

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)

二烷氧基鎂、二烷氧基鎂之製造方法、烯烴類聚合用固體觸媒成分及烯烴類聚合體之製造方法

Dialkoxymagnesium, a method for producing dialkoxymagnesium, solid catalyst component for olefin polymerization, and a method for producing olefin polymerization

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種適合於烯烴類聚合用觸媒成分之載體原料之新穎之二烷氧基鎂及其製造方法。

【先前技術】

【0002】習知，作為烯烴類之聚合方法，提出有大量如下烯烴類之聚合方法：於包含使二烷氧基鎂、鈦鹵化合物及內部電子供應性化合物相互接觸所獲得之固體觸媒成分、及有機鋁化合物的烯烴類聚合觸媒之存在下使烯烴類進行聚合或共聚合。

【0003】於此種烯烴類之聚合方法中，由於所獲得之聚烯烴之形狀依存於聚合所使用之固體觸媒成分之形狀，因此重要的是固體觸媒成分之形態(粒子結構)之控制，正在進行大量研究。

【0004】於此種情況下，於烯烴類之聚合中，作為聚烯烴聚合體粒子之形狀控制之要求之一，要求粒子表面平滑。並且，為了獲得表面平滑之聚烯烴，需要表面平滑之固體觸媒成分。

【0005】此處，固體觸媒成分之粒子結構依存於成為固體觸媒成分之載體之二烷氧基鎂之粒子結構。即，為了獲得表面平滑之聚烯烴，要求表面平滑之二烷氧基鎂。

【0006】作為製造二烷氧基鎂之方法，例如於專利文獻 1 中揭示有於不使用反應促進劑之情況下使金屬鎂與乙醇於加壓下進行反應的方法。

【0007】又，於專利文獻 2 中揭示有使金屬鎂與無水乙醇於作為反應促進劑之碘之存在下進行反應的方法。

【0008】又，於專利文獻 3 及 4 中揭示有如下方法：於使金屬鎂與醇於作為反應促進劑之碘之存在下進行反應之方法中，分數次將作為反應促進劑之碘添加至反應系中。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻 1]日本專利特開 2010-202667 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 3-74341 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2013-95890 號公報

[專利文獻 4]國際公開第 2013/058193 號

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0010】然而，專利文獻 1 之製造方法中，只能夠獲得不定形之二乙氧基鎂，無法獲得表面平滑之二乙氧基鎂。又，專利文獻 2、3 及 4 之製造方法亦需要於粒子表面之平滑度方面進行進一步改善。

【0011】因此，本發明之目的在於提供一種粒子表面平滑之二烷氧基鎂及用以獲得此種二烷氧基鎂之二烷氧基鎂之製造方法。

(解決問題之技術手段)

【0012】於該實際情況下，本發明者反覆進行了努力研究，結

果發現：藉由使用特定之鹵化矽化合物作為使金屬鎂與醇反應時之反應促進劑可獲得表面平滑之二烷氧基鎂，又，藉由使用特定之金屬鹵化物作為使金屬鎂與醇反應時之反應促進劑可獲得粒子之表面平滑之二烷氧基鎂等，從而完成本發明。

【0013】即，本發明(1)係提供一種二烷氧基鎂，其特徵在於：粒子表面之算術平均粗度(Ra)為 0.5 以下，且粒子表面之最大高度(Rz)為 2.0 以下。

【0014】又，本發明(2)係提供一種二烷氧基鎂之製造方法，其係使金屬鎂與醇於反應促進劑之存在下進行反應而獲得二烷氧基鎂者，其特徵在於：

該反應促進劑為下述通式(1)：



(式(1)中， R^1 為烷基或烷氧基；X 為氯原子或溴原子；n 為 0 ~ 3 之整數；於 n 為 2 以上時，數個 R^1 可互為相同或相異；於存在數個 X 時，數個 X 可互為相同或相異)

所表示之鹵化矽化合物。

【0015】又，本發明(3)係提供如(2)之二烷氧基鎂之製造方法，其特徵在於上述反應促進劑為四氟矽烷、四氯矽烷、四溴矽烷或四碘矽烷。

【0016】又，本發明(4)係提供如(2)或(3)中任一項之二烷氧基鎂之製造方法，其特徵在於上述醇為乙醇。

【0017】又，本發明(5)係提供一種二烷氧基鎂之製造方法，其特徵在於：該方法係藉由使金屬鎂與醇於反應促進劑之存在下進行反應而獲得二烷氧基鎂者；且

該反應促進劑為平均粒徑(D_{50})為 $500\ \mu\text{m}$ 以下且比表面積為 $1\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上的粉末狀之金屬鹵化物。

【0018】又，本發明(6)係提供如(5)之二烷氧基鎂之製造方法，其特徵在於：上述金屬鹵化物之 D_{90} 之粒徑(D_{90})為 $2000\ \mu\text{m}$ 以下。

【0019】又，本發明(7)係提供如(5)或(6)中任一項之二烷氧基鎂之製造方法，其特徵在於上述金屬鹵化物之粒度分佈指數 (SPAN)：

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

為 7 以下。

【0020】又，本發明(8)係提供如(5)～(7)中任一項之二烷氧基鎂之製造方法，其特徵在於上述金屬鹵化物為二氯化鎂。

【0021】又，本發明(9)係提供如(5)～(8)中任一項之二烷氧基鎂之製造方法，其特徵在於上述醇為乙醇。

【0022】又，本發明(10)係提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成分，其特徵在於：其係使如(1)之二烷氧基鎂(a)、鈦鹵化合物(b)及電子供應性化合物(c)接觸而獲得者。

【0023】又，本發明(11)係提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成分，其特徵在於：其係使進行如(2)～(9)中任一項之二烷氧基鎂之製造方法所獲得之二烷氧基鎂(a)、與鈦鹵化合物(b)、及電子供應性化合物(c)接觸而獲得者。

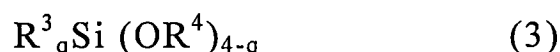
【0024】又，本發明(12)係提供一種烯烴類聚合用觸媒，其特徵在於：其係使(A)如(10)或(11)中任一項之烯烴類聚合用固體觸媒成分、(B)有機鋁化合物、及(C)外部電子供應性化合物相互接觸而獲得者。

【0025】又，本發明(13)係提供如(12)之烯烴類聚合用觸媒，其特徵在於：上述(B)有機鋁化合物為下述通式(2)所表示之有機鋁化合物：



(式中， R^2 表示碳數 1~4 之烷基，Q 表示氫原子或鹵素原子，p 為 $0 < p \leq 3$ 之實數；於存在數個 R^2 之情形時，各 R^2 可互為相同或相異，於存在數個 Q 之情形時，各 Q 可相同亦可不同)。

【0026】又，本發明(14)係提供如(12)或(13)中任一項之烯烴類聚合用觸媒，其特徵在於：上述(C)外部電子供應性化合物為選自下述通式(3)：



(式中， R^3 表示碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~12 之環烷基、碳數 3~12 之環烯基、碳數 6~15 之芳香族烴基或具有取代基之碳數 6~15 之芳香族烴基，於存在數個 R^3 之情形時，數個 R^3 可互為相同或相異； R^4 表示碳數 1~4 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~6 之環烷基、碳數 6~12 之芳香族烴基或具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基，於存在數個 R^4 之情形時，數個 R^4 可互為相同或相異；q 為 $0 \leq q \leq 3$ 之整數。)

所表示之有機矽化合物、及通式(4)：



(式中， R^5 及 R^6 表示氫原子、碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~20 之烯基、碳數 3~20 之環烷基、碳數 3~20 之環烯基或碳數 6~20 之芳基， R^5 及 R^6 可互為相同或相異，又，亦可相互鍵結而形成環，於存在數個 $R^5 R^6 N$ 基之情形時，數個 $R^5 R^6 N$ 基可互為

相同或相異； R^7 表示碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 1~20 之烷氧基、乙烯氧基、碳數 3~20 之烯氧基、碳數 3~20 之環烷基、碳數 3~20 之環烷氧基、碳數 6~20 之芳基、碳數 6~20 之芳氧基，於存在數個 R^7 之情形時，數個 R^7 可互為相同或相異； s 為 1 至 3 之整數。)

所表示之胺基矽烷化合物中之一種以上。

【0027】又，本發明(15)係提供一種烯烴類聚合體之製造方法，其特徵在於：其係於如(12)~(14)中任一項之烯烴類聚合用觸媒之存在下進行烯烴類之聚合。

(對照先前技術之功效)

【0028】根據本發明，可提供一種粒子表面平滑之二烷氧基鎂及用以獲得此種二烷氧基鎂之二烷氧基鎂之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0029】

圖 1 係實施例 1 之掃描型電子顯微鏡照片(SEM)。

圖 2 係實施例 3 之掃描型電子顯微鏡照片(SEM)。

圖 3 係比較例 3 之掃描型電子顯微鏡照片(SEM)。

【實施方式】

【0030】本發明之二烷氧基鎂之特徵在於：粒子表面之算術平均粗度(R_a)為 0.5 以下且粒子表面之最大高度(R_z)為 2.0 以下。

【0031】本發明之二烷氧基鎂之表面平滑度(R_a)為 0.5 以下，較佳為 0.49 以下，尤佳為 0.47 以下。藉由二烷氧基鎂之表面平滑度(R_a)處於上述範圍，由二烷氧基鎂所製造之烯烴類聚合用固體觸媒成分之流動性提昇，甚至由該固體觸媒成分所獲得之聚合體之流

動性亦提昇，因此聚合步驟內之附著性降低，移送性提昇。再者，於本發明中，所謂表面平滑度(Ra)，係指依據 JISB 0601：2001 並藉由形狀解析雷射顯微鏡所測得之二烷氧基鎂粒子表面之算術平均粗度(Ra)。

【0032】又，本發明之二烷氧基鎂之表面最大高度(Rz)為 2.0 以下，較佳為 1.95 以下，尤佳為 1.00～1.95。藉由二烷氧基鎂之表面最大高度(Rz)處於上述範圍，於將二烷氧基鎂用作烯烴聚合用固體觸媒成分之載體原料時，所獲得之固體觸媒成分之流動性提昇，因此自容器之移送或排出變得容易，固體觸媒成分自容器之移送所耗費之時間縮短、或容器內之殘存量降低。又，所獲得之固體觸媒成分、甚至由該固體觸媒成分所獲得之聚合體之流動性亦會提昇，因此聚合步驟內之附著性降低，移送性提昇。再者，於本發明中，所謂表面最大高度(Rz)，係指依據 JISB 0601：2001 並藉由形狀解析雷射顯微鏡所測得之二烷氧基鎂粒子表面之最大高度(Rz)。

【0033】本發明之二烷氧基鎂由於表面最大高度(Rz)及最大高度(Rz)處於上述範圍，因此為表面平滑性優異之二烷氧基鎂。並且，藉由將表面平滑性優異之本發明之二烷氧基鎂用作烯烴類聚合用固體觸媒成分之載體原料，所獲得之固體觸媒成分中之微粉粒子含量得以降低，結果所獲得之聚合體成為微粉粒子較少者，表面平滑，且流動性優異。藉由將表面平滑性優異之二烷氧基鎂用作烯烴類聚合用固體觸媒成分之載體原料而獲得上述優異之效果的機制雖並不明確，但認為原因如下。已知：一般而言，齊格勒-納塔觸媒因所謂複製現象，原料載體之形狀及性狀亦會反映至所獲得之觸媒，且會反映至使用該觸媒而獲得之聚合體之形狀或性狀。因此，

藉由使用粒子表面附著物較少且平滑性優異之原料載體(本發明之二烷氧基鎂)，所獲得之烯烴類聚合用固體觸媒中之微粉粒子含量得以降低，並且可獲得表面平滑之固體觸媒。使用該固體觸媒而獲得之聚合體成為微粉粒子較少者，可製造表面平滑且流動性優異之聚合物。

【0034】本發明之二烷氧基鎂之球形度較佳為 2 以下，尤佳為 1.5 以下。再者，於本發明中，二烷氧基鎂之球形度係藉由圖像解析裝置(Mountech 公司製造，Mac-View)進行測定，並針對自數個方向拍攝之粒子圖像算出外接四邊形，根據一邊之長度成為最大時之外接四邊形之長邊(最大長度)、及與上述一邊之長度成為最大時之粒子投影面積相等之面積之圓之直徑(Heywood 徑)，藉由下述式而求出。

$$\text{球形度} = \{(\text{最大長度}) \div (\text{Heywood 徑})\}^3$$

【0035】本發明之二烷氧基鎂之平均粒徑(D_{50})較佳為 5 μm 以上，更佳為 8~100 μm ，尤佳為 10~80 μm 。藉由二烷氧基鎂之平均粒徑(D_{50})處於上述範圍，於將二烷氧基鎂用作烯烴類聚合用固體觸媒成分之載體原料時，所獲得之固體觸媒成分中之微粉粒子含量得以降低，結果所獲得之聚合體之微粉粒子變少。

本發明之二烷氧基鎂之粒度分佈指數(SPAN)：

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

較佳為 2.0 以下，更佳為 1.5 以下，尤佳為 1.0 以下。藉由二烷氧基鎂之粒度分佈指數(SPAN)處於上述範圍，於將二烷氧基鎂用作烯烴類聚合用固體觸媒成分之載體原料時，所獲得之固體觸媒成分中之微粉粒子含量得以降低，結果所獲得之聚合體之微粉粒子變

少。

再者，於本發明中， D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 係指利用雷射繞射式粒度分佈測定裝置(MICROTRAC HRA Model No. 9320-X100，日機裝公司製造)進行測定所求出之粒度分佈中與累計體積分率分別為 10%、50%、90%對應之粒徑(μm)。

【0036】本發明之二烷氧基鎂之總體密度較佳為 0.1～0.6 g/ml，更佳為 0.2～0.5 g/ml，尤佳為 0.25～0.40 g/ml。藉由二烷氧基鎂之總體密度處於上述範圍，將以二烷氧基鎂為載體原料之固體觸媒成分進行聚合時所獲得之聚合體之總體密度變得良好。

【0037】本發明之二烷氧基鎂較佳為不含醇者，但若醇之含量為 2 質量%以下，則可容許。

【0038】於本發明之二烷氧基鎂為使用鹵化鎂作為反應促進劑所獲得者之情形時，本發明之二烷氧基鎂中之鹵素含量為 0.05～10.0 質量%，較佳為 0.05～8.0 質量%，更佳為 0.1～5.0 質量%，尤佳為 0.3～3.0 質量%。藉由二烷氧基鎂之鹵素含量處於上述範圍，可獲得粒子形狀及粒子表面狀態之良好之二烷氧基鎂。進而，於本發明中用作反應促進劑之金屬鹵化物不易殘留於所獲得之二烷氧基鎂中，或於利用該二烷氧基鎂製備固體觸媒成分之情形時，於該二烷氧基鎂被氯化時，不會如一般用作反應促進劑之碘般溶出至惰性有機溶劑中。進而，於本發明中用作反應促進劑之金屬鹵化物可作為固體觸媒成分之載體成分直接使用之情形時，無需自二烷氧基鎂粒子內部去除。

【0039】本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法係使金屬鎂與醇於反應促進劑之存在下進行反應而獲得二烷氧基鎂者，其

特徵在於：

該反應促進劑為下述通式(1)：



(式(1)中， R^1 為烷基或烷氧基； X 為氯原子或溴原子； n 為 0 ~ 3 之整數；於 n 為 2 以上時， R^1 可相同亦可不同；於存在數個 X 時，數個 X 可互為相同或相異)

所表示之鹵化矽化合物。

【0040】本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法之金屬鎂之形狀並無特別限制，例如可列舉顆粒狀、帶狀、粉末狀等。該等之中，作為金屬鎂，較佳為粉末狀者，粉末狀之金屬鎂之平均粒徑較佳為 10 ~ 1000 μm 、20 ~ 800 μm ，尤佳為 50 ~ 500 μm 。金屬鎂之表面狀態並無特別限制，較佳為於表面未生成氧化鎂等覆膜者。金屬鎂中之平均粒徑未滿 5 μm 之微粉成分之含量較佳為 20 質量%以下，更佳為 10 質量%以下，尤佳為 5 質量%以下，平均粒徑為 500 μm 以上之粗粉成分之含量較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

【0041】本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法之醇並無特別限制，例如較佳為甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇等碳數為 1 ~ 6 之低級醇，尤佳為乙醇。醇之含水量並無特別限制，含水量越少越佳，尤佳為無水醇或含水量為 200 ppm 以下之脫水醇。

【0042】本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，使用下述通式(1)：



所表示之鹵化矽化合物作為反應促進劑使金屬鎂與醇進行反

應。

【0043】通式(1)中， R^1 為烷基或烷氧基，較佳為碳數為 1~3 之烷基或烷氧基，尤佳為碳數為 1~2 之烷基或烷氧基。X 為氯原子或溴原子，作為 X，較佳為氯原子。n 為 0~3 之整數，較佳為 0~2 之整數，尤佳為 0。再者，於 n 為 2 以上時，數個 R^1 可互為相同或相異。又，於存在數個 X 時，數個 X 可互為相同或相異。

【0044】通式(1)所表示之鹵化矽化合物較佳為四氟矽烷、四氯矽烷、四溴矽烷、四碘矽烷。藉由反應促進劑為四氟矽烷、四氯矽烷、四溴矽烷或四碘矽烷，容易獲得平均粒徑較大且表面平滑之二烷氧基鎂。

【0045】於本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，醇相對於金屬鎂之莫耳比(醇/金屬鎂)較佳為 3~30，尤佳為 5~20。藉由醇相對於金屬鎂之莫耳比處於上述範圍，所獲得之二烷氧基鎂之平均粒徑較大，且表面變得平滑。

【0046】於本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，通式(1)所表示之鹵化矽化合物相對於金屬鎂之莫耳比(通式(1)所表示之鹵化矽化合物/金屬鎂)較佳為 0.0001~0.1，尤佳為 0.003~0.03。藉由通式(1)所表示之鹵化矽化合物相對於金屬鎂之莫耳比處於上述範圍，而獲得平均粒徑較大、表面平滑且高純度二烷氧基鎂。

【0047】本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，一面對金屬鎂及醇進行攪拌一面以醇中分散有金屬鎂之懸浮狀態進行該等之反應。並且，本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，藉由將通式(1)所表示之鹵化矽化合物預先混合至醇中，並將含有通式(1)所表示之鹵化矽化合物之醇與金屬鎂進行混合、或藉由將

通式(1)所表示之鹵化矽化合物添加至使金屬鎂與醇進行混合所獲得之懸浮液中、或藉由於鹵化矽化合物為液體之情形時於不與醇混合之情況下直接進行添加，而將通式(1)所表示之鹵化矽化合物導入至反應系中，使金屬鎂與醇於通式(1)所表示之鹵化矽化合物之存在下進行反應。本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，通式(1)所表示之鹵化矽化合物於反應系中之導入可一次性地進行，或亦可分數次進行。即，本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，可使通式(1)所表示之鹵化矽化合物之全部與金屬鎂及醇一併進行混合，或亦可於將金屬鎂與醇進行混合之後，於使反應開始之前，添加通式(1)所表示之鹵化矽化合物之全部量，或亦可使通式(1)所表示之鹵化矽化合物之一部分與金屬鎂及醇一併存在而使反應開始之後，於繼續反應期間，將其餘之通式(1)所表示之鹵化矽化合物一次性地或分數次添加至反應系中。又，本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，可一次性地進行金屬鎂及醇於反應系中之導入，或亦可分數次進行。即，本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，可首先使用金屬鎂及醇之全部量使反應開始，或亦可於使用金屬鎂及醇之一部分使反應開始之後，於繼續反應期間，將其餘之金屬鎂及醇一次性地或分數次添加至反應系中。

【0048】本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法之反應溫度只要為原料混合物之沸點以下則並無特別限定，較佳為 30～100℃，尤佳為 50～90℃，又，反應時間較佳為 0.5～15 小時，尤佳為 1～10 小時之範圍，又，反應環境為惰性氣體環境。

【0049】於進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法之後，將獲得之二烷氧基鎂藉由利用加熱乾燥、氣流乾燥或減壓乾

燥等方法使之乾燥、或藉由利用惰性碳氫化合物進行洗淨，而將醇自二烷氧基鎂中去除。

【0050】本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，藉由反應促進劑為通式(1)所表示之鹵化矽化合物，而獲得表面平滑、平均粒徑較大、且高純度之二烷氧基鎂。

【0051】又，於二烷氧基鎂之製造中，於金屬鎂與醇之反應時，於使用碘作為反應促進劑之情形時，碘會混入至所獲得之二烷氧基鎂中，即便進行洗淨等，亦無法將碘自二烷氧基鎂中完全去除，碘會殘留於二烷氧基鎂中。並且，若使用殘留有碘之二烷氧基鎂製造固體觸媒成分，則殘留碘引起固體觸媒成分之性能降低。相對於此，本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，不存在二烷氧基鎂中之碘之殘留之問題。又，於本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法中，來自用作反應促進劑之通式(1)所表示之鹵化矽化合物的二烷氧基鎂中之殘留鹵素量少於使用碘作為反應促進劑所獲得之二烷氧基鎂中之鹵素殘留量。

【0052】進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之表面較平滑。於本發明中，二烷氧基鎂之表面平滑係藉由利用掃描型電子顯微鏡(SEM)之表面觀察、及依據 JISB 0601:2001 並利用形狀解析雷射顯微鏡進行測定所得之二烷氧基鎂粒子表面之算術平均粗度(Ra)及表面最大高度(Rz)進行確認。

【0053】進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之表面平滑度(Ra)為 0.5 以下，較佳為 0.49 以下，尤佳為 0.47 以下。又，進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之表面最大高度(Rz)為 2.0 以下，較

佳為 1.95 以下，尤佳為 1.00～1.95。又，進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之球形度較佳為 2 以下，尤佳為 1.5 以下。又，進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之總體密度較佳為 0.1～0.6 g/ml，更佳為 0.2～0.5 g/ml，尤佳為 0.25～0.40 g/ml。

【0054】進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之平均粒徑(D_{50})為 50 μm 以上，較佳為 55 μm 以上，更佳為 55～100 μm ，尤佳為 60～80 μm 。本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法可獲得表面平滑且平均粒徑較大之二烷氧基鎂。本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法之粒度分佈指數 (SPAN)($\text{SPAN} = (D_{90} - D_{10})/D_{50}$) 為 2.0 以下，更佳為 1.5 以下。

【0055】進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之純度為 99 質量%以上，更佳為 99～100 質量%，尤佳為 99.1～99.9 質量%。

再者，於本發明中，所謂二烷氧基鎂之純度，係指去除溶劑之後之二烷氧基鎂之純度，係指根據去除溶劑之後之二烷氧基鎂中之鹵素含量求出二烷氧基鎂中之反應促進劑含量並藉由下述式所算出之值。

$$\text{二烷氧基鎂純度(質量\%)} = 100 - \text{反應促進劑含量(質量\%)}$$

【0056】進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂較佳為不含醇者，但若為醇之含量為 5 質量%以下者、較佳為 2 質量%以下者、尤佳為 1 質量%以下者，則可容許。

【0057】進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂可較佳地用作烯烴類聚合用固體觸媒成分之製

造原料之二烷氧基鎂。進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂尤其較佳為作為用以製造表面平滑、平均粒徑較大且高純度之聚烯烴製造用之固體觸媒成分的原料烷氧基鎂。

【0058】使用進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂作為原料之烯烴類聚合用固體觸媒成分之製造方法並無特別限制，可適當選擇。

【0059】本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法係藉由使金屬鎂與醇於反應促進劑之存在下進行反應而獲得二烷氧基鎂者，其特徵在於：

該反應促進劑為平均粒徑(D_{50})為 500 μm 以下、且比表面積為 1 m^2/g 以上之粉末狀之金屬鹵化物。

【0060】本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之金屬鎂之形狀並無特別限制，例如可列舉顆粒狀、帶狀、粉末狀等。該等之中，作為金屬鎂，較佳為粉末狀者，粉末狀之金屬鎂之平均粒徑較佳為 10~1000 μm ，更佳為 20~800 μm ，尤佳為 50~500 μm 。金屬鎂之表面狀態並無特別限制，較佳為於表面未生成氧化鎂等覆膜者。金屬鎂中之平均粒徑未滿 5 μm 之微粉成分之含量較佳為 20 質量%以下，更佳為 10 質量%以下，尤佳為 5 質量%以下，平均粒徑為 500 μm 以上之粗粉成分之含量較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

【0061】本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之醇並無特別限制，例如較佳為甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇等碳數為 1~6 之低級醇，尤佳為乙醇。再者，醇之含水量並無特別限制，含

水量越少越佳，尤佳為無水醇或含水量為 200 ppm 以下之脫水醇。

【0062】並且，本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法中，使用金屬鹵化物作為反應促進劑進行金屬鎂與醇之反應。作為本發明之二烷氧基鎂之製造方法之金屬鹵化物，只要為平均粒徑(D_{50})為 500 μm 以下、且比表面積為 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上之粉末狀者，則並無特別限制，可列舉鹵化鹼金屬、烷氧基鎂鹵化物等金屬單鹵化合物、二鹵化鈣、二鹵化鎂、二鹵化鐵、二鹵化鎳等金屬二鹵化合物、三鹵化鋁、三鹵化鐵、三鹵化鎳、三鹵化鈮、三鹵化鋯、三鹵化鈦、三鹵化鉻等金屬三鹵化合物及四鹵化鈮、四鹵化鋯、四鹵化鈦、四鹵化鉻等金屬四鹵化合物等，其中較佳為金屬二鹵化合物，尤佳為二氯化鎂。

【0063】本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之金屬鹵化物之平均粒徑(D_{50})為 500 μm 以下，較佳為 300 μm 以下，更佳為 150 μm 以下，尤佳為 100 μm 以下。藉由金屬鹵化物之平均粒徑(D_{50})處於上述範圍，容易獲得粒子表面平滑之二烷氧基鎂。

【0064】關於本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之金屬鹵化物之平均粒徑(D_{50})之下限，並無特別限制，較佳為 0.1 μm 以上，更佳為 1 μm 以上，進而較佳為 3 μm 以上，尤佳為 5 μm 以上。藉由金屬鹵化物之平均粒徑(D_{50})處於上述範圍，容易獲得粒子表面平滑之二烷氧基鎂。

【0065】本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之金屬鹵化物之比表面積為 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，較佳為 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，尤佳為 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。藉由金屬鹵化物之比表面積處於上述範圍，容易獲得粒子表面平滑之二烷氧基鎂。

【0066】關於本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之金屬鹵化物之比表面積之上限，並無特別限制，較佳為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，尤佳為 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。藉由金屬鹵化物之比表面積處於上述範圍，容易獲得粒子表面平滑之二烷氧基鎂。

【0067】本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之金屬鹵化物之(D_{90})為 $2000 \mu\text{m}$ 以下，較佳為 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ ，更佳為 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ ，尤佳為 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 。藉由金屬鹵化物之 D_{90} 處於上述範圍，容易獲得粒子表面平滑之二烷氧基鎂。

【0068】本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之金屬鹵化物之粒度分佈指數(SPAN)為 10 以下，較佳為 8.0 以下，更佳為 $0.1 \sim 8.0$ ，尤佳為 $0.5 \sim 7.0$ 。藉由金屬鹵化物之粒度分佈指數(SPAN)處於上述範圍，容易獲得粒子表面平滑之二烷氧基鎂。

【0069】作為本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之金屬鹵化物，可列舉金屬二鹵化合物、金屬單鹵化合物。作為本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之金屬二鹵化合物，可列舉二氟化鈣、二氯化鈣、二溴化鈣、二碘化鈣等二鹵化鈣、二氟化鐵、二氯化鐵、二溴化鐵、二碘化鐵等二鹵化鐵、二氟化鎳、二氯化鎳、二溴化鎳、二碘化鎳等二鹵化鎳及二氟化鎂、二氯化鎂、二溴化鎂、二碘化鎂等二鹵化鎂，作為金屬單鹵化合物，可列舉甲氧基鎂鹵化物、乙氧基鎂鹵化物、丁氧基鎂鹵化物、苯氧基鎂鹵化物等鹵化鎂烷氧化物。作為本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之鹵化鎂，就容易獲得粒子表面平滑之二烷氧基鎂之方面而言，較佳為二氯化鎂、二碘化鎂，尤佳為二氯化鎂。鹵化鎂可為單獨 1 種，亦可為 2 種以上之組合。又，本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方

法之二鹵化鎂可為無水物，亦可為含水物，就無損金屬鎂與醇之反應性、進而於用作固體觸媒成分之載體原料時亦含水量越少越佳之方面而言，較佳為二鹵化鎂無水物。

【0070】於本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法中，醇相對於金屬鎂之莫耳比(醇/金屬鎂)較佳為 3~30，尤佳為 5~20。藉由醇相對於金屬鎂之莫耳比處於上述範圍，所獲得之二烷氧基鎂之表面容易變得平滑。

【0071】於本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法中，金屬鹵化物相對於金屬鎂之莫耳比(金屬鹵化物/金屬鎂)較佳為 0.0001~0.1，更佳為 0.0005~0.1，尤佳為 0.001~0.01。藉由金屬鹵化物相對於金屬鎂之莫耳比處於上述範圍，所獲得之二烷氧基鎂成為粒子形狀或鬆密度良好且粒度分佈較窄者。

【0072】本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法中，一面對金屬鎂及醇進行攪拌一面以醇中分散有金屬鎂之懸浮狀態進行該等之反應。並且，本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法中，藉由將金屬鹵化物預先混合至醇中，並將含有金屬鹵化物之醇與金屬鎂進行混合、或藉由將金屬鹵化物添加至使金屬鎂與醇進行混合所獲得之懸浮液中，而將金屬鹵化物導入至反應系中，使金屬鎂與醇於金屬鹵化物之存在下進行反應。本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法中，可一次性地進行金屬鹵化物於反應系中之導入，或亦可分數次進行。即，本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法中，可使金屬鹵化物之全部量與金屬鎂及醇一併進行混合，或亦可於將金屬鎂與醇進行混合之後，於使反應開始之前，添加金屬鹵化物之全部量，或亦可使金屬鹵化物之一部分與金屬鎂及醇一

併存在而使反應開始之後，於繼續反應期間，將其餘之金屬鹵化物一次性地或分數次添加至反應系中。又，本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法中，可一次性地進行金屬鎂及醇於反應系中之導入，或亦可分數次進行。即，本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法中，可首先使用金屬鎂及醇之全部量使反應開始，或亦可於使用金屬鎂及醇之一部分使反應開始之後，於繼續反應期間，將其餘之金屬鎂及醇一次性地或分數次添加至反應系中。

【0073】本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之反應溫度只要為原料混合物之沸點以下則並無特別限定，較佳為 30～100℃，尤佳為 50～90℃，又，反應時間較佳為 0.5～15 小時，尤佳為 1～10 小時之範圍，又，反應環境為惰性氣體環境。

【0074】於進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之後，將所獲得之二烷氧基鎂藉由利用加熱乾燥、氣流乾燥或減壓乾燥等方法使之乾燥、或藉由利用惰性碳氫化合物進行洗淨，而將醇自二烷氧基鎂中去除。

【0075】進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之表面較平滑。

【0076】進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之表面平滑度(Ra)為 0.5 以下，較佳為 0.49 以下，尤佳為 0.47 以下。又，進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之表面最大高度(Rz)為 2.0 以下，較佳為 1.95 以下，尤佳為 1.00～1.95。又，進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之球形度較佳為 2 以下，尤佳為 1.5 以下。又，進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之

製造方法所獲得的二烷氧基鎂之總體密度較佳為 0.1~0.6 g/ml，更佳為 0.2~0.5 g/ml，尤佳為 0.25~0.40 g/ml。

【0077】進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之平均粒徑(D_{50})較佳為 5 μm 以上，更佳為 8~100 μm ，尤佳為 10~80 μm 。又，進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂之粒度分佈指數較佳為 2.0 以下，更佳為 1.5 以下，尤佳為 1.0 以下。

【0078】進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂可較佳地用作烯烴類聚合用固體觸媒成分之製造原料之二烷氧基鎂。進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂尤其較佳為作為用以製造粒子表面平滑之聚烯烴製造用之固體觸媒成分的原料烷氧基鎂。

【0079】使用進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂作為原料之烯烴類聚合用固體觸媒成分之製造方法並無特別限制，可適當選擇。

【0080】作為烯烴類聚合用固體觸媒成分及其製造方法，可列舉以下烯烴類聚合用固體觸媒成分及其製造方法。

【0081】本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分之特徵在於：其係使本發明之二烷氧基鎂、進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂、或進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂(a)與鈦鹵化合物(b)、及電子供應性化合物(c)接觸所獲得者。

【0082】本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分之二烷氧基鎂(a)為本發明之二烷氧基鎂、或進行本發明之第一形態之二烷氧基鎂

之製造方法所獲得的二烷氧基鎂、或進行本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法所獲得的二烷氧基鎂。本發明之二烷氧基鎂、本發明之第一形態之二烷氧基鎂之製造方法、及本發明之第二形態之二烷氧基鎂之製造方法之詳細情況如上所述。

【0083】作為構成本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分之鈦鹵化合物(b)，可列舉自公知之鈦鹵化合物選擇之一種以上，較佳為四價鈦鹵化合物，更佳為四氯化鈦。

【0084】作為構成本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分之電子供應性化合物(c)，可列舉自公知之電子供應性化合物選擇之一種以上，較佳為具有氧原子或氮原子之有機化合物。

【0085】作為電子供應性化合物(c)，較佳為自琥珀酸酯、順丁烯二酸酯、環己烯羧酸酯、酞羧酸酯、二碳酸酯、醚碳酸酯中所選擇之一種以上。

【0086】於本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分中，鈦原子、鎂原子、鹵素原子、電子供應性化合物之含量並無特別規定。

【0087】於本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分中，鈦原子之含有比例較佳為 0.5～8.0 質量%，更佳為 1.0～6.0 質量%，進而較佳為 1.0～4.0 質量%。

【0088】於本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分中，鎂原子之含有比例較佳為 10～70 質量%，更佳為 10～50 質量%，進而較佳為 15～40 質量%，進一步較佳為 15～25 質量%。

【0089】於本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分中，鹵素原子之含有比例較佳為 20～90 質量%，更佳為 30～85 質量%，進而較佳為 40～80 質量%，進一步較佳為 45～75 質量%。

【0090】於本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分中，電子供應性化合物(c)之含有比例合計較佳為 0.5～30 質量%，更佳為 1～25 質量%，進而較佳為 2～20 質量%。

【0091】於本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分中，為了平衡良好地發揮其綜合性能，較理想為鈦含量為 1～4 質量%，鎂含量為 15～25 質量%，鹵素原子之含量為 45～75 質量%，電子供應性化合物(c)之含量為 2～20 質量%。

【0092】作為製造本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分之方法，可列舉使烷氧基鎂(a)、鈦鹵化合物(b)及電子供應性化合物(c)於沸點為 50～150℃ 之惰性有機溶劑(d)之存在下接觸之方法。

【0093】作為沸點為 50～150℃ 之惰性有機溶劑(d)，可列舉自甲苯、二甲苯、乙基苯、庚烷、辛烷、癸烷等所選擇之一種以上。作為沸點為 50～150℃ 之惰性有機溶劑(d)，一般為芳香族烴化合物及脂肪族烴化合物，只要反應性或於反應後之洗淨時雜質之溶解度不降低，則亦可為除芳香族烴及飽和烴以外之惰性有機溶劑。

【0094】又，於製造本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分之情形時，亦可進而於反應系中加入聚矽氧烷。作為聚矽氧烷，可自習知公知之聚矽氧烷適當選擇，較佳為自十甲基環五矽氧烷及二甲基聚矽氧烷所選擇之一種以上，更佳為十甲基環五矽氧烷。

【0095】製備本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分之方法之詳細情況與製備習知公知之烯烴類聚合用固體觸媒成分之方法相同。

【0096】再者，如上所述，本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分為使進行本發明之二烷氧基鎂之製造方法所獲得之二烷氧基鎂

(a)、鈦鹵化合物(b)、及電子供應性化合物(c)接觸而進行反應所獲得者。

【0097】根據本發明，可提供粒子表面平滑且可於較高之聚合活性下形成低微粉量之聚合體的烯烴類聚合用固體觸媒成分。

【0098】本發明之烯烴類聚合用觸媒之特徵在於：其係使(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分、(B)有機鋁化合物及(C)外部電子供應性化合物接觸所獲得者。

【0099】本發明之烯烴類聚合用觸媒之(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分如上所述。

【0100】本發明之烯烴類聚合用觸媒包含(B)有機鋁化合物。

作為(B)有機鋁化合物，只要為用於烯烴類聚合用觸媒者，則並無特別限制。

【0101】於本發明之烯烴類聚合用觸媒中，作為(B)有機鋁化合物，較佳為下述通式(2)所表示之有機鋁化合物：



(式中， R^2 表示碳數1~4之烷基，Q表示氫原子或鹵素原子，p為 $0 < p \leq 3$ 之實數；於存在數個 R^2 之情形時，各 R^2 可互為相同或相異，於存在數個Q之情形時，各Q可相同亦可不同)。

【0102】作為上述通式(2)所表示之有機鋁化合物，並無特別限制，作為 R^2 ，可列舉自乙基及異丁基所選擇之一種以上，作為Q，可列舉自氫原子、氯原子及溴原子所選擇之一種以上，p較佳為2、2.5或3，尤佳為3。

【0103】作為此種有機鋁化合物之具體例，可列舉自三乙基鋁、三異丙基鋁、三正丁基鋁、三異丁基鋁等三烷基鋁、氯化二乙

基鋁、溴化二乙基鋁等鹵化烷基鋁、氫化二乙基鋁等所選擇之一種以上，其中較佳為自氯化二乙基鋁等鹵化烷基鋁、或三乙基鋁、三正丁基鋁、三異丁基鋁等三烷基鋁等所選擇之一種以上，更佳為自三乙基鋁及三異丁基鋁所選擇之一種以上。

【0104】本發明之烯烴聚合用觸媒包含外部電子供應性化合物(C)。作為外部電子供應性化合物(C)，只要為用於烯烴類聚合用觸媒者，則並無特別限制。於本發明之烯烴類聚合用觸媒中，作為外部電子供應性化合物(C)，較佳為公知之外部電子供應性化合物之中含有氧原子或氮原子者。

【0105】於本發明之烯烴類聚合用觸媒中，作為外部電子供應性化合物(C)，可列舉自下述通式(3)：



(式中， R^3 表示碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~12 之環烷基、碳數 3~12 之環烯基、碳數 6~15 之芳香族烴基或具有取代基之碳數 6~15 之芳香族烴基，於存在數個 R^3 之情形時，數個 R^3 可互為相同或相異； R^4 表示碳數 1~4 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~6 之環烷基、碳數 6~12 之芳香族烴基或具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基，於存在數個 R^4 之情形時，數個 R^4 可互為相同或相異； q 為 $0 \leq q \leq 3$ 之整數)所表示之有機矽化合物、及通式(4)：



(式中， R^5 及 R^6 表示氫原子、碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~20 之烯基、碳數 3~20 之環烷基、碳數 3~20 之環烯基或碳數 6~20 之芳基， R^5 及 R^6 可互為相同或相異，又，亦可相互鍵結

而形成環，於存在數個 R^5R^6N 基之情形時，數個 R^5R^6N 基可互為相同或相異； R^7 表示碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 1~20 之烷氧基、乙烯氧基、碳數 3~20 之烯氧基、碳數 3~20 之環烷基、碳數 3~20 之環烷氧基、碳數 6~20 之芳基、碳數 6~20 之芳氧基，於存在數個 R^7 之情形時，數個 R^7 可互為相同或相異； s 為 1 至 3 之整數)所表示之胺基矽烷化合物所選擇之一種以上。

【0106】作為上述通式(3)所表示之有機矽化合物或通式(4)所表示之胺基矽烷化合物，可列舉：苯基烷氧基矽烷、烷基烷氧基矽烷、苯基烷基烷氧基矽烷、環烷基烷氧基矽烷、烷基(環烷基)烷氧基矽烷、(烷基胺基)烷氧基矽烷、烷基(烷基胺基)烷氧基矽烷、環烷基(烷基胺基)烷氧基矽烷、四烷氧基矽烷、四(烷基胺基)矽烷、烷基三(烷基胺基)矽烷、二烷基雙(烷基胺基)矽烷、三烷基(烷基胺基)矽烷等。

【0107】作為上述通式(3)所表示之有機矽化合物或通式(4)所表示之胺基矽烷化合物，具體而言，可列舉自正丙基三乙氧基矽烷、環戊基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、第三丁基三甲氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、異丙基異丁基二甲氧基矽烷、二異戊基二甲氧基矽烷、雙(2-乙基己基)二甲氧基矽烷、第三丁基甲基二甲氧基矽烷、第三丁基乙基二甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、二環己基二甲氧基矽烷、環戊基環戊基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、雙(乙基胺基)甲基乙基矽烷、雙(乙基胺基)第三丁基甲基矽烷、雙(乙基胺基)二環己基矽烷、二環戊基雙(乙基胺基)矽烷、雙(甲基

胺基)(甲基環戊基胺基)甲基矽烷、二乙基胺基三乙氧基矽烷、雙(環己基胺基)二甲氧基矽烷、雙(全氫異喹啉基)二甲氧基矽烷、雙(全氫喹啉基)二甲氧基矽烷、乙基(異喹啉基)二甲氧基矽烷等所選擇之一種以上，其中，較佳為自正丙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、第三丁基甲基二甲氧基矽烷、第三丁基乙基二甲氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、異丙基異丁基二甲氧基矽烷、二異戊基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、第三丁基甲基雙(乙基胺基)矽烷、雙(乙基胺基)二環己基矽烷、二環戊基雙(乙基胺基)矽烷、雙(全氫異喹啉基)二甲氧基矽烷、二乙基胺基三乙氧基矽烷等所選擇之一種以上。

【0108】於本發明之烯烴類聚合用觸媒中，(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分、(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物及(C)外部電子供應性化合物之含有比例可於獲得本發明之效果之範圍內任意地選定，並無特別限定，烯烴類聚合用固體觸媒成分(A)中之每 1 莫耳鈦原子較佳為(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物為 1～2000 莫耳，更佳為 50～1000 莫耳。又，(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物每 1 莫耳較佳為(C)外部電子供應性化合物為 0.002～10 莫耳，更佳為 0.01～2 莫耳，進而較佳為 0.01～0.5 莫耳。

【0109】本發明之烯烴類聚合用觸媒之製造方法並無特別限制，可列舉藉由利用公知之方法使(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分、(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物及(C)外部電子供應性化合物接觸而製造烯烴類聚合用觸媒的方法。

使上述各成分接觸之順序為任意，例如可例示以下接觸順序。

(i)(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分→(C)外部電子供應性化合物→(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物

(ii)(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物→(C)外部電子供應性化合物→(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分

(iii)(C)外部電子供應性化合物→(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分→(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物

(iv)(C)外部電子供應性化合物→(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物→(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分

上述接觸例(i)~(iv)之中，較佳為接觸例(ii)。

再者，於上述接觸例(i)~(iv)中，「→」意指接觸順序，例如，「(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分→(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物→(C)外部電子供應性化合物」意指於(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分中添加(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物使之接觸之後，添加(C)外部電子供應性化合物使之接觸。

【0110】 本發明之烯烴類聚合用觸媒可為使(A)本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分、(B)通式(2)所表示之有機鋁化合物及(C)外部電子供應性化合物於不存在烯烴類之情況下接觸而成者，亦可為於烯烴類之存在下(於聚合體系內)接觸而成者。

【0111】 根據本發明，可提供表面平滑之烯烴類聚合用觸媒。

【0112】 本發明之烯烴類聚合體之製造方法之特徵在於：於本發明之烯烴類聚合用觸媒之存在下進行烯烴類之聚合。

【0113】 於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，烯烴類之聚合可為均聚合亦可為共聚合。

【0114】 於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，作為烯烴

類，可列舉自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基環己烷等所選擇之一種以上，較佳為乙烯、丙烯或 1-丁烯，更較佳為丙烯。

【0115】於將丙烯進行聚合之情形時，可進行與其他烯烴類之共聚合，較佳為丙烯與其他 α -烯烴之嵌段共聚合。藉由嵌段共聚合所獲得之所謂嵌段共聚合體，係包含 2 種以上單體組成連續變化之鏈段之聚合體，係指於 1 分子鏈中連接有 2 種以上單體種、共聚單體種、共聚單體組成、共聚單體含量、共聚單體排列、立體規則性等聚合物之一次結構不同之聚合物鏈(鏈段)的形態。作為供共聚合之烯烴類，較佳為碳數 2~20 之 α -烯烴(除碳數 3 之丙烯以外)，具體而言，可列舉乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基環己烷等，該等烯烴類可併用一種以上。尤其是可較佳地使用乙烯及 1-丁烯。

【0116】本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，可於有機溶劑之存在下進行烯烴類之聚合，亦可於不存在有機溶劑之情況下進行。又，本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，可以氣體及液體之任一狀態而使用成為聚合對象之烯烴類。

【0117】為烯烴類之聚合，例如可於高壓釜等反應爐內，於本發明之烯烴類聚合用觸媒之存在下導入烯烴類，於加熱、加壓狀態下進行烯烴類之聚合。

【0118】於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，聚合溫度通常為 200℃ 以下，較佳為 100℃ 以下，就活性或立體規則性之提昇之觀點而言，更佳為 60~100℃，進而較佳為 70~90℃。於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，聚合壓力較佳為 10 MPa 以下，更

佳為 5 MPa 以下。又，連續聚合法、批次式聚合法之任一者均可。進而，聚合反應能夠以一個階段而進行，亦能夠以兩個階段以上而進行。

【0119】於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，亦可藉由於將烯烴類進行聚合(以下，視情況稱為正式聚合)時使本發明之烯烴類聚合用觸媒之構成成分之一部分或全部與成為聚合對象之烯烴類接觸而進行預聚合(以下，視情況稱為預聚合)。

【0120】於進行預聚合時，本發明之烯烴類聚合用觸媒之構成成分及烯烴類之接觸順序為任意，但較佳為於設定在惰性氣體環境或烯烴氣體環境中之預聚合系內首先裝入有機鋁化合物，繼而，使之與本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分接觸，其後，與一種以上之丙烯等烯烴類接觸。或者較佳為於設定在惰性氣體環境或烯烴氣體環境中之預聚合體系內首先裝入有機鋁化合物，繼而，使之與外部電子供應性化合物接觸，進而與本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成分接觸，其後，與一種以上之丙烯等烯烴類接觸。於預聚合時，可使用與正式聚合相同之烯烴類、或苯乙烯等單體，預聚合條件亦與上述聚合條件相同。

【0121】藉由進行上述預聚合，使觸媒活性提昇，從而容易使所獲得之聚合體之立體規則性及粒子性狀等進一步改善。

【0122】根據本發明，能夠提供可於較高之聚合活性下製造表面平滑之聚合體的烯烴類聚合體之製造方法。又，本發明由於使用有表面平滑之烯烴類聚合用固體觸媒成分，因此藉由聚合所獲得之聚合體中之微粉量亦變少。

本發明之烯烴類聚合體之製造方法尤其適用於藉由氣相法進

行之聚烯烴之製造製程。

【0123】 以下，列舉實施例對本發明進一步具體地進行說明，但其僅為例示，並不限制本發明。

[實施例]

【0124】

(實施例 1)

<二乙氧基鎂之製造>

於具備累計型氣量計、滴液漏斗、攪拌器及迴流冷凝器且內部被氮氣填充之容量 1 L 之四口燒瓶內裝入金屬鎂粉(平均粒徑 169 μm)1.6 g、無水乙醇 29 g 及四氯化矽 0.34 g(2 毫莫耳)，利用油浴加熱至乙醇之迴流溫度，並維持迴流狀態。繼而，分 4 次每 10 分鐘向其中添加金屬鎂粉 6.4 g 與乙醇 84 g 之混合物。

添加全部量之後，進而進行 2 小時之加熱迴流，使反應結束。繼而，將反應液利用旋轉蒸發器進行乾燥，獲得粉末狀之二乙氧基鎂 100 g。

對所獲得之二乙氧基鎂進行分析，結果鹵素含量為 0.3 質量%(若換算成四氯化矽含量則為 0.4 質量%)。又，對所獲得之二乙氧基鎂利用掃描型電子顯微鏡(SEM)進行表面觀察，結果確認實施例 1 所獲得之二乙氧基鎂之表面較比較例 1~4 平滑。將分析評價之結果示於表 1，將所獲得之二乙氧基鎂之 SEM 照片示於圖 1。

【0125】

<平均粒徑(D_{50})及 SPAN 之分析>

使用雷射繞射式粒度分佈測定裝置(日機裝(股)製造，MICROTRAC HRA 9320-X100)，使二乙氧基鎂分散於無水乙醇中，

進行 2 次自動測定，並測定粒度分佈，求出累計體積分率 10%之粒徑(D_{10})、累計體積分率 50%之粒徑(D_{50})、累計體積分率 90%之粒徑(D_{90})，將各平均值作為 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 。並且，將所獲得之 D_{50} 之值作為平均粒徑，又，根據所獲得之 D_{10} 、 D_{50} 及 D_{90} 之值，藉由下述式算出 SPAN。

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

【0126】

<二烷氧基鎂純度>

所獲得之二烷氧基鎂之純度(質量%)係藉由自動滴定裝置(Mitsubishi Chemical Analytech 股份有限公司製造，型號 GT-200)進行測定，根據去除溶劑之後之二烷氧基鎂中之鹵素含量(質量%)分別求出用作反應促進劑之化合物於二烷氧基鎂中之含量(質量%)，藉由下述式而算出。

$$\text{二烷氧基鎂純度(質量\%)} = 100 - \text{反應促進劑含量(質量\%)}$$

【0127】

<表面平滑度(Ra)及表面最大高度(Rz)之測定>

使用形狀解析雷射顯微鏡(Smartproof 5，Carl Zeiss 製造)，針對每 1 樣品 100 粒二烷氧基鎂粒子，依據 JISB 0601：2001 對粒子表面之算術平均粗度(Ra)及最大高度(Rz)進行測定，並求出其平均值。

【0128】

(實施例 2)

將四氯化矽 0.34 g(2 毫莫耳)變更為 0.68 g(4 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及評價。再者，

所獲得之二乙氧基鎂之鹵素含量為 0.5 質量%(若換算成四氯化矽含量則為 0.6 質量%)，其表面較比較例 1~4 平滑。將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 1。

【0129】

(實施例 3)

使用 0.51 g(4 毫莫耳)之 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 代替四氯化矽 0.34 g(2 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及評價。再者，所獲得之二乙氧基鎂之鹵素含量為 0.4 質量%(若換算成 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 含量則為 0.7 質量%)，其表面較比較例 1~4 平滑。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 1，又，將所獲得之 SEM 照片示於圖 2。

【0130】

(實施例 4)

使用 0.86 g(8 毫莫耳)之 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 代替四氯化矽 0.34 g(2 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及評價。再者，所獲得之二乙氧基鎂之鹵素含量為 0.2 質量%(若換算成 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 含量則為 0.7 質量%)，其表面較比較例 1~4 平滑。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 1。

【0131】

(實施例 5)

使用 0.56 g(4 毫莫耳)之 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 代替四氯化矽 0.34 g(2 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及評價。再者，所獲得之二乙氧基鎂之鹵素含量為 0.4 質量

% (若換算成 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 含量則為 0.8 質量%)，其表面較比較例 1~4 平滑。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 1。

【0132】

(比較例 1)

設為碘 1.0 g (4 毫莫耳) 代替四氯化矽 0.34 g (2 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及評價。再者，所獲得之二乙氧基鎂之鹵素含量為 1.8 質量%，其表面不平滑。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 1。

【0133】

(比較例 2)

設為氯化鎂(和光純藥工業製造，純度 97% 以上，塊狀，未進行篩選) 0.38 g (4 毫莫耳) 代替四氯化矽 0.34 g (2 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及評價。再者，所獲得之二乙氧基鎂之鹵素含量為 0.5 質量%(氯化鎂含量若換算成則為 0.6 質量%)，其表面不平滑。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 1。

【0134】

(比較例 3)

設為四氯化鈦 0.37 g (2 毫莫耳) 代替四氯化矽 0.34 g (2 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及評價。再者，所獲得之二乙氧基鎂之鹵素含量為 1.1 質量%(若換算成四氯化鈦含量則為 1.5 質量%)，其表面不圓滑。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 1，又，將所獲得之

SEM 照片示於圖 3。

【0135】

(比較例 4)

裝入金屬鎂粉 1.6 g、無水乙醇 29 g 及四氯化鈦 0.23 g(1.2 毫莫耳)代替裝入金屬鎂粉 1.6 g、無水乙醇 29 g 及四氯化矽 0.34 g(2 毫莫耳)，又，分 4 成次添加金屬鎂粉 6.4 g、乙醇 84 g 及四氯化鈦 0.53 g(2.8 毫莫耳)之混合物代替分 4 次添加金屬鎂粉 6.4 g 與乙醇 84 g 之混合物，除此以外，以與實施例 1 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及評價。再者，所獲得之二乙氧基鎂之鹵素含量為 1.3 質量%(若換算成四氯化鈦含量則為 1.7 質量%)，其表面不平滑。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 1。

【0136】 [表 1]

試驗例	促進劑種類	鹵素含量 (質量%)	促進劑含量 (質量%)	二烷氧基 Mg 純度 (質量%)	粒子表面	D ₅₀ (μm)	表面平滑度 (Ra)	最大高度 (Rz)
實施例 1	SiCl ₄	0.3	0.4	99.6	平滑	74.7	0.31	1.13
實施例 2	SiCl ₄	0.5	0.6	99.4	平滑	71.5	-	-
實施例 3	Si(CH ₃) ₂ Cl ₂	0.4	0.7	99.3	平滑	62.5	0.39	1.47
實施例 4	Si(CH ₃) ₃ Cl	0.2	0.7	99.3	平滑	57.9	-	-
實施例 5	Si(CH ₃)(C ₂ H ₅)Cl ₂	0.4	0.8	99.2	平滑	56.9	-	-
比較例 1	I ₂	1.8	1.8	98.2	粗糙	45.4	0.47	2.26
比較例 2	MgCl ₂	0.5	0.6	99.4	粗糙	26.7	-	-
比較例 3	TiCl ₄	1.1	1.5	98.5	粗糙	57.2	-	-
比較例 4	TiCl ₄ (分批)	1.3	1.7	98.3	粗糙	51.1	-	-

*表中，「-」表示未測定。

【0137】 根據實施例 1~5，藉由於金屬鎂與醇之反應中使用反應性較鹵素原子平穩之上述通式(1)所表示之鹵化矽化合物作為反應促進劑，即便將反應促進劑全部量一次性地導入至反應系中，金屬鎂與醇之反應亦平穩地進展，因此獲得表面平滑、純度較高且平均粒徑為 55 μm 以上之大粒徑二烷氧基鎂。

另一方面，碘為鹵素族原子因此反應性強烈，又，作為無機鹵

化合物之四氯化鈦與作為原料之醇之反應性極為強烈，因此無法穩定地獲得作為促進劑之效果，塊狀之氯化鎂難以充分地獲得作為反應促進劑之反應性，任一化合物於用作反應促進劑之情形時均會妨礙二烷氧基鎂粒子之生長，只能獲得平均粒徑較小之二烷氧基鎂粒子，並且即便可形成平均粒徑較大之粒子，亦會粒子表面不平滑、或鹵素含有率較多而為低純度，因此可知無法獲得如使用本發明之鹵化矽化合物作為反應促進劑時之表面平滑、平均粒徑較大且高純度之二烷氧基鎂粒子。

【0138】

(實施例 6)

<二乙氧基鎂之製造>

於具備累計型氣量計、滴液漏斗、攪拌器及迴流冷凝器且內部被氮氣填充之容量 2 L 之四口燒瓶內裝入金屬鎂粉(平均平均粒徑 169 μm)1.6 g、無水乙醇 29 g 及無水二氯化鎂(純度 99.9%，平均粒徑(D_{50})96.7 μm ，粒度分佈指數(SPAN)2.7，比表面積 7.9 m^2/g)0.38 g(4 毫莫耳)，其後，利用油浴加熱至乙醇之迴流溫度，並維持迴流狀態。繼而，分 4 次每 10 分鐘地向其中添加金屬鎂粉 6.4 g 與乙醇 84 g 之混合物。

添加全部量之後，進而進行 2 小時之加熱迴流，使反應結束。繼而，將反應液利用旋轉蒸發器進行乾燥，獲得粉末狀之二乙氧基鎂 100 g。

繼而，針對所獲得之二乙氧基鎂對表面平滑度(R_a)、表面最大高度(R_z)、平均粒徑(D_{50})、粒度分佈指數(SPAN)及鹵素含量(質量%)進行測定。又，對所獲得之二乙氧基鎂利用掃描型電子顯微鏡

(SEM)對粒子表面進行觀察。其結果為，實施例 6 所獲得之二乙氧基鎂粒子之表面較比較例 5～比較例 8 平滑。將評價結果示於表 2。

【0139】

(實施例 7)

作為無水氯化鎂，使用純度 99.8%、平均粒徑(D_{50}) $30.1\ \mu\text{m}$ 、粒度分佈指數(SPAN)6.3、比表面積 $60.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 者 0.38 g(4 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 6 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及分析。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 2。

【0140】

(比較例 5)

作為無水氯化鎂，使用鱗片狀之無水氯化鎂(和光純藥工業製造，純度 97%以上，篩網網眼 $500\ \mu\text{m}$ 以上且 $1180\ \mu\text{m}$ 以下之篩選品，比表面積 $0.6\ \text{m}^2/\text{g}$)0.38 g(4 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 6 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及分析。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 2。

【0141】

(比較例 6)

使用碘 0.9 g(3.5 毫莫耳)代替無水氯化鎂 0.38 g(4 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 6 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及分析。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 2。

【0142】

(比較例 7)

使用碘 1.1 g(4.3 毫莫耳)代替無水氯化鎂 0.38 g(4 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 6 相同之方式進行二乙氧基鎂之製造及分析。

將所獲得之二乙氧基鎂之分析結果示於表 2。

【0143】 [表 2]

試驗例	表面平滑度 (Ra)	最大高度 (Rz)	D ₅₀ 粒徑 (μm)	粒度分佈指數 (SPAN)	BD (g/ml)	比表面積 (m ² /g)	鹵素含量 (wt%)
實施例 6	0.46	1.95	56.5	1.33	0.295	21.6	0.59
實施例 7	0.28	1.17	55.9	1.60	0.304	18.6	0.47
比較例 5	0.72	3.70	59.7	2.98	0.181	33.9	0.55
比較例 6	0.63	2.64	53.9	0.76	0.288	18.4	0.74
比較例 7	1.07	4.47	58.7	0.92	0.361	19.6	1.22

【0144】 於在金屬鎂與醇之反應中將特定形狀之鹵化鎂(金屬鹵化物)作為反應促進劑之情形時，由於其反應性較鹵素族原子本身平穩，金屬鎂與醇之反應會平穩地進展，因此不會妨礙粒子之生長(造粒)，容易形成表面平滑且微粉成分較少之二烷氧基鎂粒子。

【0145】 另一方面，由於碘為鹵素族原子因此反應性強烈，又，作為無機鹵化合物之四氯化鈦與作為原料之醇之反應性極為強烈，因此難以以穩定之狀態獲得作為促進劑之效果，且任一化合物均會妨礙二烷氧基鎂粒子之生長，難以形成大粒徑二烷氧基鎂，又，即便可形成較大之粒子，亦會粒度分佈較寬、或粒子表面不平滑，因此無法獲得如將特定形狀之鹵化鎂(金屬鹵化物)用於促進劑時之表面平滑且微粉成分較少之二烷氧基鎂粒子。

【0146】 又，平均粒徑及比表面積自特定之範圍偏離之二氯化鎂由於作為促進劑之反應性過高或不充分，故而無法產率良好地獲得如將特定之範圍之鹵化鎂(金屬鹵化物)用於促進劑時之表面平滑之二烷氧基鎂粒子。

【0147】

(實施例 8)

< 烯烴聚合用固體觸媒成分之製備 >

於經氬氣充分置換且具備攪拌機之容量 500 ml 之圓底燒瓶中裝入四氯化鈦 30 ml 及甲苯 20 ml，形成混合溶液。繼而，將使用上述實施例 1 所獲得之二乙氧基鎂 10 g、甲苯 50 ml 及鄰苯二甲酸二正丁酯 3.3 ml(12.5 毫莫耳)所形成之懸浮液添加至保持於 10℃ 之液溫之上述混合溶液中。

其後，使液溫自 10℃ 升溫至 90℃，一面攪拌一面使該等於 90℃ 下反應 2 小時。

反應結束後，將所獲得之固體產物利用 90℃ 之甲苯 100 ml 進行 4 次洗淨，新加入四氯化鈦 30 ml 及甲苯 70 ml，並升溫至 110℃，一面攪拌 2 小時一面使之反應。反應結束後，利用 40℃ 之正庚烷 100 ml 進行 10 次洗淨，而獲得烯烴聚合用固體觸媒成分(A-1)。

再者，於該固體觸媒成分(A-1)中包含有鄰苯二甲酸二酯 14.2 質量%作為內部電子供應性化合物。又，對該固體觸媒成分中之鈦含有率進行測定，結果為 2.2 重量%。

< 烯烴聚合觸媒之形成及丙烯聚合 >

於經氬氣完全置換之內容積 2.0 公升之附攪拌機之高壓釜中裝入三乙基鋁 1.32 毫莫耳、環己基甲基二甲氧基矽烷 0.13 毫莫耳及上述固體觸媒成分(A-1)以鈦原子換算計 0.0026 毫莫耳，形成烯烴聚合用觸媒。

繼而，將氬氣 4 公升及液化丙烯 1.4 公升裝入高壓釜中，於 20℃ 下進行 5 分鐘預聚合，其後，升溫至 70℃，於 70℃ 下進行 1 小時之聚合反應，藉此獲得丙烯聚合體。將每 1 g 固體觸媒成分之聚合活性、及所獲得之聚合體之物性示於表 3。

< 聚合體之平均粒徑、粒度分佈指數及粒徑未滿 75 μm 之微粉量 >

針對所獲得之聚合體之平均粒徑、粒度分佈指數、及粒徑未滿 75 μm 之微粉量，使用數位圖像解析式粒徑分佈測定裝置 (Camsizer，堀場製作所股份有限公司製造)於下述測定條件下進行聚合體之體積基準累計粒度分佈之自動測定。

(測定條件)

漏斗位置：6 mm

相機之覆蓋區域：基礎相機未滿 3%，變焦相機未滿 10%

目標覆蓋區域：0.5%

進料機寬度：40 mm

進料機控制量：57，40 秒

測定初始量：47

最大控制量：80

控制之基準：20

圖像速率：50%(1：2)

粒徑定義：每 1 粒粒子測定 n 次而得之馬丁直徑(Martin's diameter)之最小值

SPHT(球形性)擬合：1

種類上限值：設為對數尺標，於 32 μm ～4000 μm 之範圍內選擇 50 點

【0148】

(比較例 8)

使用上述比較例 1 所獲得之二乙氧基鎂 10 g 代替上述實施例 1 所獲得之二乙氧基鎂 10 g，除此以外，以與實施例 8 相同之方式進行烯烴聚合用固體觸媒成分之製備、烯烴聚合觸媒之形成及丙烯聚

合，並進行所獲得之聚合體之物性評價。每 1 g 固體觸媒成分之聚合活性、及所獲得之聚合體之物性示於表 3。

【0149】 [表 3]

試驗例	丙烯聚合活性 (g-pp/g-cat)	丙烯聚合體		
		D ₅₀ (μm)	粒徑分佈指數 (SPAN)	≤ 75 μ 微粉 (質量%)
實施例 8	51,400	2,100	1.0	0.3
比較例 8	53,900	1,450	1.9	1.3

【0150】 將於實施例 1 中所獲得之表面平滑、平均粒徑較大且高純度之二烷氧基鎂用作烯烴聚合用固體觸媒成分之原料之實施例 8 中，獲得了平均粒徑(D₅₀)較大、粒徑分佈較窄、且微粉聚合體較少之聚丙烯粒子。

另一方面，將於比較例 1 中所獲得之表面粗糙、平均粒徑較小且純度較低之二烷氧基鎂用作烯烴聚合用固體觸媒成分之原料之比較例 8 中，所獲得之聚丙烯粒子之平均粒徑(D₅₀)較小，粒徑分佈較寬，又，微粉聚合體之比例較多。

【0151】

(實施例 9)

< 烯烴聚合用固體觸媒成分之製備 >

於經氮氣充分置換之具備攪拌機之容量 500 ml 之圓底燒瓶中裝入四氯化鈦 30 ml 及甲苯 20 ml，形成混合溶液。繼而，將使用上述實施例 6 所獲得之二乙氧基鎂 10 g、甲苯 50 ml 及鄰苯二甲酸二正丙酯 3.6 ml(15.5 毫莫耳)所形成之懸浮液添加至保持於 10℃ 之液溫之上述混合溶液中。

其後，使液溫自 10℃ 升溫至 90℃，一面攪拌一面使該等於 90℃ 下反應 2 小時。

反應結束後，將所獲得之固體產物利用 90℃ 之甲苯 100 ml 進行 4 次洗淨，新加入四氯化鈦 30 ml 及甲苯 70 ml，並升溫至 110℃，一面攪拌 2 小時一面使之反應。反應結束後，利用 40℃ 之正庚烷 100 ml 進行 10 次洗淨，而獲得烯烴聚合用固體觸媒成分(A-2)。

再者，於該固體觸媒成分(A-2)中包含有鄰苯二甲酸二酯 12.6 質量%作為內部電子供應性化合物。又，對該固體觸媒成分中之鈦含有率進行測定，結果為 2.93 重量%。

< 烯烴聚合觸媒之形成及丙烯聚合 >

於經氫氣完全置換之內容積 2.0 公升之附攪拌機之高壓釜中裝入三乙基鋁 1.32 毫莫耳、環己基甲基二甲氧基矽烷 0.13 毫莫耳及上述固體觸媒成分(A-2)以鈦原子換算計 0.0026 毫莫耳，形成烯烴聚合用觸媒。

繼而，將氫氣 4 公升及液化丙烯 1.4 公升裝入高壓釜中，於 20℃ 下進行 5 分鐘預聚合，其後，升溫至 70℃，於 70℃ 下進行 1 小時之聚合反應，藉此獲得丙烯聚合體。將每 1 g 固體觸媒成分之聚合活性、及所獲得之聚合體之物性示於表 4。

< 聚合體之平均粒徑、粒度分佈指數及粒徑未滿 75 μm 之微粉量 >

針對所獲得之聚合體之平均粒徑、粒度分佈指數、及粒徑未滿 75 μm 之微粉量，使用數位圖像解析式粒徑分佈測定裝置 (Camsizer，堀場製作所股份有限公司製造)於下述測定條件下進行聚合體之體積基準累計粒度分佈之自動測定。

(測定條件)

漏斗位置：6 mm

相機之覆蓋區域：基礎相機未滿 3%，變焦相機未滿 10%

目標覆蓋區域：0.5%

進料機寬度：40 mm

進料機控制量：57，40 秒

測定初始量：47

最大控制量：80

控制之基準：20

圖像速率：50%(1：2)

粒徑定義：每 1 粒粒子測定 n 次而得之馬丁直徑之最小值

SPHT(球形性)擬合：1

種類上限值：設為對數尺標，於 32 μm ~ 4000 μm 之範圍內選擇 50 點

【0152】

(比較例 9)

使用上述比較例 5 獲得之二乙氧基鎂 10 g 代替上述實施例 6 獲得之二乙氧基鎂 10 g，除此以外，以與實施例 9 相同之方式製備烯烴聚合用固體觸媒成分(A-3)，其後，進行烯烴聚合觸媒之形成及丙烯聚合，並進行所獲得之聚合體之物性評價。

再者，於該固體觸媒成分(A-3)中包含有鄰苯二甲酸二酯 13.3 重量%作為內部電子供應性化合物。

又，對該固體觸媒成分中之鈦含有率進行測定，結果為 2.83 重量%。將每 1 g 固體觸媒成分之聚合活性、及所獲得之聚合體之物性示於表 2。

【0153】

(比較例 10)

使用上述比較例 7 所獲得之二乙氧基鎂 10 g 代替上述實施例 6 所獲得之二乙氧基鎂 10 g，除此以外，以與實施例 9 相同之方式製備烯烴聚合用固體觸媒成分(A-4)，其後，進行烯烴聚合觸媒之形成及丙烯聚合，並進行所獲得之聚合體之物性評價。

再者，於該固體觸媒成分(A-4)中包含有鄰苯二甲酸二酯作為內部電子供應性化合物。

又，對該固體觸媒成分中之鈦含有率進行測定，結果為 3.08 重量%。將每 1 g 固體觸媒成分之聚合活性、及所獲得之聚合體之物性示於表 4。

【0154】 [表 4]

試驗例	觸媒物性					聚合活性 (g-pp/g-cat)	聚合體物性		
	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	SPAN	比表面積 (m ² /g)		D ₅₀ (μm)	SPAN	≤ 75 μm 微粉 (質量%)
實施例 9	35.1	53.3	90.1	1.03	122	46,600	1,780	0.9	0.3
比較例 9	39.5	44.5	132.6	2.09	279	43,800	1,360	1.7	1.2
比較例 10	41.9	49.3	98.8	1.16	168	39,600	1,680	1.3	0.8

【0155】 使用表面平滑、且粒度分佈較窄之實施例 6 所獲得之二烷氧基鎂之實施例 9 中，以較高之產率獲得粒度分佈指數較窄、且微粉較少之聚丙烯粒子。

另一方面，使用表面粗糙、且粒度分佈指數較寬之比較例 5、7 所獲得之二烷氧基鎂之比較例 9、10 中，所獲得之聚丙烯之粒度分佈指數較寬，微粉粒子之比例亦較多。

【符號說明】

【0156】

無

【發明名稱】(中文/英文)

二烷氧基鎂、二烷氧基鎂之製造方法、烯烴類聚合用固體觸媒成分及烯烴類聚合體之製造方法

Dialkoxymagnesium, a method for producing dialkoxymagnesium, solid catalyst component for olefin polymerization, and a method for producing olefin polymerization

【中文】

本發明係一種二烷氧基鎂，其特徵在於：粒子表面之算術平均粗度(Ra)為 0.5 以下，且粒子表面之最大高度(Rz)為 2.0 以下。根據本發明，能夠提供一種表面平滑之二烷氧基鎂。

【英文】

Dialkoxymagnesium is provided that has a particle surface on which the arithmetic mean roughness (Ra) is 0.5 or less and the maximum height (Rz) is 2.0 or less. The present invention provides dialkoxymagnesium having a smooth surface.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【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. 一種二烷氧基鎂，其特徵在於：粒子表面之算術平均粗度(Ra)為 0.5 以下，且粒子表面之最大高度(Rz)為 2.0 以下。

2. 一種二烷氧基鎂之製造方法，其係使金屬鎂與醇於反應促進劑之存在下進行反應而獲得二烷氧基鎂者，其特徵在於：

該反應促進劑為下述通式(1)所表示之鹵化矽化合物：



(式(1)中， R^1 為烷基或烷氧基；X 為氯原子或溴原子；n 為 0~3 之整數；於 n 為 2 以上時，數個 R^1 可互為相同或相異；於存在數個 X 時，數個 X 可互為相同或相異)。

3. 如請求項 2 之二烷氧基鎂之製造方法，其中，上述反應促進劑為四氟矽烷、四氯矽烷、四溴矽烷或四碘矽烷。

4. 如請求項 2 或 3 之二烷氧基鎂之製造方法，其中，上述醇為乙醇。

5. 一種二烷氧基鎂之製造方法，其係藉由使金屬鎂與醇於反應促進劑之存在下進行反應而獲得二烷氧基鎂者，其特徵在於：

該反應促進劑為平均粒徑(D_{50})為 500 μm 以下且比表面積為 1 m^2/g 以上之粉末狀之金屬鹵化物。

6. 如請求項 5 之二烷氧基鎂之製造方法，其中，上述金屬鹵化物之 D_{90} 之粒徑(D_{90})為 2000 μm 以下。

7. 如請求項 5 或 6 之二烷氧基鎂之製造方法，其中，上述金屬鹵化物之粒度分佈指數(SPAN)：

$$\text{SPAN} = (\text{D}_{90} - \text{D}_{10}) / \text{D}_{50}$$

為 7 以下。

8. 如請求項 5 至 7 中任一項之二烷氧基鎂之製造方法，其中，上述金屬鹵化物為二氯化鎂。

9. 如請求項 5 至 8 中任一項之二烷氧基鎂之製造方法，其中，上述醇為乙醇。

10. 一種烯烴類聚合用固體觸媒成分，其特徵在於：其係使請求項 1 之二烷氧基鎂(a)、鈦鹵化合物(b)及電子供應性化合物(c)接觸所獲得者。

11. 一種烯烴類聚合用固體觸媒成分，其特徵在於：其係使進行請求項 2 至 9 中任一項之二烷氧基鎂之製造方法所獲得之二烷氧基鎂(a)、鈦鹵化合物(b)、及電子供應性化合物(c)接觸所獲得者。

12. 一種烯烴類聚合用觸媒，其特徵在於：其係使(A)請求項 10 或 11 之烯烴類聚合用固體觸媒成分、(B)有機鋁化合物、及(C)外部電子供應性化合物相互接觸所獲得者。

13. 如請求項 12 之烯烴類聚合用觸媒，其中，上述(B)有機鋁化合物為下述通式(2)所表示之有機鋁化合物：



(式中， R^2 表示碳數 1~4 之烷基，Q 表示氫原子或鹵素原子，p 為 $0 < p \leq 3$ 之實數；於存在數個 R^2 之情形時，各 R^2 可互為相同或相異，於存在數個 Q 之情形時，各 Q 可相同亦可不同)。

14. 如請求項 12 或 13 之烯烴類聚合用觸媒，其中，上述(C)外部電子供應性化合物為選自下述通式(3)：



(式中， R^3 表示碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~12 之環烷基、碳數 3~12 之環烯基、碳數 6~15 之芳香族

烴基或具有取代基之碳數 6~15 之芳香族烴基，於存在數個 R^3 之情形時，數個 R^3 可互為相同或相異； R^4 表示碳數 1~4 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~6 之環烷基、碳數 6~12 之芳香族烴基或具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基，於存在數個 R^4 之情形時，數個 R^4 可互為相同或相異； q 為 $0 \leq q \leq 3$ 之整數)

所表示之有機矽化合物、及通式(4)：



(式中， R^5 及 R^6 表示氫原子、碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~20 之烯基、碳數 3~20 之環烷基、碳數 3~20 之環烯基或碳數 6~20 之芳基， R^5 及 R^6 可互為相同或相異，又，亦可相互鍵結而形成環，於存在數個 R^5R^6N 基之情形時，數個 R^5R^6N 基可互為相同或相異； R^7 表示碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 1~20 之烷氧基、乙烯氧基、碳數 3~20 之烯氧基、碳數 3~20 之環烷基、碳數 3~20 之環烷氧基、碳數 6~20 之芳基、碳數 6~20 之芳氧基，於存在數個 R^7 之情形時，數個 R^7 可互為相同或相異； s 為 1 至 3 之整數)

所表示之胺基矽烷化合物中之一種以上。

15. 一種烯烴類聚合體之製造方法，其特徵在於：於請求項 12 至 14 中任一項之烯烴類聚合用觸媒之存在下進行烯烴類之聚合。

