

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 91136608 ※IPC 分類： (287 4176, 10/0)

※ 申請日期： 91.12.19

壹、發明名稱

(中文) 烯烴聚合作用催化劑之製作

(英文) Production of Olefin Polymerisation Catalysts

貳、發明人 (共 7 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 彼得．丹尼佛

(英文) DENIFL Peter

住居所地址：(中文) 奧地利國葛莉絲愛部藍納市 A-6165, 利坦街 130 號

(英文) Ritten 130, A-6156 Gries am Brenner, Austria

國籍：(中文) 奧地利國 (英文) Austria

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 芬蘭商-波里亞歷斯科技公司

(英文) Borealis Technology Oy

住居所或營業所地址：(中文) 芬蘭國伯福市 FIN-06101, P.O. BOX 330

(英文) P.O. Box 330, 06101 Porvoo, Finland

國籍：(中文) 芬蘭國 (英文) Finland

代表人：(中文) 凱哈．奧德琳

(英文) AUTERINEN Kaija

☐ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 艾利克．范普拉特

(英文) VAN PRAET Eric

住居所地址：(中文) 瑞典國瓦斯特弗洛朗達市 421 67, 福格馬克史瓦根街 27 號

(英文) Fogelmarksvagen 27, 421 67 Västra Frolunda, Sweden

國籍：(中文) 比利時

(英文) Belgian

發明人 3

姓名：(中文) 瑪麗塔．歐克斯曼

(英文) OKSMAN Marita

住居所地址：(中文) 芬蘭國赫爾辛基市 FIN-00870, 黑佛薩曼提街 5 F 22 號

(英文) Hevossalmenti 5 F 22, FIN-00870 Helsinki, Finland

國籍：(中文) 芬蘭國

(英文) Finland

發明人 4

姓名：(中文) 米格．巴爾特凱

(英文) BARTKE Michael

住居所地址：(中文) 芬蘭國札凡帕市 FIN-04400, 翰曼提街 8 B 9 號

(英文) Hämeentie 8 B 9, FIN-04400 Järvenpää, Finland

國籍：(中文) 德國

(英文) Germany

發明人 5

姓名：(中文) 馬哈．幕斯統恩

(英文) MUSTONEN Marja

住居所地址：(中文) 芬蘭國夢妮凱拉市 FIN-07700, 艾絲塔克三提街 5 號

(英文) Estaksentie 5, FIN-07700 Monninkylä, Finland

國籍：(中文) 芬蘭國

(英文) Finland

發明人 6

姓名：(中文) 湯瑪斯．葛洛夫

(英文) GAROFF Thomas

住居所地址：(中文) 芬蘭國赫爾辛基市 FIN-00840, 伯格史特明庫札街 4k104 號

(英文) Borgströminkuja 4 k 104, FIN-00840 Helsinki, Finland

國籍：(中文) 芬蘭國

(英文) Finland

發明人 7

姓名：(中文) 卡里 . 佩松森

(英文) PESOSEN Kari

住居所地址：(中文) 芬蘭國夢妮凱拉市 FIN-07230, 克爾托提街 11 號

(英文) Kiertotie 11, FIN-07230 Monninkylä, Finland

國籍：(中文) 芬蘭國

(英文) Finland

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. EP 2001.12.19 0660.238
2. _____
3. _____

☐ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種烯烴聚合作用 (olefin polymerisation) 催化劑之製造方法，及關於其在聚合烯烴之應用。

【先前技術】

由包含一或更多種催化劑成分 (如一過渡金屬化合物及一輔催化劑) 之溶液組成之催化劑系統為此技術領域者所熟知之同種催化劑系統 (homogeneous catalyst system)。同種催化劑系統係以液態形式用於聚合過程，一般而言，此系統具有良好之催化活性，但它們的問題在於其所參與形成之聚合物具有較差之型態 (如在末端之聚合物係以具低團塊密度之蓬鬆形式存在)。因此，利用同種催化劑系統於泥漿狀或氣相反應物之作用時，實際上導致的問題便是可能發生反應物纏結之現象。

上述之問題已被試著以數種方法來克服：該同種催化劑聚合物在實際聚合作用步驟前，即先以一烯烴單體進行聚合，然而，該聚合作用並未解決會形成聚合物蓬鬆團之問題。在 Fina 之 EP 426 606 號專利中，進一步建議利用特定之聚合作用條件，亦即狹小及特定範圍之反應溫度及反應時間，以改善所獲得聚合物之型態。

在 WO 98 37103 號專利中，同種催化劑系統係以具一特定大小之液滴形式被引入聚合作用反應物中，以控制自氣相聚合作用產生之多烯烴之平

均顆粒大小。其中，該液滴係在引入前利用一霧化器（如噴霧器噴嘴）來形成。

此外，為了克服同種系統在非溶液過程之問題，催化劑成分係被支撐（如其溶液已飽和）在多孔之有機或無機支撐物質（如矽）。這些支撐系統，即已知之異種催化劑系統（heterogeneous catalyst system），可額外被聚合以進一步固定及穩定催化劑成分。

然而，支撐及選擇性聚合之系統也存在某些問題，其使得催化劑成分很難均勻地分佈在多孔載體物質中，且從支撐物濾掉該催化劑成分的情形可能會發生。如此之缺點導致催化劑之不良聚合作用，且其所產生之聚合物產品之型態也不佳。此外，催化劑成分在支撐物質中不平均的分佈會對該支撐物質在聚合步驟中之破裂有不利之影響。

該支撐物質對於催化劑之活性、聚合作用、及末端聚合物之性質也有不良之影響。

因此，各種不同之方法已被提出以改善同種催化劑系統之型態性質，然而，由於催化劑系統之複雜性，仍然需要繼續發展可克服習知技藝中所存在問題之催化劑系統及其製備方法。

【內容】

本發明之目的係提供一種進一步之方法，以製備一種用於多烯烴聚合作用之固態催化劑。

本發明之另一目的係提供一種替代方法，以製造不需將催化劑成分支撐在多孔支撐物質之固態球形顆粒。

本發明之又一目的係提供一種聚合方法，其係利用根據本發明之方法製備之催化劑，亦或是可藉由本發明之方法所獲得之催化劑。

【實施方式】

本發明係發現包含一過渡金屬之有機化合物之同種催化劑系統可在一控制情況下，被轉換成固態、均勻之催化劑顆粒，而其轉換首先藉由形成一液相/液相乳化系統，其包含如分散態之同種催化劑系統溶液，及如連續態之不互溶之溶劑，接著固化該分散液滴以形成包含該催化劑之固態顆粒。

本發明係首次在不需使用在習知技藝中通常需要之外部多孔載體（external porous carrier）顆粒（如矽）的情況下，得到該有機過渡金屬催化劑之固態球形催化劑顆粒。一包含顆粒內及顆粒間之化學組成物之均勻分佈也可因此獲得。

更特別地，本發明提供一種製造烯烴聚合作用催化劑之方法，其中，該催化劑係以固態催化劑顆粒形式存在並包含一過渡金屬之有機金屬化合物。該方法包含下列步驟：

製備一包含一或更多種催化劑成分之溶液；

分散該溶液於一不互溶之溶劑以形成一乳化物，其中該一或更多種催化劑係存在於分散態之液滴中；

在外部微粒多孔支撐物不存在情況下，固定催化劑成分於分散態液滴中，以形成包含該催化劑之固態顆粒，並選擇性恢復 (recovering) 該顆粒。

該「製備一包含一或更多種催化劑成分之溶液」用語係指形成催化劑之化合物可被結合在一分散於不互溶溶劑之溶液中，抑或是至少兩種不同之催化劑溶液，其每一或部分之形成催化劑之化合物可被製備，而該催化劑溶液接著相繼分散於不互溶溶劑中。

在本發明之一較佳實施例中，一具有一或更多種催化劑成分且包含該過渡金屬化合物及選擇性輔催化劑之一溶液係與一不互溶之惰性溶液相結合，以形成一乳化物，其中，該溶劑形成連續液相，而該包含催化劑成分之溶液係分散於液滴中（不連續相）。該液滴接著被固化，以形成固態催化劑顆粒，且該固態催化劑顆粒自液體中分離出來，並被選擇性清洗及/或乾燥。

該「固定 (immobilisation)」及「固化 (solidification)」用詞在此可因相同目的而交換使用，亦即在外部多孔微粒載體（如矽）不存在的情況下，形成自由流動之固態催化劑顆粒。該步驟可因此以不同之方式來達成：(i) 藉由在該液滴中進行前聚合作用，(ii) 藉由交叉結合 (cross-linking)，如藉由加入交叉結合劑，將一催化劑成分與該液滴完全或部分交叉結合，(iii) 藉由在該液滴中進行一化學反應，使該反應產物在該液滴中沈澱（固化），及/或 (iv) 藉由對該乳化系統造成一外部刺激，如溫度變化以造成固化反應。因此在該步驟中，該催化劑成分仍然「固定」在該形成之固態顆粒中。

而一或更多種催化劑成分也可能參與在該固化固定反應中。

因此，可獲得一固體，即具有一預定顆粒大小範圍之組成均勻之顆粒。

製備兩相乳化系統之原理係為化學領域之人士所熟知，因此，為了形成兩相液態系統，該催化劑成分之溶液及該作為連續液相之溶劑必須為不互溶，至少在該分散步驟期間及當固化該液滴時。此可以一習知方式來達成，如藉由選擇該兩液相及/或分散步驟/固化步驟之溫度。

一溶劑可被用來形成催化劑成分之溶液，該溶劑係因其可溶解該催化劑成分而被選用。該溶劑可為該領域所習用之一有機溶劑，其包含一選擇性取代之碳氫化合物，如直線型或具分支之脂肪族（aliphatic）、脂環族（alicyclic）或芳香族（aromatic）之碳氫化合物及/或一包含鹵素之碳氫化合物。芳香族碳氫化合物之實例如甲苯、苯、乙苯、丙苯、丁苯及二甲苯，而甲苯為一較佳之溶劑。該溶液可能包含一或更多種溶劑。如此之惰性溶劑可因此用以促進乳化物形成，且通常不會形成固化顆粒之一部分，而是在固化步驟後隨著連續態一起被移除。抑或是，在一實施例中，其包含部分或完全之液態烯烴單體，係在一「前聚合」固定步驟中被聚合。較佳者，該用以形成固態催化劑或催化劑成分之催化劑成分在該連續液相溶劑中為不溶。較佳者，該催化劑成分在該形成連續液相之溶劑中必須為不溶。

如上所述，該用以形成連續液相之溶劑被選用係因其與催化劑成分之溶液至少在該分散步驟之溫度下不互溶。該液相可能包含一或更多種成分。較佳者，該溶劑對於該化合物係為化學上不活潑的（chemically inert）。

☐ 續次頁 （發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）

本案發明人所初步發現的是，固化作用必須發生在液滴形成後，亦即固化作用是在液滴中達成，如藉由在存在於液滴中之化合物間發生固化反應。此外，即使某些固化劑被分別加入該系統中，其係在液滴相中反應，而不會有液滴中形成催化劑之成分跑到連續相中去反應。

在本案之一較佳實施例中，該形成連續相之溶劑為一惰性溶劑，並包含鹵化有機溶劑，特別是氟化有機溶劑，較佳為半、高度或全氟化有機溶劑及其功能性衍生物。「半氟化」碳氫化合物也包含具有-C-F 及-C-H 基團之碳氫化合物，「高度氟化」係指大部分之-C-H 單元已被-C-F 單元所取代，「全氟化」則係指全部之-C-H 單元都被-C-F 單元所取代。在這方面可參考 A. Enders 及 G. Maas 發表在“Chemie in unserer Zeit”, 34. Jahrg. 2000, Nr.6 之文章，以及 Pierandrea Lo Nostro 發表在“Advances in Colloid and Interface Science”, 56 (1995) 245-287, Elsevier Science 之文章。

上述溶劑之實例為半、高度或全氟化之 (a) 碳氫化合物，如烷烴、烯烴及環烷，(b) 醚類，如全氟醚，以及 (c) 胺類，特別是三級胺及其功能性衍生物。較佳為含 C3-C30，如 C4-C10 之全氟碳氫化合物。適當之全氟化烷烴及環烷之特別實例包含全氟化-己烷、庚烷、辛烷及甲基環己烷。

本發明因此也指引將該氟化有機溶劑及其混合物應用於產生固態烯烴聚合作用催化劑之一具至少兩相之乳化系統的製備，其中該具至少兩相之乳化系統包含連續及分散相，且其中該氟化有機溶劑及其混合物係形成該乳化物之連續相。

該乳化物可以該技藝中任何習知方法來形成：藉由混合，如劇烈攪拌該溶液於形成連續相之該溶液中，或藉由混合磨機，或藉由超音波來形成。一進一步之可能係調整反應條件以首先形成一可互溶之同種混合物，接著再次調整反應條件，以造成兩相之分離及乳化物之形成，如藉由改變系統之溫度。在必要情況下，部分之形成催化劑之化合物可在乳化系統形成後被加入。

第一及第二溶劑比例之選用係使該第一溶液在該兩相系統中形成該不連續相（液滴）。

在乳化物形成步驟及固化步驟期間，該兩相狀態係被維持，如藉由適當之攪拌。

此外，乳化劑/乳化穩定劑可如該技藝習知之方法被用來促進乳化物的形成及/或穩定。為達該目的，可使用具一功能性末端基團之化合物，如界面活性劑，如以丙烯酸聚合物基本組成之種類，或鹵化之碳氫化合物，如全氟化聚醚。

在一較佳實施例中，一作為界面活性劑前驅物之高度氟化 C_{1-30} （適合為 C_{4-20} 或 C_{5-10} ）醇類被用來與一輔催化劑進行反應，例如有機鋁化合物，如鋁氧烷（aluminum oxide）。較佳者，該界面活性劑前驅物係在加入過渡金屬化合物前，與催化劑溶液之一化合物進行反應。

適當者，十二氟庚醇（dodecafluoro heptanol，2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptan-1-ol）及一鋁烷基（aluminum alkyl）為一可能之乳化助

☐ 續次頁 （發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）

劑。

該形成之不連續相中之液滴大小及大小分布，在該技藝之習知方法中係可被選擇或控制的，如藉由乳化物形成裝置之選擇及藉由加入乳化作用之能量。

在必要情況下，額外之作用劑及/或成分可在分散及/或固化步驟之任何階段被加入該系統中。

在此所用之「催化劑成分」一詞，除該過渡金屬化合物外，亦包含任何額外之輔催化劑（如額外之過渡金屬催化劑及/或活化劑及/或添加劑），及/或任何過渡化合物及輔催化劑之反應產物。因此，利用該技藝習知之方法，該催化劑可由該溶液中之催化劑成分於原位形成。

亦可瞭解的是，根據本發明製備之催化劑可被用於聚合作用程序中，或可能代表一「催化劑前驅物」，其可進一步被活化或處理以形成活化之催化劑系統。此外，本發明之該催化劑可能為另外之催化劑系統之一部分。這些變換為熟知此技藝之人士可輕易推知的。

「一過渡金屬之有機金屬化合物」一詞包含任何過渡金屬之茂金屬配位化合物（metallocene）或非茂金屬配位化合物（non-metallocene），其具有至少一有機（配位，co-ordination）配體（ligand），且其本身或與一輔催化劑共同存在時具有催化活性。該過渡金屬催化劑為該技藝所習知，而本發明包含如週期表（IUPAC，1989 年之無機化學命名法）第 3 至 10 族，如 3 至 7 族，或 3 至 6 族，如 4-6 族之金屬化合物，以及鑰系及鈳系元素。

☐ 續次頁 （發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）

因此，該有機過渡金屬化合物可能具有下列分子式 I：



其中，M 係為如上述定義之過渡金屬，而每一 X 係分別為一單價陰離子配體，如 σ -配體，每一 L 係分別為與 M 配位之一有機配體，R 則為連接兩配體 L 之一架橋基 (bridging group)，m 為 1、2 或 3，n 為 0、1 或 2，較佳為 0 或 1，q 為 1、2 或 3，而 m+q 等於該金屬之價數。

σ -配體係指透過 sigma 鍵與該金屬在一或多處鍵結之基團。

根據一較佳之實施例，該有機過渡金屬化合物 I 為一群稱為茂金屬配位化合物之化合物。該茂金屬配位化合物具有至少一有機配位，通常為 1、2 或 3，如 1 或 2，其係以 η 鍵與金屬鍵結，如 η^{2-6} -配體，如 η^5 -配體。較佳者，茂金屬配位化合物為第 4 至 6 族之過渡金屬，適當者為鈦配位化合物 (titanocene)、鋯配位化合物 (zirconocene) 或鈹配位化合物 (hafnocene)，其包含至少一 η^5 -配體，其為如一選擇性取代之環戊二烯基 (cyclopentadienyl)，一選擇性取代之茚基 (indenyl)，一選擇性取代之四氫茚基 (tetrahydroindenyl) 或一選擇性取代之氟亞基 (fluorenyl)。

該茂金屬配位化合物可能具有下列分子式 II：



其中，每一 Cp 係分別為一未取代或取代及/或接合之同種-或異種環戊二烯基配體，如取代或未取代之戊二烯基，取代或未取代之茚基，或取代或未取代之氟亞基配體。該選擇性之一或多種取代基係較佳選自於鹵素、烴基

因此，該有機過渡金屬化合物可能具有下列分子式 I：



其中，M 係為如上述定義之過渡金屬，而每一 X 係分別為一單價陰離子配體，如 σ -配體，每一 L 係分別為與 M 配位之一有機配體，R 則為連接兩配體 L 之一架橋基 (bridging group)，m 為 1、2 或 3，n 為 0、1 或 2，較佳為 0 或 1，q 為 1、2 或 3，而 m+q 等於該金屬之價數。

σ -配體係指透過 sigma 鍵與該金屬在一或多處鍵結之基團。

根據一較佳之實施例，該有機過渡金屬化合物 I 為一群稱為茂金屬配位化合物之化合物。該茂金屬配位化合物具有至少一有機配位，通常為 1、2 或 3，如 1 或 2，其係以 η 鍵與金屬鍵結，如 η^{2-6} -配體，如 η^5 -配體。較佳者，茂金屬配位化合物為第 4 至 6 族之過渡金屬，適當者為鈦配位化合物 (titanocene)、鋯配位化合物 (zirconocene) 或鈹配位化合物 (hafnocene)，其包含至少一 η^5 -配體，其為如一選擇性取代之環戊二烯基 (cyclopentadienyl)，一選擇性取代之茚基 (indenyl)，一選擇性取代之四氫茚基 (tetrahydroindenyl) 或一選擇性取代之氟亞基 (fluorenyl)。

該茂金屬配位化合物可能具有下列分子式 II：



其中，每一 Cp 係分別為一未取代或取代及/或接合之同種-或異種環戊二烯基配體，如取代或未取代之戊二烯基，取代或未取代之茚基，或取代或未取代之氟亞基配體。該選擇性之一或多種取代基係較佳選自於鹵素、烴基

(如 C1-C20-烷基、C2-C20-烯烴基、C2-C20-炔烴基、C3-C12-環烷基、C6-C20-芳香基或 C7-C20-芳香烷基)、包含 1、2、3 或 4 個異原子(heteroatom)於環中之 C3-C12-環烷基、C6-C20-異芳香基、C1-C20-鹵烷基、 $-\text{SiR}''_3$ 、 $-\text{OSiR}''_3$ 、 $-\text{SR}''$ 、 $-\text{PR}''_2$ 或 $-\text{NR}''_2$ 。每一 R'' 係分別為一氫或烴基，如 C1-C20-烷基、C2-C20-烯烴基、C2-C20-炔烴基、C3-C12-環烷基或 C6-C20-芳香基；或如 $-\text{NR}''_2$ 例子中，該兩個取代基 R'' 可與其所連接之氮原子形成一個環，如五環或六環。R 為一具 1 至 7 個原子之架橋，如具 1 至 4 個碳原子及 0 至 4 個異原子之架橋，其中該異原子可為如矽、鍺及/或氧之原子，而每一架橋原子可能具有個別之取代基，如 C1-C20-烷基、三 (C1-C20-烷基) 矽烷基、三 (C1-C20-烷基) 矽烷氧基或 C6-C20-芳香基之取代基；或為一具 1 至 3 個，如 1 或 2 個異原子之架橋，例如矽、鍺及/或氧原子，如 $-\text{SiR}^1_2-$ ，其中每一 R^1 係分別為 C1-C20-烷基、C6-C20-芳香基或三 (C1-C20-烷基) 矽烷基-殘基，如三甲基矽烷基-。M 為第 4 至 6 族，如第 4 族之過渡金屬，例如鈦、鋯或鉛。每一 X 係分別為一 sigma 配體，如氫、鹵素、C1-C20-烷基、C1-C20-氧烷基、C2-C20-烯烴基、C2-C20-炔烴基、C3-C12-環烷基、C6-C20-芳香基、C6-C20-芳香氧烷基、C7-C20-芳香烷基、C7-C20-芳香烯烴基、 $-\text{SR}''$ 、 $-\text{PR}''_3$ 、 $-\text{SiR}''_3$ 、 $-\text{OSiR}''_3$ 或 $-\text{NR}''_2$ ；每一 R'' 係分別為一氫或烴基，如 C1-C20-烷基、C2-C20-烯烴基、C2-C20-炔烴基、C3-C12-環烷基或 C6-C20-芳香基；或如 $-\text{NR}''_2$ 例子中，該兩個取代基 R'' 可與其所連接之氮原子形成一個環，如五環或六環；每一上述之環本身或其一部份之 Cp、X、 R''

或 R^1 取代基可進一步被如包含係及/或氧原子之 C1-C20-烷基所取代；

n 為 0、1 或 2，較佳為 0 或 1，

m 為 1、2 或 3，如 1 或 2，

q 為 1、2 或 3，如 2 或 3，

$m+q$ 則等於該金屬之價數。

該茂金屬配位化合物 II 及其製備為習知技藝。

Cp 較佳為環戊二烯基、茚基、四氫印印基或氟亞基，可如上述方式進行選擇性取代，並且可能進一步具有 3 至 7 個，如 4、5 或 6 個原子之接合環，其環可為芳香的或部分飽和的。

在具分子式 II 之化合物之適當亞群中，每一 Cp 係分別具有一或多個取代基，其係選自 C1-C20-烷基、C6-C20-芳香基、C7-C20-芳香烷基（其中該烷基環本身或其一部份可進一步如上述之方式而被取代）、 $-\text{OSiR}''_3$ ，其中 R'' 係如上所述，較佳為 C1-C20-烷基；X 為氫、鹵素、C1-C20-烷基、C1-C20-氧烷基、C6-C20-芳香基、C7-C20-芳香烯烴基或如上定義之 $-\text{NR}''_2$ ，如 $-\text{N}(\text{C1-C20-烷基})_2$ ；R 為甲烯、乙烯或矽烷基架橋，而該矽烷基可如上定義之方式而被取代，如二甲基矽烷基（dimethylsilyl=）、甲基酚基矽烷基（methylphenylsilyl=）或三甲基矽烷基甲基矽烷基（trimethylsilylmethylsilyl=）之架橋； n 為 0 或 1； m 為 2 及 q 為 2。

較佳者， R'' 並非為氫。

一特別之亞群包含習知之茂金屬配位化合物，即由鋳、鉛及鈦與一或

兩個，如兩個 η^5 -配體所形成，其可為架橋或未架橋之環戊二烯基配體，並被如上定義之矽氧基、烷基及/或芳香基作選擇性取代；或與兩個未架橋或架橋之茛基配體所形成，其可在環上任一位置被如上定義之矽氧基、烷基及/或芳香基作選擇性取代，如在第 2-、3-、4-及/或 7-之位置被取代。在此可提及如雙（烷基環戊二烯）鋯（bis(alkylcyclopentadienyl)Zr）（或鈦或鉛）二鹵化物作為特別之實例，例如二氯雙（正丁基環戊二烯）鋯（bis(n-butylcyclopentadienyl)ZrCl₂）及二氯雙（正丁基環戊二烯）鉛（bis(n-butylcyclopentadienyl)HfCl₂），請參閱 EP-A-129 368 專利。金屬原子具有一-NR''₂ 配體之化合物實例已揭露於 WO-A-9856831 及 WO-A-0034341 專利中。上述文件內容併於此以供參考。進一步之茂金屬配位化合物已敘述於 EP-A-260 專利中。可利用之茂金屬配位化合物之其他實例可參考 WO-A-9728170、WO-A-9846616、WO-A-9849208、WO-A-9912981、WO-A-9919335、WO-A-9856831、WO-A-00/34341、EP-A-423 101 與 EP-A-537 130，以及 V.C.Gibson 等人發表在 Angew. Chem. Int. Ed., engl., vol 38, 1999, pp 428-447 之文章，這些揭露係併於此以供參考。

另外，在進一步之茂金屬配位化合物亞群中，該金屬具有一個如上定義之 Cp 基團再加上一個 η^1 或 η^2 配體，其中該配體可能或可能不彼此架橋。這個亞群包含了所謂的「蠍合物（scorpionate compound）」（具有限制幾何構形（constrained geometry）），其中該金屬係被一個與 η^1 或 η^2 配體，較佳為 η^1 （如 σ 鍵結）配體架橋之 η^5 配體所複合（complexed），如上定義

之具 Cp 基團之金屬複合物，例如環戊二烯基團，其經由一架橋，具有一包含至少一個異原子之非環或環基團，如上定義之-NRⁿ₂。這些化合物已敘述於 WO-A-9613529 專利中，其內容係併於此以供參考。

任何上述之烷基、烯烴基或炔烴基殘基本身或其一部份可能為直線型或具分支，且包含較佳至多為 9，如至多為 6 之碳原子。

芳香基較佳為酚基或萘。鹵素係指氟、氯、溴或碘，較佳為氯。

可利用於本發明之另一亞群之具分子式 I 之有機過渡金屬化合物為非茂金屬配位化合物，其中該過渡金屬（較佳為第 4 至 6 族之過渡金屬，適當者為鈦、鋯或鈦）具有一個非為 η^5 配體之配位配體（亦即非為環戊二烯基配體）。此類化合物之實例如具氨基之環狀或非環狀脂肪族或芳香族配體之過渡金屬複合物，例如申請人之前之專利申請案 WO-A-9910353 或 V.C. Gibson 等人發表在 Angew. Chem. Int. Ed., engl., vol 38, 1999, pp 428-447 之回顧性文章中所敘述之化合物；或是具氧基之配體，如具二齒環狀或非環狀脂肪族或芳香族烴氧化物配體之第 4 族金屬複合物，例如可選擇性取代之架橋雙酚配體（請參閱上述 Gibson 之回顧性文章）。更進一步之非 η^5 配體之特別實例為醯胺（amide）、雙磷醯胺（amide-diphosphate）、醯胺鹽（amidinate）、氨基吡啶鹽（aminopyridinate）、苯甲醯胺鹽（benzamidinate）、三氮雜環壬烷（triazacyclononae）、烯丙基（allyl）、烴基（hydrocarbyl）、 β -二酮亞胺鹽（beta-diketimate）及烴氧化物（alkoxide）。上述文件之揭露係併於此以供參考。值得注意的是，其多樣性並不影響本發明製程之應用性，

☐ 續次頁 （發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）

其必要之顆粒成形方法仍然不受用以成形之顆粒特定內容所影響。

可利用於本發明之茂金屬配位化合物與非茂金屬配位化合物及其有機配體之製備方法已被充分提供於習知技藝中，且其參考文獻如上列文件。某些該化合物亦可自市場上購得。因此，該過渡金屬化合物可根據或類似文獻中敘述之方法而製備，例如先製備有機配體部分，再以一過渡金屬來金屬化該有機配體（ η 配體），抑或是，已存在之茂金屬配位化合物之一金屬離子可經由轉金屬作用（transmetallation）而以另一金屬離子所取代。

若利用數種不同之過渡金屬化合物（混合雙重或多重催化劑系統），其可為上述有機金屬化合物或上述有機金屬化合物與其他催化劑化合物（包含 Ziegler-Natta 及鉻氧化物系統）之任何組合，例如包含至少兩種或更多種茂金屬配位化合物之組合，包含一茂金屬配位化合物及一非茂金屬配位化合物之組合，以及包含一茂金屬配位化合物及/或一非茂金屬配位化合物與一 Ziegler-Natta 催化劑系統（其包含一過渡金屬化合物及一週期表第 2 族之金屬化合物，如鎂化合物）之組合。

如上所述，根據本發明所製備之催化劑可進一步包含一或多種該技藝所習知之輔催化劑，較佳為一包含鋁或硼之活化劑。此類活化劑之實例如有機鋁化合物，例如三烷基鋁化合物及/或鋁氧烷化合物，或非配位離子催化劑，如硼類催化劑。

茂金屬配位化合物及非茂金屬配位化合物，若需要時，其輔催化劑較佳為鋁氧烷，特別為 C1-C10 烷基鋁氧烷，更特別為甲基鋁氧烷

(methylaluminoxane, MAO)。此類鋁氧烷可作為唯一之輔催化劑，或與其他輔催化劑一起使用。因此，除了鋁氧烷之外，也可利用其他形成催化劑活化劑之陽離子複合物。在此方面，可特別提及該技藝所習知之硼類化合物。該活化劑可自市場上購得，或可根據習知技藝文獻而製備。

進一步之鋁氧烷輔催化劑被敘述於 WO-A-9428034 專利中，係併於此以供參考，其為直線型或環狀寡聚合物 (oligomer)，具有至多 40，較佳為 3 至 20 之 $-(Al(R''')O)-$ 重複單元，其中 R''' 為氫、C1-C10 烷基 (較佳為甲基) 或 C6-C18 芳香基或其混合物。

此類活化劑之使用及用量係在熟知此技藝之人士之技術範圍內。舉例來說，當使用硼類活化劑時，過渡金屬與硼類活化劑之使用比例可為 5:1 至 1:5，較佳為 2:1 至 1:2，例如 1:1。在鋁氧烷，如甲基鋁氧烷之例子中，由鋁氧烷提供之鋁用量可選擇以提供鋁與過渡金屬之比例在 1:10000 之範圍內，適當者為 5:8000，較佳為 10:7000，例如 100:4000，係如同種催化劑系統一般所使用，或取決於所使用的形成催化劑之化合物，也可為 10:1 至 500:1，例如 100:1 至 300:1，係如異種催化劑系統一般所使用。

本發明催化劑中所使用的輔催化劑用量係因此為可變的，並且取決於以熟知此技藝之人士習知之方法選擇之反應條件及特定之過渡金屬化合物。

另一用以包含在具有機過渡化合物之溶液中的化合物可在分散步驟之

前，或是之後被加到該溶液中。

如上所述，該固定/固化可以許多方式來達成。較佳實施例之一係藉由存在於液滴中之烯烴單體 (monomer) 之聚合作用。該烯烴單體可方便地為一用作溶劑之烯烴，以形成具催化劑成分之溶液。

在本發明另一實施例中，前聚合作用可藉由加入一液態，或較佳為氣態之單體至乳化物中來達成。存在於溶液之液滴中之具催化活性之過渡金屬成分可在液滴中造成該單體進行聚合，所形成之聚合物基質則接著造成該液滴進行固化。而使用一可能包含相同或不同單體之液態與氣態單體組合亦是可行的。

所使用之單體用量可對應該溶液之用量。

用於前聚合兩相系統中液滴之單體可為任何傳統之氣態或液態單體。當用以形成具催化劑成分之溶液的溶劑並非一固化單體時，最好使用一氣態單體，例如可使用具 2 至 20 個碳原子之烯烴單體，該烯烴可為直線型或具分支，環狀或非環狀，芳香族或脂肪族，包含乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、2-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、2-乙基-1-丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯、1-辛烯、苯甲烯及乙烯環己烷等。

用於前聚合作用之單體可與用於實際聚合作用步驟之單體相同或不同；同樣地，一輔單體 (comonomer) 可被用於前聚合步驟。前聚合作用之條件 (溫度、時間等) 可選用類似習知技藝所敘述之條件，且能明顯避免

任何會破壞定義該液滴之乳化物的危險。在利用液態單體作為催化劑成分之溶液的例子中，該實際前聚合反應/固定步驟可藉由溫度來起始及調控。

一般來說，該單體之用量係足以造成於液滴中所形成之前聚合物的沈澱，亦即形成一固態前聚合物基質，藉以獲得具一致大小之固態聚合顆粒，其包含固定在基質上之催化劑成分。所形成顆粒之大小可藉由分散相之液滴大小、溶液中催化劑之濃度、單體之用量及/或前聚合作用條件（時間、溫度等）而調控。

本發明可利用敘述於 EP-A-279 863 專利中之前聚合作用原理，其內容係併於此以供參考。此外，一般如一氣態單體原料可以氮氣或其他惰性氣體進行稀釋。同樣地，在前聚合作用期間，可以一習知方法，利用氮氣來調控前聚合物之分子量。

另外，固化可藉由在液滴中誘發兩種或更多種反應物之間的化學反應來達成，其可產生包含催化劑之一固態產物，該誘發可藉由加入一反應物及/或改變溫度來達成。此外，固化可藉由一交叉結合劑來交叉結合該活性劑來達成，如利用敘述於 EP-A-685 494 專利中之原理，以一習知之方法，藉由鋁氧烷交叉結合劑，如 MAO 來達成，其內容係併於此以供參考。

在一特定較佳實施例中，固化係在乳化系統形成後，藉由提供該系統一外部刺激來達成，例如溫度變化，其可利用如 5 至 100°C，例如 10 至 100°C，或 20 至 90°C，例如 50 至 80°C，又如 70 至 80°C 之溫度差異。

乳化系統可被提供一快速溫度變化以造成在分散系統中之一快速固化

作用。分散相可被提供一立即（在豪秒至數秒間）溫度變化，以達到液滴中成分之立即固化作用。欲達成之成分固化速率所需之適當溫度變化，亦即乳化系統溫度之升高或降低，係不被任何特定範圍所限制，但自然地取決於乳化系統，如所使用之化合物及其濃度/比例，以及所使用之溶劑，並因此而選用。同樣明顯的是，任何技術皆可用以對分散系統提供充分之加熱或冷卻效果，以造成所欲之固化作用。

在一實施例中，加熱或冷卻效果可藉由將具某溫度之乳化系統帶至一具顯著不同溫度之不活潑接收媒介來達成，如上所述，乳化系統之該溫度變化係足以造成液滴之快速固化。該接收媒介可為氣態，如空氣，或液態，較佳為一溶劑，或包含兩種或更多種溶劑之混合物，其中催化劑成分與其不互溶，且其相關於催化劑成分為不活潑的。舉例而言，該接收媒介包含了與在第一乳化形成步驟中作為連續相所用之相同不互溶溶劑，該溶劑可單獨使用或與其他溶劑形成混合物來使用，如脂肪族或芳香族碳氫化合物，例如烷類。較佳為使用一氟化溶劑作為接收媒介，其可能與乳化物形成中之連續相相同，例如全氟化碳氫化合物。

另外，該溫度變化可藉由逐步加熱乳化系統來達成，如至多每分鐘 10 °C，較佳為每分鐘 0.5 至 6°C 及更加為每分鐘 1 至 5°C。

因此，根據本發明，藉由在液滴中形成一聚合物基質，整個液滴可被轉變成固態，或只有部分之液滴被轉變成固態。若用於前聚合作用之單體用量相當大時，「固化」液滴之大小事實上可能較原始液滴還大。

在烯烴聚合作用過程中，重獲之固態催化劑顆粒可被用於一選擇之清洗步驟之後。抑或是，分離及選擇性清洗之固態顆粒可被乾燥以在使用於聚合作用步驟前移除任何存在於顆粒中的溶劑。該分離及選擇性清洗步驟可以一習知方法來達成，如藉由過濾並接著以一適當之溶劑清洗該固體。

所獲得之固態顆粒可能具有一範圍為 1 至 500 μm 之平均大小，特別是 5 至 500 μm ，較佳為 5 至 200 μm ，如 10 至 100 μm ，又如 20 至 50 μm 。如上所述，該大小可決定於在該方法中所使用之固定劑，如單體之用量。

本發明之催化劑系統可因此以該技藝習知之方法，在實際聚合步驟中被單獨使用或與添加之輔催化劑一起使用。

在本發明之催化劑系統中被聚合之烯烴可為任何在配位聚合作用中可聚合之烯烴，包含 α -烯烴本身或與一或多種輔單體所形成之混合物。較佳之烯烴為乙烯或丙烯，或與一或多種 α -烯烴所形成之乙烯或丙烯混合物。較佳之輔單體為 C2-C12 烯烴，較佳為 C4-C10 烯烴，例如 1-丁烯、異丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯，以及二烯類，例如丁二烯、1,7-辛二烯及 1,4-己二烯，或環烯烴，例如正冰片烯 (norbornene)，及其任何混合物。

聚乙烯及其任何共聚物係被特別考慮的，如同聚丙烯同種聚合物及其任何共聚物。

此外，本發明之催化劑系統可被用於長鏈分支之 α -烯烴（具 4 至 40 個碳原子）本身或與短鏈分支之 α -烯烴的聚合作用。

☐ 續次頁 （發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）

聚合作用可藉由一或多種，如一、二或三種聚合反應物，利用傳統聚合技術來達成，特別是氣態、溶液態、泥漿或大體積之聚合作用。聚合作用可為批次或連續之聚合過程。一般來說，泥漿（或大體積）與至少一氣態反應物之組合為較佳，特別是與最後之氣相操作。

對泥漿反應物而言，反應溫度通常在 60 至 110°C 之範圍內（如 85 至 110°C），反應壓力通常在 5 至 80 巴（bar）之範圍內（如 50 至 60 巴），而其反應時間通常在 0.3 至 5 小時之範圍內（如 0.5 至 2 小時）。所使用之稀釋液通常為一具沸點範圍為 -70 至 100°C 之脂肪族碳氫化合物。對此類反應物而言，聚合作用在需要時，可在特別嚴苛之條件下達成。

對氣態反應物而言，反應溫度通常在 60 至 115°C 之範圍內（如 70 至 110°C），反應壓力通常在 10 至 25 巴之範圍內，而其反應時間通常在 1 至 8 小時範圍內。所使用之氣體一般為一不反應氣體，例如與單體（如乙烯）一起之氮氣。

一般而言，所使用之催化劑之用量將取決於催化劑之性質、反應型態及條件，以及所欲之聚合物產物之特性。亦可使用傳統之催化劑用量，如在此提及之發表文章所述一般。

藉由本發明之方法，一具有高團塊密度及良好型態之催化劑系統可被獲得，且該催化劑具有高催化活性。團塊密度及型態係與產物之團塊密度及型態互相關聯，即所謂的「複製效果（replica effect）」。因此該催化劑可導致一聚合物，其較習知技藝之同種系統所獲得之聚合物有較高之團塊密

度，且無須使用外部支撐物質。因此，根據本發明之方法所製備之催化劑結合了習知技藝之同種及異種催化劑系統之優點。

藉由本方法，本發明之催化劑顆粒之顆粒大小可藉由溶液中之液滴大小來調控。本發明亦可製備具高催化活性之催化劑顆粒。較佳者，本發明之催化劑亦具有非常低之多孔性及一低表面積，如少於 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為少於 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為少於 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

本發明亦具有工業上優點，因為其使得固態顆粒之製備可以單壺製程（one-pot procedure）來完成。

下列實例係被提供作為本發明之說明。

實例

下列實例係被提供作為本發明之說明。該起始物質、試劑及溶劑可自市場上購得，或可根據或類似習知技藝文獻中敘述之方法製備而得。

實例一

複合物之製備：

將 49.3 mg 之二氯雙（正丁基環戊二烯）鋯（購自 Eurocen 5031, Witco GmbH）與 4 ml 之溶於甲苯（購自 Albemarle）、濃度為 30 wt% 之 MAO 溶液於一 septa 瓶中，在攪拌情況下，於室溫反應 30 分鐘，而獲得一具有活化複合物（具目標 $\text{Al/Zr}=200$ ）之黃色溶液。

☐ 續次頁 （發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）

界面活性劑之製備：

將 284 mg 之 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚醇（購自 Apollo Scientific, UK）在攪拌情況下緩慢加入 0.5 ml 之 MAO 中，並發生一個會釋出氣體之劇烈反應。之後，再加入 0.5 ml 之 MAO 於該溶液中，此時不會再看到明顯的反應。

乳化物之形成：

將 20 ml 之乾燥全氟化辛烷（濃度為 98%，購自 P & M Invest, Moscow, Russia）以氮氣進行泡沫化 15 分鐘（以移除氧氣微量），並裝填於一具有四隔板及一固定形式攪拌器之 50 ml 玻璃反應器中，再將上述之活化複合物溶液及上述之界面活性劑依序加入其中，於是形成一個液相-液相之兩相系統。接著在冰浴之冷卻情況下，以 500 rpm 轉速攪拌該混合物 10 分鐘，於是形成一乳狀乳化物。

固化：

將 60 ml 之乾燥全氟化辛烷（購自 P & M Invest, Moscow, Russia）以氮氣進行泡沫化 15 分鐘（以移除氧氣微量），並裝填於一具有一固定形式攪拌器之 200 ml 玻璃反應器中，再將該反應器在油浴中加熱至 90°C 並以 300 rpm 轉速攪拌，接著藉由一鐵氟龍管及過度（氮氣）壓力，將上述乳化物轉變成熱全氟化辛烷，於是立即形成固態顆粒。

☐ 續次頁 （發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）

分離：

停止攪拌並冷卻反應器。將液體自反應器中虹吸出來，而剩餘之催化劑則在氮氣流中，以 50°C 乾燥 1 小時。接著將該反應器引入手套箱中，並將乾燥之催化劑取出並稱重。

催化劑之特性分析：

催化劑組成物係透過元素分析來進行分析，其鋁含量為 27.8 wt%，銻含量為 0.42 wt%。其平均粒徑（以 Coulter counter 分析）為 22 μ m，而其顆粒大小分佈則如第一圖所示。

藉由氮氣吸收（BET 方法）分析得知，催化劑之比表面積為 14 m²/g，而如第二圖所示，該催化劑顆粒具有一近乎完美之球形。

聚合作用測試：

聚合作用係在一具有一攪拌棒之 3 I 不銹鋼壓力鍋反應器中進行。將作為媒介之 1 I 乾燥及去氧之 i-丁烷加入反應器中，其係事先在 100°C 真空下乾燥並接著以氮氣淨化。將 16.6 mg 之催化劑在手套箱中稱入一金屬圓筒，接著將金屬圓筒與反應器連接，並將催化劑加入具 0,8 I i-丁烷（購自 Messer Griesheim）之反應器中。將反應器加熱至 80°C，接著將乙烯（購自 Borealis polymerisation grade）加入反應器中。調整總壓使反應器中乙烯之分壓為 5 巴，並利用連續之乙烯氣流來維持一定之總壓。輔單體（40 ml 之 1-己烯，

購自 Borealis polymerisation grade) 係與乙烯同時加入反應器中。持續進行聚合作用 60 分鐘，之後停止該聚合作用。

稱重所形成之聚合物，並計算出其活性為 9.04 kg PE/g cat./h。

實例二

複合物之製備：

將 40.8 mg 之二氯雙(正丁基環戊二烯)鋯(購自 Eurocen 5031, Witco GmbH) 與 4 ml 之 MAO (濃度為 30 wt%，溶於甲苯，購自 Albemarle) 於一 septa 瓶中，在攪拌情況下，於室溫反應 30 分鐘，而獲得一具有活化複合物(具目標 Al/Zr=200)之黃色溶液。

界面活性劑之製備：

將 195 mg 之 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十七氟-1-壬醇(購自 Apollo Scientific, UK) 在攪拌情況下緩慢加入 0.5 ml 之 MAO 中，並發生一個會釋出氣體之劇烈反應。之後，再加入 0.5 ml 之 MAO 於該溶液中，此時不會再看到明顯的反應。

乳化物之形成：

將 20 ml 之乾燥全氟化辛烷(濃度為 98%，購自 P & M Invest, Moscow, Russia) 以氮氣進行泡沫化 15 分鐘(以移除氧氣微量)，並裝填於一具有四

隔板及一固定形式攪拌器之 50 ml 玻璃反應器中，再將上述之活化複合物溶液及上述之界面活性劑依序加入其中，於是形成一個液相-液相之兩相系統。接著在冰浴之冷卻情況下，以 500 rpm 轉速攪拌該混合物 10 分鐘，於是形成一乳狀乳化物。

固化：

將 60 ml 之乾燥全氟化辛烷（濃度為 98%，購自 P & M Invest, Moscow, Russia）以氮氣進行泡沫化 15 分鐘（以移除氧氣微量），並裝填於一具有一固定形式攪拌器之 200 ml 玻璃反應器中，再將該反應器在油浴中加熱至 90 °C 並以 300 rpm 轉速攪拌，接著藉由一鐵氟龍管及過度（氮氣）壓力，將上述乳化物轉變成熱全氟化辛烷，於是立即形成固態顆粒。

分離：

停止攪拌並冷卻反應器。將液體自反應器中虹吸出來，而剩餘之催化劑則在氮氣流中，以 50°C 乾燥 1 小時。接著將催化劑取出並稱重。

實例三

複合物之製備：

將 42.9 mg 之二氯雙（正丁基環戊二烯）鎢（購自 Eurocen 5031, Witco GmbH）與 4 ml 之 MAO（濃度為 30 wt%，溶於甲苯，購自 Albemarle）於

一 septa 瓶中，在攪拌情況下，於室溫反應 30 分鐘，而獲得一具有活化複合物（具目標 Al/Zr=200）之黃色溶液。

界面活性劑之製備：

將 168 mg 之 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚醇（購自 Apollo Scientific, UK）在攪拌情況下緩慢加入 0.5 ml 之 MAO 中，並發生一個會釋出氣體之劇烈反應。之後，再加入 0.5 ml 之 MAO 於該溶液中，此時不會再看到明顯的反應。

乳化物之形成：

將 20 ml 之乾燥全氟化辛烷（濃度為 98%，購自 P & M Invest, Moscow, Russia）以氮氣進行泡沫化 15 分鐘（以移除氧氣微量），並裝填於一具有四隔板及一固定形式攪拌器之 50 ml 玻璃反應器中，再將上述之活化複合物溶液及上述之界面活性劑依序加入其中，於是形成一個液相-液相之兩相系統。接著在冰浴之冷卻情況下，以 500 rpm 轉速攪拌該混合物 10 分鐘，於是形成一乳狀乳化物。

固化：

將 60 ml 之乾燥全氟化辛烷（濃度為 98%，購自 P & M Invest, Moscow, Russia）以氮氣進行泡沫化 15 分鐘（以移除氧氣微量），並裝填於一具有一

固定形式攪拌器之 200 ml 玻璃反應器中，再將該反應器在油浴中加熱至 90 °C 並以 300 rpm 轉速攪拌，接著藉由一鐵氟龍管及過度（氮氣）壓力，將上述乳化物轉變成熱全氟化辛烷，於是立即形成固態顆粒。

實例四

複合物之製備：

將 80.3 mg 之二氯雙（正丁基環戊二烯）鈐（購自 TA02823, Witco GmbH）與 4 ml 之 MAO（濃度為 30 wt%，溶於甲苯，購自 Albemarle）於一 septa 瓶中，在攪拌情況下，於室溫反應 30 分鐘，而獲得一具有活化複合物（具目標 Al/Hf=200）之黃色溶液。

界面活性劑之製備：

將 455 mg 之 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚醇（購自 Apollo Scientific, UK）在攪拌情況下緩慢加入 0.5 ml 之 MAO 中，並發生一個會釋出氣體之劇烈反應。之後，再加入 0.5 ml 之 MAO 於該溶液中，此時不會再看到明顯的反應。

乳化物之形成：

將 20 ml 之乾燥全氟化辛烷（濃度為 98%，購自 P & M Invest, Moscow, Russia）以氮氣進行泡沫化 15 分鐘（以移除氧氣微量），並裝填於一具有四

隔板及一固定形式攪拌器之 50 ml 玻璃反應器中，再將上述之活化複合物溶液及上述之界面活性劑依序加入其中，於是形成一個液相-液相之兩相系統。接著在冰浴之冷卻情況下，以 500 rpm 轉速攪拌該混合物 10 分鐘，於是形成一乳狀乳化物。

固化：

將 60 ml 之乾燥全氟化辛烷（濃度為 98%，購自 P & M Invest, Moscow, Russia）以氮氣進行泡沫化 15 分鐘（以移除氧氣微量），並裝填於一具有一固定形式攪拌器之 200 ml 玻璃反應器中，再將該反應器在油浴中加熱至 90 °C 並以 300 rpm 轉速攪拌，接著藉由一鐵氟龍管及過度（氮氣）壓力，將上述乳化物轉變成熱全氟化辛烷，於是立即形成固態顆粒。

實例五

複合物之製備：

將 54.2 mg 之 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ （購自 CATALYTICA ADVANCED TECHNOLOGIES）與 4 ml 之溶於甲苯（購自 Albemarle）、濃度為 30 wt% 之 MAO 溶液於一 septa 瓶中，在攪拌情況下，於室溫反應 30 分鐘，而獲得一具有活化複合物（具目標 Al/Zr=250）之黃色溶液。

界面活性劑之製備：

將 0.1 ml 之 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚醇（購自 Apollo Scientific,

UK) 在攪拌情況下緩慢加入 0.5 ml 之 MAO 中，並發生一個會釋出氣體之劇烈反應。之後，再加入 0.5 ml 之 MAO 於該溶液中，此時不會再看到明顯的反應。

乳化物之形成：

將 20 ml 之乾燥全氟化辛烷（濃度為 98%，購自 P & M Invest, Moscow, Russia）以氮氣進行泡沫化 15 分鐘（以移除氧氣微量），並裝填於一具有四隔板及一固定形式攪拌器之 50 ml 玻璃反應器中。

將實例一所述之活化複合物溶液及實例二所述之界面活性劑依序加入其中，於是形成一個液相-液相之兩相系統。接著在冰浴之冷卻情況下，以 500 rpm 轉速攪拌該混合物 10 分鐘，於是形成一乳狀乳化物。

固化：

將 60 ml 之乾燥全氟化辛烷（購自 P & M Invest, Moscow, Russia）以氮氣進行泡沫化 15 分鐘（以移除氧氣微量），並裝填於一具有一固定形式攪拌器之 200 ml 玻璃反應器中，再將該反應器在油浴中加熱至 90°C 並以 300 rpm 轉速攪拌。

接著藉由一鐵氟龍管及過度（氮氣）壓力，將實例三所形成之乳化物轉變成熟全氟化辛烷，於是立即形成固態顆粒。

分離：

停止攪拌並冷卻反應器。將液體自反應器中虹吸出來，而剩餘之催化劑則在氮氣流中，以 50°C 乾燥 1 小時。接著將該反應器引入手套箱中，並將乾燥之催化劑取出並稱重。

催化劑之特性分析：

催化劑組成物係透過元素分析來進行分析，其鋁含量為 35 wt%，銦含量為 0.7 wt%。其平均粒徑（以 Coulter counter 分析）為 22 μm ，而其顆粒大小分佈則如第三圖所示。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，並非用來限定本發明之範圍。即凡依本發明申請專利範圍所作之均等變化與修飾，皆為本發明專利範圍所涵蓋。

【圖式簡單說明】

第一圖係顯示根據本發明實例一製備之催化劑顆粒之顆粒大小分佈。

第二圖係顯示根據本發明實例一製備之近乎完美球形之催化劑顆粒。

第三圖係顯示根據本發明實例五製備之催化劑顆粒之顆粒大小分佈。

肆、中文發明摘要

本發明提供一種製造一烯烴聚合作用催化劑之方法，其中該催化劑包含一過渡金屬，或一銅系或鏷系元素之一有機金屬化合物，其係為固態催化劑顆粒形式，該方法包含形成一液相/液相乳化系統，其包含分散於一不互溶溶劑之具一或更多種催化劑成分之溶液；以及固化該分散態以轉變該液滴成為包含催化劑之固態顆粒，並選擇性恢復該顆粒。

伍、英文發明摘要

The invention provides a process for producing an olefin polymerisation catalyst, comprising an organometallic compound of a transition metal or of an actinide or lanthanide, in the form of solid catalyst particles, comprising forming a liquid/liquid emulsion system which comprises a solution of one or more catalyst components dispersed in a solvent immiscible therewith; and solidifying said dispersed phase to convert said droplets to solid particles comprising the catalyst and optionally recovering said particles.

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第二圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中形成連續相之該不互溶溶劑係包含一氟化碳氫化合物或其功能性衍生物。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中形成連續相之該不互溶溶劑係包含一全氟化碳氫化合物或其功能性衍生物。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中該連續相包含一全氟化碳氫化合物。
10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中該催化劑更進一步包含一具有鋁或硼作為該催化劑成分之活化劑。
11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中該催化劑係由該溶液中之催化劑成分於原位形成。
12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中在該乳化物形成期間存在一乳化劑，該乳化劑係藉由一選自高度氟化之 C_{1-30} ，較佳為 C_{4-20} 或更佳為 C_{5-10} -醇類之界面活性劑前驅物與一輔催化劑化合物，較佳為鋁氧烷，反應而製得。
13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中固化作用係藉由提供乳化物一溫度變化來達成。
14. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中固化作用係藉由存在於液滴中之烯烴單體之聚合作用來達成。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中該烯烴單體係作為溶劑以形成該溶液。

16. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中一氣態烯烴單體係被加入乳化系統中，以造成在包含該催化劑成分之分散液滴中該單體之前聚合作用。

17. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中固化作用係藉由在該液滴中誘發一化學反應來達成，其可產生包含該催化劑之一固態產物。

18. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中固化作用係藉由一交叉結合劑來交叉結合該活性劑來達成。

19. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中過渡金屬化合物係屬週期表 (IUPAC) 第 4 至 6 族。

20. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中過渡金屬化合物係為具下列分子式 (I) 之化合物：



其中，M 係為如申請專利範圍第 1 或 18 項所定義之過渡金屬，而每一 X 係分別為一 σ -配體，每一 L 係分別為與 M 配位之一有機配體，R 則為連接兩配體 L 之一架橋基，m 為 1、2 或 3，n 為 0 或 1，q 為 1、2 或 3，而 m+q 等於該金屬之價數。

21. 如申請專利範圍第 20 項所述之方法，其中一過渡金屬之有機金屬化合物係為一茂金屬配位化合物。

22. 如申請專利範圍第 20 項所述之方法，其中一過渡金屬之有機金屬化合物係為一非茂金屬配位化合物。

23. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中固態催化劑顆粒可被恢復，並受到清洗及乾燥。

24. 如申請專利範圍第 23 項所述之方法，其中恢復之顆粒具有一範圍為 5 至 200 μm 之平均大小。

25. 一種用於烯烴聚合作用之催化劑，包含如申請專利範圍第 1 或 20 項定義之過渡金屬化合物之一有機金屬化合物，其係為固態催化劑顆粒形式，且藉由下列步驟獲得：

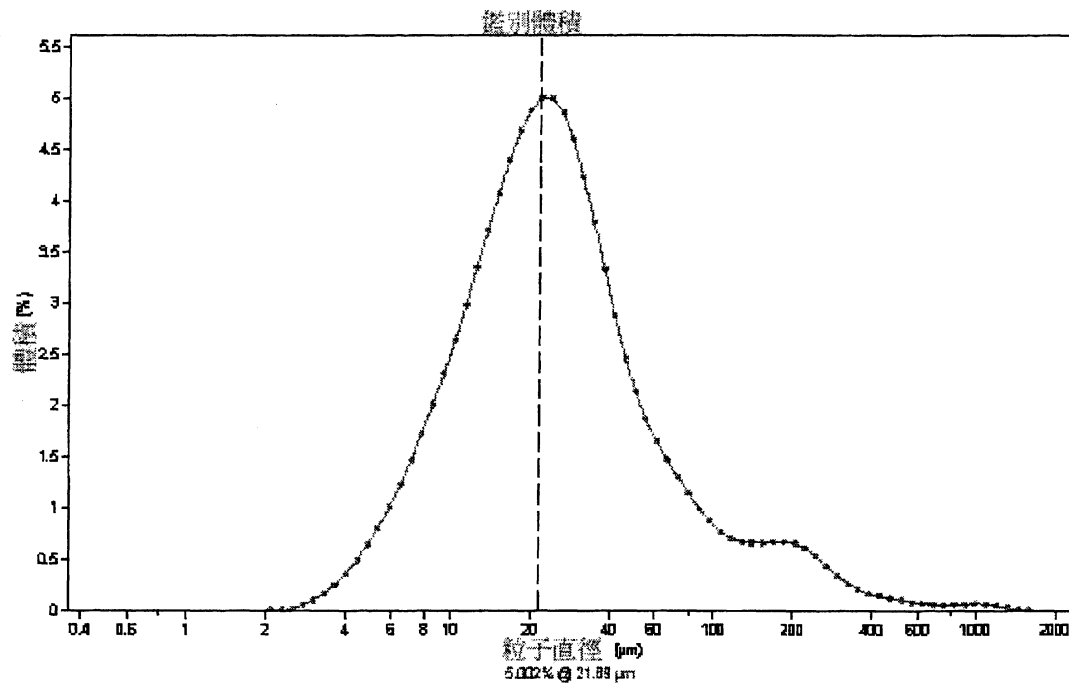
製備一包含一或更多種催化劑成分之溶液；

分散該溶液於一不互溶之溶劑以形成一乳化物，其中該一或更多種催化劑係存在於分散態之液滴中；以及

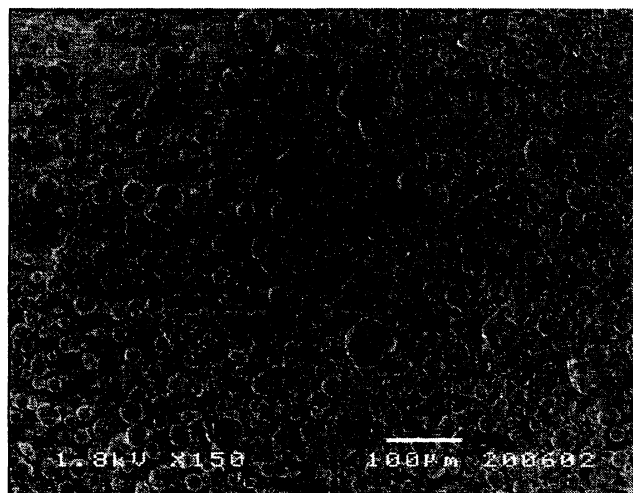
固化該分散態以轉變該液滴成為固態顆粒，並選擇性恢復該顆粒以獲得該催化劑。

26. 一種以固化顆粒形式用於烯烴聚合作用之催化劑，該顆粒具有一球形，一預定顆粒大小分佈，及小於 50 m^2/g 之表面積，較佳為小於 30 m^2/g 及更佳為小於 20 m^2/g ，其中該顆粒係藉由如申請專利範圍第 1 或 20 項之方法而獲得。

公告本
拾壹、圖式

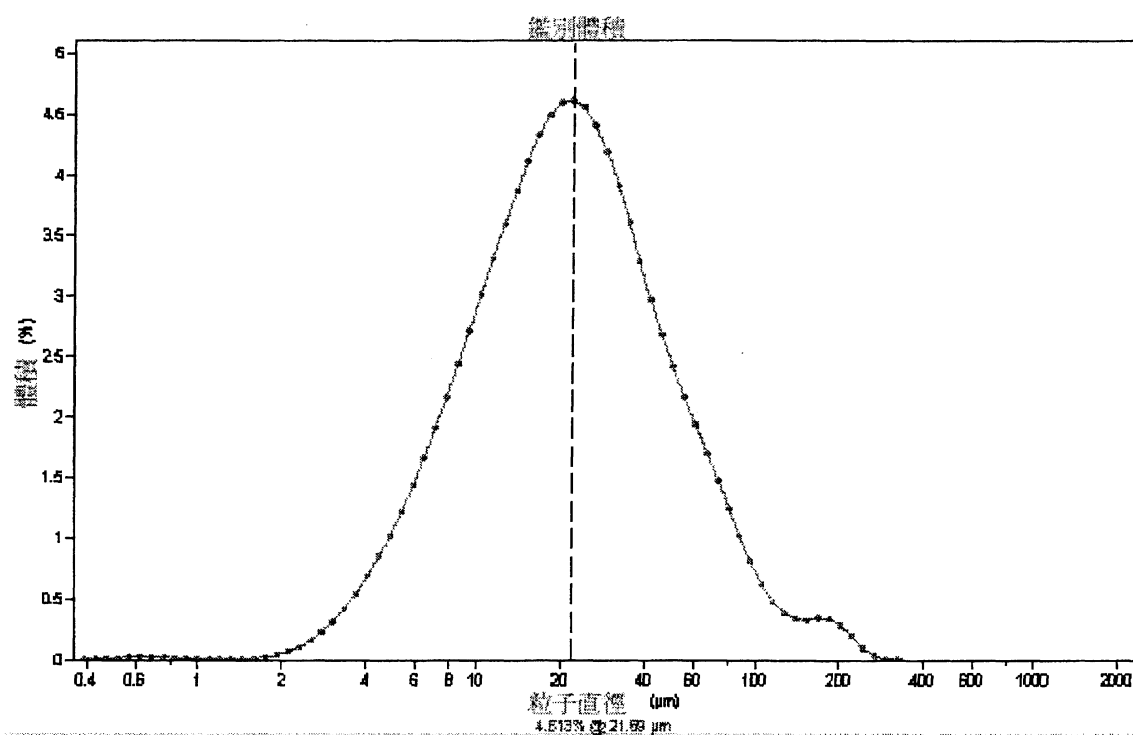


第一圖



第二圖

拾壹、圖式



第三圖

公告本

申請專利範圍

1. 一種轉變一具有一同種烯烴聚合作用催化劑之溶液的方法，其中該催化劑包含週期表（IUPAC）第 3 至 10 族之一過渡金屬之一有機金屬化合物，該方法包含：

形成一液相/液相乳化系統，其包含同種催化劑分散於一不互溶溶劑之該溶液，以及固化分散液滴以形成固態顆粒。

2. 一種製造一烯烴聚合作用催化劑之方法，其中該催化劑包含週期表（IUPAC）第 3 至 10 族之一過渡金屬，或一鈷系或鎳系元素之一有機金屬化合物，其係為固態催化劑顆粒形式，該方法包含：

製備一包含一或更多種催化劑成分之溶液；

分散該溶液於一不互溶之溶劑以形成一乳化物，其中該一或更多種催化劑係存在於分散態之液滴中；以及

固化該分散態以轉變該液滴成為固態顆粒，並選擇性恢復該顆粒以獲得該催化劑。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中一溶劑被用以形成該溶液。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該溶劑係為一有機溶劑。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之方法，其中該溶劑係選自於一直線型、具分支或環狀烷烴或烯烴，一芳香族碳氫化合物，及/或一含鹵素之碳氫化合物。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之方法，其中形成連續相之該不互溶溶劑係為一不活潑溶劑。