

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97143819 (2006.01)

※ 申請日期： 97.11.13 ※IPC 分類： C08F 4/654 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C08F 4/60 (2006.01)

用於乙烯聚合及共聚合的催化劑之製備方法

A PREPARATION METHOD OF CATALYST FOR ETHYLENE
POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三星 TOTAL 股份有限公司

SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

高洪植 / KO, HONG-SIK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

韓國 忠清南道 瑞山市 大山邑 獨串里 411-1

411-1, Dokgod-ri, Daesan-up, Seosan-shi, Chungcheongnam-do 356-874,
Republic of Korea

國 籍：(中文/英文)

韓國 / Republic of Korea

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1.楊春柄 / YANG, CHUN-BYUNG

2.金鐘式 / KIM, JONG-SIK

3.安鎮圭 / AHN, JIN-KYU

4.朴準勵 / PARK, JOON-RYEO

國 籍：(中文/英文)

1.2.3.4.韓國 / Republic of Korea

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 韓國、2008.2.26.、10-2008-017292

2. 韓國、2008.2.26.、10-2008-017293

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種用於乙烯(共)聚合的催化劑之製備方法，特別是有關一種包含下列步驟之方法：(1)藉由使鹵化鎂化合物與環醚和至少一種醇的混合溶劑接觸反應製備鎂化合物溶液；(2)使從上述步驟(1)產生之鎂化合物溶液與具有至少一個烷氧基之矽化合物反應；(3)藉由將鈦化合物加至一種從步驟(2)產生之產物製備撐體；及(4)使如此獲得之撐體與鈦化合物和視需要選用之單酯化合物反應，產生催化劑。根據本發明製備之催化劑具有經調整的粒子形狀，且其粒度可容易地調整。因此，使用該催化劑，可能以高產率製備具有高體密度的聚合物。

【先前技術】

眾所周知用於乙烯(共)聚合的含鎂之催化劑提供顯著高的催化活性和具有高體密度之聚合物，且也適合於液和氣相聚合作用。乙烯之液相聚合作用係指一種在本體乙烯或介質例如異戊烷或己烷中進行之聚合法。在該液相聚合作用中，自方法應用性之觀點來說，催化劑性質例如高活性、形狀、大小、粒度分佈、體密度、可溶解介質中之低分子量成分的含量及其類似者被認為是重要的。

在本發明所屬之技藝領域中，已知各種用於烯烴聚合之包含鎂且以鈦為主的催化劑，和其製備方法。特別地，已知許多使用鎂溶液獲得用於烯烴聚合的催化劑之方法，

其具有如上所述之高體密度。有藉由使鎂化合物與電子予體例如醇、胺、環醚、有機羧酸及其類似者，在烴溶劑存在下反應而獲得鎂化合物溶液之方法，例如，美國專利第 3,642,746、4,336,360、4,330,649 和 5,106,807 號，其中描述使用醇類之方法。此外，在此領域中已知許多藉由使該液體鎂溶液與鹵素化合物例如四氯化鈦反應製備鎂-受載催化劑之方法。得自該先前技藝之方法的催化劑可提供高體密度，然而它們仍然需要改良催化活性或氫反應性。有關於此，美國專利第 4,477,639 和 4,518,706 號描述使用四氫呋喃，也就是環醚，作為鎂化合物之溶劑的發明。

美國專利第 4,847,227、4,816,433、4,829,037、4,970,186 和 5,130,284 號描述製備用於烯烴聚合的催化劑之方法，其具有極佳聚合活性，且可提供具有改良體密度之聚合物，其係藉由使烷氧化鎂與電子予體例如酞酸二烷酯、酞醯氯及其類似者，及與氯化鈦化合物反應。

美國專利第 4,347,158、4,422,957、4,425,257、4,618,661 和 4,680,381 號描述製備催化劑之方法，其中催化劑係藉由將路易斯酸類例如氯化鋁加至氯化鎂撐體中和然後粉碎產物而製得。在上列專利中雖然已經補足催化活性，但它們仍然有致使催化劑形態例如催化劑的形狀、大小和粒度分佈是不規則的，和需要提高立體規則性之問題。

美國專利第 5,459,116 號描述一種催化劑，其可提供高聚合活性和具有體密度之聚合物，其中催化劑係藉由使包含作為電子予體的具有至少一個之羥基的酯類之鎂化合物

溶液與鈦化合物接觸反應，產生受載固體鈦催化劑而製得。然而，自粒子形態之觀點仍需要被改良。

技術問題

依照迄今之檢討，需要發展一種用於乙烯(共)聚合之新穎催化劑，其可透過一種簡單方法製備，且由於其容易可調整的粒子形狀和大小，所以可提供高聚合活性和具有高體密度之聚合物。

【發明內容】

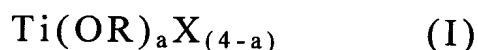
本發明之目的為提供一種用於乙烯(共)聚合的催化劑之新穎製備方法，其具有高催化活性且可藉由調整催化劑之形狀、粒度和粒度分佈提供具有高體密度之聚合物。明確地說，本發明係提供一種以簡單且有效的方式之用於乙烯(共)聚合的固體催化劑成分之製備方法，其可調整催化劑的形狀和提供非常高的體密度。

根據本發明之製備用於乙烯(共)聚合的催化劑之方法，其特徵在於包含下列步驟：

(1)藉由使鹵化鎂化合物與環醚和至少一種醇的混合溶劑接觸反應製備鎂化合物溶液；

(2)使從上述步驟(1)產生之鎂化合物溶液與具有至少一個烷氧基之矽化合物反應；

(3)藉由將以通式(I)表示之鈦化合物加至從步驟(2)產生之產物製備撐體：



[其中 R 為具有 C_{1-10} 之烷基；X 為鹵素原子；和 a 為 0-4 之整數]；及

(4)使所獲得之撐體與具有如上所示之通式(I)之鈦化合物和視需要選用之單酯化合物反應，產生催化劑。

至於在製備鎂化合物溶液之步驟(1)中的鹵化鎂化合物，可使用至少一種或二種選自由下列所組成群組之化合物：舉例而言，二鹵化鎂例如氯化鎂、碘化鎂、氟化鎂和溴化鎂；鹵化烷基鎂類例如鹵化甲基鎂、鹵化乙基鎂、鹵化丙基鎂、鹵化丁基鎂、鹵化異丁基鎂、鹵化己基鎂和鹵化戊基鎂；鹵化烷氧基鎂類例如鹵化甲氧基鎂、鹵化乙氧基鎂、鹵化異丙氧基鎂、鹵化丁氧基鎂和鹵化辛氧基鎂；及鹵化芳氧基鎂類例如鹵化苯氧基鎂和鹵化甲基苯氧基鎂、或與其他金屬之鎂錯合物。

雖然上列化合物可以簡單化學式表示，在一些其他情形中，一些化合物不可能以簡單式表示，視鎂化合物之製備方法而定。在該情形中，可被認為是一般所列鎂化合物之混合物。例如，藉由使鎂化合物與聚矽氧烷化合物、含鹵素之矽烷化合物、酯、醇及其類似物反應獲得之化合物、和藉由使鎂金屬與鹵矽烷或與醇、酚或醚在亞硫醯氯存在下反應獲得之化合物，也可使用於本發明中。較佳為鹵化鎂類，特別是氯化鎂、烷基氯化鎂類，較佳具有 C_{1-10} 之烷基、烷氧基氯化鎂類，較佳具有 C_{1-10} 之烷氧基和芳氧基氯化鎂類，較佳具有 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 之芳氧基。

在製備鎂化合物溶液之步驟(1)中，當鎂化合物轉化至鎂化合物溶液時，較佳者為使用環醚和至少一種醇類的混合溶劑。本文中所使用之環醚為在環中具有 3-6 個碳原子之環醚類和其衍生物。特佳為四氫呋喃和 2-甲基四氫呋喃，和最佳為四氫呋喃。本文中所使用之醇類可為具有 1-20 個碳原子之單價或多價醇類，和較佳提及為具有 2-12 個碳原子之醇類。

以一莫耳之鹵化鎂化合物為基準，使用於鎂化合物溶液之製備的環醚和至少一種醇類的混合溶劑之量較佳為 1-20 莫耳，更佳 2-10 莫耳。當使用之量小於 1 莫耳時，鎂化合物之溶解幾乎不能達成，和當其大於 20 莫耳時，輸入以獲得催化劑粒子的鈦化合物之量會被過量地增加，引起調整粒度之困難。此外，在上述混合溶劑中，環醚對至少一種醇類的莫耳比(環醚：醇類)較佳為 1：0.05-1：0.95。當超出該範圍時，其為較不佳的，因為幾乎不能達成球形催化劑之製備。

在製備鎂化合物溶液之步驟(1)中，鹵化鎂化合物與環醚和至少一種類型之醇類的混合溶劑的接觸反應，為了製備鎂化合物溶液，係在烴溶劑存在或不存在下進行。本文中所使用之烴溶劑可包括：脂族烴類例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷和煤油；脂環族烴類例如環己烷和甲基環己烷；芳族烴類例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙苯和異丙基甲苯；或鹵化烴類例如二氯丙烷、二氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳和氯苯。

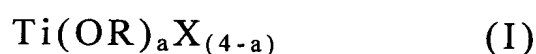
在製備鎂化合物溶液之步驟(1)中，雖然製備鎂化合物溶液之溶解溫度可視環醚和醇類之種類和量而改變，但較佳者為在室溫- 200℃，更佳約 50℃ -150℃ 之範圍內的溫度下溶解。

至於具有至少一個烷氧基之矽化合物，在使鎂化合物溶液與矽化合物反應之步驟(2)中，較佳者為具有 $R_nSi(OR^1)_{4-n}$ 之通式的化合物，其中 R 和 R^1 獨立地為具有 C_{1-12} 之烴，和 n 為 0-3 之整數。明確地說，可使用二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、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、丁基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙烯基三丁氧基矽烷、矽酸乙酯、矽酸丁酯、甲基三芳氧基矽烷及其類似者。以一莫耳之鹵化鎂化合物為基準，本文中所使用之具有至少一個烷氧基之矽化合物的量較佳為 0.005-3 莫耳，和更佳 0.05-2 莫耳。當具有至少一個烷氧基之矽化合物的量超出該範圍時，其為較不佳的，因為不能獲得所要的撐體形狀。

在使鎂化合物溶液與具有至少一個烷氧基之矽化合物反應之步驟(2)中，得自步驟(1)的鎂化合物溶液和具有至少一個烷氧基之矽化合物之間的接觸反應之溫度較佳為 0-100℃，和更佳 10-70℃。

在製備撐體之步驟(3)中，於 20-50℃ 之溫度將以下示通

式(I)表示之鈦化合物加至得自步驟(2)之產物中。然後，升高溫度和熟化混合物，產生可用作撐體之固體粒子：



其中，R 為具有 1-10 個碳原子之烷基；X 為鹵素原子；和 a 為 0-4 之整數。

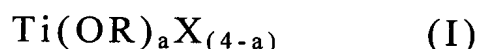
至於符合上述通式(I)之鈦化合物，例如，可使用四鹵化鈦例如 TiCl_4 、 TiBr_4 和 TiI_4 ；三鹵化烷氧基鈦例如 $\text{Ti(OCH}_3\text{)Cl}_3$ 、 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Cl}_3$ 、 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Br}_3$ 和 $\text{Ti(O(i-C}_4\text{H}_9\text{))Br}_3$ ；二鹵化烷氧基鈦例如 $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti(O(i-C}_4\text{H}_9\text{))}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Br}_2$ ；四烷氧基鈦例如 $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_4$ 、 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_4$ 和 $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9\text{)}_4$ ；或其混合物。較佳鈦化合物為四氯化鈦。

以一莫耳之鹵化鎂化合物為基準，在製備撐體之步驟(3)中所使用之鈦化合物的量，較佳為 0.1-500 莫耳；更佳 0.1-300 莫耳，和最佳 0.2-200 莫耳。當鈦化合物之量超出該範圍時，其為較不佳的，因為不能獲得所要的撐體形狀。當使鎂化合物溶液與鈦化合物反應時，再結晶固體成分之形狀和大小視反應條件而改變。因此，鎂化合物溶液和鈦化合物之間的反應在適當溫度下進行以使產生固體成分。較佳地，接觸反應係在 10-70°C，和更佳 20-50°C 之範圍的溫度下進行。接觸反應之後，逐漸地提高反應溫度，以使反應可在 50-150°C 的溫度範圍中另外充份地進行 0.5-5 小時。

在催化劑製備之步驟(4)中，使得自步驟(3)之撐體與鈦

化合物、或鈦化合物和單酯化合物反應，以製備催化劑。反應可透過一次、或兩次或三次或更多次反應進行，且希望藉由考慮催化劑性能、物質輸入和反應之經濟效益決定。

至於在步驟(4)中所使用之鈦化合物，以下示通式(I)表示之鈦化合物為較佳：



其中，R 為具有 1-10 個碳原子之烷基；X 為鹵素原子；和 a 為 0-4 之整數。

至於符合上述通式(I)之鈦化合物，舉例而言，可使用四鹵化鈦例如 TiCl_4 、 TiBr_4 和 TiI_4 ；三鹵化烷氧基鈦例如 $\text{Ti(OCH}_3\text{)Cl}_3$ 、 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Cl}_3$ 、 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Br}_3$ 和 $\text{Ti((i-C}_4\text{H}_9\text{))Br}_3$ 、二鹵化烷氧基鈦例如 $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti(O(i-C}_4\text{H}_9\text{))}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Br}_2$ ；四烷氧基鈦例如 $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_4$ 、 $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_4$ 和 $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9\text{)}_4$ ；或其混合物。較佳鈦化合物為四氯化鈦。以一莫耳之鹵化鎂化合物為基準，鈦化合物之量，較佳為 0.5-1000 莫耳，和最佳 1-500 莫耳。在此範圍中，可能獲得一種具有最優異的催化性能之催化劑。

在上述步驟(4)中視需要使用之單酯化合物總稱為以 R^1COOR^2 之通式表示的具有一個酯基之有機化合物，其中 R^1 和 R^2 分別地獨立地為具有 C_{1-25} 之烷基或芳基。例如，可提及烷基芳族酯類和其衍生物例如乙基苯甲酸酯、乙基溴苯甲酸酯、丁基苯甲酸酯、異丁基苯甲酸酯、己基苯甲酸酯、環己基苯甲酸酯及其類似者。以一莫耳之鹵化鎂化

合物為基準，本文中所使用之單酯化合物的量較佳為 0.01-500 莫耳，和更佳 0.1-50 莫耳。當超出該範圍時，其為較不佳的，因為不能獲得具有最優異的催化性能之催化劑。

藉由根據本發明方法的步驟(1)-(4)製備之催化劑係有利地使用於乙烯(共)聚合作用。特別地，催化劑可使用於乙烯同元聚合作用或乙烯與具有 3 個或更多碳原子之 α -烯烴類例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯和 1-己烯之共聚合作用。聚合作用係藉由使用一種包含(i)藉由上述根據本發明之方法製備的包含鎂、鈦、鹵素和電子予體之固體錯合物鈦催化劑，及(ii)一種選自週期表第 II 或 III 族之有機金屬化合物的催化劑系統進行。

本發明之固體錯合物鈦催化劑(i)可在用作聚合法中的成分之前使用於與乙烯或 α -烯烴類預聚合。預聚合使催化劑粒子被聚合物包圍，因此在聚合之後維持催化劑形狀和幫助聚合物形態的改良。預聚合可用如上所述之催化劑成分和有機鋁化合物例如三乙鋁，在足夠低的溫度和在乙烯或 α -烯烴壓力下，在烴溶劑例如己烷存在下進行。預聚合之後，聚合物：催化劑之重量比為約 0.1：1-60：1。

有機金屬化合物(ii)之通式為 MR_n ，其中 M 係選自週期表第 II 或 III 族金屬成分例如鎂、鈣、鋅、硼、鋁和鎵；R 為具有 C_{1-20} 之烷基例如甲基、乙基、丁基、己基、辛基和癸基；和 n 為金屬成分之原子價。至於有機金屬化合物，可有利地使用具有 C_{1-6} 烷基之三烷鋁類例如三乙鋁和三異

丁鋁、及其混合物。在一些情形中，可使用具有至少一個之鹵素或氫化物基的有機鋁化合物，例如二氯化乙鋁、氯化二乙鋁、倍半氯化乙鋁或氫化二異丁基鋁。

在本發明之催化劑存在下聚合作用可藉由在沒有有機溶劑的存在下之氣相或總體聚合，或在有機溶劑存在下之液相漿體聚合進行。聚合方法可在沒有氧、水和其他可充當催化劑毒之化合物的存在下進行。在液相漿體聚合之情形中，本發明固體錯合物鈦催化劑(i)在聚合系統中之所要濃度，相對於 1 升的溶劑，就催化劑中鈦原子而言為 0.001-5 毫莫耳，較佳約 0.001-0.5 毫莫耳。較佳溶劑包括：烷類例如戊烷、己烷、庚烷、正辛烷和異辛烷；環烷類例如環己烷和甲基環己烷；烷基芳族化合物例如甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙基苯、乙基甲苯、正丙基苯和二乙基苯；鹵化芳族化合物例如氯苯、氯苯和鄰二氯苯；及其混合物。在氣相聚合作用之情形中，本發明之固體錯合物鈦催化劑(i)的所要量，相對於 1 升的聚合體積，就催化劑中之鈦原子而言為 0.001-5 毫莫耳，較佳約 0.001-1.0 毫莫耳，和最佳約 0.01-0.5 毫莫耳。在該聚合作用中有機金屬化合物(ii)之所要濃度，以本發明催化劑(i)中的 1 毫莫耳鈦原子為基準，就鋁原子方面而言為約 1-2000 毫莫耳，更佳約 5-500 毫莫耳。

當聚合在高溫下進行時，不論所使用之聚合法，可獲得高速度之聚合。通常，聚合溫度較佳為約 20-200°C，和更佳 20-95°C。在聚合作用中，單體之壓力較佳為在大氣壓-100 atms，和更佳 2-50 atms 之範圍。

有利效果

藉由本發明之方法，可能以高產率獲得一種具有高催化活性之催化劑，和藉由在聚合作用中使用催化劑，可獲得具有高體密度和均勻粒度分佈之乙烯同元聚合物或共聚物。

【實施方式】

以下，經由下列實施例和比較例進一步說明本發明。然而，這些實施例只有說明之目的且絕不限制本發明。

實施例及比較例

實施例 1

在此實施例中，催化劑製備之產率係以所得催化劑之重量相對於最初輸入 MgCl_2 之重量的百分比(%)表示。

催化劑之粒度分佈係藉由使用一種雷射粒子分析器 (Mastersizer X, Malvern 儀器)測量。在結果中，平均大小係以 $D(v, 0.5)$ 表示，和粒度分佈以 $(D(v, 0.9)-D(v, 0.1))/D(v, 0.5)$ 表示，其中 $D(v, 0.5)$ 指示 50%樣品所顯示之粒度，和 $D(v, 0.9)$ 和 $D(v, 0.1)$ 分別地指示 90%樣品和 10%樣品所顯示之粒度。所測得分佈值較小，則分佈將為較窄。催化劑之組成係以 ICP 分析。

(i)製備鎂化合物溶液的步驟

將 230 克 MgCl_2 、2800 毫升甲苯、240 毫升四氫呋喃和 710 毫升丁醇加至氛圍已用氮取代、裝備有機械攪拌器之

10 升反應器。然後，以 550rpm 之速度攪拌混合物同時增加溫度至 110°C，且將其保持 3 小時以獲得一種均勻溶液。

(ii) 鎂化合物溶液和烷氧基矽烷化合物之間的接觸反應的步驟

將得自上述步驟(i)之鎂化合物溶液冷卻至 70°C，和然後將四乙氧化矽以四乙氧化矽/MgCl₂ = 0.15 的莫耳比加至其中且使反應 1 小時。

(iii) 製備固體撐體的步驟

將得自上述步驟(ii)之鎂化合物溶液冷卻至 35°C，和經 80 分鐘將 415 毫升 TiCl₄ 加至其中。然後經 1 小時將反應器之溫度升高至 60°C 和將混合物熟化 1 小時。反應之後，使混合物靜置 30 分鐘以使撐體沈下，和然後移除溶液之上部分。藉由重複下列步驟 3 次洗滌留在反應器中之漿體：加入 3000 毫升己烷；攪拌混合物和然後使其靜置；及除去其上澄液。

(iv) 製備催化劑的步驟

將得自步驟(iii)之撐體與 1600 毫升甲苯一起放進於 5°C 之反應器。於 250rpm 之攪拌速度，將 1400 毫升 TiCl₄ 加至混合物，和然後經 1 小時將反應器之溫度升高至 70°C 和熟化 2 小時。然後，使其靜置 30 分鐘致使沈澱，和移除上澄液。用 1600 毫升的經純化己烷洗滌如此獲得之催化劑漿體 7 次。所得催化劑中之 Ti 含量為 3.2 重量%(wt%)。

[聚合作用]

在烘箱中乾燥 2 升體積高壓釜和在其仍熱的時候裝

配。然後，藉由以交替方式供應氮和真空 3 次而用氮取代反應器內之氛圍。將 1000 毫升的正己烷注入反應器中和然後注入 2 毫莫耳的三乙鋁和 1000 毫升的氮。將反應器的溫度升高至 80°C 同時以 700rpm 攪拌，和將乙烯壓力調整到 120psig。然後，將上述催化劑以根據鈦原子為 0.03 莫耳之量注入。聚合作用進行 1 小時。一旦聚合完成，將反應器溫度降低至室溫，和將過量乙醇加至聚合產物。收集如此製備之產物和真空烘箱中乾燥至少 6 小時，獲得呈白色粉末之聚乙烯。

聚合活性(公斤聚乙烯/克催化劑)係計算為所得聚合物之重量(公斤)對使用之催化劑的量(克)之比率。聚合結果以及聚合物體密度(克/毫升)陳述於表 1 中。

實施例 2

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 1 中之相同方法進行，除了在步驟(ii)中，四乙氧化矽以 0.10 之四乙氧化矽/MgCl₂ 的莫耳比加入和使反應 1 小時之外。此實施例 2 之結果係顯示於表 1 中。

實施例 3

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 1 中之相同方法進行，除了在步驟(ii)中，四乙氧化矽以 0.05 之四乙氧化矽/MgCl₂ 的莫耳比加入和使反應 1 小時之外。此實施例 3 之結果係顯示於表 1 中。

實施例 4

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 1 中之相

同方法進行，除了在步驟(ii)中，四甲氧化矽取代四乙氧化矽以 0.10 之四甲氧化矽/ MgCl_2 的莫耳比加入和使反應 1 小時之外。此實施例 4 之結果係顯示於表 1 中。

實施例 5

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 1 中之相同方法進行，除了在步驟(ii)中，四丁氧化矽取代四乙氧化矽以 0.10 之四丁氧化矽/ MgCl_2 的莫耳比加入和使反應 1 小時之外。此實施例 5 之結果係顯示於表 1 中。

實施例 6

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 1 中之相同方法進行，除了在步驟(iv)中：加入 1400 毫升 TiCl_4 ；經 1 小時升高反應器溫度至 25°C ；在 25°C 下慢慢地輸入 55 毫升乙基苯甲酸酯；經 1 小時升高反應器溫度至 70°C ；熟化 2 小時；使其靜置 30 分鐘致使沈澱；分離上澄液；和用 1600 毫升的經純化己烷洗滌所得催化劑漿體 7 次之外。此實施例 6 之結果係顯示於表 1 中。

實施例 7

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 6 中之相同方法進行，除了在步驟(iv)中，加入 37 毫升的乙基苯甲酸酯之外。此實施例 7 之結果係顯示於表 1 中。

實施例 8

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 6 中之相同方法進行，除了在步驟(iv)中，加入 18 毫升的乙基苯甲酸酯之外。此實施例 8 之結果係顯示於表 1 中。

實施例 9

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 6 中之相同方法進行，除了在步驟(iv)中，加入 42 毫升的丁基苯甲酸酯取代乙基苯甲酸酯之外。此實施例 9 之結果係顯示於表 1 中。

實施例 10

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 6 中之相同方法進行，除了在步驟(iv)中，加入 21 毫升的丁基苯甲酸酯取代乙基苯甲酸酯之外。此實施例 10 之結果係顯示於表 1 中。

比較例 1

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 1 中之相同方法進行，除了在步驟(ii)中，反應係在沒有使用四乙氧化矽下進行之外。此比較例 1 之結果係顯示於表 1 中。

比較例 2

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 1 中之相同方法進行，除了在步驟(i)中，使用 960 毫升的四氫呋喃和不使用丁醇之外。此比較例 2 之結果係顯示於表 1 中。

比較例 3

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 6 中之相同方法進行，除了在步驟(ii)中，反應係在沒有使用四乙氧化矽下進行之外。此比較例 3 之結果係顯示於表 1 中。

比較例 4

(i)製備鎂化合物溶液的步驟

將 95 克 MgCl_2 、4000 毫升甲苯加至氛圍已用氮取代、裝備有機械攪拌器之 1.0 升反應器，且在 300rpm 之速度下攪拌。然後，將 620 毫升 2-乙基己醇加至其中和將溫度升高至 120°C 。使其反應 3 小時以使獲得均勻溶液，將其冷卻至 70°C 。

(ii)使鎂化合物溶液與烷氧基矽烷化合物接觸反應的步驟

將得自上述步驟(i)之鎂化合物溶液冷卻至 70°C ，和將然後 100.0 毫升的四乙氧化矽加至其中。使混合物反應 1 小時。

(iii)製備催化劑的步驟

將鎂化合物溶液的溫度(其為步驟(ii)之產物)調整到室溫(25°C)，和經 1 小時將 600 毫升 TiCl_4 逐滴加至其中。當加入完成時，經 1 小時將反應器溫度升高至 70°C ，和該升高之溫度維持 1 小時。停止攪拌之後，移除上澄液和將 3000 毫升的甲苯和 1000 毫升的 TiCl_4 連續地輸入到剩下的固相。將溫度升高至 100°C ，且保持 2 小時。反應之後，將反應器冷卻至室溫，和用 4000 毫升的己烷將其洗滌直到除去未反應之自由 TiCl_4 。所得固體催化劑之鈦含量為 3.7wt%。使用所獲得之催化劑，進行聚合，和結果陳述於表 1 中。

比較例 5

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如比較例 4 中之相同方法進行，除了在比較例 4 之步驟(ii)中，反應係在沒有使用四乙氧化矽下進行 1 小時之外。此比較例 5 之結果係

顯示於表 1 中。

比較例 6

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如比較例 4 中之相同方法進行，除了在比較例 4 之步驟(iii)中，在加入 TiCl_4 之後另外加入 30 毫升的苯甲酸乙酯之外。此比較例 6 之結果係顯示於表 1 中。

比較例 7

催化劑製備和聚合作用係藉由使用如實施例 6 中之相同方法進行，除了在比較例 6 之步驟(ii)中，反應係在沒有使用四乙氧化矽下進行 1 小時之外。此比較例 7 之結果係顯示於表 1 中。

表 1

	產 率 (%)	催化劑之 平均大小 (微米)	催化劑之 粒度分佈	聚合活性 (公斤 PE/克 催化劑)	體密度 (克 / 毫 升)
實施例 1	124	6.4	0.82	17.2	0.33
實施例 2	122	5.7	0.79	17.9	0.32
實施例 3	126	5.5	0.80	16.9	0.32
實施例 4	125	6.5	0.72	18.2	0.34
實施例 5	123	5.8	0.77	16.6	0.34
實施例 6	132	6.4	0.82	14.2	0.39
實施例 7	131	5.7	0.79	17.9	0.38
實施例 8	130	5.5	0.80	22.9	0.37
實施例 9	133	6.5	0.72	19.2	0.38
實施例 10	129	5.8	0.77	21.6	0.36

比較例 1	120	6.8	1.2	15.4	0.28
比較例 2	120	7.7	3.5	12.7	0.25
比較例 3	109	6.6	1.2	13.4	0.29
比較例 4	115	8.9	1.5	14.8	0.29
比較例 5	110	6.5	3.9	16.2	0.23
比較例 6	112	8.8	1.7	11.8	0.31
比較例 7	113	6.4	3.5	13.2	0.25

*) 催化劑之粒度分佈 = $(D(v, 0.9) - D(v, 0.1)) / D(v, 0.5)$

從上表 1 可知，在聚合作用中使用一種藉由本發明方法製備之催化劑，可能以高產率獲得一種具有高催化活性之催化劑，和具有高體密度和均勻粒度分佈之乙烯同元聚合物或共聚物。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

所提供的是一種用於乙烯(共)聚合的催化劑之製備方法，其包含下列步驟：(1)藉由使鹵化鎂化合物與環醚和至少一種醇的混合溶劑接觸反應製備鎂化合物溶液；(2)使從上述步驟(1)產生之鎂化合物溶液與具有至少一個烷氧基之矽化合物反應；(3)藉由將鈦化合物加至從步驟(2)產生之產物製備撐體；及(4)使如此獲得之撐體與鈦化合物和視需要選用之單酯化合物反應，產生催化劑。根據本發明製備之催化劑具有經調整的粒子形狀，且其粒度可容易地調整。因此，使用該催化劑，可能以高產率製備具有高體密度的聚合物。

六、英文發明摘要：

Provided is a preparation method of a catalyst for ethylene (co)polymerization, comprising the following steps: (1) preparing a magnesium compound solution by contact-reacting a halogenated magnesium compound with a mixed solvent of cyclic ether and at least one alcohol; (2) reacting the resulted magnesium compound solution from the above step (1) with a silicon compound having at least one alkoxy group; (3) preparing a support by adding a titanium compound to the resulted product from the step (2);

and (4) reacting thus obtained support with a titanium compound and optionally a monoester compound, resulting in a catalyst. Catalysts prepared according to the present invention have a regulated particle shape, and their particle size can be easily adjusted. Therefore, with such catalyst, it is possible to produce polymers having high bulk density at high production yield.

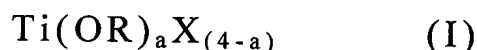
十、申請專利範圍：

1.一種製備用於乙烯聚合或共聚合的催化劑之方法，其特徵在於包含下列步驟：

(1)藉由使鹵化鎂化合物與環醚和至少一種醇的混合溶劑接觸反應製備鎂化合物溶液；

(2)使從上述步驟(1)產生之鎂化合物溶液與具有至少一個烷氧基之矽化合物反應；

(3)藉由將以通式(I)表示之鈦化合物加至從步驟(2)產生之產物製備撐體：



[其中 R 為具有 C₁₋₁₀ 之烷基；X 為鹵素原子；和 a 為 0-4 之整數]；及

(4)使所獲得之撐體與鈦化合物反應，產生催化劑。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中單酯化合物係在步驟(4)中另外加入。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，在步驟(1)中，該環醚為四氫呋喃或 2-甲基四氫呋喃，且該醇為具有 1-20 個碳原子之單或多價醇。

4.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中以一莫耳之鹵化鎂化合物為基準，在步驟(1)中混合溶劑之量為 1-20 莫耳。

5.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟(2)中的具有至少一個烷氧基之矽化合物具有 $\text{R}_n\text{Si(OR}^1\text{)}_{4-n}$ 之通式，其中 R 和 R¹ 獨立地為具有 C₁₋₁₂ 之烴，且 n 為 0-3 之整

數。

6.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中單酯化合物具有 R^1COOR^2 之通式，其中 R^1 和 R^2 獨立地為具有 C_{1-25} 之烷基或芳基。

7.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中以一莫耳之鹵化鎂化合物為基準，單酯化合物之量為 0.01-500 莫耳。

十一、圖式：

無

數。

6.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中單酯化合物具有 R^1COOR^2 之通式，其中 R^1 和 R^2 獨立地為具有 C_{1-25} 之烷基或芳基。

7.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中以一莫耳之鹵化鎂化合物為基準，單酯化合物之量為 0.01-500 莫耳。

十一、圖式：

無

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無