



(21) 申請案號：107139803

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 09 日

(51) Int. Cl. :

*C08F4/64 (2006.01)**C08F4/658 (2006.01)**C08F10/06 (2006.01)*

(30) 優先權：2017/11/13

美國

62/585,137

2018/10/29

世界智慧財產權組織

PCT/US2018/057980

2018/11/06

世界智慧財產權組織

PCT/US18/59311

(71) 申請人：美商 W R 康格雷氏公司 (美國) W. R. GRACE & CO.-CONN. (US)

美國

(72) 發明人：馬林 弗拉底米爾 P MARIN, VLADIMIR P. (US)；亨托雷 阿梅德 HINTOLAY,

AHMED (US)

(74) 代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：7 共 92 頁

(54) 名稱

丙烯聚合用之催化劑成分

CATALYST COMPONENTS FOR PROPYLENE POLYMERIZATION

(57) 摘要

一種製備聚丙烯製造用之固態催化劑成分之方法包括 a) 將含鹵化物之鎂化合物溶於混合物中，該混合物包括環氧化合物、有機磷化合物、與烴溶劑，而形成均質溶液；b) 在溶解步驟期間或之後，將該均質溶液以有機矽化合物處理；c) 將該均質溶液在第一非苯二甲酸酯電子予體與有機矽化合物存在下以第一鈦化合物處理，而形成固態沈澱物；及 d) 將該固態沈澱物在第二非苯二甲酸酯電子予體存在下以第二鈦化合物處理，而形成該固態催化劑成分，其中該方法無羧酸及酐。

A process of preparing a solid catalyst component for the production of polypropylene includes a) dissolving a halide-containing magnesium compound in a mixture, the mixture including an epoxy compound, an organic phosphorus compound, and a hydrocarbon solvent to form a homogenous solution; b) treating the homogenous solution with an organosilicon compound during or after the dissolving step; c) treating the homogenous solution with a first titanium compound in the presence of a first non-phthalate electron donor, and an organosilicon compound, to form a solid precipitate; and d) treating the solid precipitate with a second titanium compound in the presence of a second non-phthalate electron donor to form the solid catalyst component, where the process is free of carboxylic acids and anhydrides.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

丙烯聚合用之催化劑成分

CATALYST COMPONENTS FOR PROPYLENE
POLYMERIZATION

【技術領域】

【0001】本申請案基於及主張在 11/13/2017 提出的美國臨時專利申請案序號第 62/585,137 號之優先權，其納入此處作為參考。

【0002】本發明關於一種製造聚合催化劑成分之方法，由該催化劑成分形成的催化劑系統，及製造該催化劑系統之方法，以及使用所揭述的催化劑系統之烯烴聚合物及共聚物。更特定而言，其中催化劑成分無苯二甲酸酯。

【先前技術】

【0003】聚烯烴為一種衍生自簡單烯烴之聚合物。製造聚烯烴之已知方法涉及使用齊格勒-納他(Ziegler-Natta)聚合催化劑。這些催化劑使用過渡金屬鹵化物聚合烯烴單體，而提供具有各種型式的立體化學組態之聚合物。

【0004】一型齊格勒-納他催化劑系統包含由其上支撐鈦化合物與內電子予體化合物之鹵化鎂所構成的固態催化劑成分。為了維持對同排聚合物產物的高選擇性，

該內電子予體化合物必須在催化劑合成期間加入。該內予體可為各種型式。習知上，當需要較高的聚合物結晶度時，在聚合反應期間亦添加外予體化合物。

【0005】在過去 30 年間已發展許多種支撐式齊格勒-納他催化劑，其對烯烴聚合反應提供遠為更高之活性，及使其所製造的聚合物之結晶同排部分含量遠為更高。隨著內外電子予體化合物之發展，聚烯烴催化劑系統持續被更新。

【0006】催化劑形態控制為工業聚烯烴工廠運轉之一重要態樣。催化劑形態特徵包括粒度與粒度分布、粒子形狀、及表面紋理。

【0007】催化劑形態特徵影響聚合物粉末性質，如體密度、流動力、脫氣、及粒子黏附性。此性質大為影響工廠運轉效率。例如不當的催化劑形態會造成聚合物形態控制失效，其在工廠運轉中會導致嚴重的困擾，如污垢或裂片。

【0008】因為這些原因，故需要形態控制良好(所需的粒度與形狀、粒度分布窄、體密度高、及黏附性低)的 $MgCl_2$ 支撐式催化劑。

【0009】 $MgCl_2$ 支撐式催化劑之一般製造方案包括一種製造 $MgCl_2$ 撐體，將 $TiCl_4$ 與路易士鹼、及內予體浸染 $MgCl_2$ 表面之方法。一種製備 $MgCl_2$ 支撐式催化劑之方法為將 $Mg(OR)Cl$ 或 $Mg(OR)_2$ 以稀釋於芳香族或鹵化溶劑中的過量 $TiCl_4$ 反應。在此情形， $MgCl_2$ 撐體係由鎂化合物與 $TiCl_4$ 之間的反應所形成，且在沈澱該固體撐

體期間或之後將內予體加入該製程。

【0010】另一種方法為將烷氧基鎂錯合物首先以電子予體先質，然後以 TiCl_4 反應。在此方法中，該電子予體先質在 MgCl_2 形成期間被轉化成所欲的內予體。

【0011】另一種方法為使用固態 MgCl_2 製備 MgCl_2 催化劑。將固態 MgCl_2 溶於合適的溶劑中，如醇。然後將溶液以 TiCl_4 處理而沈澱 MgCl_2 支撐催化劑。例如可將 MgCl_2 溶於熱乙醇中，及在冷卻己烷中在正矽酸四乙酯 (TEOS) 存在下沈澱。

【0012】美國專利第 6,376,417、4,784,983、與 4,861,847 號揭述一種烯烴聚合用之催化劑系統，其將鎂之鹵化物溶於由有機化合物、有機磷化合物、與惰性稀釋劑組成的溶劑系統中而形成均質溶液；將該均質溶液混合鈦之鹵化物而形成混合物；在輔助沈澱劑存在下從該混合物沈澱固體；將該固體以多羧酸酯處理而將該酯裝載在該固體上；及將該裝載酯以鈦之鹵化物與惰性稀釋劑處理而製備。美國專利第 9,714,302 號必須使用羧酸、酐、及苯二酸酯製備固態催化劑。然而，所屬技術領域仍然需要在聚合製程期間具有更高及/或更長久的活性之改良齊格勒-納他催化劑。亦需要可製造形態改良的聚合物粒子之催化劑。

【發明內容】

【0013】本發明之一態樣提供一種製備聚烯烴(如聚丙烯)製造用之固態催化劑成分之方法，該方法包含：

a) 將含鹵化物之鎂化合物溶於混合物，該混合物包

括環氧化合物、有機磷化合物、與烴溶劑，而形成均質溶液；

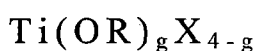
b) 將該均質溶液在有機矽化合物存在下以第一鈦化合物處理，而形成固態沈澱物；及

c) 將該固態沈澱物在非苯二甲酸酯電子予體存在下以第二鈦化合物處理，而形成該固態催化劑成分；

其中：

該方法無羧酸與酐；

第一鈦化合物與第二鈦化合物獨立由以下表示：



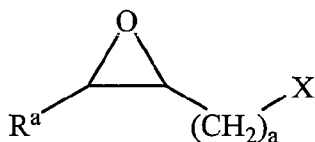
各 R 獨立為 C₁-C₄ 烷基；

X 為 Br、Cl、或 I；及

g 為 0、1、2、或 3，及

該有機矽化合物含有 O-Si-O 或 Si-O-Si 基、或兩者。

【0014】該環氧化合物可包括由下式表示的含環氧丙基化合物：



其中：

a 為 1、2、3、4、或 5；

X 為烷基、F、Cl、Br、或 I；及

R^a 為 H、烷基、芳基、或環基(cyclyl)。

【0015】在任何以上具體實施例中，X 為甲基、乙基、F、Cl、Br、或 I。在又其他具體實施例中，該環氧化合物選自由以下所組成的群組：環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-

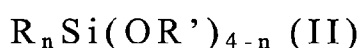
環氧基丁烷、2,3-環氧基丁烷、1,2-環氧基己烷、1,2-環氧基辛烷、1,2-環氧基癸烷、1,2-環氧基十二烷、1,2-環氧基十四烷、1,2-環氧基十六烷、1,2-環氧基十八烷、7,8-環氧基-2-甲基十八烷、2-乙炔基環氧乙烷、2-甲基-2-乙炔基環氧乙烷、1,2-環氧基-5-己烯、1,2-環氧基-7-辛烯、1-苯基-2,3-環氧基丙烷、1-(1-萘基)-2,3-環氧基丙烷、1-環己基-3,4-環氧基丁烷、1,3-丁二烯二氧化物(1,3-butadiene dioxide)、1,2,7,8-二環氧基辛烷、環氧環戊烷、環氧環辛烷、氧化 α -蒎烯、2,3-環氧基降莖烷、氧化檸檬烯、環氧化環癸烷、2,3,5,6-二環氧基降莖烷、氧化苯乙烯、氧化3-甲基苯乙烯、1,2-環氧基丁基苯、1,2-環氧基辛基苯、氧化二苯乙烯、氧化3-乙炔基苯乙烯、1-(1-甲基-1,2-環氧基乙基)-3-(1-甲基乙炔基苯)、1,4-貳(1,2-環氧基丙基)苯、1,3-貳(1,2-環氧基-1-甲基乙基)苯、1,4-貳(1,2-環氧基-1-甲基乙基)苯、表氟醇、表氯醇、表溴醇、環氧六氟丙烷、1,2-環氧基-4-氟丁烷、1-(2,3-環氧基丙基)-4-氟苯、1-(3,4-環氧基丁基)-2-氟苯、1-(2,3-環氧基丙基)-4-氯苯、1-(3,4-環氧基丁基)-3-氯苯、環氧4-氟-1,2-環己烷、6-氯-2,3-環氧基雙環[2.2.1]庚烷、氧化4-氟苯乙烯、1-(1,2-環氧基丙基)-3-三氟苯、3-乙醯基-1,2-環氧基丙烷、4-苯甲醯基-1,2-環氧基丁烷、4-(4-苯甲醯基)苯基-1,2-環氧基丁烷、4,4'-貳(3,4-環氧基丁基)二苯基酮、3,4-環氧基-1-環己酮、2,3-環氧基-5-側氧雙環[2.2.1]庚烷、氧化3-乙醯基苯乙烯、4-(1,2-環氧基丙基)二苯基酮、環氧丙基甲基醚、丁基環氧丙基醚、2-乙

基己基環氧丙基醚、烯丙基環氧丙基醚、乙基 3,4-環氧基丁基醚、環氧丙基苯基醚、環氧丙基 4-第三丁基苯基醚、環氧丙基 4-氯苯基醚、環氧丙基 4-甲氧基苯基醚、環氧丙基 2-苯基苯基醚、環氧丙基 1-萘基醚、環氧丙基 2-苯基苯基醚、環氧丙基 1-萘基醚、環氧丙基 4-吡啶基醚、環氧丙基 N-甲基- α -喹啉酮-4-基醚、乙二醇二環氧丙基醚、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、1,2-二環氧丙氧基苯、2,2-貳(4-環氧丙氧基苯基)丙烷、參(4-環氧丙氧基苯基)甲烷、聚(氧化丙烯)三醇三環氧丙基醚、酚醛清漆之環氧丙基醚、1,2-環氧基-4-甲氧基環己烷、2,3-環氧基-5,6-二甲氧基雙環[2.2.1]庚烷、氧化 4-甲氧基苯乙烯、1-(1,2-環氧基丁基)-2-苯氧基苯、甲酸環氧丙酯、乙酸環氧丙酯、乙酸 2,3-環氧基丁酯、丁酸環氧丙酯、苯甲酸環氧丙酯、對苯二甲酸二環氧丙酯、聚(丙烯酸環氧丙酯)、聚(甲基丙烯酸環氧丙酯)、丙烯酸環氧丙酯與其他單體的共聚物、甲基丙烯酸環氧丙酯與其他單體的共聚物、1,2-環氧基-4-甲氧基羰基環己烷、2,3-環氧基-5-丁氧基羰基雙環[2.2.1]庚烷、4-(1,2-環氧基乙基)苯甲酸乙酯、3-(1,2-環氧基丁基)苯甲酸甲酯、3-(1,2-環氧基丁基)-5-苯基苯甲酸甲酯、N,N-環氧丙基-甲基乙醯胺、N,N-乙基環氧丙基丙醯胺、N,N-環氧丙基甲基苯甲醯胺、N-(4,5-環氧基戊基)-N-甲基-苯甲醯胺、N,N-二環氧丙基苯胺、貳(4-二環氧丙胺基苯基)甲烷、聚(N,N-環氧丙基甲基丙烯酸醯胺)、1,2-環氧基-3-(二苯基胺甲醯基)環己烷、2,3-環氧基-6-(二甲基胺甲醯基)雙環[2.2.1]庚烷、

2-(二甲基胺甲醯基)氧化苯乙烯、4-(1,2-環氧基丁基)-4'-(二甲基胺甲醯基)聯苯、4-氰基-1,2-環氧基丁烷、1-(3-氰基苯基)-2,3-環氧基丁烷、氧化 2-氰基苯乙烯、與 6-氰基-1-(1,2-環氧基-2-苯基乙基)萘。

【0016】在任何以上具體實施例中，步驟 a)及 b)可在二-(C₁-C₁₂)-烷基醚存在下實行。

【0017】在以上具體實施例中，該方法亦可包括在步驟 a)將 Mg-化合物溶於包括環氧有機化合物之有機溶劑期間或之後添加有機矽化合物。例證性有機矽化合物包括但不限於矽烷、矽氧烷、或聚矽氧烷。在一些具體實施例中，該有機矽化合物可由式(II)表示：



在式(II)中，各 R 可為 H、烷基、或芳基；各 R'可為 H、烷基、芳基、或 -SiR_n'(OR')_{3-n}，其中 n 為 0、1、2、或 3。

【0018】在一些具體實施例中，該有機矽為單聚或聚合化合物。該有機矽化合物可在一個分子內部或彼此之間含有 -Si-O-Si-基。有機矽化合物之其他例證性實例包括聚二烷基矽氧烷及/或四烷氧基矽烷。此化合物可個別或以其組合使用。可使用該有機矽化合物與烷氧化鋁與第一內予體的組合。在一些具體實施例中可使用聚二甲基矽氧烷及/或四乙氧基矽烷。上述的烷氧化鋁可具有式 Al(OR')₃，其中各 R'分別為具有至多 20 個碳原子之烴。其可包括各 R'分別為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基

等。

【0019】如上所述，該方法可在非苯二甲酸酯電子予體存在下發生。在一具體實施例中，該方法可在支撐性予體存在下發生。在一具體實施例中，該方法可在支撐性予體(亦可作為第一非苯二甲酸酯電子予體)存在下及在第二非苯二甲酸酯電子予體存在下發生。

【0020】該支撐性予體或第一非苯二甲酸酯予體可包括二醚；琥珀酸酯；含氧電子予體，如有機酸酯、多羧酸酯、多羥基酯、雜環多羧酸酯、無機酸酯、脂環多羧酸酯、及具有 2 至約 30 個碳原子之經羥基取代羧酸酯化合物。例如第一非苯二甲酸酯予體可包括甲酸甲酯、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、硬脂酸乙酯、氯乙酸甲酯、二氯乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸乙酯、順丁烯二酸二丁酯、丁基丙二酸二乙酯、二丁基丙二酸二乙酯、環己烷羧酸乙酯、1,2-環己烷二羧酸二乙酯、1,2-環己烷二羧酸二-2-乙基己酯、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、苯甲酸苄酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、甲苯甲酸戊酯、乙基苯甲酸乙酯、大茴香酸甲酯、大茴香酸乙酯、乙氧基苯甲酸乙酯、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、香豆素、酞內酯、碳酸伸乙酯、矽酸乙酯、矽酸丁酯、乙烯基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、1,2-環己烷羧酸二乙酯、1,2-環己烷羧酸二異丁酯、四氫苯二甲酸二乙酯、降冰片烯

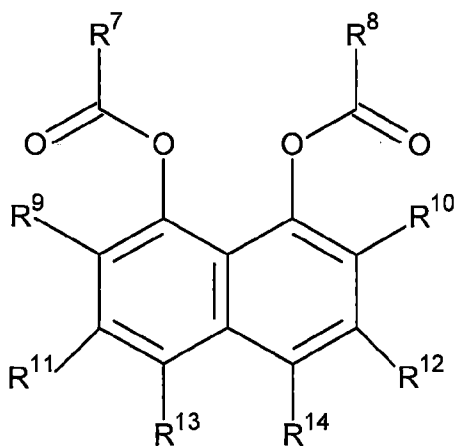
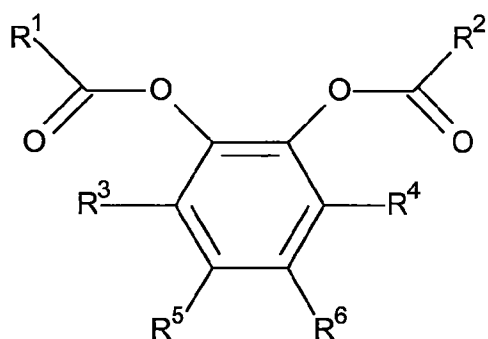
二酸 (nadic acid) 二乙酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三甲酸三乙酯與偏苯三甲酸二丁酯、3,4-呋喃二羧酸酯、1,2-二乙醯氧基苯、1-甲基-2,3-二乙醯氧基苯、2-甲基-2,3-二乙醯氧基苯、2,8-二乙醯氧基萘、乙二醇二-三甲基乙酸酯、丁二醇三甲基乙酸酯、柳酸苯甲醯基乙酯、柳酸乙醯基異丁酯、柳酸乙醯基甲酯、己二酸二乙酯、己二酸二異丁酯、癸二酸二異丙酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二正辛酯、或癸二酸二-2-乙基己酯。

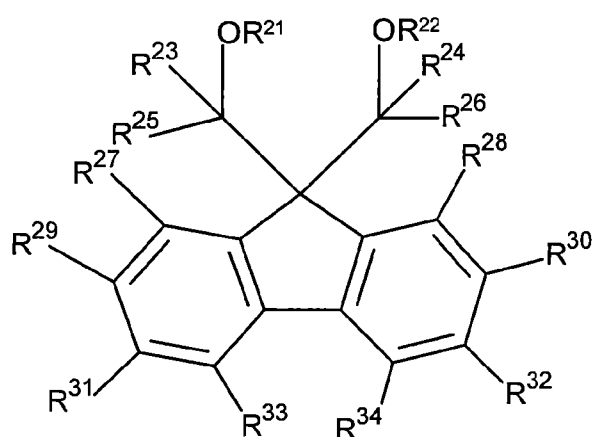
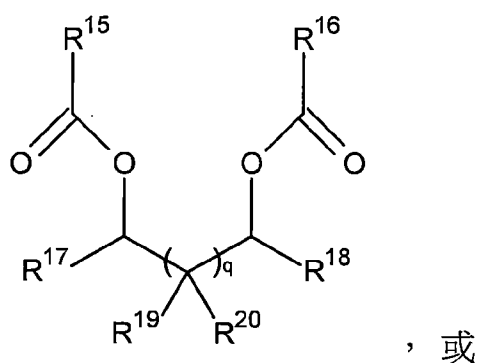
【0021】在任何以上具體實施例中，該支撐性予體或第一非苯二甲酸酯予體可選自由以下所組成的群組：甲酸甲酯、甲酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸辛酯、乙酸環己酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸異丁酯、戊酸乙酯、硬脂酸乙酯、氯乙酸甲酯、二氯乙酸乙酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸乙酯、環己烷羧酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸環己酯、苯甲酸苯酯、苯甲酸苄酯、對甲氧基苯甲酸乙酯、對甲基苯甲酸甲酯、對第三丁基苯甲酸乙酯、萘甲酸乙酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、甲苯甲酸戊酯、乙基苯甲酸乙酯、大茴香酸甲酯、大茴香酸乙酯、與乙氧基苯甲酸乙酯。

【0022】在任何以上具體實施例中，第二非苯二甲酸酯電子予體可包括異於該支撐性予體之化合物，且為二醚、琥珀酸酯；含氧電子予體，如有機酸酯、多羧酸酯、多羥基酯、雜環多羧酸酯、無機酸酯、脂環多羧酸酯、

具有 2 至約 30 個碳原子之經羥基取代羧酸酯化合物、或具有至少一個醚基與至少一個酮基之化合物的化合物。

【0023】在許多以上具體實施例中，第二非苯二甲酸酯予體可選自由線形或環狀二醚、及非苯二甲酸酯芳香族二酯所組成的群組。例如在一具體實施例中，第二電子予體可包含芳基酯。在一特定具體實施例中，該電子予體可包含經取代 1,2-伸苯基二苯甲酸酯。各種電子予體可包括由下式表示的化合物：





其中各 R^1 至 R^{34} 獨立為 H、F、Cl、Br、I、烷基、環烷基、環烷基烷基、芳基、芳烷基、雜環基、雜環烷基、雜芳基、或雜芳基烷基；及 q 為 0 至 12 之整數。

【0024】在任何以上具體實施例中，將該均質溶液以第一鈦化合物處理係在有機酯與有機矽化合物；有機酯與烷氧化鋁；或有機酯、有機矽化合物、與烷氧化鋁存在下進行，而形成固態沈澱物。

【0025】在任何以上具體實施例中，該烴溶劑包含芳香族溶劑、非芳香族溶劑、或其任二種以上的混合物。

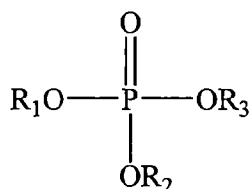
【0026】在許多以上具體實施例中，該烴溶劑包含 (C_1 - C_{20} -烷基) 苯、己烷、庚烷、或其任二種以上的混合物。例如該烴溶劑可包括甲苯、己烷、庚烷、或其任二

種以上的混合物。

【0027】在任何以上具體實施例中，步驟 c) 包含以第一鈦化合物、第二鈦化合物、或其混合物處理係在約 -25°C 至約 150°C 的溫度進行。

【0028】在任何以上具體實施例中，該含鹵化物之鎂化合物選自由氯化鎂、溴化鎂、碘化鎂、氟化鎂、及其任二種以上的混合物所組成的群組。

【0029】在任何以上具體實施例中，該有機磷化合物係由以下表示：



其中 R_1 、 R_2 、與 R_3 各獨立為 C_1 - C_{10} 烷基。

【0030】在以上具體實施例中，該二- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{12})$ 烷基醚可選自由以下所組成的群組：二甲醚、二乙醚、二丙醚、二正丁醚、丁基丙基醚、二戊醚、二異戊醚、二己醚、及其任二種以上的混合物

【0031】在任何以上具體實施例中，該有機矽化合物可為由下式表示的矽氧烷或聚矽氧烷：



其中：

各 R 為 H 、烷基、或芳基；

各 R' 為 H 、烷基、芳基、或 $\text{SiR}_n(\text{OR}')_{3-n}$ ；及

n 為 0、1、2、或 3。

【0032】本發明亦有關一種固態催化劑成分。在一具

體實施例中，該固態催化劑成分包含：

鎂化合物，其包括含鹵化物之鎂化合物、及鎂化合物與環氧化化合物的反應產物；

有機磷化合物；

鈦化合物；

含有 Si-O 或 O-Si-O 基之有機矽化合物；

內電子予體，該內電子予體包含芳基二酯、1,2-伸苯基二苯甲酸酯、二醚、琥珀酸酯、有機酸酯、多羧酸酯、多羥基酯、雜環多羧酸酯、無機酸酯、脂環多羧酸酯、具有 2 至 30 個碳原子之經羥基取代羧酸酯化合物、或具有至少一個醚基與至少一個酮基之化合物、或其混合物；

其中該固態催化劑成分無羧酸或其酐與鎂化合物或鈦化合物之間的副反應產物，及

其中該固態催化劑成分的粒度為約 5 微米至約 70 微米(按 50 體積百分比計)。

【0033】 另一態樣提供一種烯烴聚合用之催化劑系統，該催化劑系統包含由任何以上方法製造的固態催化劑成分、有機鋁化合物、視情況及有機矽化合物。

【0034】 在任何以上催化劑系統具體實施例中，該有機鋁化合物可為烷基鋁化合物。例如其可為三烷基鋁化合物，如三乙鋁、三異丁鋁、或三正辛鋁。

【0035】 另一態樣提供一種聚合或共聚合聚丙烯單體之方法，該方法可包括將烯烴單體或烯烴單體混合物以任何以上催化劑系統、及烯烴單體的同元聚合物、或烯

烴單體混合物的共聚物接觸。

【0036】本發明有關一種聚合或共聚合烯烴單體之方法，該方法包含將聚丙烯單體、或聚丙烯與至少一種其他烯烴單體的混合物，以在此揭述的催化劑系統接觸，而形成聚丙烯、或聚丙烯與烯烴單體的共聚物。

【圖式簡單說明】

【0037】第 1 圖顯示以實施例 5(比較性)之催化劑成分製造的聚合物之顯微圖。

【0038】第 2 圖顯示以實施例 7 之催化劑成分製造的聚合物之顯微圖。

【0039】第 3 圖顯示以實施例 9 之催化劑成分製造的聚合物之顯微圖。

【0040】第 4 圖顯示以實施例 11 之催化劑成分製造的聚合物之顯微圖。

【0041】第 5 圖顯示以實施例 13(比較性)之催化劑成分製造的聚合物之顯微圖。

【0042】第 6 圖顯示以實施例 23 之催化劑成分製造的聚合物之顯微圖。

【0043】第 7 圖顯示以實施例 34 之催化劑成分製造的聚合物之顯微圖。

【實施方式】

【0044】在揭述許多例示性具體實施例之前應了解，本發明不限於以下說明所述的構造或方法步驟之細節。本發明可具有其他具體實施例，且可以各種方式實行或進行。

【0045】在全部此說明書中指稱「一個具體實施例」、「特定具體實施例」、「一個或以上的具體實施例」、或「一具體實施例」表示關於該具體實施例所述的特定特點、結構、材料、或特徵被包括於至少一個具體實施例中。因此，在此說明書中各處出現如「在一個或以上的具體實施例中」、「在特定具體實施例中」、「在一個具體實施例中」、或「在一具體實施例中」之片語未必指稱同一具體實施例。此外，該特定特點、結構、材料、或特徵可在一個或以上的具體實施例中以任何合適的方式結合。

【0046】雖然在此參考特定具體實施例，但應了解，這些具體實施例僅爲了例證本發明之原則及應用。不背離本發明之精神及範圍而對本發明之方法及設備進行各種修改及變化，對所屬技術領域者爲明顯的。因此，本發明意圖包括在所附申請專利範圍及其等效物之範圍內的修改及變化。

【0047】在此揭述爲齊格勒-納他(Ziegler-Natta)催化劑系統及齊格勒-納他催化劑用之撐體、以及其製造方法。該催化劑系統之一態樣爲一種含有含鹵化物之鎂化合物及鈦化合物的用以聚合烯烴之固態催化劑成分，其中該固態催化劑成分爲實質上球形或似球形狀。該固態催化劑成分可用於結合一種以上的外及/或內電子予體與有機鋁化合物而形成有效的齊格勒-納他催化劑。

【0048】在全部此說明書中，術語「固態催化劑成分」指稱含有含鹵化物之鎂化合物與鈦化合物、視情況及一

種以上的內電子予體之前催化劑，其可用於結合主族金屬烷基而形成有效的齊格勒-納他催化劑系統。

【0049】 使用齊格勒-納他催化劑系統之一典型方式為固態催化劑成分、電子予體、與有機鋁化合物(主族金屬烷基)形成催化劑系統漿液，其可含有任何合適的液體，如惰性烴介質。惰性烴介質之實例包括脂肪族烴，如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、與煤油；脂環烴，如環戊烷、環己烷、與甲基環戊烷；芳香族烴，如苯、甲苯、與二甲苯；鹵化烴，如二氯乙烷與氯苯；及其混合物。該介質漿液可為己烷、庚烷、或礦物油。該介質漿液可異於用於形成由其沈澱該固態催化劑成分的混合物之稀釋劑。

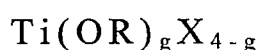
【0050】 在此所述的固態催化劑撐體可用於任何合適的齊格勒-納他聚合催化劑系統。齊格勒-納他催化劑系統包括功能為在聚合前掌性 1-烯屬烴時催化 1-烯屬烴(α -烯烴)聚合形成聚合物(一般具有高同排度)之試劑或試劑組合。術語「齊格勒-納他催化劑」指稱任何可支持催化 1-烯屬烴聚合之具有過渡金屬、及主族金屬烷基成分的組成物。該過渡金屬成分一般為第 IV 族金屬，如鈦或鈮，該主族金屬烷基一般為具有碳-Al 鍵之有機鋁化合物，及該電子予體可為芳香族酯之任何化合物，烷氧基矽烷、胺、與酮可被加入過渡金屬成分及主族金屬烷基成分作為外予體，或者可在這些成分的合成期間將適當的內予體加入過渡金屬成分及主族金屬烷基成分。

【0051】 在此揭述為製造用於齊格勒-納他催化劑之

固態催化劑成分之方法，且該方法及催化劑無羧酸或酐。因無羧酸及/或酐，該催化劑由於羧酸及/或酐與鎂化合物及 $TiCl_4$ 之間的反應無副產物而提供高活性，其或可在聚合方法中造成活性中心去活化。

【0052】催化劑/撐體形態為任何商業聚合物製造方法所考量的關鍵因素。為了控制催化劑/撐體形態而使用種種技術及方法。一種技術為在撐體形成期間使用界面活性劑。界面活性劑為降低兩種液體之間或液體與固體之間的表面張力(或界面張力)之化合物。界面活性劑通常為極性有機化合物，且其可從固態催化劑移除或者可部分停留在催化劑表面上。界面活性劑亦可作為與主內予體交互作用的支撐性內予體，或者作為在聚合製程期間將催化劑活性中心去活化之負電成分。

【0053】第一態樣提供一種製備聚烯烴(如聚丙烯)製造用之固態催化劑成分之方法。該方法包括將含鹵化物之鎂化合物溶於混合物中，其中該混合物包括環氧化合物、有機磷化合物、與第一烴溶劑，而形成均質溶液。然後將該均質溶液在有機矽化合物存在下以第一鈦化合物處理，視情況以非苯二甲酸酯電子予體及/或支撐性予體處理，而形成固態沈澱物。然後將該固態沈澱物在非苯二甲酸酯電子予體存在下以第二鈦化合物處理，而形成該固態催化劑成分。該方法係無羧酸及酐而進行。另外，溶解及處理該均質溶液可循序或同時實行。最後，第一及第二鈦化合物獨立由以下表示：



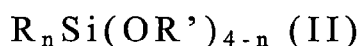
其中各 R 獨立為 C₁-C₄ 烷基；X 為 Br、Cl、或 I；及 g 為 0、1、2、3、或 4。

【0054】該含鹵化物之鎂化合物、環氧化合物、與有機磷化合物係在烴溶劑存在下反應。該烴溶劑可包括芳香族或非芳香族溶劑、或其組合。在特定具體實施例中，該芳香族烴溶劑選自甲苯與 C₂-C₂₀ 烷基苯。在特定具體實施例中，該非芳香族烴溶劑選自於己烷與庚烷。在一具體實施例中，該烴溶劑為甲苯與己烷的混合物。在另一具體實施例中，該烴溶劑為乙基苯與庚烷的混合物。在特定具體實施例中，非芳香族溶劑對芳香族溶劑的比例為 10:90 至 90:10 重量百分比、或 30:70 至 70:30 重量百分比、或 40:60 至 65:35 重量百分比、或 50:50 至 45:55 重量百分比。

【0055】在一特定具體實施例中，該含鹵化物之鎂化合物、環氧化合物、與有機磷化合物係在約 25 至約 100°C 的第一溫度，在有機溶劑存在下反應而形成均質溶液。在另一具體實施例中，第一溫度為約 40 至約 90°C 或約 50 至約 70°C。在一特定具體實施例中，該鎂化合物對烷基環氧化物的莫耳比例為約 0.1:2 至約 2:0.1、或約 1:0.25 至約 1:4、或約 1:0.9 至約 1:2.2。在一特定具體實施例中，該鎂化合物對路易士鹼的莫耳比例為約 1:0.1 至約 1:4、或約 0.5:1 至 2.0:1、或 1:0.7 至 1:1。不希望受任何理論約束，據信鹵原子從鎂化合物轉移到環氧化合物而打開環氧化物環，及形成在新形成的烷氧化物基中鎂原子與氧原子之間有鍵的烷氧化鎂物種。在此方法期間，該有

機磷化合物對該含鹵化物之鎂化合物的 Mg 原子配位，及提高存在的含鎂物種之溶解度。

【0056】製備該固態催化劑成分之方法亦可包括在將該鎂化合物(Mg-化合物)連同環氧化合物溶於該有機溶劑期間或之後添加有機矽化合物。該有機矽化合物可為矽烷、矽氧烷、或聚矽氧烷。在一些具體實施例中，該有機矽化合物可由式(II)表示：



在式(II)中，各 R 可為 H、烷基、或芳基；各 R' 可為 H、烷基、芳基、或 $-SiR_n(OR')_{3-n}$ ，其中 n 為 0、1、2、或 3。

【0057】在一些具體實施例中，該有機矽為單聚或聚合化合物。該有機矽化合物可在一個分子內部或彼此之間含有 $-Si-O-Si-$ 基。有機矽化合物之其他例證性實例包括聚二烷基矽氧烷及/或四烷氧基矽烷。此化合物可個別或以其組合使用。該有機矽化合物可使用烷氧化鋁與第一內予體的組合。在一些具體實施例中可使用聚二甲基矽氧烷及/或四乙氧基矽烷。

【0058】上述的烷氧化鋁可具有式 $Al(OR')_3$ ，其中各 R' 分別為具有至多 20 個碳原子之烴。其可包括各 R' 分別為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基等。據信該有機矽化合物在催化劑成分製備期間與氧化鋁反應，因而形成含有 $Al-O-Si-O$ 鍵聯之化合物。因此，這些化合物可在催化劑成分合成之前製備，且直接加入該製程中。

【0059】該有機矽化合物有助於將固態催化劑成分從溶液沈澱。據信來自該有機矽化合物之 Si-O 基在固態催化劑成分沈澱期間對 Mg-化合物之 Mg 原子配位，因而導致所欲的催化劑成分形態。此型配位通常微弱。因此，在將固態催化劑成分以第二 Ti-化合物及第二非苯二甲酸酯內予體處理期間，其從 Mg-化合物置換有機矽化合物而提供高活性催化劑成分。

【0060】已知在含酐或有機酸之環氧基介質中使用 Mg-化合物而沈澱固態催化劑成分，會產生由環氧化合物與酐或有機酸的交互作用所形成之特定的含副產物之衍生物。這些衍生物含有對 Mg 原子強烈配位之羰基，且可存在於最終催化劑成分上，及導致催化劑活性中心去活化。無有機酸及/或酐之本發明催化劑系統解決先前系統的這些缺陷。

【0061】將均質溶液中的含鹵化物之鎂化合物以鹵化鈦化合物處理而形成固態沈澱物。該溶液可被提高到高於第一溫度的第二溫度，且可添加表面修改劑以控制相形態。亦在以鹵化鈦化合物處理時添加非苯二甲酸酯電子予體。第一電子予體改變溶液的黏度及極性而影響沈澱粒子的形態，尤其是粒度、粒子形狀、及粒子密度。

【0062】如上所示，該方法係在非苯二甲酸酯予體存在下進行。在一具體實施例中使用支撐性予體，其亦可稱為第一非苯二甲酸酯予體。該支撐性予體或第一非苯二甲酸酯予體可為二醚；琥珀酸酯；二酯；含氧電子予體，如有機酯、聚酯、多羥基酯、雜環聚酯、無機酯、

脂環聚酯、及具有 2 至約 30 個碳原子之經羥基取代酯。

【0063】例證性第一非苯二甲酸酯予體或支撐性予體包括甲酸甲酯、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、硬脂酸乙酯、氯乙酸甲酯、二氯乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸乙酯、順丁烯二酸二丁酯、丁基丙二酸二乙酯、二丁基丙二酸二乙酯、環己烷羧酸乙酯、1,2-環己烷二羧酸二乙酯、1,2-環己烷二羧酸二-2-乙基己酯、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、苯甲酸苄酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、甲苯甲酸戊酯、乙基苯甲酸乙酯、大茴香酸甲酯、大茴香酸乙酯、乙氧基苯甲酸乙酯、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、香豆素、酞內酯、碳酸伸乙酯、矽酸乙酯、矽酸丁酯、乙烯基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、1,2-環己烷羧酸二乙酯、1,2-環己烷羧酸二異丁酯、四氫苯二甲酸二乙酯、降冰片烯二酸(nadic acid)二乙酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三甲酸三乙酯與偏苯三甲酸三丁酯、3,4-呋喃二羧酸酯、1,2-二乙醯氧基苯、1-甲基-2,3-二乙醯氧基苯、2-甲基-2,3-二乙醯氧基苯、2,8-二乙醯氧基萘、乙二醇二-三甲基乙酸酯、丁二醇三甲基乙酸酯、柳酸苯甲醯基乙酯、柳酸乙醯基異丁酯、柳酸乙醯基甲酯、己二酸二乙酯、己二酸二異丁酯、癸二酸二異丙酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二正辛酯、或癸二酸二-2-乙基己酯。在一些具體實施例中，第一非苯二甲

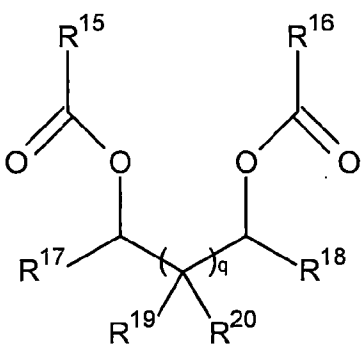
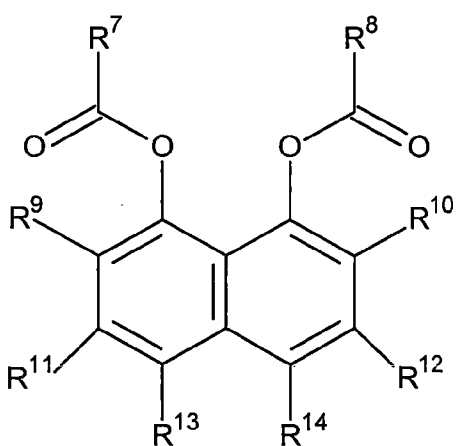
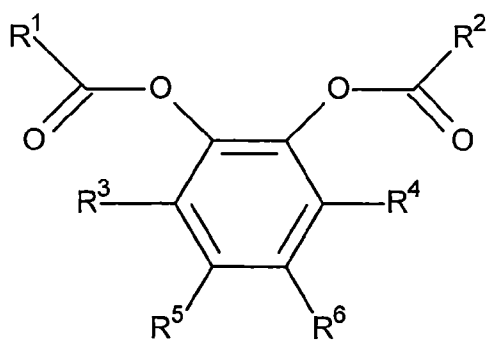
酸酯予體為甲酸甲酯、甲酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸辛酯、乙酸環己酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸異丁酯、戊酸乙酯、硬脂酸乙酯、氯乙酸甲酯、二氯乙酸乙酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸乙酯、環己烷羧酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸環己酯、苯甲酸苯酯、苯甲酸苄酯、對甲氧基苯甲酸乙酯、對甲基苯甲酸甲酯、對第三丁基苯甲酸乙酯、萘甲酸乙酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、甲苯甲酸戊酯、乙基苯甲酸乙酯、大茴香酸甲酯、大茴香酸乙酯、或乙氧基苯甲酸乙酯。

【0064】 其可使用不同的支撐性予體或第一內予體與溶劑的組合製造形態不同的催化劑成分，即粒狀及/或球狀。尤其是具有粒狀撐體之催化劑成分可使用單酯(作為第一內予體)與芳香族或烴溶劑製造，而球型催化劑成分可在 2 種溶劑(芳香族與烴)的混合物中使用二或三種不同的內予體(例如單酯、二烷基醚、與丙烯酸酯)製造。

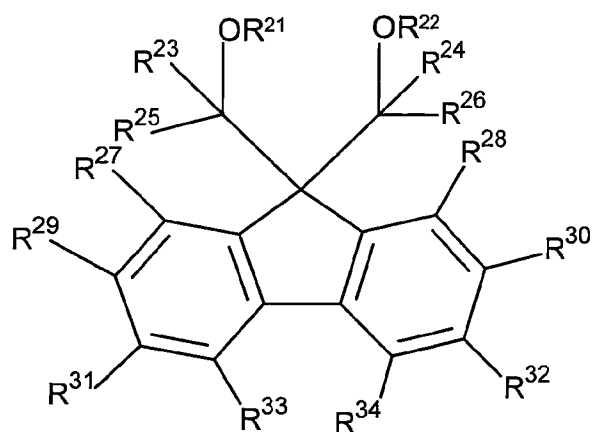
【0065】 在一具體實施例中，將支撐性予體或第一內電子予體結合第二非苯二甲酸酯電子予體使用。第二非苯二甲酸酯電子予體可包括異於第一非苯二甲酸酯電子予體之化合物，且為二醚；琥珀酸酯；含氧電子予體，如有機酯、聚酯、多羥基酯、雜環聚酯、無機酯、脂環聚酯、及具有 2 至約 30 個碳原子之經羥基取代酯、或具有至少一個醚基與至少一個酮基之化合物。在一些具體實施例中，第二非苯二甲酸酯予體選自由線形或環狀二

醚、與非苯二甲酸酯芳香族二酯所組成的群組。在另一具體實施例中，第二內電子予體可為二苯甲酸酯、二烷化物、及/或二芳化物。

【0066】額外的例證性第二非苯二甲酸酯電子予體可包括由下式表示的化合物單獨或與任何以上的組合：



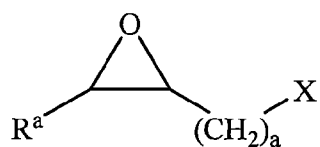
， 或



其中各 R^1 至 R^{34} 獨立為 H、F、Cl、Br、I、OR³³、烷基、環烷基、環烷基烷基、芳基、芳烷基、雜環基、雜環烷基、雜芳基、或雜芳基烷基； q 為 0 至 12 之整數，其中 R^{33} 為烷基或雜烷基。其他非苯二甲酸酯予體亦可包括在美國專利第 9,045,570 號中列為內電子予體者，其納入此處作為參考。

【0067】含鹵化物之鎂化合物的實例包括氯化鎂、溴化鎂、碘化鎂、與氟化鎂。在一具體實施例中，該含鹵化物之鎂化合物為氯化鎂。

【0068】例證性環氧化合物包括但不限於下式的含環氧丙基化合物：



其中“ a ”為 1、2、3、4、或 5， X 為 F、Cl、Br、I、或甲基，及 R^a 為 H、烷基、芳基、或環基。在一具體實施例中，該烷基環氧化物為表氯醇。在一些具體實施例中，該環氧化合物為鹵烷基環氧化物或非鹵烷基環氧化物。

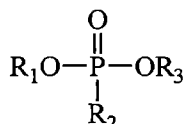
【0069】依照一些具體實施例中，該環氧化合物選自

由以下所組成的群組：環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環氧基丁烷、2,3-環氧基丁烷、1,2-環氧基己烷、1,2-環氧基辛烷、1,2-環氧基癸烷、1,2-環氧基十二烷、1,2-環氧基十四烷、1,2-環氧基十六烷、1,2-環氧基十八烷、7,8-環氧基-2-甲基十八烷、2-乙烯基環氧乙烷、2-甲基-2-乙烯基環氧乙烷、1,2-環氧基-5-己烯、1,2-環氧基-7-辛烯、1-苯基-2,3-環氧基丙烷、1-(1-萘基)-2,3-環氧基丙烷、1-環己基-3,4-環氧基丁烷、1,3-丁二烯二環氧化物、1,2,7,8-二環氧基辛烷、環氧環戊烷、環氧環辛烷、氧化 α -蒎烯、2,3-環氧基降莖烷、氧化檸檬烯、環氧化環癸烷、2,3,5,6-二環氧基降莖烷、氧化苯乙烯、氧化3-甲基苯乙烯、1,2-環氧基丁基苯、1,2-環氧基辛基苯、氧化二苯乙烯、氧化3-乙基基苯、1-(1-甲基-1,2-環氧基乙基)-3-(1-甲基乙基基苯)、1,4-貳(1,2-環氧基丙基)苯、1,3-貳(1,2-環氧基-1-甲基乙基)苯、1,4-貳(1,2-環氧基-1-甲基乙基)苯、表氟醇、表氯醇、表溴醇、環氧六氟丙烷、1,2-環氧基-4-氟丁烷、1-(2,3-環氧基丙基)-4-氟苯、1-(3,4-環氧基丁基)-2-氟苯、1-(2,3-環氧基丙基)-4-氯苯、1-(3,4-環氧基丁基)-3-氯苯、環氧4-氟-1,2-環戊烷、6-氯-2,3-環氧基雙環[2.2.1]庚烷、氧化4-氟苯乙烯、1-(1,2-環氧基丙基)-3-三氟苯、3-乙醯基-1,2-環氧基丙烷、4-苯甲醯基-1,2-環氧基丁烷、4-(4-苯甲醯基)苯基-1,2-環氧基丁烷、4,4'-貳(3,4-環氧基丁基)二苯基酮、3,4-環氧基-1-環己酮、2,3-環氧基-5-側氧雙環[2.2.1]庚烷、氧化3-乙醯基苯乙烯、4-(1,2-環氧基丙基)二苯基酮、環氧丙基甲基

醚、丁基環氧丙基醚、2-乙基己基環氧丙基醚、烯丙基環氧丙基醚、乙基 3,4-環氧基丁基醚、環氧丙基苯基醚、環氧丙基 4-第三丁基苯基醚、環氧丙基 4-氯苯基醚、環氧丙基 4-甲氧基苯基醚、環氧丙基 2-苯基苯基醚、環氧丙基 1-萘基醚、環氧丙基 2-苯基苯基醚、環氧丙基 1-萘基醚、環氧丙基 4-吡啶基醚、環氧丙基 N-甲基- α -喹啉酮-4-基醚、乙二醇二環氧丙基醚、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、1,2-二環氧丙氧基苯、2,2-貳(4-環氧丙氧基苯基)丙烷、參(4-環氧丙氧基苯基)甲烷、聚(氧化丙烯)三醇三環氧丙基醚、酚醛清漆之環氧丙基醚、1,2-環氧基-4-甲氧基環己烷、2,3-環氧基-5,6-二甲氧基雙環[2.2.1]庚烷、氧化 4-甲氧基苯乙烯、1-(1,2-環氧基丁基)-2-苯氧基苯、甲酸環氧丙酯、乙酸環氧丙酯、乙酸 2,3-環氧基丁酯、丁酸環氧丙酯、苯甲酸環氧丙酯、對苯二甲酸二環氧丙酯、聚(丙烯酸環氧丙酯)、聚(甲基丙烯酸環氧丙酯)、丙烯酸環氧丙酯與其他單體的共聚物、甲基丙烯酸環氧丙酯與其他單體的共聚物、1,2-環氧基-4-甲氧基羰基環己烷、2,3-環氧基-5-丁氧基羰基雙環[2.2.1]庚烷、4-(1,2-環氧基乙基)苯甲酸乙酯、3-(1,2-環氧基丁基)苯甲酸甲酯、3-(1,2-環氧基丁基)-5-苯基苯甲酸甲酯、N,N-環氧丙基-甲基乙醯胺、N,N-乙基環氧丙基丙醯胺、N,N-環氧丙基甲基苯甲醯胺、N-(4,5-環氧基戊基)-N-甲基-苯甲醯胺、N,N-二環氧丙基苯胺、貳(4-二環氧丙胺基苯基)甲烷、聚(N,N-環氧丙基甲基丙烯醯胺)、1,2-環氧基-3-(二苯基胺甲醯基)環己烷、2,3-環氧基-6-(二甲基胺甲醯基)

雙環 [2.2.1]庚烷、氧化 2-(二甲基胺甲醯基)苯乙烯、4-(1,2-環氧基丁基)-4'-(二甲基胺甲醯基)聯苯、4-氰基-1,2-環氧基丁烷、1-(3-氰基苯基)-2,3-環氧基丁烷、氧化 2-氰基苯乙烯、與 6-氰基-1-(1,2-環氧基-2-苯基乙基)萘。

【0070】至於有機磷化合物之實例，其可提及磷酸酯，如磷酸三烷酯。此化合物可由下式表示：



其中 R_1 、 R_2 、與 R_3 各獨立選自由甲基、乙基、及線形或分支 (C_3 - C_{10}) 烷基所組成的群組。在一具體實施例中，該磷酸三烷酯為磷酸三丁酯。

【0071】該含鹵化物之鎂化合物、環氧化合物、與有機磷化合物係在烴溶劑存在下接觸。該烴溶劑可包括芳香族或非芳香族溶劑、或其組合。在特定具體實施例中，該芳香族烴溶劑選自甲苯與 C_2 - C_{20} 烷基苯。在特定具體實施例中，該非芳香族烴溶劑選自己烷與庚烷。在一具體實施例中，該烴溶劑為甲苯與己烷的混合物。在另一具體實施例中，該烴溶劑為乙基甲苯與庚烷的混合物。在特定具體實施例中，非芳香族溶劑對芳香族溶劑的比例為 10:90 至 90:10 重量百分比、或 30:70 至 70:30 重量百分比、或 40:60 至 65:35 重量百分比、或 50:50 至 45:55 重量百分比。

【0072】在一特定具體實施例中，該含鹵化物之鎂化合物、環氧化合物、與有機磷化合物係在約 25 至約 100°C 的第一溫度，在有機溶劑存在下接觸而形成均質溶液。

在另一具體實施例中，第一溫度為約 40 至約 90°C 或約 50 至約 70°C。在一特定具體實施例中，該鎂化合物對烷基環氧化物的莫耳比例為約 0.1:2 至約 2:0.1、或約 1:0.25 至約 1:4、或約 1:0.9 至約 1:2.2。在一特定具體實施例中，該鎂化合物對路易士鹼的莫耳比例為約 1:0.1 至約 1:4、或約 0.5:1 至 2.0:1、或 1:0.7 至 1:1。不希望受任何理論約束，據信鹵原子從鎂化合物轉移到環氧化合物而打開環氧化物環，及形成在新形成的烷氧化物基中鎂原子與氧原子之間有鍵的烷氧化鎂物種。該有機磷化合物的功能為提高存在的含鎂物種之溶解度。

【0073】 在形成之後，可視情況將該均質溶液以鹵化劑處理。該鹵化劑可為含有至少一種可被轉移到鎂原子之鹵素原子的有機或無機化合物。在特定具體實施例中，該鹵化劑含有氯。在特定具體實施例中，該鹵化劑選自氯化芳醯基、氯化烷醯基、與氯化烷基。在特定具體實施例中，該鹵化劑選自氯化苯甲醯基、氯化呋喃甲醯基、氯化乙醯基、氯化線形或分支(C₁-C₆)烷基、與氯化(C₁-C₆)烷醯基。在一具體實施例中，該鹵化劑可為氯化苯二甲醯基。然而，在一具體實施例中，該催化劑組成物可完全無苯二甲酸酯。在其他具體實施例中，該鹵化劑選自 HCl、TiCl₄、R_nTiCl_{4-n}、SiCl₄、R_nSiCl_{4-n}、與 R_nAlCl_{4-n}，其中 R 表示烷基、環烷基、芳香族、或烷氧基，及 n 為滿足式 0 < n < 4 之整數。在特定具體實施例中，鹵化劑對鎂化合物的比例為至少 1:1 莫耳比。

【0074】 加入含鹵化物之鎂化合物之第一鈦化合物的

莫耳比例可為約 3:1 至約 15:1、或約 5:1 至約 10:1。

【0075】在含鹵化物之鎂化合物、環氧化合物、有機磷化合物、與有機矽化合物反應期間形成的含鎂溶液可為分散液、膠體、乳液、及其他二相系統之形式。該均質溶液可使用習知乳化技術乳化，包括一種以上的攪動、攪拌、混合、高及/或低剪切混合、混合噴嘴、霧化器、薄膜乳化技術、研磨、超音波、振動、微流體化等。

【0076】該含鎂物種相被分散於溶劑相內。形成鎂相之滴的大小及形狀可經由調整溫度、調整溶劑量、調整攪動能量、及包括/排除各種添加劑(包括表面修改劑)的組合而被控制。鈦化合物添加期間的溫度為約 -35°C 至約 15°C 。在相分離及/或鈦化合物添加之後，將混合物提高到較高溫度。在一具體實施例中，該較高溫度為約 15°C 至約 100°C 。在另一具體實施例中，該溫度為約 20°C 至約 90°C 、或約 50°C 至約 85°C 、或約 60°C 至 85°C 。在一具體實施例中，在混合物仍在較低與較高溫度之間時，添加表面修改劑以利於被溶劑相包圍的球形鎂相滴的形成。即添加表面修改劑可助於控制鎂相滴的形態。

【0077】在將鹵化鈦化合物加入鎂溶液(其含有烷氧化鎂與配位的有機磷化合物、有機矽化合物之結合分子或分子基，及溶劑分子)期間，烷氧化鎂與鹵化鈦化合物之間發生反應，而形成鹵化鎂、及鹵化鎂與鹵化鈦化合物及烷氧化鈦的錯合物。

【0078】在反應開始時(通常為低溫： -35 至 -20°C)，新形成的鹵化鎂分子之結合基、及鹵化鎂與鹵化鈦化合

物與烷氧化鈦的錯合物係如「油相滴」(黏度比周圍其他介質(溶劑)高之液體)而存在。在持續反應期間(反應溫度提高到 0-40°C)，油相中的鹵化鎂分子、及鹵化鎂與鹵化鈦化合物與烷氧化鈦的錯合物結晶。結晶方法通常在 50-100°C 的溫度完成，而形成固態中間催化劑成分。

【0079】該固態中間催化劑成分(及催化劑成分)的形態(粒度及形狀)依許多因素而定，包括溶劑極性、有無控制沈澱之試劑、界面活性劑、添加劑等。

【0080】尤其是形成鎂相之滴的大小及形狀可經由調整溫度、溶劑量、調整攪動能量、及包括/排除各種添加劑(包括表面修改劑)、及沈澱溫度的組合而被控制。

【0081】催化劑成分形態及催化劑性能係藉由添加支撐性電子予體(或多種予體)而充分控制。該支撐性電子予體為含有氧原子，且具有對鎂「油相滴」之鎂原子配位的能力，及可控制固態催化劑成分成為所欲形態之沈澱過程之有機化合物。

【0082】在一具體實施例中，該支撐性電子予體僅控制沈澱過程及催化劑成分形態，且未被併入催化劑成分中。

【0083】在其他具體實施例中，該支撐性電子予體控制沈澱過程及催化劑成分形態，且被併入催化劑成分中。因此，支撐性電子予體及電子予體均在聚合方法中界定催化劑性能。支撐性電子予體通常比電子予體弱。

【0084】在固態催化劑中間物沈澱期間，有機矽化合物與支撐性電子予體的組合可使催化劑成分具有所欲的

粒狀或球形形態。

【0085】粒狀催化劑成分形態可藉由改變有機矽化合物、支撐性電子予體、及沈澱固態催化劑中間物的條件，而被製備成爲覆盆子形、圓頭覆盆子形、圓形、及實質上球形。催化劑成分的粒度爲約 5 微米至約 70 微米(按 50 體積百分比計)，且依沈澱條件(溫度、攪動速率、溶劑等)及支撐性予體之型式與量而定。

【0086】該支撐性電子予體選自羧酸單酯甲酸甲酯、甲酸丁酯、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、丁酸乙酯、丁酸異丁酯、戊酸乙酯、硬脂酸乙酯、氯乙酸甲酯、二氯乙酸乙酯、丙烯酸乙酯、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、苯甲酸苄酯、對甲氧基苯甲酸乙酯、對甲基苯甲酸甲酯、對第三丁基苯甲酸乙酯、萘甲酸乙酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、甲苯甲酸戊酯、乙基苯甲酸乙酯、大茴香酸甲酯、大茴香酸乙酯、或乙氧基苯甲酸乙酯。

【0087】適當地選擇溶劑與試劑，含鹵化物之鎂化合物、環氧化合物、有機磷化合物、鹵化鈦、與烴溶劑的結合可製造具有二相之乳液：溶劑相及鎂-鈦油相。此方法可用於製備球形形態催化劑成分。相分離係藉適當的溶劑選擇完成。溶劑選擇涉及考量極性、密度、與表面張力等之一種以上的物理性質差異，及造成溶劑與鎂相

之間的分離。甲苯為已用於形成固態鈦催化劑成分之有機溶劑稀釋劑；然而，使用甲苯並非始終促進二相形成。亦已發現，可使用其他的烷基苯化合物、己烷、與庚烷作為溶劑，或使用芳香族與烴的混合物，而造成溶劑相及鎂相之形成。在後續添加鈦化合物時仍維持二相。二種以上的不同支撐性予體的組合可製造球型固態催化劑成分。

【0088】 使用二-(C₁-C₁₂)烷基醚組合丙烯酸酯(表面修改劑)作為支撐性電子予體而製備球型催化劑成分。

【0089】 表面修改劑之一般實例包括聚合物界面活性劑，如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸烷酯、或任何其他可安定及乳化之界面活性劑。界面活性劑在所屬技術領域為已知的，且許多種界面活性劑被揭述於 McCutcheon's "Volume I: Emulsifiers and Detergents", 2001, 北美版, Manufacturing Confectioner Publishing Co.出版, Glen Rock, N.J., 尤其是第 1-233 頁, 其揭述許多種界面活性劑且關於此點的揭示納入此處作為參考。聚甲基丙烯酸烷酯為可含有一種以上的甲基丙烯酸酯單體之聚合物, 如至少兩種不同的甲基丙烯酸酯單體、至少三種不同的甲基丙烯酸酯單體等。此外, 丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯聚合物可含有丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯單體以外的單體, 只要該聚合物界面活性劑含有至少約 40 重量百分比之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯單體。

【0090】 可使用已知聚合技術聚合成為聚合物界面活

性劑之單體的實例包括一種以上的丙烯酸酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸異苳酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸正十二酯、丙烯酸苳酯、丙烯酸異苳酯、丙烯酸異苳酯、甲基丙烯酸異苳酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、丙烯酸 2-甲氧基丁酯、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸四氫呋喃甲酯、丙烯酸 2-(2-苯氧基乙氧基)乙酯、甲氧化三丙二醇單丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、多乙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷-3-乙氧化三丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、七乙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、磷酸參(丙烯酸鹽氧基乙酯)、1-丙烯酸氧基-3-甲基

丙烯酸基丙三醇、2-甲基丙烯酸基-N-乙基嗎啉、與甲基丙烯酸烯丙酯等。

【0091】在特定具體實施例中，該表面修改劑選自聚丙烯酸((C₁-C₆)烷酯)、聚甲基丙烯酸((C₁-C₆)烷酯)、及聚丙烯酸((C₁-C₆)烷酯)與聚甲基丙烯酸((C₁-C₆)烷酯)的共聚物。在具體實施例中，表面修改劑對含鹵化物之鎂化合物的比例為 1:10 至 2:1 重量百分比、或 1:5 至 1:1 重量百分比。

【0092】市售聚合物界面活性劑之實例包括得自 RohMax Additives, GmbH 之商標名 VISCOPLEX®，其包括產品代號 1-254、1-256，及得自 Noveon/Lubrizol 之商標名 CARBOPOL®與 PEMULEN®。

【0093】聚合物界面活性劑一般以與有機溶劑之混合物加入。當以與有機溶劑之混合物加入時，界面活性劑對有機溶劑的重量比例為約 1:20 至約 2:1。在另一具體實施例中，界面活性劑對有機溶劑的重量比例為約 1:10 至約 1:1。在又另一具體實施例中，界面活性劑對有機溶劑的重量比例為約 1:4 至約 1:2。

【0094】以第二鈦化合物處理可包括將第二鹵化鈦化合物與第二電子予體加入含有沈澱物之溶液而形成固態催化劑組成物，然後將該固態催化劑組成物的溫度提高到 80°C 至 150°C，及進一步以第二鈦化合物處理而形成固態催化劑成分。在一具體實施例中，該處理可包括超過一種第二電子予體。例如在以第二鈦化合物處理期間可產生複數種電子予體。在另一具體實施例中，第二鈦

化合物處理包括濾除沈澱物，將第二鈦化合物與第二電子予體加入溶劑以沈澱而形成固態催化劑組成物，及使該固態催化劑組成物的溫度上升到 80°C 至 150°C 的步驟。在另一具體實施例中，第二鈦化合物處理包括將第二鈦化合物加入含有沈澱物之溶液，然後使該固態催化劑組成物的溫度上升到 80°C 至 150°C，及進一步以第二鈦化合物與第二電子予體處理而形成固態催化劑成分的步驟。

【0095】以第二鈦化合物處理可包括將第二鹵化鈦化合物與第二電子予體加入含有沈澱物之溶液而形成固態催化劑組成物，然後使該固態催化劑組成物的溫度上升到 80°C 至 150°C，及進一步以第二鈦化合物處理而形成固態催化劑成分。在另一具體實施例中，第二鈦化合物處理包括濾除沈澱物，將第二鈦化合物與第二電子予體加入溶劑以沈澱而形成固態催化劑組成物，及使該固態催化劑組成物的溫度上升到 80°C 至 150°C 的步驟。在另一具體實施例中，第二鈦化合物處理包括將第二鈦化合物加入含有沈澱物之溶液，然後使該固態催化劑組成物的溫度上升到 80°C 至 150°C，及進一步以第二鈦化合物與第二電子予體處理而形成固態催化劑成分的步驟。

【0096】在此處理期間，將支撐性電子予體部分或完全從催化劑成分移除，且電子予體調整對鹵化鎂的配位而造成催化劑活性提高。

【0097】在一具體實施例中，例如固態催化劑成分可依照本發明組合鹵化鎂(如氯化鎂)與環氧化合物而製

造。環氧化合物例如可為表氯醇。鹵化鎂與環氧化合物可以約 0.5:1 至約 1:0.5 的莫耳比例組合在一起，如約 0.8:1.2 至約 1.2:0.8。在一具體實施例中，例如將鹵化鎂與環氧化合物以大約 1 比 1 的莫耳比例組合在一起。鹵化鎂與環氧化合物可在磷酸酯(如磷酸三丁酯)及溶劑(如甲苯)存在下組合在一起。另外可有烷氧化鋁界面活性劑，如烷氧化鋁/環氧異丙化鋁(aluminum isopropoxide)。

【0098】除了鹵化鈦(如四氯化鈦)，單酯(如苯甲酸乙酯)及矽酸酯(如正矽酸四乙酯)可被加入以上組成物，而造成沈澱物形成。在一具體實施例中可形成鹵化鎂與單酯、氯化鈦的錯合物，其包括 $\text{Cl}_3\text{-Ti-O-CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 。

【0099】然後可視情況在鹵化鈦存在下，將以上沈澱物以第二內予體處理，如芳基二酯。生成的固態催化劑成分可如所需被清洗及使用。

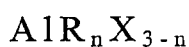
【0100】通常生成的固態催化劑成分含有鹵化鎂、鹵化鈦、第一內予體或支撐性予體、及第二內予體。另外，該固態催化劑成分可含有殘量的烷氧化鋁、有機矽化合物、與磷化合物。例如烷氧化鋁及/或有機矽化合物存在於最終催化劑中之量可通常大於約 0.001 重量百分比，如大於約 0.01 重量百分比，如大於約 0.1 重量百分比，及通常小於約 1 重量百分比，如小於約 0.5 重量百分比，如小於約 0.3 重量百分比。該固態催化劑成分亦可含有磷化合物，通常為大於約 0.1 重量百分比之量，如大於約 0.2 重量百分比，如大於約 0.3 重量百分比，及通常小於約 1 重量百分比之量，如小於約 0.5 重量百分比。

【0101】在一替代性具體實施例中，尤其是為形成球形粒子，第一內電子予體可包括不僅單酯，亦及二烷基醚。另外，第一內電子予體可與促進球形界面活性劑被組合到催化劑組成物內，如丙烯酸酯界面活性劑。在一具體實施例中，例如該界面活性劑可包含聚甲基丙烯酸烷酯。

【0102】本發明之固態催化劑成分被製成具有許多有益性質及特徵。例如在一具體實施例中，該催化劑成分可被製成具有相當大的表面積。例如催化劑的 BET 表面積可大於約 100 平方米/克，如大於約 200 平方米/克，如大於約 300 平方米/克，如大於約 400 平方米/克，及通常小於約 700 平方米/克，如小於約 600 平方米/克。

【0103】該固態催化劑成分可在之後與無機或有機化合物(如矽化合物或鋁化合物)一起使用。

【0104】除了該固態催化劑成分，該催化劑系統可含有至少一種有機鋁化合物。在分子中具有至少一個鋁-碳鍵之化合物可作為該有機鋁化合物使用。有機鋁化合物之實例包括下式：



其中 R 獨立表示通常具有 1 至約 20 個碳原子之烴基，X 表示鹵素原子，及 $0 < n \leq 3$ 。

【0105】有機鋁化合物之指定實例包括但不限於三烷基鋁，如三乙鋁、三丁鋁、與三己鋁；三烯基鋁，如三異丙烯鋁；鹵化二烷基鋁，如氯化二乙鋁、氯化二丁鋁、與溴化二乙鋁；倍半鹵化烷基鋁，如倍半氯化乙鋁、倍

半氯化丁鋁、與倍半溴化乙鋁；二鹵化烷基鋁，如二氯化乙鋁、二氯化丙鋁、與二溴化丁鋁；氫化二烷基鋁，如氫化二乙鋁與氫化二丁鋁；及其他的部分氫化烷基鋁，如二氯化乙鋁與二氯化丙鋁。

【0106】該有機鋁化合物可以鋁對鈦(來自固態催化劑成分)的莫耳比例為約 5 至約 1 之量用於催化劑系統。在另一具體實施例中，該催化劑系統中的鋁對鈦的莫耳比例為約 10 至約 700。在又另一具體實施例中，該催化劑系統中的鋁對鈦的莫耳比例為約 25 至約 400。

【0107】除了該固態催化劑成分，該催化劑系統可含有一種以上的選擇性控制劑(SCA)。在一具體實施例中，該選擇性控制劑可包含一種以上的有機矽化合物，如一種以上的矽烷化合物。此有機矽化合物亦可作用為外電子予體。該有機矽化合物含有具有至少一個氫配位基(烴基)之矽。烴基之一般實例包括烷基、環烷基、(環烷基)亞甲基、烯基、芳香族基等。

【0108】當作為外電子予體而成為烯烴聚合用之齊格勒-納他催化劑系統的成分時，該有機矽化合物有助於得到保留關於催化活性之高性能，同時具有可控制的分子量分布及可控制的結晶度之聚合物(其至少一部分為聚烯烴)的能力。

【0109】該有機矽化合物係以使得有機鋁化合物對有機矽化合物的莫耳比例為約 2 至約 90 之量用於催化劑系統。在另一具體實施例中，有機鋁化合物對有機矽化合物的莫耳比例為約 5 至約 70。在又另一具體實施例中，

有機鋁化合物對有機矽化合物的莫耳比例為約 7 至約 35。

【0110】在一具體實施例中，該有機矽化合物由下式表示：

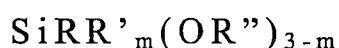


其中各 R 與 R' 獨立表示烴基，及 $0 \leq n < 4$ 。

【0111】該有機矽化合物之指定實例包括但不限於三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異丁基二甲氧基矽烷、第三丁基甲基二甲氧基矽烷、第三丁基甲基二乙氧基矽烷、第三戊基甲基二乙氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、苯基甲基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、貳-鄰甲苯基二甲氧基矽烷、貳-間甲苯基二甲氧基矽烷、貳-對甲苯基二甲氧基矽烷、貳-對甲苯基二乙氧基矽烷、貳乙基苯基二甲氧基矽烷、二環己基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、環己基甲基二乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、癸基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、第三丁基三乙氧基矽烷、正丁基三乙氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、氯三乙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙烯基三丁氧基矽烷、環己基三

甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、2-降莖烷三甲氧基矽烷、2-降莖烷三乙氧基矽烷、2-降莖烷甲基二甲氧基矽烷、矽酸乙酯、矽酸丁酯、三甲基苯氧基矽烷、與甲基三烯丙氧基矽烷。

【0112】在另一具體實施例中，該有機矽化合物係由下式表示：



其中 $0 \leq m < 3$ ，如 $0 \leq m < 2$ ；及 R 獨立表示環狀烴基或經取代環狀烴基。R 基之指定實例包括但不限於環丙基、環丁基、環戊基、2-甲基環戊基、3-甲基環戊基、2-乙基環戊基、3-丙基環戊基、3-異丙基環戊基、3-丁基環戊基、3-第三丁基環戊基、2,2-二甲基環戊基、2,3-二甲基環戊基、2,5-二甲基環戊基、2,2,5-三甲基環戊基、2,3,4,5-四甲基環戊基、2,2,5,5-四甲基環戊基、1-環戊基丙基、1-甲基-1-環戊基乙基、環戊烯基、2-環戊烯基、3-環戊烯基、2-甲基-1-環戊烯基、2-甲基-3-環戊烯基、3-甲基-3-環戊烯基、2-乙基-3-環戊烯基、2,2-二甲基-3-環戊烯基、2,5-二甲基-3-環戊烯基、2,3,4,5-四甲基-3-環戊烯基、2,2,5,5-四甲基-3-環戊烯基、1,3-環戊二烯基、2,4-環戊二烯基、1,4-環戊二烯基、2-甲基-1,3-環戊二烯基、2-甲基-2,4-環戊二烯基、3-甲基-2,4-環戊二烯基、2-乙基-2,4-環戊二烯基、2,2-二甲基-2,4-環戊二烯基、2,3-二甲基-2,4-環戊二烯基、2,5-二甲基-2,4-環戊二烯基、2,3,4,5-四甲基-2,4-環戊二烯基、茛基、2-甲基茛基、2-乙基茛基、2-茛基、1-甲基-2-茛基、1,3-二甲基-2-

茛基、二氫茛基、2-甲基二氫茛基、2-二氫茛基、1,3-二甲基-2-二氫茛基、4,5,6,7-四氫茛基、4,5,6,7-四氫-2-茛基、4,5,6,7-四氫-1-甲基-2-茛基、4,5,6,7-四氫-1,3-二甲基-2-茛基、苈基、環己基、甲基環己基、乙基環己基、丙基環己基、異丙基環己基、正丁基環己基、第三丁基環己基、二甲基環己基、與三甲基環己基。

【0113】在式 $\text{SiRR}'_m(\text{OR}'')_{3-m}$ 中， R' 與 R'' 為相同或不同，且各表示烴。 R' 與 R'' 的實例為具有 3 個以上的碳原子之烷基、環烷基、芳基、及芳烷基。此外， R 與 R' 可藉烷基等橋接。有機矽化合物之一般實例為其中 R 為環戊基， R' 為烷基(如甲基或環戊基)，及 R'' 為烷基(尤其是甲基或乙基)之式(VIII)者。

【0114】式 $\text{SiRR}'_m(\text{OR}'')_{3-m}$ 之有機矽化合物的指定實例包括但不限於三烷氧基矽烷，如環丙基三甲氧基矽烷、環丁基三甲氧基矽烷、環戊基三甲氧基矽烷、2-甲基環戊基三甲氧基矽烷、2,3-二甲基環戊基三甲氧基矽烷、2,5-二甲基環戊基三甲氧基矽烷、環戊基三乙氧基矽烷、環戊烯基三甲氧基矽烷、3-環戊烯基三甲氧基矽烷、2,4-環戊二烯基三甲氧基矽烷、茛基三甲氧基矽烷、與苈基三甲氧基矽烷；二烷氧基矽烷，如二環戊基二甲氧基矽烷、貳(2-甲基環戊基)二甲氧基矽烷、貳(3-第三丁基環戊基)二甲氧基矽烷、貳(2,3-二甲基環戊基)二甲氧基矽烷、貳(2,5-二甲基環戊基)二甲氧基矽烷、二環戊基二乙氧基矽烷、二環丁基二乙氧基矽烷、環丙基環丁基二乙氧基矽烷、二環戊烯基二甲氧基矽烷、二(3-環戊

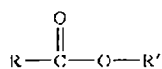
烯基)二甲氧基矽烷、貳(2,5-二甲基-3-環戊烯基)二甲氧基矽烷、二-2,4-環戊二烯基)二甲氧基矽烷、貳(2,5-二甲基-2,4-環戊二烯基)二甲氧基矽烷、貳(1-甲基-1-環戊基乙基)二甲氧基矽烷、環戊基環戊烯基二甲氧基矽烷、環戊基環戊二烯基二甲氧基矽烷、二茛基二甲氧基矽烷、貳(1,3-二甲基-2-茛基)二甲氧基矽烷、環戊二烯基茛基二甲氧基矽烷、二茛基二甲氧基矽烷、環戊基茛基二甲氧基矽烷、與茛基茛基二甲氧基矽烷；單烷氧基矽烷，如三環戊基甲氧基矽烷、三環戊烯基甲氧基矽烷、三環戊二烯基甲氧基矽烷、三環戊基乙氧基矽烷、二環戊基甲基甲氧基矽烷、二環戊基乙基甲氧基矽烷、二環戊基甲基乙氧基矽烷、環戊基二甲基甲氧基矽烷、環戊基二乙基甲氧基矽烷、環戊基二甲基乙氧基矽烷、貳(2,5-二甲基環戊基)環戊基甲氧基矽烷、二環戊基環戊烯基甲氧基矽烷、二環戊基環戊二烯基甲氧基矽烷、與二茛基環戊基甲氧基矽烷；與伸乙貳-環戊基二甲氧基矽烷。

【0115】在一具體實施例中，該催化劑系統中有一種以上的選擇性控制劑。特佳的選擇性控制劑包括二甲基二甲氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、甲基環己基二甲氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、貳(過氫異喹啉基)二甲氧基矽烷、2,2,6,6-四甲基哌啶、或其混合物。

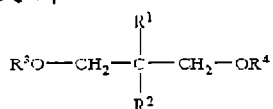
【0116】在一具體實施例中，可將一種以上的選擇性控制劑結合活性限制劑(ALA)使用。該活性限制劑可為脂肪酯。該脂肪酯可為 C₄-C₃₀ 脂肪酸酯，可為單或多(二以

上)酯，可為直鏈或分支，可為飽和或不飽和，及其任何組合。該 C₄-C₃₀ 脂肪酸酯亦可經一種以上的含第 14、15、或 16 族雜原子之取代基取代。合適的 C₄-C₃₀ 脂肪酸酯之非限制實例包括脂肪族 C₄-C₃₀ 單羧酸之 C₁-C₂₀ 烷酯、脂肪族 C₈-C₂₀ 單羧酸之 C₁-C₂₀ 烷酯、脂肪族 C₄-C₂₀ 單羧酸與二羧酸之 C₁-C₄ 烯丙基單與二酯、脂肪族 C₅-C₂₀ 單羧酸與二羧酸之 C₁-C₄ 烷酯、及 C₂-100(聚)二醇或 C₂-100(聚)二醇醚之單或多羧酸 C₄-C₂₀ 烷酯衍生物。在一進一步具體實施例中，該 C₄-C₃₀ 脂肪酸酯可為肉豆蔻酸異丙酯、癸二酸二正丁酯、(聚)(烷二醇)單或二乙酸酯、(聚)(烷二醇)單或二肉豆蔻酸酯、(聚)(烷二醇)單或二月桂酸酯、(聚)(烷二醇)單或二油酸酯、甘油三(乙酸酯)、C₂-40 脂肪族羧酸之甘油三酯、及其混合物。在一進一步具體實施例中，該 C₄-C₃₀ 脂肪酯為肉豆蔻酸異丙酯或癸二酸二正丁酯。

【0117】 在一具體實施例中，ALA 為非酯組成物。在此使用的「非酯組成物」為無酯官能基之原子、分子、或化合物。換言之，「非酯組成物」不含有以下官能基。



【0118】 在一具體實施例中，該非酯組成物可為二烷基二醚化合物或胺化合物。該二烷基二醚化合物可由下式表示：



【0119】 其中 R¹ 至 R⁴ 彼此獨立為具有至多 20 個碳原

子之烷基、芳基、或芳烷基，其可視情況含有第 14、15、16 或 17 族雜原子，其條件為 R^1 與 R^2 可為氫原子。合適的二烷基醚化合物之非限制實例包括二甲醚、二乙醚、二丁醚、甲基乙基醚、甲基丁基醚、甲基環己基醚、2,2-二甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二正丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二異丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-乙基-2-正丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-正丙基-2-環戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二甲基-1,3-二乙氧基丙烷、2-異丙基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二環戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-正丙基-2-環己基-1,3-二乙氧基丙烷、與 9,9-貳(甲氧基甲基)蒾。在一進一步具體實施例中，該二烷基醚化合物為 2,2-二異丁基-1,3-二甲氧基丙烷。

【0120】在一具體實施例中，該非酯組成物為胺化合物。合適的胺化合物之非限制實例包括 2,6-經取代哌啶，如 2,6-二甲基哌啶與 2,2,6,6-四甲基哌啶，及 2,5-經取代哌啶。在一進一步具體實施例中，該哌啶化合物為 2,2,6,6-四甲基哌啶。

【0121】對於含有超過一個羧酸基之 ALA，所有的羧酸指基均被視為有效成分。例如癸二酸基分子含有 2 個羧酸官能基而被視為具有 2 個有效官能基之分子。

【0122】如上所述，在一具體實施例中，該活性限制劑為 C_4 至 C_{30} 脂肪酸酯。或者活性限制劑可包含二醚或 C_4 至 C_{30} 脂肪酸之聚(烯二醇)酯。可被併入該催化劑系統中的特定活性限制劑包括肉豆蔻酸異丙酯、癸二酸二

正丁酯、4-乙氧基苯甲酸乙酯、如含有 10 至 20 莫耳之 POE 之丙氧化(POE)可可脂肪酸酯、聚(乙)二醇可可脂肪酸酯、或其混合物。

【0123】 SCA/ALA 成分的特佳組合為烷氧基矽烷(選自由二環戊基二甲氧基矽烷、甲基環己基二甲氧基矽烷、與正丙基三甲氧基矽烷所組成的群組)與酯(肉豆蔻酸異丙酯、癸二酸二正丁酯、(聚)(乙二醇)單月桂酯、(聚)(烯二醇)二油酸酯、(聚)(乙二醇)甲基醚月桂酸酯、甘油三(乙酸酯)、或其混合物)的混合物。

【0124】 依照本發明之較佳 SCA/ALA 混合物為包含 1 至 99.9，更佳為 30 至 99，且最佳為 50 至 98 當量百分比之一種以上的 ALA 化合物，及對應的 99 至 0.1，更佳為 70 至 1，最佳為 50 至 2 當量百分比之一種以上的烷氧基矽烷化合物者。無關以上的成分範圍，所屬技術領域者應了解，在高溫的標準化聚合活性應低於在 67°C 可得者，且低於如果在同一總 SCA 莫耳量中僅使用烷氧基矽烷可得者。

【0125】 按過渡金屬莫耳數計，用於本發明的 SCA 混合物之總莫耳當量希望為 0.1 至 500，更希望為 0.5 至 100，且最佳為 1.0 至 50。關於 ALA 之量，按過渡金屬計的對應莫耳比例希望為 1 至 10,000，較佳為 2 至 1,000，且最佳為 5 至 100。

【0126】 催化劑粒子形態為由其製造的聚合物粒子形態所指明。其可使用 Camsizer 儀器測定聚合物粒子形態(真球度、對稱性、縱橫比)之 3 個參數。

Camsizer 特徵：

真球度 $SPHT = \frac{4\pi A}{P^2}$ = 真圓度 2 (ISO 9276-6)

其中：

P 為所測量的粒子投影周長/圓周；及

A 為所測量的粒子投影覆蓋面積。

【0127】對於理想球體，SPHT 被定義為 1。否則此值小於 1。

【0128】對稱性係定義為：

$$Symm_{0,3} = \frac{1}{2} \left(1 + \min \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \right)$$

其中 r_1 與 r_2 為在測量方向上，從區域中心到邊界的距離。對於不對稱粒子，Symm 小於 1。如果區域中心在粒子外部，即 $\frac{r_1}{r_2} < 0$ ，則 Symm 小於 0.5。

【0129】 $x_{Ma} = r_1 + r_2$ ，或“Symm”，為從不同方向測量的對稱值組之最小值

【0130】

縱橫比：

$$b/l_{0,2,3} = \frac{x_{c \min}}{x_{Fe \max}}$$

其中 $x_{c \min}$ 及 $x_{Fe \max}$ 係在所測量的 x_c 及 x_{Fe} 值組。

【0131】催化劑形態特徵，如縱橫比(“B/L3”)，可用於將聚合物形態特徵化。在一些方法中，縱橫比大於 0.6、或大於 0.7、或大於 0.8、或大於 0.90。

【0132】生成的催化劑成分的粒度會依方法條件及所欲結果而變化。通常 D_{50} 粒度可大於約 5 微米，如大於約 10 微米，如大於約 20 微米，如大於約 30 微米，如大

於約 40 微米，如大於約 50 微米，如大於約 60 微米，及通常如小於約 70 微米，如小於約 50 微米，如小於約 30 微米，如小於約 25 微米。

【0133】烯烴聚合可在如上所製備及揭述的催化劑系統存在下進行。依照本發明可聚合各種不同的烯烴。例如本發明之催化劑系統可用於聚合乙烯、丙烯等。該催化劑系統亦可用於製造同元聚合物及共聚物。一般而言，在合適條件下將烯烴單體(如丙烯)以上述催化劑系統接觸，而形成所欲的聚合物產物。在一具體實施例中，在主要聚合之前進行下述的初步聚合。在另一具體實施例中，聚合係無初步聚合而進行。在又另一具體實施例中，使用至少兩個聚合區進行聚丙烯-共-聚合物之形成。

【0134】特別的優點為本發明之催化劑成分完全適合用於各種不同型式的聚合方法。例如本發明之催化劑成分可用於總體環路聚合方法、氣相方法等。該催化劑成分亦可用於漿液法。

【0135】在初步聚合中，固態催化劑成分通常結合至少一部分的有機鋁化合物使用。其可在部分或全部有機矽化合物(外電子予體化合物)存在下進行。用於初步聚合之催化劑系統的濃度可遠高於主要聚合之反應系統。

【0136】在初步聚合中，計算每公升的下述惰性烴介質之鈦原子，固態催化劑成分於初步聚合的濃度通常為約 0.01 至約 200 毫莫耳、或約 0.05 至約 100 毫莫耳。在一具體實施例中，初步聚合僅藉由將丙烯或丙炔與其他烯烴的混合物及以上的催化劑系統成分加入至惰性烴介

質，及在溫和條件下聚合烯烴而進行。

【0137】該惰性烴介質之指定實例包括但不限於脂肪族烴，如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、與煤油；脂環烴，如環戊烷、環己烷、與甲基環戊烷；芳香族烴，如苯、甲苯、與二甲苯；及其混合物。在特定具體實施例中，液態烯烴可取代部分或全部惰性烴介質使用。

【0138】用於初步聚合之烯烴可與用於主要聚合之烯烴相同或不同。

【0139】初步聚合的反應溫度足以使生成的初步聚合物不會實質上溶於惰性烴介質。在一具體實施例中，該溫度為約 -20°C 至約 100°C 。在另一具體實施例中，該溫度為約 -10°C 至約 80°C 。在又另一具體實施例中，該溫度為約 0°C 至約 40°C 。

【0140】視情況地可將分子量控制劑(如氫)用於初步聚合。分子量控制劑係使得以初步聚合得到的聚合物之固有黏度，在 135°C 以 10 公升測量，為至少約 0.2 dl/克、或約 0.5 至 10 dl/克之量使用。

【0141】在一具體實施例中，進行該初步聚合使得催化劑系統之每克固態催化劑成分形成約 0.1 克至約 1,000 克之聚合物。在另一具體實施例中，進行該初步聚合使得每克固態催化劑成分形成約 0.3 克至約 500 克之聚合物。如果初步聚合形成的聚合物量太大，則主要聚合製造烯烴聚合物的效率有時會降低，及當將生成的烯烴聚合物模塑成膜或其他物品時，趨於在模塑物品中形成魚

眼。初步聚合可分批或連續進行。

【0142】在如上進行初步聚合之後，或者未實行任何初步聚合，在上述由該固態催化劑成分所形成的聚合催化劑系統、有機鋁化合物、及有機矽化合物(外電子予體化合物)存在下進行丙烯之主要聚合。

【0143】可用於丙烯之主要聚合的其他烯烴之實施例為具有 2 至 20 個碳原子之 α -烯烴，如乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-戊烯、1-辛烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-癸烯、1-十四烯、1-二十烯、與乙烯基環己烷。在例證性方法中，這些 α -烯烴可個別或以任何組合使用。

【0144】在一具體實施例中，將丙烯同元聚合，或者將含丙烯作為主要成分之混合烯烴共聚合。當使用混合烯烴時，主要成分之丙烯的比例通常為至少約 50 莫耳百分比、或至少約 70 莫耳百分比。

【0145】實行初步聚合可調整主要聚合中的催化劑系統之活性程度。此調整趨於生成體密度高的粉狀聚合物。此外，當進行初步聚合時，生成聚合物的粒子形狀變成球形，及在漿液聚合的情形，漿液得到優良的特徵，而在氣相聚合的情形，聚合物籽床得到優良的特徵。此外在這些具體實施例中，聚合具有至少 3 個碳原子之 α -烯烴可以高催化效率製造立體規則性指數高的聚合物。因而當製造丙烯共聚物時，生成的共聚物粉末或共聚物變得易於處理。

【0146】在丙烯共聚合中，可使用多不飽和化合物作

為單體，如共軛二烯或非共軛二烯。共單體之實例包括苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、丙烯醯胺、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烷酯、與丙烯酸烷酯。在一具體實施例中，該共單體包括熱塑性及彈性單體。烯烴之主要聚合通常在氣相或液相進行。在一具體實施例中，該聚合(主要聚合)使用含有計算每公升聚合區體積之 Ti 原子為約 0.001 至約 0.75 毫莫耳之量的固態催化劑成分、固態催化劑成分中每莫耳鈦原子為約 1 至約 2,000 莫耳之量的有機鋁化合物、及計算每莫耳的有機鋁化合物中金屬原子之有機矽化合物中 Si 原子為約 0.001 至約 10 莫耳之量的有機矽化合物之催化劑系統。在另一具體實施例中，該聚合使用含有計算每公升聚合區體積之 Ti 原子為約 0.005 至約 0.5 毫莫耳之量的固態催化劑成分、固態催化劑成分中每莫耳鈦原子為約 5 至約 500 莫耳之量的有機鋁化合物、及計算每莫耳的有機鋁化合物中金屬原子之有機矽化合物中 Si 原子為約 0.01 至約 2 莫耳之量的有機矽化合物之催化劑系統。在又另一具體實施例中，該聚合使用含有計算每莫耳的有機鋁化合物中金屬原子之有機矽化合物中 Si 原子為約 0.005 至約 1 莫耳之量的苯甲酸烷酯衍生物之催化劑系統。

【0147】 當將有機鋁化合物及有機矽化合物部分用於初步聚合時，將參與初步聚合之催化劑系統與其餘催化劑系統成分一起使用。參與初步聚合之催化劑系統可含有初步聚合產物。

【0148】在聚合時使用氫促進且有助於控制生成聚合物之分子量，及得到的聚合物可具有高熔化流速。在此情形，生成聚合物之立體規則性指數及催化劑系統活性可依照以上方法而增加。

【0149】在一具體實施例中，聚合溫度為約 20°C 至約 170°C。在另一具體實施例中，聚合溫度為約 50°C 至約 165°C。在一具體實施例中，聚合壓力一般為大氣壓力至約 100 公斤/平方公分。在另一具體實施例中，聚合壓力一般為約 2 公斤/平方公分至約 50 公斤/平方公分。主要聚合可分批、半連續、或連續進行。該聚合亦可以二或更多個階段在不同的反應條件下進行。

【0150】如此得到的烯烴聚合物可為同元聚合物、無規共聚物、嵌段共聚物、或衝擊共聚物。該衝擊共聚物含有聚烯烴同元聚合物與聚烯烴橡膠的密切混合物。聚烯烴橡膠之實例包括乙烯丙烯橡膠(EPR)，如乙烯丙烯甲烯共聚物橡膠(EPM)與乙烯丙烯二烯甲烯三聚物橡膠(EPDM)。

【0151】使用該催化劑系統得到的烯烴聚合物具有非常少量的非晶性聚合物成分，因此及少量的烴溶性成分。因而由生成聚合物模塑之膜的表面膠黏性低。

【0152】藉該聚合方法得到的聚烯烴之粒度分布、粒徑、及體密度優良，且得到的共聚烯烴具有窄組成分布。該衝擊共聚物可得到優良的流動性、抗低溫性、及所欲的勁度與彈性間平衡。

【0153】在一具體實施例中，在上述催化劑系統存在

下共聚合丙烯與具有 2 或約 4 至約 20 個碳原子之 α -烯烴。如上所述，該催化劑系統可為參與初步聚合者。在另一具體實施例中，在串列接合之 2 個反應器中形成丙烯與乙烯橡膠而形成衝擊聚合物。

【0154】該具有 2 個碳原子之 α -烯烴為乙烯，及具有約 4 至約 20 個碳原子之 α -烯烴的實例為 1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-癸烯、乙烯基環己烷、1-十四烯等。

【0155】在主要聚合中可將丙烯與二種以上的此種 α -烯烴共聚合。例如可將丙烯與乙烯及 1-丁烯共聚合。在一具體實施例中，將丙烯與乙烯、1-丁烯、或乙烯及 1-丁烯共聚合。

【0156】丙烯與其他 α -烯烴的嵌段共聚合可以二階段進行。第一階段聚合可為丙烯的同元聚合、或丙烯與其他 α -烯烴的共聚物。在一具體實施例中，在第一階段聚合之單體量為約 50 至約 95 重量百分比。在另一具體實施例中，在第一階段聚合之單體量為約 60 至約 90 重量百分比。此第一階段聚合可以二或更多個階段在相同或不同的反應條件下進行。

【0157】在一具體實施例中，進行第二階段聚合使得丙烯對其他 α -烯烴的莫耳比例為約 10/90 至約 90/10。在另一具體實施例中，進行第二階段聚合使得丙烯對其他 α -烯烴的莫耳比例為約 20/80 至約 80/20。在又另一具體實施例中，進行第二階段聚合使得丙烯對其他 α -烯烴的莫耳比例為約 30/70 至約 70/30。第二聚合階段可製造其

他 α -烯烴之結晶聚合物或共聚物。

【0158】如此得到的丙烯共聚物可為無規共聚物或上述嵌段共聚物。此丙烯共聚物可含有約 7 至約 50 莫耳百分比之衍生自具有 2 或約 4 至約 20 個碳原子之 α -烯烴的單元。在一具體實施例中，丙烯無規共聚物含有約 7 至約 20 莫耳百分比之衍生自具有 2 或約 4 至約 20 個碳原子之 α -烯烴的單元。在另一具體實施例中，該丙烯無規共聚物含有約 10 至約 50 莫耳百分比之衍生自具有 2 或 4-20 個碳原子之 α -烯烴的單元。

【0159】在另一具體實施例中，以該催化劑系統製造的共聚物含有約 50 至約 99 重量百分比之聚 α -烯烴、及約 1 至約 50 重量百分比之共單體(如熱塑性或彈性單體)。在另一具體實施例中，以該催化劑系統製造的共聚物含有約 75 至約 98 重量百分比之聚 α -烯烴、及約 2 至約 25 重量百分比之共單體。

【0160】應了解，對於未參照之可使用的多不飽和化合物，聚合方法、催化劑系統之量、及聚合條件之處，適用與以上具體實施例相同的說明。

【0161】在一具體實施例中，催化劑系統的催化劑效率(測量為每克催化劑所製造的聚合物公斤數)為至少約 30 公斤/克/小時。例如催化劑失效率可大於約 60 公斤/克/小時，如大於約 80 公斤/克/小時，如大於約 100 公斤/克/小時，如大於約 140 公斤/克/小時。

【0162】以上討論的催化劑/方法在一些情況會導致製造之聚 α -烯烴，具有熔化流速(“MFR”，克/10 分鐘)約

0.01 至約 500 克/10 分鐘，如約 0.1 至約 400 克/10 分鐘。MFR 係依照 ASTM 標準進行測量。在另一具體實施例中，製造之聚 α -烯烴具有 MFR0.1 至約 300。

【0163】除了熔化流速，聚合度分布性指數 (polydispersity index, PI) 可依各種因素及所欲結果而改變。聚合度分布性指數可通常大於約 3，如大於約 5，及通常小於約 8，如小於約 6。

【0164】上述催化劑/方法在一些情況會導致製造之聚 α -烯烴具有體密度 (BD) 至少約 0.35 cc/克。在另一具體實施例中，製造之聚 α -烯烴具有 BD 為至少約 0.4 cc/克。在另一具體實施例中，製造之聚 α -烯烴具有 BD 為 0.35-0.5 cc/克、或 0.38-0.46 cc/克。

【0165】上述催化劑/方法會導致製造全寬 (Span) 小於 1.0 之聚 α -烯烴。在一些具體實施例中，該全寬小於 0.6。

【0166】本發明之具體實施例會導致以高催化效率及/或良好的操作力製造丙烯嵌段共聚物及衝擊共聚物 (包括基於聚丙烯之衝擊共聚物)，其具有優良的熔化流動力，模塑力，所欲的剛性與彈性間平衡，良好的立體特異性控制，良好的聚合物粒度、形狀、大小分布、與分子量分布之控制，及衝擊強度之一者以上。使用依照本發明具體實施例之含固態催化劑成分之催化劑系統產生的催化劑同時具有高催化效率，及優良的熔化流動力、可擠壓力、可模塑力、剛性、彈性、與衝擊強度之一者以上。

【0167】以下實施例例證本發明之具體實施例。除非在以下實施例中及說明書與申請專利範圍中他處另有指示，否則所有的份及百分比均為重量比，所有的溫度均為攝氏度數，及壓力均為或接近大氣壓力。

[實施例]

簡稱及定義

【0168】“D₁₀”表示粒子大小(直徑)，其中 10%之粒子小於該大小；“D₅₀”表示粒子大小，其中 50%之粒子小於該大小；及“D₉₀”表示粒子大小，其中 90%之粒子小於該大小。「全寬」表示粒子之粒度分布。此值可依照下式計算：

$$\text{全寬} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

任何 D 或全寬值前的“PP”表示使用所示催化劑所製備的聚丙烯之 D 值或全寬值。

【0169】BD 為體密度之簡稱，且以克/毫升的單位報告。

【0170】CE 為催化劑效率之簡稱，且以 1 小時聚合期間每克催化劑之聚合物公斤數(公斤/克)的單位報告。

【0171】MFR 為熔化流速之簡稱，且以克/10 分鐘的單位報告。MFR 係依照 ASTM 標準 D1238 T 測量。

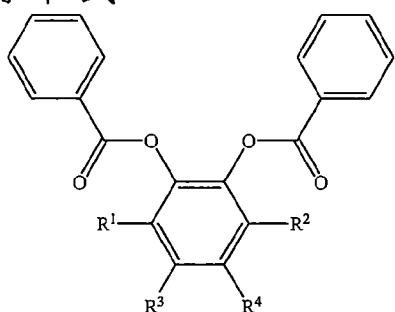
【0172】催化劑成分粒度分析係藉 Malvern Mastersizer 3000 儀器使用雷射光散射法進行。其使用甲苯作為溶劑。

【0173】催化劑成分之表面積及孔度分布係藉 Micrometrics ASAP 2020 儀器測量。在測量前在 60°C 真

空加熱數小時而將催化劑成分樣品脫氣。

【0174】聚合物樣品之聚合度分布性指數(PI)及零剪切黏度得自 ARES G2 流變計的流變資料。將經安定化的聚合物樣品壓在加熱板上而製造板。然後以流變計分析該聚合物板。使用內建 MWD 軟體由資料圖計算 PI 及零剪切黏度。

【0175】NPDE 為非苯二甲酸二芳基酯之簡稱，且可具有下式：



其中 R^1 - R^4 選自經取代或未取代芳基， R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 為具有 1 至 20 個碳原子、雜原子、或其組合之相同或不同的烷基或環烷基。在此使用的 NPDE1 為 3-甲基-5-第三丁基-1,2-伸苯基二苯甲酸酯。另一方面，NPDE2 揭述於美國專利公開案 US 2013/0261273 之第 52 段，其納入此處作為參考。

【0176】SYLTHERM 為由 Dow Chemical 市售的聚二甲基矽氧烷(PDMS)之商標名。

【0177】VISCOPLEX 為得自 Evonik 的聚甲基丙烯酸烷酯之商標名。

【0178】EB 為苯甲酸乙酯之簡寫。

【0179】TBP 為磷酸三丁酯之簡寫。

【0180】 ECH 為表氯醇之簡寫。

【0181】 TEOS 為正矽酸四乙酯之簡寫。

【0182】 Ti、Mg、及 D 分別為組成物中鈦、鎂、及內予體 (NPDE) 之重量百分比 (wt%)。

【0183】 XS 為二甲苯可溶性之簡寫，且以重量百分比的單位報告。

整體丙烯聚合 (Bulk Propylene Polymerization)

【0184】 若將實施例之催化劑用於丙烯聚合方法，則使用以下的方法。在聚合運作之前，將反應器在 100°C 在氮流下烘烤 30 分鐘。將反應器冷卻到 30-35°C，且將共催化劑 (1.5 毫升之 25 重量百分比之三乙鋁 (TEAl))、C-予體 [環己基甲基二甲氧基矽烷] (1 毫升)、氫 (3.5 psi)、與液態丙烯 (1500 毫升) 依此順序加入反應器中。使用高壓氮將裝載成礦物油漿液之催化劑 (5-10 毫克) 送入反應器中。將聚合在 70°C 實行 1 小時。在聚合之後，將反應器冷卻到 22°C，通氣回到大氣壓力，及收集聚合物。

氣相丙烯聚合

【0185】 若將實施例之催化劑用於丙烯聚合方法，則使用以下的方法。在聚合運作之前，將反應器在 100°C 在氮流下烘烤 30 分鐘。將反應器冷卻到 30°C，且裝載丙烯 (120 克) 及共催化劑 (0.27 毫升之 25 重量百分比之三乙鋁 (TEAl))、C-予體 [環己基甲基二甲氧基矽烷] (0.38 毫升)、與氫 (0.5 克)。將反應器加熱到 35°C，及將催化劑成分 (0.5-0.7 毫克) 隨丙烯 (120 克) 沖入反應器中。將聚合在 70°C 實行 1 小時。在聚合之後，將反應器冷卻到 22°C，

通氣回到大氣壓力，及收集聚合物。

【0186】實施例 1-3 例證使用有機矽化合物但無支撐性予體而製備催化劑成分，及提供使用整體丙烯聚合方案所製造的聚合物的性質。

【0187】實施例 1 展現使用正矽酸四乙酯製備催化劑成分。該催化劑製造的聚合物具有覆盆子形粒子形態，且 BD 小於 0.40 克/cc 及 B/L3<0.7。

【0188】將 3.3 克之 $MgCl_2$ 、20 克之甲苯、6.7 克之 TBP、6.43 克之 ECH 裝入反應器。將混合物以 600 RPM 之攪動速率加熱到 60°C 且保持 8 小時。將混合物冷卻到 25°C。將 27 克之甲苯與 1.5 克之正矽酸四乙酯於 3 克之甲苯在 25°C 加入反應器。將反應器冷卻到 -25°C，且添加 65.2 克之 $TiCl_4$ 。在添加之後將攪拌速率降到 200 rpm，且將反應經過超過 2 小時加熱到 35°C 及保持 30 分鐘，經過 30 分鐘加熱到 85°C 及保持 30 分鐘。過濾。將反應以 50 毫升之甲苯清洗，添加 3×65 毫升之甲苯，及將反應器以 400 RPM 加熱到 40°C。添加 0.64 克之 NPDE1 且將反應器加熱到 105°C 及保持 1 小時。過濾。添加 65 毫升之 10% $TiCl_4$ 且將溫度經過 1 小時提高到 105°C。過濾。添加 65 毫升之 10% $TiCl_4$ 且將溫度經過 30 分鐘提高到 110°C 及過濾 3 次。在 65°C 及 400 RPM 將固體以 50 毫升之己烷清洗 3 次。排放催化劑成分成爲己烷漿液。以下提供分析資料及催化劑性能。

【0189】實施例 2 展現使用 2 種有機矽化合物(正矽酸四乙酯與 Syltherm PDMS)及 $Al(OiPr)_3$ 之催化劑成分。

內予體在 2 處添加：在固體形成前及加入至固體成分。該催化劑製造的聚合物具有圓頭覆盆子型形態，及改良的體密度 (BD=0.44 克/cc)。

【0190】將 3.3 克之 $MgCl_2$ 、0.25 克之 $Al(O-iPr)_3$ 、20 克之甲苯、9.1 克之 TBP、1.0 克 Syltherm (PDMS)、3.55 克之 ECH 裝入反應器。將混合物以 600 RPM 之攪動速率加熱到 $60^\circ C$ 且保持 8 小時。將混合物冷卻到 $25^\circ C$ 。將 27 克之甲苯、1.5 克之 TEOS 於 3 克之甲苯、與 0.64 克之 NPDE1 加入反應器。將反應器冷到 $-25^\circ C$ ，且將 65.4 克之 $TiCl_4$ 加入反應器。將攪動設為 300 RPM，且經 2 小時升高到 $35^\circ C$ 。將反應於 300 RPM 在 $35^\circ C$ 保持 30 分鐘。將反應加熱到 $85^\circ C$ 並保持 30 分鐘。將反應過濾，且添加 50 毫升之甲苯。將反應器以 400 RPM 加熱到 $40^\circ C$ 且添加 0.64 克之 NPDE1。將反應器持續加熱到 $105^\circ C$ 且保持 1 小時，然後沈降及傾析。添加 65 毫升之 10% $TiCl_4$ ，加熱到 $105^\circ C$ 且保持 1 小時。將反應沈降及將其傾析。添加 65 毫升之 10% $TiCl_4$ ，加熱到 $110^\circ C$ 且保持 1 小時。將反應沈降及將其傾析。在 $65^\circ C$ 外套溫度添加 50 毫升之己烷且攪拌 5 分鐘。將反應沈降及將其傾析。然後添加己烷及排放產物成爲己烷漿液。

【0191】實施例 3 展現使用 2 種有機矽化合物 (正矽酸四乙酯與 Syltherm PDMS) 及 $Al(OiPr)_3$ 之催化劑成分。將內予體加入固態成分。催化劑成分之粒度增加到 14 微米 (相較於實施例 1 及 2)。

【0192】將 3.3 克之 $MgCl_2$ 、0.25 克之 $Al(O-iPr)_3$ 、20

克甲苯、6.7 克之 TBP、1.0 克之 Syltherm(PDMS)、6.43 克之 ECH 裝入反應器。將混合物以 600 RPM 之攪動速率加熱到 60°C 且保持 8 小時。將混合物冷卻到 25°C。將 27 克之甲苯、1.5 克之 TEOS 於 3 克之甲苯在 600 RPM 及 25°C 加入反應器。將反應器冷卻到 -25°C，且添加 65.2 克之 TiCl_4 。將反應器以 200 RPM 經過超過 2 小時加熱到 35°C，且在 35°C 保持 30 分鐘；經 30 分鐘加熱到 85°C，且在 85°C 保持 30 分鐘，及以甲苯傾析清洗 3 次。冷卻到 25°C 且將其靜置經過週末。過濾，添加 65 毫升之甲苯。以 400 RPM 加熱到 40°C 且添加 0.64 克之 NPDE1。經過 1 小時加熱到 105°C。過濾。添加 65 毫升之 10% TiCl_4 ，加熱到 105°C，保持 1 小時。過濾。添加 65 毫升之 10% TiCl_4 ，加熱到 110°C，保持 1 小時。過濾。在 65°C 外套溫度以 50 毫升之己烷清洗 3 次，在清洗之間攪動 5 分鐘。排放成爲己烷漿液。

【0193】實施例 4(比較性)。此實施例展現無有機矽化合物而製備催化劑成分。該催化劑製造的聚合物具有不規則形態及黏聚的聚合物粒子。

【0194】將 3.3 克之 MgCl_2 、1.15 克之 $\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ 、20 克之甲苯、6.7 克之 TBP、6.43 克之 ECH 裝入反應器 14A。將混合物以 600 RPM 之攪動速率加熱到 60°C 且保持 8 小時。將混合物冷卻到 25°C。將 30 克之甲苯在 25°C 及 600 RPM 加入反應器。將反應器冷到 -25°C，且添加 65.2 克之 TiCl_4 。在添加之後將攪拌速率下降到 200 RPM，且將反應經過 2 小時加熱到 35°C。保持 30 分鐘。經過 30 分

鐘加熱到 85°C。保持 30 分鐘。過濾。將反應以 400 RPM 在 80°C 外套溫度以 50 毫升之甲苯清洗 3 次。過濾。添加 65 毫升之甲苯且將反應器以 400 RPM 加熱到 40°C。添加 0.64 克之 NPDE1 且將反應器加熱到 105°C 且保持 1 小時。過濾。添加 65 毫升之 10% TiCl₄ 且將溫度經過 1 小時提高到 105°C。過濾。添加 65 毫升之 10% TiCl₄ 且將溫度經過 30 分鐘提高到 110°C 及過濾 3 次。將反應器在 65°C 及 400 RPM 以 50 毫升之己烷清洗 3 次。排放產物成爲己烷漿液。

表 1. 以 2 種有機矽化合物與 Al(OiPr)₃ 製備的催化劑成分

實施例	存在的成分	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	全寬	Ti%	Mg%	NPDE1%
實施例 1	TEOS	5.81	9.84	14.9	0.928	3.79	17.34	9.83
實施例 2	Al(OiPr) ₃ , Syltherm, TEOS, NPDE1	5.02	8.94	13.8	0.982	3.94	15.76	17.08
實施例 3	Al(OiPr) ₃ , Syltherm, TEOS,	9.67	14.5	21.5	0.817	4.19	17.64	9.73
實施例 4 (比較性)	僅 Al-O	3.85	7.12	13.5	1.356	2.818	18.48	7.41

表 2. 催化劑及聚合物性質 (以 2 種有機矽化合物與 Al(OiPr)₃ 製備的催化劑成分)

催化劑成分	CE 公斤/克	MFR, 克/10 分鐘	XS, %	BD, 克/毫升	PP D ₁₀	PP D ₅₀	PP D ₉₀	PP 全寬	B/L3	PP 形態 之評論
實施例 1	65	1.46	3.1	0.397	353	590	1120	1.3	0.66	覆盆子形
實施例 2	91.2	0.25	1.88	0.443	319	495	915	1.204	0.681	圓頭覆盆子形
實施例 3	54.4	1.84	2.22	0.394	319	617	1081	1.235	0.682	葡萄形
實施例 4 (比較性)	51.4	2.86	4.07	0.237	612	1393	2085	1.057	0.624	不規則形態

實施例 5-13 例證使用支撐性予體苯甲酸乙酯 (EB) 製備催化劑成分。

表 3. 以有機矽化合物及以支撐性予體製備的催化劑

成分

實施例	評論	D ₁₀ (μ)	D ₅₀ (μ)	D ₉₀ (μ)	全寬	Ti%	Mg%	NPDE1, %
實施例 5 (比較性)	無環氧化合物	6.0	10.5	18.3	1.173	3.6	16.16	16.17
實施例 6	Syltherm/TEOS=2/1; EB/MgCl ₂ =0.34	14.9	24.0	37.2	0.929	3.36	17.62	13.5
實施例 7	Syltherm/TEOS=1/1; EB/MgCl ₂ =0.34	9.4	18.0	26.6	0.960	3.26	15.21	11.7
實施例 8	TEOS; EB/MgCl ₂ =0.34	12.7	18.6	26.1	0.720	3.71	16.37	14.2
實施例 9 (19724-17)	Syltherm/TEOS=1/2; EB/MgCl ₂ =0.34	8.7	14.1	19.8	0.788	3.53	16.25	11.7
實施例 10 19724-14	Syltherm; EB/MgCl ₂ =0.34	3.1	10.5	17.2	1.338	2.96	16.4	11.3
實施例 11 (19724-67) 第 4 批	TEOS; EB/MgCl ₂ =0.26, rpm 300	6.4	10.2	14.9	0.842	3.16	17.36	10.4
實施例 12	TEOS; EB/MgCl ₂ =0.26, rpm 200	8.6	13.6	20.7	.889	3.01	8.56	10.9
實施例 13	無有機矽化合物, EB	6.9	11.9	18.8	.996	3.06	7.19	11.1
實施例 14 (比較性)	無有機矽化合物, 苯二甲酐	9.8	20.2	33.5	.173	2.52	8.70	10.46

表 4. 催化劑及聚合物性質 (以有機矽化合物及以支撐性予體製備的催化劑成分)(整體丙烯聚合)

催化劑 成分	CE 公斤/ 克	MFR, 克/10 分鐘	XS, %	BD, 克/毫升	PP D ₅₀ (μ)	PP 全寬	B/L3	PP 形態
實施例 5 (比較性)	70.9	0.23	2.89	0.321	449	1.178	0.672	不規則, 黏聚的 小粒子
實施例 6	91.7	0.10	2.29	0.383	1087	0.573	0.706	圓頭覆盆子形
實施例 7	82.9	0.26	2.28	0.418	836	0.435	0.720	圓頭覆盆子形
實施例 8	81.1	0.17	2.40	0.424	899	0.433	0.738	圓形
實施例 9	84.3	0.17	3.14	0.454	705	0.704	0.707	圓頭覆盆子形
實施例 10	83.1	0.12	2.23	0.421	970	0.992	0.625	覆盆子形
實施例 11	81.9	0.34	2.44	0.447	492	0.754	0.719	圓形
實施例 12	79.4	0.2	2.00	0.425	643	0.736	0.713	圓頭覆盆子形
實施例 13 (比較性)	75.4	0.07	1.83	0.410	644	0.626	0.699	具有小的次粒 子之葡萄形
實施例 14 (比較性)	53.9	0.10	0.127	0.404	772	0.764	-	葡萄型

【0195】實施例 5(比較性)。使用正矽酸四乙酯與支撐性撐體、苯甲酸乙酯，但無環氧化合物溶解 $MgCl_2$ 而製造催化劑成分。此實例展現 BD 低之不規則聚合物形態。

【0196】將 $MgCl_2$ (12.0 克)與己烷(130 克)組合形成最初反應混合物。然後將 2-乙基己醇(50 克)攪拌(600 rpm)加入混合物，接著將溫度提高到 $120^\circ C$ 。然後將此溫度維持 4 小時。然後對反應混合物添加正矽酸四乙酯(1.75 克於 2.0 克之己烷)，且將反應保持 20 分鐘，繼而冷卻到 $-25^\circ C$ 。在低溫經 1.5 小時添加 $TiCl_4$ (150 毫升)，然後將溫度提高到室溫。在室溫添加苯甲酸乙酯(2 克於 2 克之己烷)，且將混合物加熱到 $100^\circ C$ 。然後添加 NPDE1(3.0 克於 5 克之甲苯)且將反應混合物在 $100^\circ C$ 維持 1 小時。然後藉過濾收集固態材料且將其以甲苯清洗(3×200 毫升在 $85^\circ C$ ，再次過濾之前在此溫度攪拌 10 分鐘)。在將固體再懸浮於甲苯時，在 $40^\circ C$ 添加額外的 NPDE1(2.0 克於 5 克之甲苯)，及藉過濾收集固體且以己烷清洗。然後重複添加 NPDE1，在 $110^\circ C$ 加熱(0.5 小時)及過濾的過程，接著將以己烷清洗及過濾的過程重複 3 次。最後清洗固態產物(4×300 毫升己烷， $65^\circ C$)，及將固體排放到己烷漿液。

【0197】第 1 圖為得自實施例 5(比較性)的聚合物之相片。提出的影像為以得自對應實施例之催化劑製造的聚丙烯粒子之 SEM 影像。因為聚合物粒子複製催化劑粒子，故可比較各實施例的催化劑形態。催化劑及聚合物形態為市售聚合物製造方法所考量的關鍵因素。該聚合

方法需要良好的聚物流動力，以將聚合物從一反應器單元轉移到另一反應器單元。操作該方法應不製造任何會造成聚合反應器阻塞之聚合物細粒。因此，對於任何聚合方法，較佳為催化劑的形態堅固且均勻及聚合物的體密度高。

【0198】如第 1 圖所描述，實施例 5(比較性)所製備的聚合物之聚合物形態包括小的次粒子。聚合物的體密度為非常低的 0.321 克/毫升。得自此實施例之催化劑及聚合物均不利，且造成反應器被所產生的細粒阻塞。

【0199】實施例 6。以 Syltherm 與 TEOS(作為有機矽化合物)及以苯甲酸乙酯作為支撐性電子予體，而製備粒狀支撐式催化劑成分。此實施例展現催化劑成分的改良而具有 24 微米之較大粒度及高活性催化劑(催化劑效率為 92 公斤/克)，且製造圓形聚合物。

【0200】組合 $MgCl_2$ (13.2 克)、 $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ (1.0 克)、甲苯(59.5 克)、磷酸三正丁酯(36.3 克)、表氯醇(14.25 克)、與 Syltherm(6.0 克)，及在氮大氣下以 600 rpm 攪動經過 8 小時加熱到 60°C。在冷卻到室溫時添加甲苯(140 克)以及苯甲酸乙酯(4.5 克)與正矽酸四乙酯(3 克)。然後將混合物冷卻到 -25°C，及在 600 rpm 攪拌下緩慢添加 $TiCl_4$ (261 克)，同時將溫度維持在 -25°C。在添加結束後將此溫度維持 1 小時，然後經過 30 分鐘加溫到 35°C，將其在此溫度保持 30 分鐘，然後將溫度經過 30 分鐘提高到 85°C 且保持 30 分鐘，然後經過濾收集固態沈澱物。將固態沈澱物以甲苯(每次清洗為 200 毫升)清洗 3 次。

【0201】然後將生成沈澱物組合 TiCl_4 於甲苯 (264 毫升；10 體積百分比)。將混合物在攪動下加熱到 85°C ，繼而添加 NPDE1 (2.0 克) 於甲苯 (10 克)。在 85°C 持續加熱 1 小時，然後經過濾收集固體。在 95°C 重複此組合 TiCl_4 於甲苯、加熱、添加 NPDE1 的過程，及在 110°C 再一次，然後以己烷將最終產物清洗 4 次 (每次清洗為 200 毫升)，及每次清洗在 $60\text{-}65^\circ\text{C}$ 攪動 10 分鐘。然後排放催化劑成分成為己烷漿液。第 2 圖為以得自實施例 6 的催化劑成分所製造的聚合物之相片。聚合物形態似圓頭覆盆子形且具有大的次粒子。

【0202】實施例 7。此實施例製造例證全寬窄的高 BD 催化劑/PP 之粒狀支撐式催化劑。重複實施例 6，然而添加 3.0 克之 PDMS，及在最終 TiCl_4 /甲苯處理之前將 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ (0.5 克) 與 NPDE1 (2.0 克) 加入甲苯清洗。

【0203】實施例 8。重複實施例 7，然而添加 6.0 克之 TEOS 且不添加 Syltherm。此實施例製造之粒狀支撐式催化劑產生具有圓形形態 ($B/L_3=0.74$) 的聚合物。

【0204】實施例 9。此實施例製造例證催化劑及聚合物形態之改良，且顯示全寬窄的高 BD 催化劑/PP 之粒狀支撐式催化劑。重複實施例 7，然而添加 1.50 克之 TEOS。

【0205】實施例 10。例證使用 Syltherm 作為有機矽化合物之催化劑成分製備。粒狀支撐式催化劑成分顯示粒度減小。重複實施例 7，然而不添加 TEOS。

【0206】第 2 及 3 圖分別描述藉實施例 7 及 9 之催化劑製備的聚合物之圓頭覆盆子型形態，其使用環氧化合

物溶解 $MgCl_2$ ，及改變有機矽化合物(聚二甲氧基矽烷(PDMS)及四乙氧基矽烷(TEOS))與苯甲酸乙酯的組合，而展現催化劑及聚合物形態改良。第 2 及 3 圖顯示該材料具有完全界定的形態。大粒子中帶有大的次粒子。以這些催化劑製造的聚合物呈現高密度(>0.40 克/毫升)及球度($B/L_3 > 0.71$)(參見下表)。

【0207】實施例 11。展現支撐性予體的量對催化劑成分粒度的影響。重複實施例 8，除了將苯甲酸乙酯量從 0.34 克/克 $MgCl_2$ 減少到 0.26 克/克 $MgCl_2$ ，其造成催化劑成分粒度從 18.6 微米減小到 10.2 微米。

【0208】第 4 圖顯示得自實施例 11 之催化劑製造的聚合物形態為圓形。

【0209】實施例 12。展現催化劑成分沈澱期間攪動速率對催化劑成分粒度的影響。重複實施例 11，除了將攪動速率從 300 rpm 降到 200 rpm，其造成催化劑成分粒度從 10.2 微米增加到 13.6 微米。

【0210】實施例 13(比較性)。展現催化劑及聚合物之粒度及體密度減小的粒狀支撐式催化劑。其不使用 $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ 、Syltherm、或 TEOS。重複實施例 7，然而不添加 $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ 、PDMS、或 TEOS。實施例 13 展現使用環氧化合物溶解 $MgCl_2$ ，及僅使用苯甲酸乙酯而不使用有機矽化合物作為支撐性予體所製備的催化劑成分的性能。第 5 圖提出依照實施例 13 製造的聚合物之形態。各聚合物粒子含有許多小的次粒子。在一些聚合方法中，此形態為不利的，因為這些粒子會在聚合方

法期間易於分解。

【0211】實施例 14(比較性)。以苯二甲酐作為沈澱劑所製造的催化劑成分。該催化劑成分含有苯二甲酸貳(1,3-二氯異丙基酯)(1.2%)及氯化苯二甲醯(0.3%)如在催化劑成分製備期間苯二甲酐與 TiCl_4 及 Mg-化合物的反應產物。該催化劑成分顯示催化劑活性低於本發明請求項所製造的催化劑。聚合物粒子形態為 $B/L3 < 0.70$ 之葡萄型。

【0212】組合 MgCl_2 (13.2 克)、甲苯(190.0 克)、磷酸三正丁酯(26.6 克)、ECH(25.6 克)，及在氮大氣下以 600 rpm 攪動經過 8 小時加熱到 60°C 。在 60°C 添加苯二甲酐(4.6 克)。將混合物冷卻到 -25°C ，在此溫度以 600 rpm 攪動緩慢添加 TiCl_4 (260 克)。將此溫度維持 1 小時，繼而將溫度經過 30 分鐘提高到 10°C ，保持 30 分鐘，經過 70 分鐘提高到 85°C 且保持 15 分鐘，然後經過濾收集固體。3 次將固體各在 85°C 以甲苯(200 毫升)清洗 10 分鐘。然後藉過濾收集固體及以甲苯(265 毫升)清洗。在過濾後添加 TiCl_4 /甲苯溶液、與 NPDE1(3.0 克)於甲苯(2 克)，且加熱到 105°C 。再度過濾後收集固體，及在攪動下在 110°C 以 TiCl_4 /甲苯溶液清洗。最後將固體在攪動下在 $60-65^\circ\text{C}$ 以己烷(200 毫升)清洗 4 次，及排放催化劑成為己烷漿液。實施例 14 之催化劑展現催化劑活性低於無苯二甲酐所製備的催化劑。

【0213】實施例 15-17 例證使用 TEOS 作為有機矽化合物及苯甲酸乙酯作為支撐性電子予體之催化劑成分製

備。實施例 18-23 例證在整體丙烯及氣相反應器中製造實質上球形聚合物的聚合資料。

【0214】實施例 15。以 $\text{MgCl}_2=20$ 公斤之規模重複實施例 11。

【0215】實施例 16。添加 13.2 克之 MgCl_2 、0.5 克之 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、72 克之甲苯、25.7 克之 ECH、26.8 克之 TBP。以 $60^\circ\text{C}/600 \text{ rpm}/8$ 小時加熱及攪動。冷卻到 25°C 。在 N_2 氈下靜置到次日。在 25°C 添加 75.0 克之甲苯、3.5 克之 EB 於 12 克之甲苯、6.0 克之 TEOS 於 8 克之甲苯。於 600 rpm 冷卻到 -25°C 且緩慢添加 260.8 克之 TiCl_4 。以 350 rpm 將溫度經過 2 小時從 -25°C 提高到 35°C ，且在 35°C 保持 30 分鐘/350 rpm。在 30 分鐘內將溫度從 35°C 提高到 85°C ，且於 350 rpm 在 85°C 保持 30 分鐘。過濾。以 200 毫升之甲苯清洗 3 次/10 分鐘，且添加 200 毫升之甲苯，在 N_2 氈下靜置到次日。過濾。添加 265 毫升之甲苯，加熱，添加 1.25 克之 NPDE1，以 400 rpm 經過 1 小時加熱到 105°C 。第一案添加 265 毫升之 10% TiCl_4 /甲苯，加熱到 $105^\circ\text{C}/400 \text{ rpm}/1$ 小時，及過濾。第二案至第四案為添加 265 毫升之 10% TiCl_4 /甲苯，加熱到 $110^\circ\text{C}/400 \text{ rpm}/30$ 分鐘，及過濾。在 65°C 外套溫度以 200 毫升之己烷清洗 4 次/10 分鐘，及排放成爲己烷漿液。

【0216】實施例 17。將 NPDE1 量增加 10%而重複實施例 15。

表 5

	催化劑成分 評論	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	全寬	Ti%	Mg%	NPDE1%
		實施例 15	TEOS, EB(20 公斤 之 MgCl ₂ 規模)	8.8	11.6	15.4	0.570	3.04
實施例 16	ECH/MgCl ₂ =2(莫 耳); TEOS, EB	11.5	17.5	26.4	0.851	2.95	16.88	10.54
實施例 17	TEOS, EB(20 公斤 之 MgCl ₂ 規模)	6.19	11.4	18.1	1.044	2.56	16.64	10.37

表 6

實施例	催化劑 成分	聚合 條件	CE 公斤 /克	MFR, 克/10 分鐘	XS, %	BD, 克/cc	PP D ₁₀	PP D ₅₀	PP D ₉₀	PP 全寬	B/L3	PP 形態
實施例 18	得自 實施例 15	整體	70.6	1.36	2.40	0.463	490	717	1698	1.685	0.706	圓形
實施例 19	得自 實施例 15	氣相	64.3	4.20	2.15	0.436	443	511	672	0.447	0.797	實質上 球形
實施例 20	得自 實施例 16	整體	93.6	0.26	2.25	0.432	706	848	1107	0.473	0.762	圓形
實施例 21	得自 實施例 16	氣相	63.9	1.70	1.94	0.389	645	756	919	0.363	0.782	實質上 球形
實施例 22	得自 實施例 17	整體	90.1	0.33	2.04	0.435	446	558	843	0.711	0.763	實質上 球形
實施例 23	得自 實施例 17	氣相	60.6	1.4	1.89	0.414	423	508	716	0.575	0.763	實質上 球形

【0217】實施例 18-23 展現在整體及氣相聚合物反應器中製造具有 B/L3 為 0.8 之實質上球形粒子的聚合物。第 6 圖顯示得自實施例 23 之實質上球形形態的 PP。

【0218】該催化劑成分的表面積(BET)測量及孔隙度顯示表面積為約 400 平方米/克。

表 7.表面積(BET)

催化劑 成分	表面積 BET, 平方米/克	Ads PV, 立方公分/克	PV 密度, 立方公分/克	Ads PD, A	PD 密度, A
實施例 23	395.0	0.2714	0.2719	27.4841	27.5313

【0219】實施例 24-27 例證催化劑性能及支撐性電子予體與內電子予體的相對比例的關係。催化劑同排度(%XS)隨 EB/NPDE1 比例增加而減小，但是催化劑活性未充分改變。

表 8. 催化劑成分的分析資料及對應的催化劑聚合資料，支撐性電子予體與電子予體的變化的比例

實施例	NPDE1/MgCl ₂ ， 重量比	Ti%	Mg%	NPDE1%	EB%	CE， 公斤/克	MFR， 克/10分鐘	XS， %
實施例 24	0.227	3.37	18.62	13.06	6.03	102.3	0.16	2.21
實施例 25	0.182	3.37	16.93	10.70	7.46	93.7	0.14	2.53
實施例 26	0.152	3.57	17.15	9.34	8.50	91.6	0.35	3.07
實施例 27	0.121	3.62	16.7	7.73	9.90	96.3	0.35	3.87

【0220】如實施例 8 製造實施例 24 至 27 之催化劑成分，除了使用表 8 之 NPDE1 量。催化劑成分粒度為 32 微米(在撐體沈澱期間以 200 rpm 之攪動速率製造)。

【0221】實施例 28 例證以 NPDE2 作為內予體二芳基酯製備的粒狀催化劑成分，及實施例 29 提出整體丙烯的聚合資料。

實施例 28。重複實施例 8，除了使用 NPDE2 作為內電子予體(NPDE2/MgCl₂=0.18(重量比))。

【0222】以整體丙烯聚合測試催化劑成分而評估對 MFR 之氫回應。

表 8. 具有 NPDE2 之催化劑成分的分析資料

	條件	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	全寬	Ti%	Mg%	D%
實施例 28	NPDE2, TEOS	11.2	18.8	28.9	0.940	3.53	17.12	n/a

表 9. 使用得自實施例 28 之催化劑成分的聚合資料

	催化劑 成分	H ₂ , SL	CE， 公斤/克	MFR， 克/10分鐘	XS，%	BD， 克/cc	PP D ₁₀	PP D ₅₀	PP D ₉₀	PP 全寬	B/L3
實施 例 29	得自實 施例 28	5	94.7	1.5	3.36	0.424	762	986	1604	0.854	0.696

【0223】如上所示，以 5 SL 的氫濃度進行實施例 29。通常氫濃度可為約 5 SL 至約 40 SL 或以上。通常在較低濃度，如低於約 20 SL、如低於約 10 SL，則製造熔化流速相當低的聚合物。例如熔化流速會小於約 8 克/10 分鐘，如小於約 5 克/10 分鐘、如小於約 3 克/10 分鐘、如小於約 2 克/10 分鐘、如小於約 1 克/10 分鐘，及通常大於約 0.01 克/10 分鐘。在較高氫量，如大於約 30 SL、如約 30 SL 至約 50 SL，熔化流速會戲劇性提高。例如熔化流速可大於約 100 克/10 分鐘，如大於約 150 克/10 分鐘、如大於約 200 克/10 分鐘、如大於約 250 克/10 分鐘、如大於約 300 克/10 分鐘、如大於約 350 克/10 分鐘、如大於約 400 克/10 分鐘、如大於約 450 克/10 分鐘、如大於約 500 克/10 分鐘，及通常小於約 800 克/10 分鐘。

【0224】氫濃度可對催化劑活性有些影響。通常催化劑活性可為約 90 公斤/克至約 200 公斤/克之範圍。約 150 公斤/克至約 200 公斤/克之催化劑活性可反映在平坦動力學廓形(kinetic profile)。

【0225】氫濃度通常不影響體密度或粒度。例如體密度可大於約 0.3 克/cc，如大於約 0.35 克/cc、如大於約 0.4 克/cc，及通常小於約 0.5 克/cc，如小於約 0.45 克/cc。D50 粒度通常可為約 500 微米至約 1700 微米，及通常為約 800 微米至約 1400 微米。聚合物之 B/L3 通常可大於約 0.6，如大於約 0.65，及通常小於約 0.8，如小於約 0.75。

【0226】實施例 30-32 例證使用 1,3-二醚(3,3-貳(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷)(DEMH)作為內予體製備催化劑成分。

【0227】實施例 30。將 6.6 克之 $MgCl_2$ 、0.5 克之

Al(O-*i*Pr)₃、48 克之甲苯、18.2 克之 TBP、7.1 克之 ECH 加入反應器。以 60°C /600 rpm/8 小時加熱及攪動。冷卻到 25°C。在 25°C 添加 35 克之甲苯、2.25 克之苯甲酸乙酯於 5 克之甲苯、3.0 克之 TEOS 於 5 克之甲苯、及 0.75 克之 DEMH 於 5 克之甲苯。於 600 rpm 冷卻到 -25°C，且緩慢添加 130.4 克之 TiCl₄。以 250 rpm 將溫度經過 2 小時從 -25°C 提高到 35°C，且在 35°C 保持 30 分鐘/250 rpm。在 30 分鐘內將溫度從 35°C 提高到 85°C，保持 1 小時及過濾。以 100 毫升之甲苯清洗 3 次/10 分鐘。添加 132 毫升之 10%TiCl₄/甲苯，在 40°C 添加 1.25 克之 DEMH 於 5 克之甲苯，在 80°C 加熱 1 小時，過濾。添加 132 毫升之 10%TiCl₄/甲苯，且在 105°C 加熱 1 小時。再 3 次在 110°C 將此處理重複 30 分鐘。將固體以己烷清洗及排放成爲己烷漿液。

【0228】實施例 31。重複實施例 8，除了在 350 rpm 之攪動器速率以 15% TiCl₄/甲苯處理進行固體沈澱，且使用 0.80 克之 DEMH 作爲內予體。

【0229】實施例 32。重複實施例 9，除了以 20% TiCl₄/甲苯進行催化劑處理。

表 10. 催化劑成分特徵化(1,3-二噁(3,3-貳(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷)(DEMH))

	D ₅₀	全寬	Ti%	Mg%	DEMH, %	CE 公斤/ 克	MFR, 克/10 分鐘	XS, %	BD, 克/cc	PP D ₅₀	PP 全寬	B/L3	PP 形態
實施例 30	18.4	1.014			19.2	76.2	8.5	1.24	0.407	835	0.620	0.736	實質上 球形
實施例 31	10.8	0.525	2.66	18.03	12.2	74.6	6.8		0.424	710	1.244	0.672	圓頭覆 盆子形
實施例 32	11	0.547	2.92	17.84	12.9	98.0	5.1	2.83	0.437	616	1.268	0.688	圓頭覆 盆子形

【0230】實施例 33.展現球形催化劑成分的製備及性能。組合 MgCl_2 (13.2 克)、 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ (1.0 克)、甲苯(59.5 克)、磷酸三正丁酯(“TBP”, 36.3 克)、ECH(14.25 克)、與 Syltherm(6.0 克), 及在氮大氣下以 600 rpm 攪動經過 8 小時加熱到 60°C 。在冷卻到室溫時混合己烷(59.0 克)、二丁醚(8 克於 13 克之己烷)、Viscoplex(6.0 克)於甲苯(40 克)、與 EB(4.5 克)於己烷(5 克), 且冷卻到 0°C 。在此溫度以 600 rpm 攪動緩慢添加 TiCl_4 (288 克)。將此溫度維持 1 小時, 繼而將溫度經過 30 分鐘提高到 10°C , 保持 30 分鐘, 經過 70 分鐘提高到 85°C 且保持 15 分鐘, 然後經過濾收集固體。3 次將固體以甲苯(200 毫升)各在 85°C 清洗 10 分鐘。然後經過濾收集固體, 及在 85°C 以 10 重量百分比之 TiCl_4 /甲苯溶液(265 毫升)攪動清洗, 繼而添加 NPDE1(2.0 克)於甲苯(5.0 克)及在 85°C 加熱 60 分鐘, 接著過濾。在過濾後再度將固體以 TiCl_4 /甲苯溶液與 NPDE1(0.5 克)於甲苯(2 克)清洗, 但是此次在 95°C 。再度過濾之後收集固體, 及在攪動下在 110°C 以 TiCl_4 /甲苯溶液清洗。最後在攪動下在 $60\text{-}65^\circ\text{C}$ 以己烷(200 毫升)清洗 4 次, 及排放催化劑成爲己烷漿液。

【0231】實施例 34 展現使用環氧化合物溶解 MgCl_2 而製備球形催化劑成分, 但是不使用酞。而是使用有機矽化合物 $\text{Al}(\text{O-iPr})_3$ 與苯甲酸乙酯。以此催化劑製造的聚合物(第 7 圖)顯示高密度粒子及良好的球度。

【0232】實施例 35.展現使用 TEOS 代替 Syltherm 之球形催化劑成分的製備及性能。重複實施例 34, 然而將

Syltherm 以 TEOS(5 克)取代且使用二丁醚(12 克)。

【0233】實施例 36(比較性)。以 EB(無 PDMS, 無烷氧化鋁)製造催化劑而展現不規則催化劑/聚合物形態, 低 BD 的催化劑/聚合物, 及寬的催化劑/PP 全寬。重複實施例 33, 然而不添加 PDMS 與 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 。實施例 35 展現催化劑成分之製備, 其係使用環氧化合物溶解 MgCl_2 、及苯甲酸乙酯而製備。其未使用有機矽化合物與 $\text{Al}(\text{O-iPr})_3$ 。以實施例 35 之催化劑所製造的聚合物呈現低體密度粒子及具有不規則形態。

【0234】表 11: 球形固態催化劑成分及聚合物性質的分析資料

	實施例		
	34	35	36(比較性)
D ₁₀ (微米)	12.6	16.9	8.6
D ₅₀ (微米)	20.7	27.2	28.8
D ₉₀ (微米)	34.7	44.2	60.2
全寬	1.069	1.004	1.792
Ti%	1.77	2.31	2.65
Mg%	16.23	18.50	17.23
NPDE1%	12.9	12.5	11.3
CE, 公斤/克	66.4	58.6	67.1
MFR, 克/10 分鐘	0.12	0.73	0.22
XS, %	1.12	1.49	1.60
BD, 克/毫升	0.439	0.390	0.387
PP D ₅₀ (微米)	827	1098	957
PP 全寬	0.912	0.808	1.325

【0235】因為聚合物形態為催化劑形態之複製版, 故預期催化劑形態有相同的趨勢。催化劑及聚合物形態為任何商業聚合物製造方法所考量的關鍵因素。已知某些聚合方法需要良好的聚物流動力、或聚合物從一反應器單元到另一反應器單元的轉移。

【0236】該催化劑/方法導致製造分子量分布可變的聚 α -烯烴。聚合度分布性指數(PI)與聚合物之分子量分布密切相關。

【0237】實施例 37-39 展現以使用不同內予體之催化劑成分製造的聚丙烯性質(PI 及流變廣度)。

表 12：以經選擇的催化劑製造的 PP 之 PI 及流變廣度

實施例	催化劑	內予體	PI	流變廣度
實施例 37	基於實施例 8 之催化劑	NPDE1	5.2559	0.2754
實施例 38	基於實施例 8 之催化劑	NPDE1	6.1586	0.2892
實施例 39	基於實施例 31 之催化劑	DEMH	3.8113	0.3912

【0238】實施例 40-43。如上所述，將得自實施例 11 之固態催化劑成分用於整體丙烯聚合，除了使用以代號 D6500 銷售的外予體混合物，其由 W.R. Grace and Company 市售。下表展現外予體混合物的量對 XS 程度(催化劑活性)及聚合物性質的影響。

表 13

實施例	催化劑成分	予體(毫升)	Corr CE 公斤/克	B/D	MFR, 克/10 分鐘	XS, %	PPD ₅₀ , 微米	全寬	b/3
實施例 40	實施例 15	0.39	108.8	0.411	2.46	5.53	1698	1.042	0.596
實施例 41	實施例 15	0.78	96.8	0.439	0.73	3.27	716	1.094	0.695
實施例 42	實施例 15	1.17	85.6	0.446	0.91	2.25	562	0.859	0.751
實施例 43	實施例 15	1.56	91.6	0.429	1.25	1.99	563	0.917	0.751

【0239】該固態催化劑成分或固態沈澱物可用於乙烯聚合方法。實施例 44 展現以得自實施例 15 之固態沈澱物產生的催化劑活性及聚乙烯性質。聚合係在 1 加侖反應器中的己烷中進行。將反應器在氮下在 100°C 沖洗 1 小時。在室溫將 0.6 毫升之 25 重量百分比之三乙鋁(TEAL)於庚烷加入反應器中。然後添加 1500 毫升之己烷，且將

10 毫克之如上製備的催化劑加入反應器中。將反應器以 H₂ 加壓到 60.0 psig，然後裝載乙烯至 116 psig。將反應器加熱到 80°C 且保持 2 小時。在保持期間結束時將反應器通氣，及回收聚合物。

表 14. 使用該固態成分之乙烯聚合

實施例	D ₅₀	Ti%	Mg%	CE， 公斤/克	BD， 克/cc	MF12	MF110	MF122	MF1 比例	PE D ₅₀	全寬
實施例 44	12	4.45	15.84	35.2	0.303	1.918	17.205	72.484	37.791	330	0.883

【0240】應了解，雖然已例證及揭述特定具體實施例，所屬技術領域者可完成其中的改變及修改而不背離其廣義態樣之技術，如以下申請專利範圍所定義。

【0241】在此例證性揭述的具體實施例可在無任何在此未特定揭示的元件、限制下適當地實行。因此，例如術語「包含(“comprising”)」、「包括(“including”)」、「含有(“containing”)」等，應擴大且無限制地研讀。另外，在此使用的術語及詞句係就說明且非限制而使用，且在使用此術語及詞句時，無排除所示及所述特徵或其一部分之任何等效物的意圖，而是認定在本發明所請求的技術之範圍內的各種修改為可能的。另外應了解，片語「本質上組成(“consisting essentially of”)」包括特定陳述的元件、及不會重大影響本發明所請求的技術的基本及新穎特徵的額外元件。片語「組成(“consisting of”)」則排除任何未指定的元件。

【0242】本發明不限於本申請案所述的特定具體實施例。在不背離其精神及範圍下可進行許多修改及變化，其對所屬技術領域者為明顯的。除了在此列出者，在本

發明之範圍內的功能等效方法及組成物由以上說明對所屬技術領域者為明顯的。此修改及變化意圖落在所附申請專利範圍之範圍內。本發明僅受所附申請專利範圍、及此申請專利範圍所賦予的完整等效範圍限制。應了解，本發明不限於特定方法、試劑、化合物、組成物、或生物系統，其當然可改變。亦應了解，在此使用的專門名詞僅為揭述特定具體實施例之目的，且不意圖限制之。

【0243】另外，若按馬庫西(Markush)群組揭述本發明的特徵或態樣，所屬技術領域者應認知，本發明因而亦揭述馬庫西群組之任何個別成員或成員子群。

【0244】所屬技術領域者應了解，為了任何及全部目的，尤其是關於提供書面說明，所有在此揭示的範圍亦包含任何及全部其可能的子範圍及子範圍組合。任何列出的範圍可容易地認知為充分揭述及將該相同範圍細分成至少二等份、三等份、四等份、五等份、十等份等。至於非限制實例，在此討論的各範圍可易於細分成較低的三分之一、中間的三分之一、及較高的三分之一等。所屬技術領域者亦應了解，所有如「至多」、「至少」、「大於」、「小於」等之語言包括所列的數字，且指稱繼而可細分成如以上討論的子範圍之範圍。最後，所屬技術領域者應了解，範圍包括每個個別成員。

【0245】本說明書在此參照的所有公開案、專利申請案、核准的專利、及其他文件均納入此處作為參考，如同特定及分別指示將個別公開案、專利申請案、核准的

專利、或其他文件全部納入作為參考。納入作為參考之文字所含有的定義若達抵觸本發明之定義的程度則予以排除。

【符號說明】

無。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

丙烯聚合用之催化劑成分

CATALYST COMPONENTS FOR PROPYLENE
POLYMERIZATION

【中文】

一種製備聚丙烯製造用之固態催化劑成分之方法包括 a)將含鹵化物之鎂化合物溶於混合物中，該混合物包括環氧化合物、有機磷化合物、與烴溶劑，而形成均質溶液； b)在溶解步驟期間或之後，將該均質溶液以有機矽化合物處理； c)將該均質溶液在第一非苯二甲酸酯電子予體與有機矽化合物存在下以第一鈦化合物處理，而形成固態沈澱物；及 d)將該固態沈澱物在第二非苯二甲酸酯電子予體存在下以第二鈦化合物處理，而形成該固態催化劑成分，其中該方法無羧酸及酐。

【英文】

A process of preparing a solid catalyst component for the production of polypropylene includes a) dissolving a halide-containing magnesium compound in a mixture, the mixture including an epoxy compound, an organic phosphorus compound, and a hydrocarbon solvent to form a homogenous solution; b) treating the homogenous solution with an organosilicon compound during or after the dissolving step; c) treating the homogenous solution with a first titanium compound in the presence of a first non-phthalate electron donor, and an organosilicon compound, to form a solid precipitate; and d) treating the solid precipitate with a second titanium compound in the presence of a second non-phthalate electron donor to form the solid catalyst component, where the process is free of carboxylic acids and anhydrides.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種烯烴聚合用之固態催化劑成分，其包含：

鎂化合物，其包括含鹵化物之鎂化合物、及鎂化合物與環氧化化合物的反應產物；

有機磷化合物；

鈦化合物；

有機矽化合物；

內電子予體，該內電子予體包含芳基二酯、二醚、琥珀酸酯、有機酸酯、多羧酸酯、多羥基酯、雜環多羧酸酯、無機酸酯、脂環多羧酸酯、具有 2 至 30 個碳原子之經羥基取代羧酸酯化合物、或具有至少一個醚基與至少一個酮基之化合物、或其混合物；

其中該固態催化劑成分無羧酸或其酐與鎂化合物或鈦化合物之間的副反應產物，及

其中該固態催化劑成分的粒度為約 5 微米至約 70 微米(按 50 體積百分比計)。

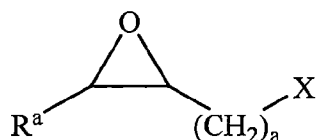
2. 如請求項 1 之固態催化劑成分，其進一步含有支撐性予體，該支撐性予體異於該內電子予體，該支撐性予體包含醚、琥珀酸酯、單芳基酯、多羧酸酯、多羥基酯、雜環多羧酸酯、丙烯酸酯、無機酸酯、脂環多羧酸酯、或具有 2 至 30 個碳原子之經羥基取代羧酸酯化合物。

3. 如請求項 1 或 2 之固態催化劑成分，其中該有機矽化合物含有 Si-O 或 O-Si-O 基。

4. 如請求項 1 或 2 之固態催化劑成分，其進一步含有鋁

化合物。

5. 如以上請求項中任一項之固態催化劑成分，其中該固態催化劑成分不包括有機酸與鎂化合物或鈦化合物之間的任何副反應產物。
6. 一種催化劑系統，其含有如以上請求項中任一項之固態催化劑成分，並組合有機鋁化合物及至少一種選擇性控制劑。
7. 如請求項 6 之催化劑系統，其進一步包含活性限制劑。
8. 如以上請求項中任一項之固態催化劑成分，其中鎂化合物與環氧化合物的反應產物包含鎂化合物與由下式表示的環氧化合物的反應產物：



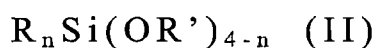
其中：

a 為 1、2、3、4、或 5；

X 為烷基、F、Cl、Br、或 I；及

R^a 為 H、烷基、芳基、或環基(cyclyl)。

9. 如以上請求項中任一項之固態催化劑成分，其中該有機矽化合物為由式(II)表示的矽烷、矽氧烷、或聚矽氧烷：



其中：

各 R 為 H、烷基、或芳基；

各 R' 為 H、烷基、芳基、或 SiR_n·(OR')_{3-n}；及

n 為 0、1、2、或 3。

10. 一種聚合方法，其包含：

在如請求項 1-5 中任一項之固態催化劑成分、有機鋁化合物、視情況及外電子予體存在下，聚合烯烴。

11. 如請求項 10 之聚合方法，其中亦在至少一種包含矽烷化合物之選擇性控制劑存在下，視情況在活性限制劑存在下，聚合該烯烴。

12. 如請求項 10 或 11 之聚合方法，其中該聚合物粒子係製造成粒子形態為粒子之 B/L^3 大於約 0.6，如大於約 0.7、如大於約 0.8。

13. 一種製備烯烴聚合用之固態催化劑成分之方法，該方法包含：

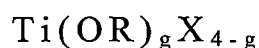
a) 將含鹵化物之鎂化合物溶於混合物，該混合物包括環氧化合物、有機磷化合物、與烴溶劑，而形成均質溶液；

b) 將該均質溶液在有機矽化合物存在下以第一鈦化合物處理，而形成固態沈澱物；及

c) 將該固態沈澱物在非苯二甲酸酯電子予體存在下以第二鈦化合物處理，而形成該固態催化劑成分；其中：

該方法無羧酸與酐；

第一鈦化合物與第二鈦化合物獨立由以下表示：



各 R 獨立為 C_1 - C_4 烷基；

X 為 Br、Cl、或 I；及

g 為 0、1、2、或 3，及

該有機矽化合物含有 O-Si-O 或 Si-O-Si 基、或兩者。

14. 如請求項 13 之方法，其進一步包含將該均質溶液以支撐性予體處理的步驟，該支撐性予體包含二醚、琥珀酸酯、單芳基酯、多羧酸酯、多羥基酯、雜環多羧酸酯、無機酸酯、脂環多羧酸酯、具有 2 至 30 個碳原子之經羥基取代羧酸酯化合物、丙烯酸酯、或其混合物。
15. 如請求項 14 之方法，其中該非苯二甲酸酯電子予體異於該支撐性予體，該非苯二甲酸酯電子予體包含芳基二酯、二醚、琥珀酸酯、有機酸酯、多羧酸酯、多羥基酯、雜環多羧酸酯、無機酸酯、脂環多羧酸酯、具有 2 至 30 個碳原子之經羥基取代羧酸酯化合物、或具有至少一個醚基與至少一個酮基之化合物、或其混合物。
16. 如請求項 13、14、或 15 之方法，其進一步包含在烷氧化鋁存在下形成均質溶液的步驟。
17. 如請求項 13-16 中任一項之方法，其中將該均質溶液以該第一鈦化合物處理，係在有機酯與有機矽化合物；有機酯與烷氧化鋁；或有機酯、有機矽化合物、與烷氧化鋁存在下進行；而形成固態沈澱物。

