xROH$ ($x=3.0$ 至 3.3) 係在低溫下 ($-10^\circ C$ 至 $+10^\circ C$) 經過渡金屬鹵化物 (例如 $TiCl_4$) 處理。反應產物經加熱至約 $50^\circ C$ 且與內部供給者接觸。所製得預觸媒被加熱至約 $105^\circ C$ 且維持在該溫度達一段時間，較佳為約 1 至 2 小時。反應混合物被冷卻至室溫且固體觸媒被有機溶劑/ $TiCl_4$ 混合物在提高溫度下萃取。該觸媒經溶劑例如庚烷沖洗以及經真空乾燥。

本發明經改良的觸媒可用於製造聚丙烯或其他經聚合的烯烴。本發明的觸媒展現經改良的活性，同時製造具有優良立體特異性和形態的聚合物。

【實施方式】

本發明係關於一種經改良的齊格勒-納塔觸媒，其係使用合併球形 $MgCl_2-xROH$ 載體的經改良的程序，其中 R 係為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈、環狀或支鏈烴單元且 ROH 係為醇或至少二個不同醇的混合物，較佳者其中 ROH 係為乙醇或乙醇與較高碳醇的混合物，其 R 係為具有 3 至 10 個碳原子、較佳者 4 至 10 個碳原子的直鏈、環狀或支鏈烴單元；且其中 x 具有約 1.5 至 6.0，較佳約 2.5 至 4，更佳約 2.9 至 3.4，以及又更佳為 2.95 至 3.35 的範圍。

本文所指此種載體材料係為“球形 $MgCl_2$ 載體”。球

形 $MgCl_2$ 載體可具有任何所欲的粒子尺寸。在較佳具體實例中，球形 $MgCl_2$ 載體具有平均粒子尺寸(d_{50})介於約 10 微米至 200 微米之間，較佳 20 微米及 150 微米之間，以及最佳介於 30 微米及 120 微米之間，以及又更佳介於 30 微米及 120 微米之間，以及更佳介於 40 微米及 90 微米之間。球形 $MgCl_2$ 載體可根據美國專利第 4,829,034(頒予 Iiskolan 以及 Koskinen)加以製備或者美國專利第 5,905,050(頒予 Koshinen)係藉由噴予-冷卻熔融 $MgCl_2$ -醇加合物加以製備。三種較佳固體載體的物理特徵簡列於表 1 中。

表 1

直徑 (微米)	鎂 重量%	EtOH 重量%	水 重量%	Malvern (微米)			EtOH/ $MgCl_2$
				D10	D50	D90	
40	9.9	57.6	0.3	27	42	57	3.1
60	9.8	58.8	0.2	47	66	88	3.1
90	9.7	59.4	0.3	67	97	134	3.2

本發明的齊格勒-納塔觸媒包括第 4 至 8 族過渡金屬，較佳第 4 至 6 族過渡金屬。在較佳具體實例中，觸媒併入 Ti, Zr, V 或 Cr，且最佳為 Ti。過渡金屬係典型以鹵化形式提供，例如氯化物，溴化物或碘化物。特佳為氯化鈦。

本發明的齊格勒-納塔觸媒係藉由使球形 $MgCl_2$ 載體與過渡金屬成分在低溫(較佳在 $+10^{\circ}C$ 或更低)的反應器中在伴隨著攪拌而接觸之下製備。球形 $MgCl_2$ 載體以及過渡金屬成分可以任一順序加入反應器，換言之，可先加入球形 $MgCl_2$ 載體，然後加入過渡金屬成分，或者反之亦然，但是

以將球形 MgCl_2 載體加入過渡金屬成分較佳。過渡金屬成分可經脂肪族或芳香族有機溶劑稀釋，較佳為脂肪族烴，最佳為直鏈脂肪族烴例如庚烷或支鏈烴的混合物如 Isopar-H。球形 MgCl_2 載體於一段時間內(較佳介於約 4 分鐘至約 300 分鐘)被加入反應器中。球形 MgCl_2 載體中的鎂對過渡金屬的莫耳比為介於 1:100 以及 1:5 之間，較佳介於 1:50 以及 1:8，以及最佳介於 1:25 以及 1:9 之間。

球形 MgCl_2 載體以及過渡金屬成分的反應產物被緩慢地加熱至介於約 30°C 以及 100°C 之間的預設溫度。在較佳具體實例中，反應器被加熱至介於 40°C 以及 90°C 的溫度達約 2 小時。當反應器達到預設溫度時，將電子供給者加入反應器中。此預觸媒然後進一步被加熱至至少 80°C ，較佳介於 100°C 以及 125°C ，更佳介於 100°C 以及 110°C 的溫度且維持在該溫度達一段預設時間，較佳介於約 10 分鐘至 2 小時之間。然後，所得到的混合物被冷卻至室溫，並經過濾以移走固體成分。此固體成分在提高溫度下使用有機溶劑及過渡金屬的混合物在提高溫度下予以萃取。較佳為使用索氏(Soxhlet)萃取方法。有機溶劑可為脂肪族或芳香族烴，較佳為芳香族烴，以及最佳為乙基苯，其具有與 TiCl_4 相同的 136°C 的沸點，其保證在萃取區域中的氣相中 TiCl_4 與有機溶劑之間的固定的比例。

在本發明一具體實例中，製造齊格勒-納塔觸媒的程序係為：

a)藉由緩慢將 TiCl_4 加入 MgCl_2 -xROH/有機溶劑懸浮液

並同時提供恆定攪拌使 $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ 與純 TiCl_4 在 -30°C 至 $+40^\circ\text{C}$ ，更佳在 -20°C 至 $+20^\circ\text{C}$ ，更佳在介於 -10°C 以及 $+10^\circ\text{C}$ 之間反應。

b)提高上述反應混合物的溫度至介於約 30°C 以及 100°C 之間，較佳介於約 40°C 以及 90°C 之間，接著藉添加內部電子供給者以及持續加熱該混合物至至少 80°C 達約 1 至 2 小時。

c)在室溫下過濾該反應混合物而獲致固體預觸媒。

d)使用萃取索氏(S Soxhlet)方法及應用 TiCl_4 以及乙基苯(在體積比例為約 30:70，較佳 20:80，最佳 10:90)在至少 100°C 、較佳 100 至 135°C 、最佳 120 至 130°C 的溫度萃取預觸媒達 1 至 5 小時、較佳 1 至 4 小時、最佳 1 至 3 小時。

e)冷卻觸媒至室溫(20°C)，以煙如戊烷、己烷或庚烷沖洗數次，以及然後在真空及/或提高溫度下(30 至 100°C ，較佳 40 至 90°C ，最佳 50 至 80°C 進行乾燥。

在本發明的第二具體實例，該方法包括：

a)製備經冷卻的純 TiCl_4 部分或經非芳香族煙稀釋的 TiCl_4 部分。

b)藉由緩慢添加預成形的 $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ 球形粒子並同時提供恆定攪拌而使純或經稀釋的 TiCl_4 在 -30°C 至 $+40^\circ\text{C}$ ，更佳在 -20°C 至 $+20^\circ\text{C}$ ，最佳介於 -10°C 以及 $+10^\circ\text{C}$ 之間反應。

c)提高反應混合物的溫度至約 30 至 100°C 、較佳至約 40 至 90°C ，接著藉由添加內部電子供給者且持續加熱該混合物至至少 80°C 。

d)在室溫下過濾該反應混合物。

e)使用萃取索氏方法及應用 TiCl_4 以及乙基苯(在體積比例為約 30:70, 較佳 20:80, 最佳 10:90)在至少 100°C 、較佳 100 至 135°C 、最佳 120 至 130°C 的溫度萃取預觸媒達 1 至 5 小時、較佳 1 至 4 小時、最佳 1 至 3 小時。

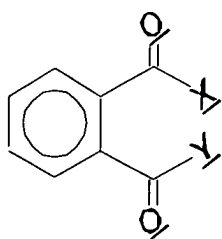
f)冷卻觸媒至室溫(20°C)，以煙如戊烷、己烷或庚烷沖洗數次，以及然後在真空及/或提高溫度下(30 至 100°C ，較佳 40 至 90°C ，最佳 50 至 80°C 進行乾燥。

索氏萃取方法一般係為技藝中所習知者。在此情況下，本發明人取該預觸媒且將其置於多孔玻璃粉末(porous glass frit)之上。將其置入索氏萃取器的主室中。索氏萃取器被置於包含萃取溶劑(在此情況下為 TiCl_4 以及乙基苯)的燒瓶中。然後，索氏經配置冷凝器。將溶劑加熱至回流。溶劑蒸氣上行至蒸餾臂，並流進容置固體粉末的腔室中。冷凝器確保任何溶劑蒸氣冷卻，且回滴入容置該固體材料並被維持在約 100°C 至 135°C 、最佳 120 至 130°C 的玻璃夾套腔室中。包含該預觸媒的腔室緩慢地充滿溫暖的溶劑。然後，預觸媒中任何的污染物將溶於溫暖的溶劑中且往下回滴入加熱的腔室中，留下觸媒。其他自預觸媒萃取污染物的次佳方法包括，但不限於，以有機溶劑與 TiCl_4 的混合物在至少 100°C ，較佳 100 至 135°C ，最佳 120 至 130°C 進行的沖洗步驟。有機溶劑可為脂肪族或芳香族煙，較佳芳香族煙且最佳乙基苯。雖然本說明書僅提到索氏萃取方法，本發明人注意到本發明適用於使用有機溶劑與在溶液

中的過渡金屬的任何萃取方法。

球形 $MgCl_2 \cdot xROH$ 載體較佳定義為，其中 R 為以下其中一或多個(前提為總莫耳數增至“x”)：具有 1 至 10 個碳原子的直鏈、環狀或支鏈烴單元且其中 ROH 為醇或至少二種不同醇的混合物，較佳者其中 ROH 為醇或醇與較高碳數醇的混合物，其中 R 係直鏈、環狀或支鏈烴單元，其為具有 3 至 10 個碳原子例如丙醇，丁醇，己醇，庚醇或辛醇，較佳 4 至 10 個碳原子，例如丁醇，己醇，庚醇或辛醇；且其中 x 具有約 1.5 至 6.0，較佳約 2.5 至 4，更佳約 2.9 至 3.4，以及甚至更佳 2.95 至 3.35 的範圍。如果 ROH 為乙醇與較高碳醇的混合物，乙醇：較高碳醇的莫耳比為至少 80：20，較佳 90：10，最佳 95：5。

本程序中所提到的內部電子供給者典型為路易士鹼。合適的電子供給者包括二酯，二醚和琥珀酸酯。較佳的內部供給者化合物包括羧酸衍生物以及特別是具有以下通式的酞酸衍生物：



其中 X 以及 Y 個別代表氯原子或溴原子或 C1-C10 烷氧基基團或 X 以及 Y 一起代表形成酸酐官能基的氧原子。特佳的內部電子供給者化合物為式(I)酞酸酯，其中 X 以及 Y 個別為 C1-C8 烷氧基基團，例如甲氧基，乙氧基，正丙

氧基，異丙氧基，正丁氧基，二級丁氧基，或三級丁氧基。較佳的酞酸酯實例包括酞酸二乙酯，酞酸二正丁酯，酞酸二異丁酯，酞酸二正戊酯，酞酸二正己酯，酞酸(正丙基)(正庚酯)，酞酸(異丙基)(正庚酯)，酞酸二正庚酯，酞酸二正辛酯，酞酸二壬酯，酞酸二異壬酯或酞酸二-2-乙基己酯。

較佳內部電子供給者的進一步實例包括 3-員或 4-員的視需要經取代的環烷基 1,2-二羧酸的二酯，以及經取代的二苯基酮 2-羧酸或經取代的二苯基酮 3-羧酸的單酯。用於合成這些酯類的酯化反應中的羥基化合物，通常使用烷醇例如 C1-C15 或 C5-C7 環烷醇，該烷醇視需要可經一或多個 C1-C8 烷基基團取代，以及 C1-C10 酚類。

合適的內部供給者化合物的進一步基團為非經取代的及經取代的(C1-C10 烷基)-1,3-丙烷二醚類以及琥珀酸酯基團的衍生物。

較佳者，電子供給者係為二酯，例如酞酸二異丁酯(D-i-BP)，酞酸二正丁酯(D-n-BP)，酞酸(正丙基)(正庚酯)，酞酸(異丙基)(正庚酯)，酞酸二異辛酯，酞酸二-2-乙基己酯以及酞酸二異壬酯。

再者，二或多種內部電子供給者化合物的混合物可用於製備本發明的固體觸媒成分。

當使用於製備顆粒固體成分，內部電子供給者化合物一般使用數量為對每一莫耳鎂鹵化物化合物而言為自約 0.01 至約 2 莫耳，較佳自約 0.04 至約 0.6 莫耳，更佳自約 0.05 至約 0.2 莫耳。

觸媒系統：

除了固體觸媒成分以外，本發明的觸媒系統進一步包括至少一種鋁化合物作為共觸媒。除了鋁化合物以外，本發明的觸媒系統較佳包括至少一種外部電子供給者化合物。

合適的鋁化合物實例包括三烷基鋁及其衍生物，其中烷基基團係經烷氧基團基或鹵素原子(例如氯原子或溴原子)取代。烷基基團可為相同或不同。烷基基團可為直鏈或支鏈烷基基團。較佳的三烷基鋁化合物為那些其中烷基基團個自具有 1 至 8 個碳原子，例如三甲基鋁，三乙基鋁，三異丁基鋁，三辛基鋁或甲基二乙基鋁。

可用於本發明的觸媒系統的外部電子供給者化合物的實例包括單或多官能基羧酸，羧酸酐以及羧酸酯，以及酮，醚，醇，內酯以及有機有機磷和矽化合物。再者，二或多種外部電子供給者化合物可供使用。用於製備固體觸媒成分 a) 的外部電子供給者化合物以及外部電子供給者化合物為相同或不同。較佳的外部電子供給者化合物為通式 (II) 的有機矽化合物



其中每一 R1 可為相同或不同地代表 C1-C20 烷基基團，5-至 7-員環狀烷基基團，其視需要經 C1-C10 烷基，C6-C18 芳基基團或 C6-C18 芳基-C1-C10 烷基基團取代，R2 可為相同或不同且為 C1-C20 烷基基團且 n 為 1，2 或 3 的

整數。

較佳的式(II)化合物為二異丙基二甲氧基矽烷，異丁基異丙基二甲氧基矽烷，二異丁基二甲氧基矽烷，二環戊基二甲氧基矽烷，環己基甲基二甲氧基矽烷，二環己基二甲氧基矽烷，異丙基-三級-丁基二甲氧基矽烷，異丙基-二級-丁基二甲氧基矽烷，以及異丁基-二級-丁基二甲氧基矽烷。

觸媒系統的製備

為了製備本發明的觸媒系統，作為共觸媒的鋁化合物以及外部電子供給者化合物可以個別地以任何順序或混合在一起地與固體觸媒接觸，其一般係在自約 0°C 至 200°C，較佳自約 20°C 至約 90°C 的溫度範圍以及在自約 1 至約 100 巴，特別是在自約 1 至約 40 巴的壓力之下進行。

較佳者，鋁化合物共觸媒的添加數量使得鋁化合物對固體觸媒成分的過渡金屬的原子比例為自約 10:1 至約 800:1，特別是自約 20:1 至約 200:1。

本發明的觸媒系統可有利地用於烯烴(alk-1-enes)的聚合反應。合適的烯烴包括直鏈或支鏈的 C₂-C₁₀ 烯烴，特別是直鏈 C₂-C₁₀ 烯烴，例如乙烯，丙烯，丁烯(but-1-ene)，戊烯(pent-1-ene)，己烯(hex-1-ene)，庚烯(hept-1-ene)，辛烯(oct-1-ene)，壬烯(non-1-ene)，癸烯(dec-1-ene)或 4-甲基戊烯。這些烯烴的混合物亦可供聚合。

本發明的觸媒系統包括固體觸媒成分以及作為共觸媒的鋁化合物或鋁化合物與外部電子供給者化合物，其係為用於製造丙烯 聚合物、丙烯均聚合物以及丙烯與一或多種

另外具有達 1 至 10 個碳原子的烯烴的共聚物的優良觸媒系統。本文所用的共聚物用語亦指的是可將另外的具有達 10 個碳原子的烯烴隨機併入的共聚物。在這些共聚物中，一般而言，共單體含量小於約 15% 重量。共聚物亦可為所謂的嵌段或衝擊共聚物，其一般而言包括至少包含小於 15% 重量的另外具有達 10 個碳原子的烯烴的丙烯均聚物或丙烯無規共聚物的基質(matrix)以及包含 15% 至 80% 重量的另外具有達 10 個碳原子的烯烴的丙烯共聚物(橡膠相)的軟相。再者，也可考量共單體的混合物，其會例如導致丙烯的三聚物。

聚合反應

丙烯聚合物可在適合烯烴聚合反應的任何常見反應器中進行，反應器或為批式或者較佳為連續式，亦即在溶液中，如懸浮聚合反應，包括在液體單體中的整體(bulk)聚合反應，或者為氣相聚合反應。適合反應器的實例包括連續式操作的攪動式反應器，回路反應器，流體床反應器或水平或垂直攪動粉末床反應器。理應理解的是，聚合反應可在一系列連續偶合反應器中進行。反應時間視所選擇反應條件而定。一般而言，反應時間係自約 0.2 至約 20 小時，通常係自約 0.5 至約 10 小時，最佳係介於 0.5 和 2 小時之間。

一般而言，聚合反應係在自約 20°C 至約 150°C，較佳自約 50°C 至約 120°C，以及最佳自約 60°C 至約 95°C 的溫度範圍，以及在自約 1 至 100 巴，較佳自約 15 至約 50 巴，

以及更佳自約 20 至約 45 巴的壓力範圍進行。

所得聚合物的分子量可藉由添加在聚合反應技藝中常用的聚合物鏈轉移或終止劑(例如氫)而經控制及調整於廣泛範圍內。除此之外，亦可添加惰性溶劑例如甲苯或己烷，或惰性氣體例如氮或氬，以及較少數量的粉末狀聚合物，例如聚丙烯粉末。

藉由使用本發明觸媒系統所製造的丙烯聚合物的(重量)平均分子量一般係在自約 10,000 至 2,000,000 克/莫耳的範圍，且熔融流率係在自約 0.01 至 2000 克/10 分鐘，較佳自約 0.1 至 100 克/10 分鐘的範圍。熔融流率相當於根據 ISO 1133 在 230°C 的溫度及在 2.16 公斤負載之下自試驗儀器中被壓縮 10 分鐘的數量。某些應用可能需要不同於上述的不同分子量且被考量而包括於本發明範圍內。

本發明的觸媒系統能夠聚合烯烴而製備相較於先前技藝觸媒系統具有優良形態及高整體密度的聚合物。除此之外，本發明的觸媒系統顯示產率大幅提升。

申於其優良機械性質，藉由使用包括本發明觸媒成分固體以及特別是丙烯均聚合物或丙烯與一或多種另外的具有達 10 個碳原子的烯烴的共聚物的觸媒系統所製得的聚合物可被有利地被用於製造薄膜，纖維或模造物，以及特別用於製造薄膜。

以下實施例中所得到的固體觸媒成分，觸媒系統及聚合物經由進行以下試驗而顯示其特徵。

實驗部分：

觸媒合成

許多本發明觸媒經製備及試驗以證實經改良的活性以及決定觸媒的例示具體實例的物理特徵。以下例示具體實例的敘述並不欲用於以任何方式限制本發明範圍。

圖 1 顯示用於製造預觸媒的設備。反應器容器(10)包括反應腔室(12)及夾套(14)。夾套包括入口(16)及出口(18)。為了維持反應腔室內選擇的溫度，經由入口將處於所欲溫度的流體泵入夾套，圍繞著反應腔室流動，以及經由出口流出。馬達(20)驅動位於反應腔室(12)內的攪拌器(22)。回流冷凝器(24)經提供氮氣沖洗源(26)。提供出料口(28)以自反應腔室移走反應產物。提供具有蓋子(32)的添加口(30)而容許成分被加入反應腔室中。

以下敘述用於製造如以下所述的觸媒的一般程序。如以下所述改變一或多種每一種觸媒製備物的參數。以下所述程序被用於製造本發明觸媒的實例樣品，且不欲用於限制本發明。觸媒係使用 40 微米載體、60 微米載體以及 90 微米載體的 $MgCl_2 \cdot xEtOH$ 加以製備(參見表 2 第 2 欄，其係用於特別操作中所用的特別載體)。除非另外說明，用於 90 微米的“ $xEtOH$ ”其中的 x 為 3.2 而 60 微米及 40 微米者為 3.1(參見表 1)。球形載體係得自於商業供應者，但是亦可如先前技術部分所述者加以製備。

對每一種觸媒製備物而言，球形 $MgCl_2$ 載體(如表 2 所示，於乙基苯或 isopar-H 中成為漿料)或者，對可替代的具體實例， $TiCl_4$ 在一開始被加入夾套玻璃反應器(10)。用於

每一次觸媒操作中所用的 Ti/Mg 的莫耳比例被提供於表 2 第 3 欄中。Ti/Mg 的莫耳比例較佳介於 1:100 以及 1:5 之間，較佳介於 1:50 以及 1:8 之間，以及最佳介於 1:25 以及 1:9 之間。

雖然起始的入料的實際數量會略微隨著每一觸媒製備操作而變化，一般而言，起始入料係基於使用約 10 克 $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ (相當於 4 克 MgCl_2)。D-n-BP (酞酸二正丁酯) 或 D-i-BP (酞酸二異丁酯) 對鎂的莫耳比例見於表 2 的第 8 欄。DBP/Mg 的莫耳比例較佳為 0.05 至 3.0，更佳為 0.1 至 0.2，以及更佳為介於約 0.12 至約 0.15 之間。夾套溫度被降至次環境溫度條件，其約為 $+10^\circ\text{C}$ ，除非在表 2 的第 5 欄中另有陳述。

然後混合 $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ 與 TiCl_4 。組合的順序見於表 2 第 4 及 5 欄中。列於第 4 欄中的成分為程序中的第一成分，亦即置於夾套玻璃反應器中的成分。為了安全起見，不添加純 TiCl_4 至固體 MgCl_2 ；起而代之的是將 MgCl_2 於惰性溶劑例如庚烷或 isopar-H 中形成漿料，然後添加。漿料媒介 (當供使用時) 亦顯示於第 4 欄中。第 5 欄的成分顯示添加的成份及添加成分的時間。如果溫度出現於該欄中，其係為添加時間的溶液溫度。夾套玻璃反應器中的第 1 成分的溫度總是 0°C ，除非在第 4 欄中另有說明。第二成分 (添加的成分) 的溫度總是室溫，除非在第 5 欄中另有說明。

緩慢地進行添加以讓混合物反應，通常在自約 5 秒而多至約 300 秒，更佳自約 10 秒至約 90 秒，甚至更佳自約 9

秒至約 45 秒。加熱之前的反應時間註於第 5 欄。例如，在觸媒操作 56 中，在 20 分鐘期間將 22°C 的液體 TiCl_4 加入懸浮於 0°C 的乙基苯中的 $\text{MgCl}_2\text{-xEtOH}$ 錯合物。觸媒操作 58 中的另一實例中，懸浮於乙基苯中的 $\text{MgCl}_2\text{-xEtOH}$ 被冷卻至 0°C 後於 10 秒期間被加入被維持在 0°C 的液體 TiCl_4 。

第二成分，亦即 TiCl_4 對 MgCl_2 或反之亦然，然後在氮氣沖洗之下被加入。在讓 TiCl_4 與 MgCl_2 載體反應數分鐘之後(在第 5 欄中被註記為“添加時間”)，溫度約每分鐘增加 1°C 至 50°C。在 50°C，加入酞酸二正丁酯(D-n-BP)或酞酸二異丁酯(D-i-BP)，如第 8 欄所註記者。讓經合併的溶液保持在 50°C 達到如第 7 欄中所註記的保持時間。然後使夾套溫度增加到約 105°C 且保持在該溫度自約 1 至 2 小時，實際時間係如第 9 欄所註記者。

於 105°C 經過 2 小時之後，反應器內容物被轉移至索氏萃取裝置，在仍處於熱狀態下經過濾，然後經庚烷沖洗。如圖 2 所示，Soxhlet 萃取器被用於使觸媒活化。該萃取裝置包括第一容器(40)，其具有主腔室(42)及夾套(44)。夾套包括入口(46)與出口(48)。為了維持主腔室中所選擇的溫度，將所欲溫度的流體經由入口泵入夾套，繞著反應腔室流動，以及經由出口流出。馬達(50)驅動位於主腔室(42)內的攪動器(52)。回流冷凝器(54)被提供氮氣沖洗源(56)。提供出料口(58)使流體可自主腔室被移走。提供具有蓋子(62)的添加口(60)以使預觸媒反應產物被加入反應腔室中。

提供過濾器(72)於主腔室底部以保持固體預觸媒材

料。提供通口(64)於反應腔室的底部，其提供至萃取容器(66)的流動路徑。提供栓塞(68)以控制從反應腔室至萃取容器的流量。該萃取容器位於加熱包(70)內，其被用於加熱在萃取容器中的溶劑以回流。溶劑蒸氣行經蒸餾管線(76)而進入主腔室(42)。當溫溶劑充滿主腔室(42)，通口(64)開啟使包含觸媒的溶劑返回萃取容器。每一個預觸媒於 125°C 以 90/10 的乙基苯與 TiCl_4 體積混合物經索氏萃取達 2 小時。經萃取之後，觸媒經庚烷沖洗及真空乾燥。

任何來自上述程序的變化註記如后：

觸媒 63：在 85°C 而不是在 50°C 加入。

觸媒 101：藉由在 55°C 以真空乾燥載體，首先從 MgCl_2 載體取走一部分 EtOH。載體樣品，亦即 0.5 克被送至 TGA 分析，其顯示 2.84 當量的 EtOH 殘留在載體上 ($=\text{MgCl}_2-2.84\text{EtOH}$)。

觸媒 105：以如同觸媒 101 的相同方式使 MgCl_2 載體脫醇且藉由提高油浴溫度至 70°C 而進一步脫醇且對樣品施予真空。在與 TiCl_4 反應之前，殘留醇含量被減少至 2.4 當量 ($=\text{MgCl}_2-2.4\text{EtOH}$)。

觸媒 107：以與觸媒 105 相同方式使 MgCl_2 載體脫醇。

觸媒 116：不以加熱方式從 MgCl_2 觸媒移走 EtOH，藉由與 SiCl_4 反應而移走 EtOH。假設對每一當量 SiCl_4 而言移走 1 當量 EtOH，足量的 SiCl_4 被加入以減少 EtOH 含量從 3.1 至 2.6 當量 ($=\text{MgCl}_2-2.6\text{EtOH}$)。在 0°C 加入 SiCl_4 之後，緩慢使反應混合物回溫至 50°C。在 25°C 以及 50°C 之間，反

應媒介係從呈現乳白色液體的懸浮良好的固體轉變為不為懸浮的經攪拌的固體。樣品經拉伸供顯微照相，其透露 MgCl_2 載體球體被連接成為“似葡萄”串。在經冷卻至室溫之後，此液體被傾析，固體經庚烷沖洗且於 isopar-H 中再形成漿料，以及在添加亦被冷卻至 0°C 的 TiCl_4 之前被冷卻至 0°C 。在添加 TiCl_4 之後，使反應混合物於室溫下靜置一個週末。

觸媒 127: 將 $\text{MgCl}_2 \cdot 3.1\text{EtOH}$ (10.26 克) 懸浮於 isopar-H (200 毫升) 並冷卻至 -3°C 。將 TiCl_4 (50 毫升) 稀釋於 150 毫升 isopar-H，然後以冰使其冷卻至 $\sim 0^\circ\text{C}$ 。以 44 分鐘將 TiCl_4 緩慢加入 MgCl_2 。在完成添加 TiCl_4 之後，將溫度維持固定 10 分鐘，然後在 100 分鐘期間緩慢升溫至 50°C 。在 50°C 緩慢地加入 DBP。然後讓溶液冷卻至室溫，將製備物懸浮整夜。翌日將溫度提升至 50°C ，維持溫度達 120 分鐘，然後升溫至 105°C ，並持溫達 90 分鐘。接著，將“預觸媒”轉移至活化容器及如往常般進行索氏萃取。在整體聚合反應條件下使觸媒測試二次以及產生十分不良的活性。似乎在添加 DBP 之後中斷製備物整夜對觸媒性能有非常大的損害。

觸媒 137: 重覆用於製備觸媒 127 的程序，然而，不是在添加 DBP 之後停止在夜晚製備，而是使反應混合物在添加 TiCl_4 之後在環境條件之下置靜整夜。翌日使反應混合物加熱至 50°C 且加入 D-n-BP。其餘的觸媒製備與對觸媒 127 所述者相同。

使用 40-微米 $\text{MgCl}_2 \cdot 3.1\text{EtOH}$ 作為球形 MgCl_2 載體來

製備觸媒 20, 103 以及 10740

觸媒 20：使用與觸媒 78 相同程序(其依照以上所述的標準程序)，除了觸媒 20 係使用 40-微米 $\text{MgCl}_2\text{-3.1EtOH}$ 載體而觸媒 78 使用 90-微米 $\text{MgCl}_2\text{-3.2EtOH}$ 。將 $\text{MgCl}_2\text{-3.1EtOH}$ 緩慢地加入冷 TiCl_4 。觸媒形態似乎十分良好，但是活性雖好，卻略低於在 60 以及 90-微米載體上所製得的類似觸媒。觸媒為淺微黃綠色。

觸媒 103：在此製備中，目標是以控制方式添加 40-微米 $\text{MgCl}_2\text{x3.1EtOH/Isopar H}$ 至冷 TiCl_4 ，而且減少使用的 Isopar H 數量。將 20 克 40-微米 $\text{MgCl}_2\text{-3.1EtOH}$ 合併 23 毫升 Isopar H。漿料過於濃稠，因此添加 27 毫升 Isopar H。然後，漿料似乎仍然濃稠，但是仍然係可處理的，將另外的 20 克載體以及 50 毫升以上的 Isopar H 加入 250 毫升燒瓶中。配備 12 針規(12-gauge needle)的針筒被用於輸送漿料。200 毫升 TiCl_4 被加入預觸媒容器，然後容器被冷卻至 -5°C 。 $\text{MgCl}_2\text{-3.1EtOH/Isopar H}$ 漿料被冷卻至 $\sim 0^\circ\text{C}$ ，但是仍太濃稠而無法經針筒輸送，所以被使用 1/8" 塑膠管以逐滴方式將 $\text{MgCl}_2\text{-3.1EtOH/Isopar H}$ 漿料輸送至預觸媒容器。此觸媒在整體 (56.1 公斤 PP/g-cat. hr.) 及氣相 (32.2 公斤 PP/g-cat. hr.) 聚合條件下表現十分優良的活性。最終觸媒顏色為黃色至淺黃色。

觸媒 10740：此實施例依照觸媒 103 中所使用的相同莫耳比例。其差異為以庚烷取代 Isopar H。預觸媒反應器被加入 200 毫升 TiCl_4 以及 90 毫升庚烷，然後被冷卻至 -3°C 。

庚烷係用於減少反應媒介的黏度。40 克 40-微米 $\text{MgCl}_2\text{-}3.1\text{EtOH}$ 被緩慢地加入經攪動的 TiCl_4 /庚烷混合物。安培計被設置於線路以監控攪動器馬達的電流。起始的安培讀數為 0.026。在所有的 $\text{MgCl}_2\text{-}3.1\text{EtOH}$ 已被加入反應混合物之前，溫度已提升 2°C ，自 -3°C 提升至 -1°C ，且馬達安培由於反應媒介濃稠已從 0.026 增加至 0.034。因為反應器夾套設定點溫度由 -5°C 增加至 0°C ，然後至 5°C 以及至 10°C ，攪動器安培首先增加至 0.038 以及然後至 0.039，以及降至 0.029。此觸媒產生比觸媒 103 更高的活性。最終的觸媒顏色為黃色。

觸媒	載體尺寸 (μ)	TiCl ₄ / MgCl ₂ 比例	第一成分漿料媒 介及溫度	第二(添加) 成分, 及時間, 溫度	TiCl ₄ / EtOH 比例	保持時間 (分鐘)	DBP/ MgCl ₂ 比例	保持 (分鐘)	觀察
56	90	20	MgCl ₂ 乙基苯	TiCl ₄ 20分鐘	6.2	30	D-n-BP 0.15	80	邊緣未界定良好
58	90	44	TiCl ₄	MgCl ₂ 10秒	14	30	D-n-BP 0.15	60	
61	90	44	TiCl ₄	MgCl ₂ 9分鐘	14	20	D-n-BP 0.15	60	一些破裂觸媒粒子
63	90	44	TiCl ₄	MgCl ₂ 7分鐘	14	20	D-n-BP 0.15	10	連接成似葡萄串
65	90	44	TiCl ₄	MgCl ₂ 9分鐘	14	20	D-n-BP 0.12	90	無串, 無似葡萄串, 但是 少許破裂粒子, 平滑邊緣
67	90	44	MgCl ₂ 乙基苯 (0°C)	TiCl ₄ 10分鐘 (0°C)	14	20	D-n-BP 0.12	10	不良
70	90	44	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 29分鐘	14	20	D-n-BP 0.12	10	
73	90	44	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 4分鐘 (0°C)	14	10	D-n-BP 0.12	20	十分優良, 維持球形 粒子 形狀
76	90	44	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 12分鐘	14	25	D-i-BP 0.12	90	十分優良, 維持球形 粒子 形狀
78	90	55	TiCl ₄	MgCl ₂ 20分鐘 (0°C)	18	25	D-n-BP 0.12	60	十分優良, 非常少破裂粒 子
80	60	55	TiCl ₄	MgCl ₂ 15分鐘 (0°C)	18	20	D-n-BP 0.12	90	幾乎無微細物, 偶而有球 形粒子的碎片作用
89	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 13分鐘 (0°C)	16	17	D-n-BP 0.12	75	一些粒子破裂, 但是為大 型且產生很少的聚丙烯微 細物

觸媒	載體尺寸 (μ)	TiCl ₄ / MgCl ₂ 比例	第一成分藥料媒介及溫度	第二(添加)成分, 及時間, 溫度	TiCl ₄ / EtOH 比例	保持時間 (分鐘)	DBP/ MgCl ₂ 比例	保持 (分鐘)	觀察
91	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 12分鐘 (0°C)	16	20	D-i-BP 0.12	55	
93	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 10分鐘 (+10°C)	16	30	D-i-BP 0.12	40	中等粒子破裂
95	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 16分鐘 (-10°C)	16	20	D-i-BP 0.12	75	所有操作最少粒子破裂
97	60	50	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 30分鐘 (0°C)	12	20	D-n-BP 0.12	20	優良球形, 但是破裂很大
101	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 11分鐘 (0°C)	13	20	D-n-BP 0.12	60	十分少量破裂
105	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 31分鐘 (0°C)	18	20	D-n-BP 0.11	60	比操作 101 略佳的球形, 很少破裂
107	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 16分鐘 (0°C)	28	15	D-i-BP 0.11	90	非常類似 105
116	60	11	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 15分鐘 (0°C)	3.6	60	0.12	80	粒子中等破裂
127	60	11	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 44分鐘 (0°C)	3.5	20	0.12	90	
137	60	11	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 90分鐘 (0°C)	3.5	20	0.12	90	十分優良形態
20	40	55	TiCl ₄	MgCl ₂ 36分鐘 (0°C)	15	14	0.12	60	十分優良形態
103	40	11	TiCl ₄ Isopar-H	MgCl ₂ 40分鐘 (0°C)	4	12	0.12	60	優良形態
10740	40	11	TiCl ₄ 庚烷	MgCl ₂ 170分鐘 (0°C)	4	13	0.12	60	優良形態

為了比較目的，齊格勒-納塔觸媒，其係使用相同的 40 微米 (對照觸媒 40)，60 微米 (對照觸媒 60) 或 90 微米 $MgCl_2 \cdot xEtOH$ 載體 (對照觸媒 90) 製成，且係使用類似於美國專利第 4,829,034 以及 5,137,856 所敘述的方法加以製備。不使用索氏萃取，預觸媒係使用純 $TiCl_4$ 於 $105^\circ C$ 經 2 小時之第二時間的處理，過濾，然後經庚烷沖洗。對照觸媒 40 具有 40 微米載體。對照觸媒 60 具有 60 微米載體。對照觸媒 90 具有 90 微米載體。這些對照實施例的參數顯示於表 3 而聚合結果則顯示於表 4 及表 5。

表 3

	載體尺寸 (μm)	% Ti	% Mg	PSD (觸媒)		
				D10	D50	D90
對照觸媒 90	90	2	19.3	51	78	109
對照觸媒 60	60	1.8	20	n.m	55	n.m
對照觸媒 40	40	1.8	20.6	19	32	45

聚合反應測試

觸媒性能係在整體聚合條件以及氣相聚合條件二者之下測試。整體聚合反應測試係使用 5 升反應器，1800 克丙烯，2.0 毫升 0.1M 環己基-甲基-二甲氧基矽烷，7.0 毫升 1.6M 三乙基鋁 (TEAl)，以及 0.5 克氫加以進行，其係以如下順序加入反應器中。在添加氫之後，TEAl 以及矽烷經預混合，然後使用 900 克丙烯沖入反應器中。使用其餘的 900 克丙烯將最後加入 ~ 0.02 克觸媒組分。然後將反應器快速加熱至

70°C (通常在 2 至 3 分鐘內)，以及允許聚合操作進行 1 小時。丙烯殘留在全部加熱方法中的液相中。

實驗台規模反應器經配備可容納氣相聚合反應的攪拌器。在氣相條件之下，添加順序為相同，但是丙烯加入量被減少至~200 克的用量。類似地，TEAl 以及矽烷加入量被減少 1/3 至 1/2，且氫被減少至整體操的 1/5th 至 1/10th。在 40°C 注射觸媒，反應器經程式化以在 10 分鐘加熱至 75°C。藉由控制丙烯導入系統來維持氣相條件。當系統被加熱至最終溫度，丙烯經添加的速率以確保反應器容器內的壓力，以使丙烯總是維持在氣相。為了確保氣相條件，75°C 的反應器壓力經維持在 400 psig，氣態丙烯係有需求時經由質量流量計添加。

使用各種觸媒所製備的聚丙烯聚合物的物理特徵係使用以下所述的試驗加以決定。由試驗所得到的結果簡列於表 6 及表 7 中。

活性. 整篇研究中所報導的活性結果係對 1 小時聚合反應而言，以聚合物產量(克)除以加入反應器的觸媒重量(克)為基準。發明人認為沒有必要計算由於被捕捉在本發明觸媒內的殘留溶劑而失去的活性(相較於對照觸媒)，因為被捕捉的數量係完全相同，此與預期者相同，因為觸媒係使用相同載體製成的。

本說明書全文中所報導的活性不為了被捕捉的溶劑而調整。因此，此活性係以聚合物克數/觸媒加溶劑的克數為基礎。為了決定僅以乾燥觸媒為基礎的活性，對數種觸媒

進行熱重力分析 (TGA)。進行 TGA 係以取代 TA Instrument' s SDT Q600 中~10 毫克觸媒。以 10.0°C/分鐘的速度將溫度提升至 300°C，以作為增加溫度的函數持續記錄觸媒的重量。從 0°至 190°C 的重量損失相對於殘留溶劑的損失。

二甲苯可溶物 (重量 %XS)。使用為業界習知的 Viscotek' s 流量注射聚合物分析 (FIPA) 技術測量二甲苯可溶物。Viscotek 發表一篇文獻名為 “*FIPA for xylene soluble determination of poly 丙烯 and impact copolymers*” (可由 Viscotek 網站訂購 <http://www.viscotek.com/applications.aspx>)，該文獻顯示在 0.3%至 20%二甲苯可溶物範圍內，Viscotek FIPA 方法與 ASTM 方法 D5492-06(相對於 ISO 16152)表現 0.994 r^2 相關聯。因此，發明領域中具有通常知識者將能使用 Viscotek FIPA 方法或 ASTM 方法 D5492-06 重製本發明結果。聚丙烯中的二甲苯可溶物的重量百分比為聚丙烯的立體規整性能力的指標-二甲苯可溶物的重量%愈高，觸媒的立體規整性能力愈差。

熔融流率 (MFR) 測量。熔融流率效應可使用 ASTM 方法 D 1238-04 加以測定。對每 5 克聚合物樣品而言，加入 0.2 克安定組套。添右劑組套係由 50 重量% Irganox 1010 與 50 重量% Irgafos 168 所組成。因為聚合物在試驗期間係曝露於 230°C 空氣達數分鐘，此組套被加入以抑制聚合物的熱及氧化降解。熔融流率提供關於聚合物的分子量及氫反應的資料。MFR 愈高，製造聚烯烴的觸媒的氫回應速率愈高。

類似地，MFR 愈高，聚合物的分子量愈低。

粒子尺寸分析。聚合物粒子尺寸係在二個階段中決定的。首先，因為 Malvern Mastersizer feedtray 係經配備不容許大於 2380 微米的聚合物粒子通過的預篩網，10 克的每一種樣品經 2000 篩網的預篩選，記錄大於 2000 微米的材料的重量%。通過 2000 微米篩網的其餘的材料然後經由 Malvern Mastersizer 分析。小於 190 微米的此材料的體積百分比係決定作為聚合物中微細物的表徵。試著避免觸媒中小於 190 微米的微細物，因為此尺寸的微細物會顯著減少可被併入使用觸媒製成的聚丙烯-聚乙烯共聚物的乙烯含量。然而，因為在幾乎所有本發明情況下，並不會有可測得的小於 190 微米的微細物，僅為了對照目的，本發明人亦測量低於 410 微米的粒子尺寸。除此之外，對已經除去大於 2000 微米尺寸粒子之後殘留的粒子進行中等分佈(D50)的測量。

顯微照片。MgCl₂-xEtOH 載體材料，觸媒以及選定的聚合物樣品的顯微照片係使用配備診斷儀器模式 4.2 相機(使用 diagnostic Instrument' s Spot Advanced software - 第 3.5.9.1 版 Windows 軟體)的 Olympus SZX12 顯微鏡加以拍攝。圖 3 及圖 4 顯示放大 100 倍的 MgCl₂-xEtOH 載體材料以及最終觸媒以及對照齊格勒-納塔觸媒的顯微照片，圖 5 顯示由本發明觸媒及方法所製備聚合物的典型球體的放大 11.2 倍的顯微照片。表 2 包括觸媒的定性形態的觀察。破裂、似葡萄等用語可在這些圖式中證明。

以聚合測試為基礎的觸媒活性

表 4 及表 5 分別簡列得自於上述本發明觸媒所得到的整體和氣相聚合結果。對照觸媒結果見於表中的底部。

表 4 - 總體相聚合反應結果

觸媒	活性 (KgPP/g-cat.)	MFR	Wt%XS	%>2000	%<190	%<410	D50(μ m)
56	66.5	11.9	2.46	57.4	2.31	--	1420
61	71.1	13.4	1.76	48.6	0	--	1545
63	76.0	18.1	1.86	65.2	0	--	1585
65	79.3	16.5	2.21	52.9	0	--	1620
67	61.5	22.1	3.33	58.9	0	--	1523
73	53.8	20	4.83	33.9	0	--	1618
76	61.5	23	5.34	41.0	0.35	--	1497
78	65.4	17.6	3.74	47.0	0	--	1509
80	50.8	19.7	3.03	23.3	0	2.31	1189
89	73.3	14.7	2.32	58.3	0	0.09	1585
91	60.0	21.1	2.3	23.0	0	0.18	1482
93	62.3	16.2	2.07	42.3	0	0.15	1555
95	62.0	22.3	2.35	40.0	0	0.06	1552
97	60.0	19	2.52	20.0	0	0.48	1495
101	78.2	17.4	1.85	58.9	0	0.19	1489
105	77.3	17.0	2.02	57.0	0	0.04	1584
107	56.7	24.6	2.28	45.7	0	0.49	1449
116	57.3	15.9	2.94	31.3	0.67	2.62	1417
137	62.7	16.5	1.38	59.5	0	0.07	1618
20	50.1	18.5	1.90	1.0	0.0	0.0	1675
103	56.1	18.3	n.m.	4.4	0.0	0.01	1587
10740	64.1	16.7	n.m.	1.9	0.0	0.1	1488
90 μ 本發明觸媒的平均結果	66.9	17.8	3.19	50.61	0.33	---	1540
對照觸媒 90	45.0	10.5	2.46	87.0	0	---	1785
60 μ 本發明觸媒的平均結果	63.7	18.6	2.28	41.75	0.06	0.61	1492
對照觸媒 60	43.5	10.2	1.79	56.0	0	0	1723
40 μ 本發明觸媒的平均	56.8	17.8	n.m	2.43	0	0.05	1583
對照觸媒 60	44.1	12.4	1.98	0.90	0	0	1696

表 5- 氣相聚合反應結果

觸媒	活性 (KgPP/g-cat.)	MFR	Wt%XS	%>2000	%<190	%<410	D50
56	23.9	8.7	1.58	58.7	4.45	--	1350
61	34.4	9.1	1.65	33.7	0.46	--	1456
63	38.9	9.6	1.63	55.1	0	--	1437
65	40.0	9.5	1.56	39.2	0	--	1493
67	30.0	14.6	1.78	39.4	0.52	--	1479
73	25.0	12.6	2.83	13.2	0	--	1463
76	27.5	9.42	3.71	26.0	0.28	--	1458
78	32.5	13.4	1.32	73.3	0	--	1528
80	20.0	19.6	1.92	17.0	0	0.23	1411
89	36.5	11.0	1.44	38.7	0	0.25	1528
91	27.5	12.1	1.37	12.3	0.38	1.19	1376
93	34.5	10.3	1.78	17.5	0.56	1.41	1436
95	29.0	12.4	1.49	16.2	0	0.43	1466
97	25.0	14.1	1.98	10.7	0	0.80	1339
101	34.0	11.0	1.27	47.8	0	0.02	1629
105	40.0	12.8	1.37	51.6	0	0.03	1662
107	27.5	12.8	1.34	30.0	0	0.21	1537
116	29.2	8.3	1.76	12.1	0	1.08	1374
137	31.1	12.1	1.13	18.3	0	0.04	1673
20	28.7	12.2	2.4	1.0	0	0.01	1434
103	32.2	9.4	n.m.	0.23	0	0.23	1298
107	29.9	11.3	n.m.	0.49	0	0.03	1369
90 μ 本發明觸 媒的平均結果	31.5	10.9	2.01	42.33	0.71	---	1458
對照觸媒 90	27.1	7.1	1.47	74.4	0	---	1727
60 μ 本發明觸 媒的平均結果	30.4	12.4	1.53	24.75	0.085	0.52	1494
對照觸媒 60	25.7	7.13	1.32	21.8	0.21	0.72	1640
40 μ 本發明觸 媒的平均結果	30.3	11.0	n.m	0.57	0	0.09	1367
對照觸媒 40	24.1	8.1	1.42	0.28	0	0.8	1326

如表 4 及表 5 所簡列者，在整體聚合反應條件下，本發明例示觸媒相較於對照觸媒展現顯著地及無法預期的較高活。

表 6 比較整體活性等級與在氣相中所得者。一般而言，其等級並未改變。整體(89, 101 以及 105)中最具活性

的觸媒為 4 種氣相中最具活性觸媒中的 3 種。此顯示本發明觸媒在範圍廣泛的聚合反應條件下具有優良的安定性。

表 6- 整體相活性對氣相活性(60 微米載體)

觸媒	整體觸媒 (Kg PP/g-cat)	氣體活性 (Kg PP/g-cat.)
89	73.3	36.5
101	78.2	34.0
105	77.3	40.0
91	60.0	27.5
93	62.3	34.5
95	62.0	29.0
97	60.0	25.0
137	62.7	31.1
80	50.8	20.0
107	56.7	27.5
116	57.3	29.2
對照觸媒 60	43.5	25.7

一般而言，發明領域中具有通常知識者將能預期伴隨著本發明證實的顯著活性增加會有微細物(粒子小於 190 微米)顯著增加。然而，表 7，證實本發明觸媒並非如此。表 7 包含如同在整體條件下所測試來自三種最具活性觸媒的整體和氣相聚合物二者的粒子尺寸分佈數據。

表 7- 最具活性的粒子尺寸分佈數據

整體聚合反應					
觸媒	活性	%>2000 μ m	%<190 μ m	%<410 μ m	D50 (μ m)
89	73.3k	58.3%	0.00%	0.09%	1585
101	78.2k	58.9%	0.00%	.019%	1489
105	77.3k	57.0%	0.00%	0.04%	1584
對照觸媒 60	43.5k	56.0%	0.00%	0.00%	1723
氣相聚合反應					
89	36.5k	38.7%	0.00%	0.25%	1528
101	34.0k	47.8%	0.00%	0.02%	1629
105	40.0k	51.6%	0.00%	0.03%	1662
對照觸媒 60	25.7k	21.8%	0.21%	0.72%	1640

與預期差異頗大地，在整體相試驗中，表 7 第 3 欄證實最具活性的本發明觸媒相較於對照觸媒 60 實際上傾向於製造較大數量的大聚烯烴粒子(>2000 微米)。然而，最具活性的本發明觸媒不會製造<190 微米的微細物。即使將其此限制往上擴展至<410 微米的粒子，本發明觸媒製造非常少量的額外小聚烯烴粒子。更另人印象深刻地，在氣相測試中，最具活性觸媒例行會產生雙倍的大聚烯烴粒子(>2000 微米)，而實際上不會產生<190 微米的微細物(相較於對照觸媒<190 微米的微細物的增加)。類似地，在氣相中，三種最具活性的本發明觸媒製造某數目<410 微米的小粒子，該

數目不超過對照觸媒 60 所製造數量的 1/3，以及通常小於對照觸媒 60 所製造數量的 1/20。

一般而言，發明領域中具有通常知識者預期當使用齊格勒-納塔觸媒時，聚烯烴形態係依照觸媒形態。換言之，所製造的破裂觸媒粒子愈多，最終聚烯烴產物中發生微細物及小粒子的預期愈高。令人感到驚訝地，此種關係並不適用於本發明觸媒。表 2 所觀察到的形態結果與表 4 及 5 中證實製造微細物的數量之間並沒有關聯。

發明相關技術領域中具有通常知識者基於本文的教示將會理解，可對本發明以上所述及其他具體實例作諸多改變及改良而不會偏離所附申請專利範圍中所定義的範圍。因此，此較佳具體實例的詳細敘述係以例示方式表示而不具限制意味。

【圖式簡單說明】

圖 1 係為經由預觸媒階段用於製造本發明樣品觸媒的設備圖。

圖 2 係為用於萃取來自預觸媒製備物的活化觸媒的設備圖。

圖 3 顯示 $MgCl_2-xROH$ 載體照片，圖 4 顯示本發明觸媒的顯微照片以及圖 5 顯示後續聚合物的顯微照片。這些顯微照片顯示由本發明方法所製造的典型球體和聚合物，除非在結果表中另有說明。

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：98119493

C08F 4/54 (2006.01)

※申請日：98.6.11

※IPC 分類：C08F 4/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08F 1/0 (2006.01)

高活性齊格勒-納塔觸媒、製備觸媒的方法及其用途

HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYSTS,
 PROCESS FOR PRODUCING CATALYSTS AND USE
 THEREOF

C08F 1/0 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明一方面內容係關於一種經改良的齊格勒-納塔觸媒。特別的是，本發明係關於此觸媒在烯烴聚合反應成為聚烯烴的用途，特別地關於一種製備齊格勒-納塔觸媒的經改良方法。

三、英文發明摘要：

The present invention relates, in one aspect, to an improved Ziegler-Natta catalyst. In particular, the invention relates to the use of such catalyst in the polymerization of olefins to polyolefins, and particularly to an improved method for making a Ziegler-Natta catalyst.

圖 1

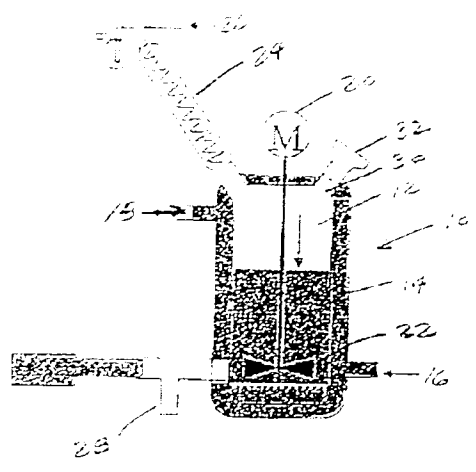


圖 2

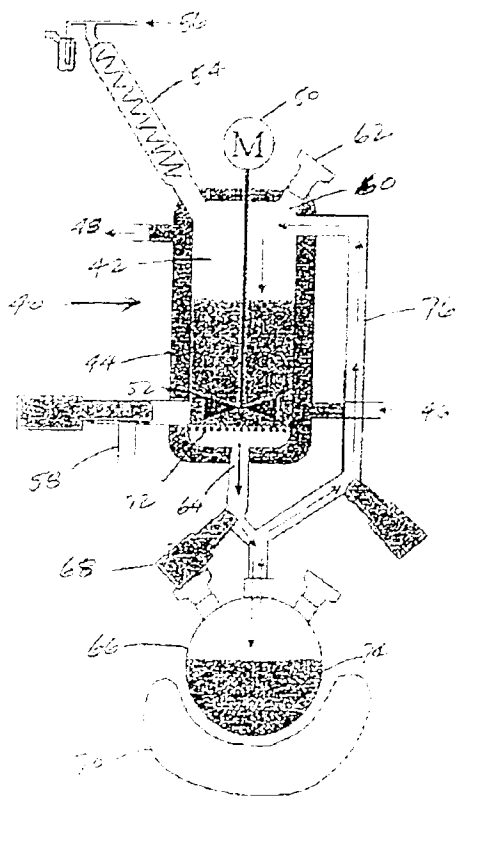
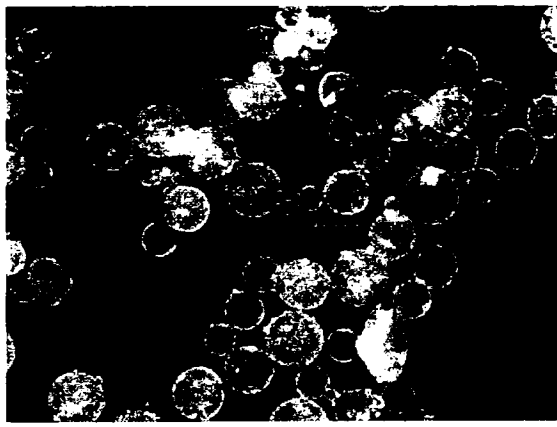
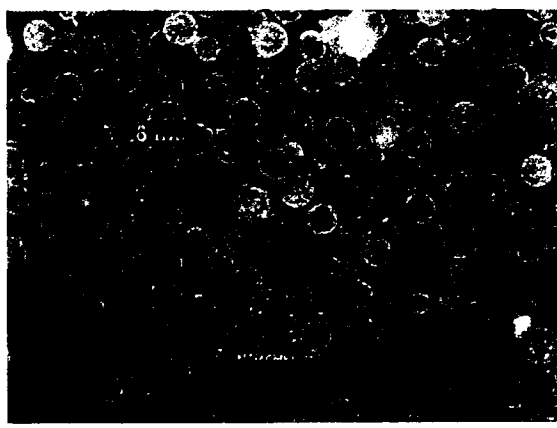


圖3 放大100倍的 $MgCl_2 \cdot xEtOH$ 載體的顯微照片

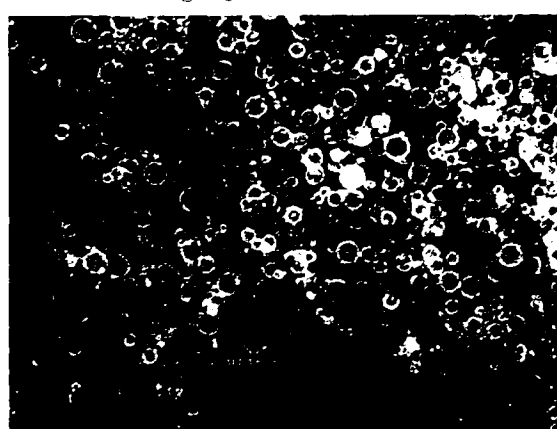
90- 微米的 $MgCl_2 \cdot 3.2EtOH$ 載體



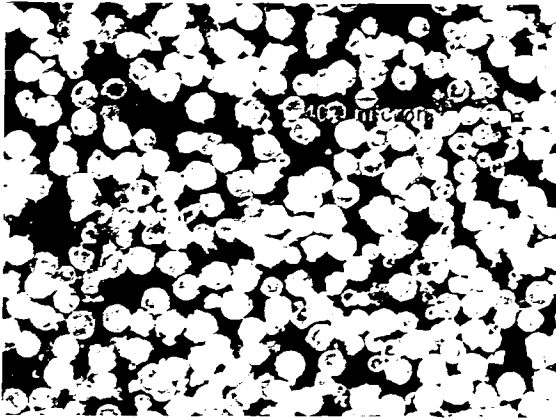
60- 微米的 $MgCl_2 \cdot 3.1EtOH$ 載體



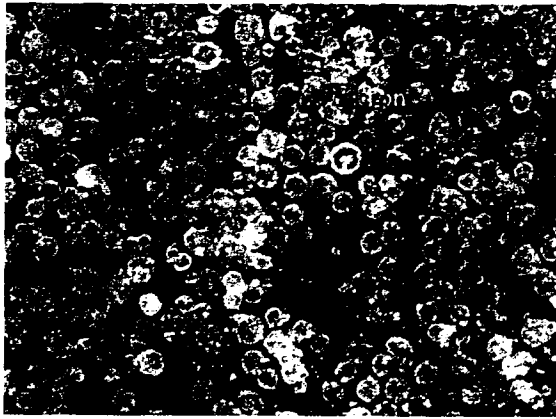
40- 微米的 $MgCl_2 \cdot 3.1EtOH$ 載體



觸媒 105



觸媒 107



觸媒 20

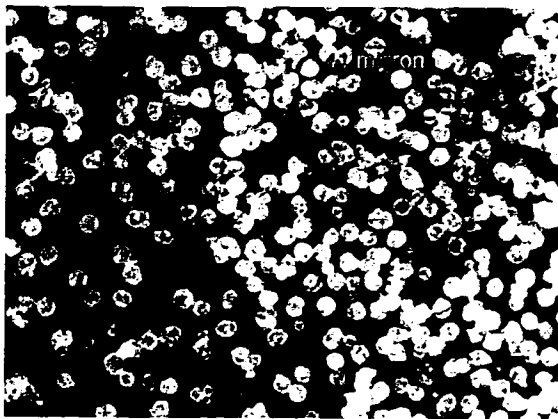
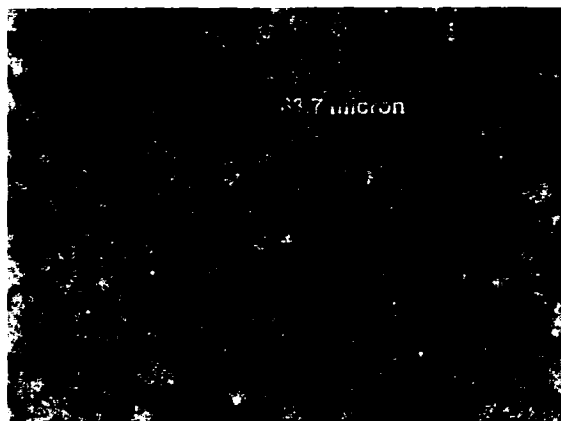
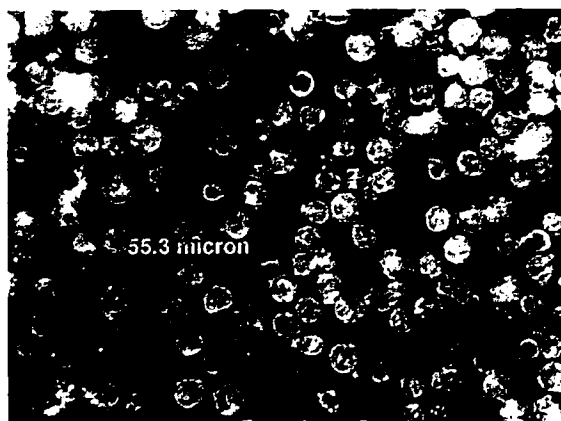


圖4 本發明觸媒及對照觸媒經放大100倍的顯微照片

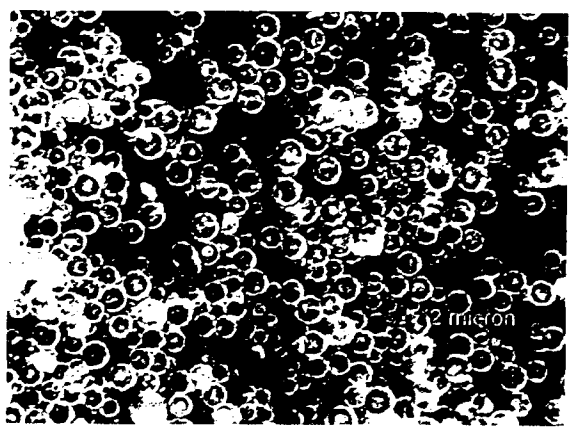
觸媒 78



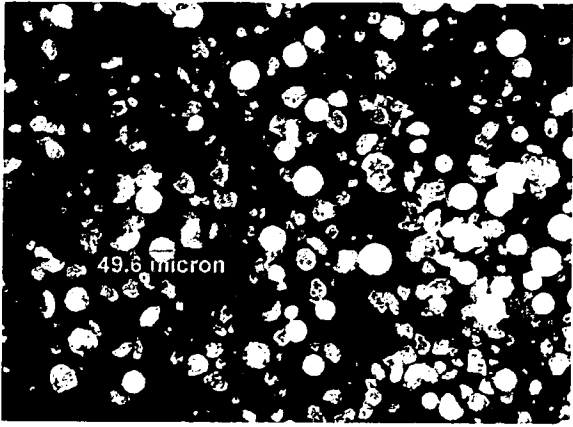
觸媒 95



觸媒 137



對照觸媒 60



對照觸媒 40

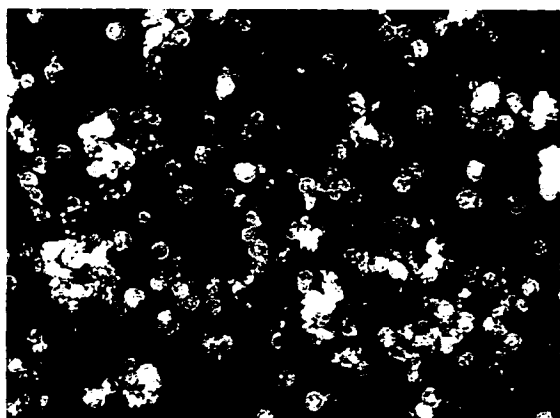
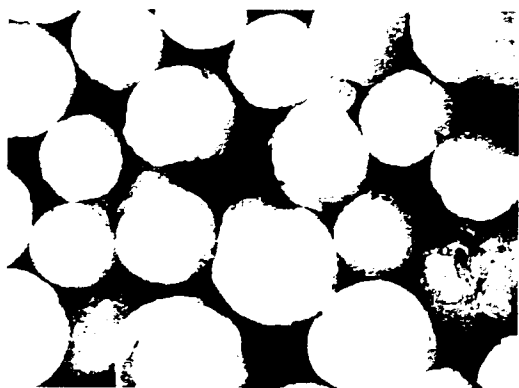
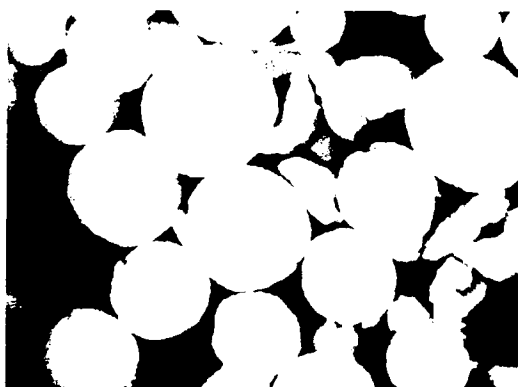


圖5 使用本發明觸媒的聚合物及對照觸媒經放大
11.2倍的顯微照片

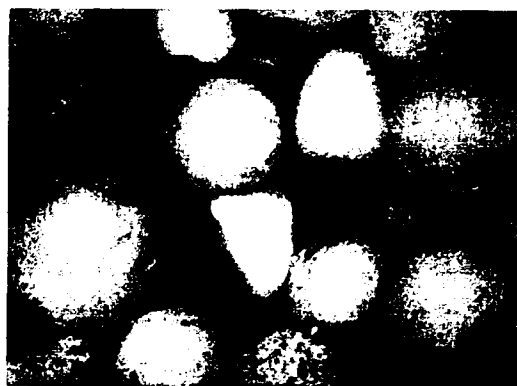
來自觸媒73的聚合物(整體聚合反應)



來自觸媒89的聚合物(整體聚合反應)



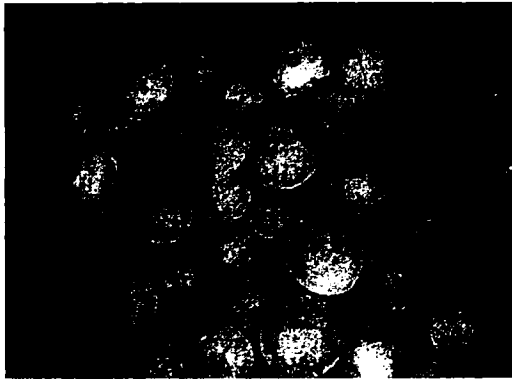
來自觸媒95的聚合物(整體聚合反應)



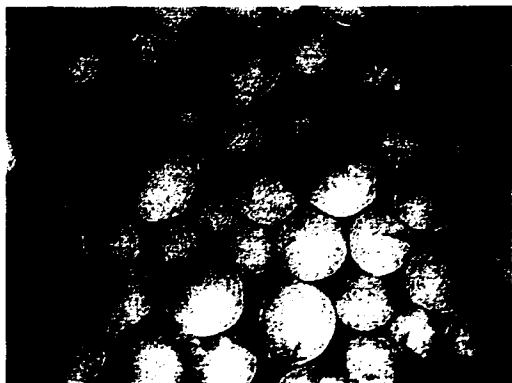
來自觸媒93的聚合物(整體聚合反應)



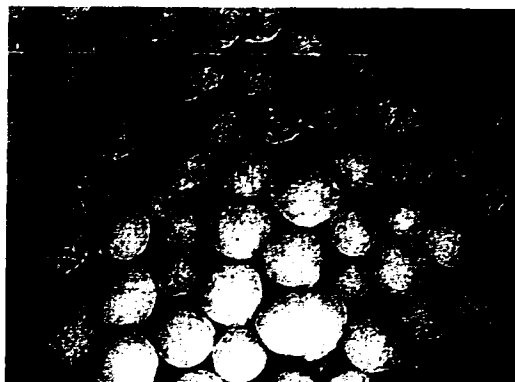
來自觸媒95的聚合物(氣相聚合反應)



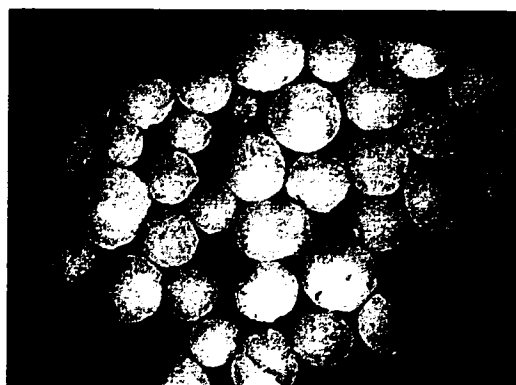
來自觸媒73的聚合物(氣相聚合反應)



來自觸媒103的聚合物(氣相聚合反應)



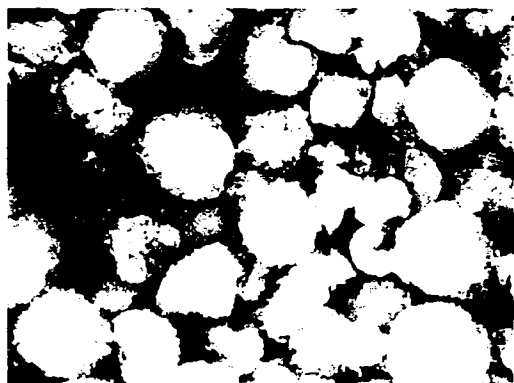
來自觸媒20的聚合物(氣相聚合反應)



來自對照觸媒60的聚合物(整體聚合反應)



來自對照觸媒40的聚合物。整體聚合反應。



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：

- | | |
|----|-------|
| 10 | 反應器容器 |
| 12 | 反應腔室 |
| 14 | 夾套 |
| 16 | 入口 |
| 18 | 出口 |
| 20 | 馬達 |
| 22 | 攪拌器 |
| 24 | 回流冷凝器 |
| 26 | 沖洗源 |
| 28 | 出料口 |
| 30 | 加入口 |
| 32 | 蓋子 |

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

【主要元件符號說明】

10	反應器容器
12	反應腔室
14	夾套
16	入口
18	出口
20	馬達
22	攪拌器
24	回流冷凝器
26	沖洗源
28	出料口
30	添加口
32	蓋子
40	第一容器
42	主腔室
44	夾套
46	入口
48	出口
50	馬達
52	攪動器
54	回流冷凝器
56	氮氣沖洗源
58	出料口
60	添加口
62	蓋子
64	通口
66	萃取容器
68	栓塞
70	加熱包
72	過濾器
74	溶劑
76	蒸餾管線

七、申請專利範圍：

1. 一種製備用於烯烴聚合反應的齊格勒-納塔觸媒的方法，其包括以下步驟：

a. 在介於 -30°C 以及 $+40^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度於反應器中混合 $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ ，其中 x 等於自 1.5 至 6.0，與過渡金屬化合物；

b. 加熱在反應器中的混合物至介於 30°C 至 100°C 之間的溫度；

c. 在步驟 (b) 中加熱的同時，或者在到達步驟 (b) 的溫度之後，添加內部電子供給者至反應器中的混合物；

d. 加熱所得到的混合物至至少 80°C 且保持所得到的混合物在該溫度達 1 至 2 小時以製備預觸媒；

e. 冷卻包括該預觸媒的混合物至室溫 (20°C) 且過濾該混合物以製得固體預觸媒組分；

f. 在至少 100°C 的溫度以有機溶劑與過渡金屬的混合物萃取該預觸媒達 1 至 5 小時；

g. 冷卻該觸媒至室溫 (20°C)，以烴溶劑沖洗該觸媒數次且在真空及/或 30 至 100°C 的高溫乾燥該觸媒。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 ROH 係為醇或至少二種不同的醇類的混合物，其中 R 係為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈、環狀或支鏈烴單元。

3. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 ROH 係為至少二種不同的醇類的混合物，其中 R 係為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈、環狀或支鏈烴單元。

4. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 ROH 係為乙醇或乙醇與較高碳數醇類的混合物，其中 R 係為具有 3 至

10 個碳原子的直鏈、環狀或支鏈烴單元。

5. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 ROH 係為乙醇或乙醇與較高碳數醇類的混合物，其中 R 係為具有 4 至 10 個碳原子的直鏈、環狀或支鏈烴單元。

6. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 ROH 係為乙醇與丁醇、己醇、庚醇或辛醇的混合物。

7. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 ROH 係為乙醇。

8. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 x 係為 2.5 至 4.0 的數值。

9. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 x 係為 2.95 至 3.35 的數值。

10. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中過渡金屬化合物係為 $TiCl_4$ 且 ROH 係為乙醇或乙醇與較高碳數醇類的混合物，其中 R 係為具有 3 至 10 個碳原子的直鏈、環狀或支鏈烴單元。

11. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中過渡金屬化合物係為 $TiCl_4$ 且 ROH 係為乙醇。

12. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中萃取步驟 f) 係使用索氏(Soxhlet)萃取方法而完成的。

13. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中用於混合 $MgCl_2-xROH$ 以及過渡金屬化合物的反應器溫度為 $-10^{\circ}C$ 至 $+10^{\circ}C$ 的溫度。

14. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中過渡金屬化

合物係為 TiCl_4 。

15.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中內部電子供給者為一或多員選自以下基團所組成之群：二酯、經取代的環烷基、1,2-二羧酸、經取代的二苯基酮 2-羧酸的單酯、經取代的二苯基酮 3-羧酸、非經取代及經取代的(C_1 - C_{10} 烷基)-1,3-丙烷二醚、羧酸的衍生物、酞酸的衍生物以及琥珀酸酯的衍生物。

16.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中內部電子供給者係為一或多員選自以下基團所組成之群：酞酸-二異丁酯(D-i-BP)、酞酸二正丁酯(D-n-BP)、酞酸二異辛酯、酞酸二-2-乙基己酯以及酞酸二異壬酯。

17.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在進行步驟(b)的加熱之前，讓步驟(a)的混合物反應 2 分鐘至 300 分鐘。

18.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟(d)所得到混合物被加熱至 100°C 至 135°C 的溫度。

19.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟(d)所得到混合物被保持在如根據申請專利範圍第 18 項所述的溫度自 1 小時至 4 小時。

20.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟(f)的有機溶劑係為脂肪族或芳香族烴。

21.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟(f)的有機溶劑係為芳香族烴。

22.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟(f)的有機溶劑係為乙基苯。

23.根據申請專利範圍第 14 項的方法，其中 TiCl_4 與乙基苯的體積比例為 30：70 且在至少 100°C 溫度的萃取時間為 1 至 5 小時。

24.根據申請專利範圍第 14 項的方法，其中 TiCl_4 與乙基苯的體積比例為 20：80 且在 100 至 135°C 的萃取時間為 1 至 4 小時。

25.根據申請專利範圍第 14 項的方法，其中 TiCl_4 與乙基苯的體積比例為 10：90 且在 120 至 130°C 的萃取時間為 1 至 3 小時。

26.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在與過渡金屬化合物反應之前，一部分 ROH 藉由脫醇作用自 MgCl_2 載體被移除。

27.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 Mg/Ti 莫耳比例係介於 1:100 以及 1:5 之間。

28.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 Mg/Ti 莫耳比例係介於 1:50 以及 1:8 之間。

29.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 Mg/Ti 莫耳比例係介於 1:25 以及 1:9 之間。

30.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 DBP/Mg 莫耳比例係介於 0.12 至 0.15。

31.一種製備用於烯烴聚合反應的觸媒的方法，其包括以下步驟：

a.在介於 -10°C 以及 $+10^\circ\text{C}$ 之間的溫度於反應器中混合 $\text{MgCl}_2\text{-xEtOH}$ ，其中 x 係 3.0 至 3.3，與 TiCl_4 ；

b. 加熱在反應器中的混合物至介於 40°C 至 90°C 的溫度；

c. 將 D-i-BP 添加至反應器中的混合物；

d. 加熱所得到的混合物至 100°C 至 110°C 且保持所得到的混合物在該溫度達 1 小時至 2 小時以製備預觸媒；

e. 冷卻包含該預觸媒的混合物至室溫 (20°C) 且過濾該混合物以得到固體預觸媒成分；

f. 使用索氏萃取以作為有機溶劑的乙基苯與作為過渡金屬的 TiCl_4 的混合物在 120 至 130°C 的溫度萃取預觸媒達 1 至 3 小時；

g. 以包含己烷或庚烷的溶劑沖洗該觸媒數次以及在真空及/或 30 至 100°C 的高溫下乾燥該觸媒。

32. 一種聚合式 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ 的烯烴的方法，其中 R^1 係為氫或具有 1 至 12 個碳原子的烴基團，其係在以下方法所製備的觸媒存在下進行的：

a. 在介於 -30°C 以及 $+40^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度於反應器中混合 $\text{MgCl}_2-x\text{ROH}$ ，其中 x 等於自 1.5 至 6.0，與過渡金屬化合物；

b. 加熱在反應器中的混合物至介於 30°C 至 100°C 之間的溫度；

c. 在步驟 (b) 中加熱的同時，或者在到達步驟 (b) 的溫度之後，添加內部電子供給者至反應器中的混合物；

d. 加熱所得到的混合物至至少 80°C 且保持所得到的混合物在該溫度達 1 至 2 小時以製備預觸媒；

e. 冷卻包括該預觸媒的混合物至室溫 (20°C) 且過濾該

混合物以製得固體預觸媒組分；

f.在至少 100°C 的溫度以有機溶劑與過渡金屬的混合物萃取該預觸媒達 1 至 5 小時；

g.冷卻該觸媒至室溫(20°C)，以煙溶劑沖洗該觸媒數次且在真空及/或 30 至 100°C 的高溫乾燥該觸媒。

33.一種觸媒，其係根據申請專利範圍第 1 或 31 項的方法所製備者且具有大於 60 公斤聚丙烯/克觸媒小時的對聚丙烯的整體聚合反應活性。

34.一種聚合式 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ 的烯烴的方法，其中 R^1 係為氫或具有 1 至 12 個碳原子的烴基團，其係在以下方法所製備的觸媒存在下進行的：

a.在介於 -10°C 以及 +10°C 之間的溫度於反應器中混合 $\text{MgCl}_2\text{-xEtOH}$ ，其中 x 係 3.0 至 3.3，與 TiCl_4 ；

b.加熱在反應器中的混合物至介於 40°C 至 90°C 的溫度；

c.將 D-i-BP 添加至反應器中的混合物；

d.加熱所得到的混合物至 100°C 至 110°C 且保持所得到的混合物在該溫度達 1 小時至 2 小時以製備預觸媒；

e.冷卻包含該預觸媒的混合物至室溫(20°C)且過濾該混合物以得到固體預觸媒成分；

f.使用索氏萃取以作為有機溶劑的乙基苯與作為過渡金屬的 TiCl_4 的混合物在 120 至 130°C 的溫度萃取預觸媒達 1 至 3 小時；

g.以包含己烷或庚烷的溶劑沖洗該觸媒數次以及在真

空及/或 30 至 100°C 的高溫下乾燥該觸媒。

八、圖式：

(如次頁)