

400342

400342

公告本

A4

C4

申請日期	84 年 8 月 25 日
案 號	84108876
類 別	COEF 4/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	烯烴聚合反應所用固體觸媒成份及烯烴聚合物之製造方法
	英 文	A process for producing a solid catalyst component for olefin polymerization and a process for producing an olefin polymer
二、發明 人	姓 名	(1) 上井俊弘 (2) 橋正躬 (3) 齋藤純
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國千葉縣市原市辰巳台東二丁目一九番地三八
	住、居所	(2) 日本國千葉縣市原市根田六九八番地の二 (3) 日本國千葉縣君津市壱師二丁目二〇番地三號
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 智索股份有限公司 チッソ株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市北區中之島三丁目六番地三二號
	代 表 人 姓 名	(1) 後藤舜吉

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1994 年 9 月 6 日	6-238556	☒ 無主張優先權
日本	1994 年 9 月 6 日	6-238557	☒ 無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

89.3.27

五、發明說明 ()
5

應所用之固體觸媒成份。

年 月 日

修正
補充

本發明係以上述之知識為基礎而進行。

從上述顯而易見，本發明之目的乃是提供一種製備烯烴聚合反應所使用之固體觸媒成份之方法，該固體觸媒成份是適合於烯烴之氣相聚合反應，並具有良的外形與比較上較大之顆粒直徑，具有在聚合反應期間較佳之震裂阻抗，並在高聚合活性之下能提供高立體特異烯烴聚合物；本發明另一目的乃提供一種製備烯烴聚合物之方法，該方法係在存有結合上述固體觸媒成份之觸媒下，藉共聚合烯烴。

本發明之摘要

本發明具有下列 (1) 至 (8) 章程：

(1) 一種方法，其中鎂化合物與醇類之混合物 (A)，於熔融狀態噴灑至噴灑塔中，同時，噴灑塔之內側冷卻至不需任何在混合物 (A) 中之醇之大量蒸發而獲得固體成份 (B) 之溫度，接著從固體成份 (B) 中藉由部份地移除醇而獲得固體成份 (C)，其後，固體成份 (C) 與含鹵素之鈦化合物與電子施體 (E 1) 接觸而獲得固體成份 (D)，另外固體成份 (D) 與含鹵素之鈦化合物接觸而獲得烯烴聚合反應所用之最終固體觸媒成份之固體成份 (F)，

一種製備烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份 (F) 之方法，其特徵為：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(1)

發明之領域

本發明係關於烯烴聚合反應所用固體觸媒成份及烯烴聚合物之製造方法。尤其是關於3或多碳原子之烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之製造方法，該聚合可包含矽或一或多種烯烴與乙烯之共聚合，並且適合於氣相聚合，烯烴固體觸媒成份具有與顆粒直徑成比例之球體形式，且在聚合期間具有較佳之震裂阻抗；且本發明係關於使用上述固體觸媒成份而製造烯烴聚合物之方法。

先前技藝

關於烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份，在最近幾年曾知道所謂之載體型式固體觸媒（由鎂化合物證實）並發現一些關於聚合反應活性顯出較優越性能之技術。至於此載體型式固體觸媒成份，較佳為控制此固體觸媒顆粒之形狀，且為此曾知某些之方法。在另一方面，於最近幾年，如烯烴聚合反應方法，曾採用氣相聚合反應方法，該方法較使用聚合反應溶劑之傳統淤漿聚合法比較，且有較高之安全性且節省資源與能源。

然而，上述很多之載體型式固體觸媒成份是不足成為固體觸媒成份，因固體觸媒成份是需要適合烯烴之氣相聚合反應，需具比較上較大顆粒直徑之球體形狀，需在聚合期間具有較佳之震裂阻抗，並能提供高立體特異烯烴聚合物。特別是當震裂阻抗不足時，於所得之烯烴聚合物中之細緻粉末將增加，且其他不同之問題亦增加，如：細緻粉

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(2)

未聚合物附著於聚合反應容器之壁上，另一問題乃是細緻粉末伴隨未反應之烯烴流出聚合反應容器，沈積之設備（如管路，冷卻器等等）之內側，對於未反應乙烯烴之循環系統至聚合反應容器，因此沈積導致阻塞系統，且因粉末流動性之特徵導致降低流動性，因此從聚合反應容器中釋放烯烴聚合物將變的困難。

如先前技藝其中之一，曾發現一種方法，其中載體成份之熔化物於適當油中乳化而形成球形，熔融之顆粒，接著加入此顆粒至碳氫化合物介質中而快速固化，並使用所得之載體（日本專利公開公報號碼

S h o 5 5 - 1 3 5 1 0 2 , S h o 5 5 - 1 3 5 1 0 3
與 S h o 5 6 - 6 7 3 1 1) 。

根據此方法，獲得在形狀上改良至某些程度之固體觸媒成份，但是非常困難獲得可做為烯烴氣相聚合反應所用之具有較大顆粒直徑之球體形狀之觸媒成份；因此，此方法是不夠的。

至於曾發現之另一種不同之方法，其中溶於水或醇類之鎂化合物之溶液噴灑至經加熱之氮氣流中，接著從藉由加熱之氮氣所得之液滴，經蒸發其水份或醇類，並使用所得之載體（日本專利公開公報號碼：

S h o 4 9 - 6 5 9 9 9 , S h o 5 2 - 3 8 5 9 0 ,
S h o 5 8 - 4 5 2 0 6 , S h o 5 7 - 1 9 8 7 0 9 ,
S h o 5 9 - 1 3 1 6 0 6 與 S h o 6 3 - 2 8 9 0 0 5
) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

另外，日本專利公開公報號碼：S h o 6 3 - 5 0 3 5 5 0 發現一種方法，其中氯化鎂，醇類與電子施體之混合物，於熔融狀態，噴灑至藉由鈍性液體流動而冷卻之室內，使用不需蒸發溶劑之所得載體。

根據上述噴灑方法所得之載體具有比較上較大顆粒直徑，但增加一些問題：當與鹵化鈦接著進行處理時，載體將破裂而形成細緻顆粒；使用所得之載體於烯烴聚合反應做為固體觸媒成份時，在下列之方面是不足的：球狀體，在聚合反應期間之震裂抵抗與聚合活性。

另外，日本專利公開公報號碼：H e i 4 - 2 9 6 3 0 5 發現一種方法，其中根據使用噴灑方法所得之 $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ 載體，在比較低溫之下立刻與 $TiCl_4$ 反應，接著加入二異丁基酞酸塩，接著在高溫條件之下，在壬烷溶劑中反應此混合物而獲得烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份。

此方法亦顯出烯烴聚合物之立體特異性改良至某些程度之效果，但亦增加如上述傳統噴灑方法所伴隨之問題。

在另一方面，本申請案先前發現於日本專利公開公報號碼：H e i 3 - 1 1 9 0 0 3 (此後被稱為「先前發明」)，一種方法，其中鎂化合物與醇類之混合物，於熔融狀態噴灑而不需醇類之大量蒸發而獲得球體狀固體成份，接著從固體成份部份地移除醇類而獲得球體狀之載體，其後與含鹵素之 Ti 化合物與電子施體接觸，而獲得烯烴聚合反應之最終固體觸媒成份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

根據此方法，獲得烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份，該成份為球體狀且具有大顆粒直徑，但是當用於烯烴氣相聚合反應時，在聚合反應期間之震裂阻抗方面希望能更進一步之改良。

由本發明所解決之問題

如上所述，根據先前技藝之方法所獲得之烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份是不足以做為氣相聚合反應之固體觸媒成份，該成份是希望能顯出良好外形之特性，並具有比較上較大顆粒直徑且在聚合反應期間有較佳之震裂阻抗，並能夠提供具有高聚合活性之高立體特異烯烴聚合物。

本發明者曾致力於研究製備具有解決上述問題之烯烴聚合反應所用之觸媒成份之方法，且該成份適合於可含矽之 3 或多碳原子之烯烴之氣相聚合反應，或適合於乙烯與一或多種烯烴之氣相共聚合反應。

結果，改良了上述之先前發明並發現根據下列之方法可解決先前技藝之上述問題：

鎂化合物與醇類之熔融混合物，由指定組成物化學式所表示，噴灑至經冷卻之噴灑塔中，不需任何醇類之大量蒸發而獲得固體成份，接著在指定條件之下，藉由從固體成份中移除指定量之醇類，而獲得具有指定 X 射線繞射光譜之載體，左指定之溫度條件下，存在有具指定沸點之溶劑，使上述載體與含鹵素之鈦化合物與電子施體接觸，另外與鹵化鈦接觸，並使用所得之最終固體成為烯烴聚合反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

89.3.27

五、發明說明()
5

應所用之固體觸媒成份。

年 月 日

修正
補充

本發明係以上述之知識為基礎而進行。

從上述顯而易見，本發明之目的乃是提供一種製備烯烴聚合反應所使用之固體觸媒成份之方法，該固體觸媒成份是適合於烯烴之氣相聚合反應，並具有良的外形與比較上較大之顆粒直徑，具有在聚合反應期間較佳之震裂阻抗，並在高聚合活性之下能提供高立體特異烯烴聚合物；本發明另一目的乃提供一種製備烯烴聚合物之方法，該方法係在存有結合上述固體觸媒成份之觸媒下，藉共聚合烯烴。

本發明之摘要

本發明具有下列(1)至(8)章程：

(1) 一種方法，其中鎂化合物與醇類之混合物(A)，於熔融狀態噴灑至噴灑塔中，同時，噴灑塔之內側冷卻至不需任何在混合物(A)中之醇之大量蒸發而獲得固體成份(B)之溫度，接著從固體成份(B)中藉由部份地移除醇而獲得固體成份(C)，其後，固體成份(C)與含鹵素之鈦化合物與電子施體(E1)接觸而獲得固體成份(D)，另外固體成份(D)與含鹵素之鈦化合物接觸而獲得烯烴聚合反應所用之最終固體觸媒成份之固體成份(F)，

一種製備烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份(F)之方法，其特徵為：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

① 混合物 (A) 與固體成份 (B) 之組成物化學式為 $MgC_2 \cdot mROH$ ，其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基而 $m = 3.0$ 至 6.0 ；

② 固體成份 (C) 之組成物化學式由 $MgC_2 \cdot nROH$ 所代表，其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基而 $n = 0.4$ 至 2.8 ；

③ 在固體成份 (C) 之 X 射線繞射光譜中，與固體成份 (B) 之 X 射線繞射光譜比較，於折射角 $2\theta = 7$ 至 8° 並無發生新峰，或甚至發生，新峰之強度為固體成份 (C) 之 X 射線繞射光譜中，在折射角 $2\theta = 8.5$ 至 9° 所出現最高峰之強度之 2 倍或更少；且

④ 固體成份 (C) 與含鹵素之鈦化合物與電子施體接觸之溫度是在 110° 至 $135^\circ C$ 進行，並使用具有沸點 90° 至 $180^\circ C$ 之脂肪族碳氫化合物溶劑 (S)。

(2) 如項以 (1) 之方法，其中具有沸點 90° 至 $180^\circ C$ 之脂肪族碳氫化合物之溶劑 (S) 為異鏈烷烴混合物。

(3) 如項以 (1) 之方法，其中固體成份 (F) 之平均顆粒直徑為 10 至 $300 \mu m$ 。

(4) 如項以 (1) 之方法，其中烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份係用於可含矽之 3 或多碳原子之烯烴之聚合或用於乙烯與一或多種烯烴之共聚合。

(5) 一種製備烯烴共聚物之方法，其特徵為在由固體觸媒成份 a) 與 b) 有機鋁化合物 (AL)，且若需要

五、發明說明(7)

， c) 電子施體 (E 2) 所組成之觸媒存在下，共聚化一或多種烯烴，固體觸媒成份 a) 如下所製備：

鎂化合物與醇類之混合物 (A)，於熔融狀態，噴灑至噴灑塔中，同時，噴灑塔之內側冷卻至在混合物 (A) 中，不需任何醇類之大量蒸發而獲得固體成份 (B) 之溫度，而獲得固體成份 (B)，接著從固體成份 (B) 中藉由部份地移除醇類而獲得固體成份 (C)，其後，固體成份 (C) 與含鹵素之鈦化合物與電子施體 (E 1) 接觸，而獲得固體成份 (D)，另外固體成份 (D) 與含鹵素之鈦化合物接觸，

所得之固體觸媒成份 a) 滿足下列①至④之製備條件：

① 混合物 (A) 與固體成份 (B) 之組成物之化學式為 $MgC_2 \cdot mROH$ ，其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基而 $m = 3.0$ 至 6.0 ；

② 固體成份 (C) 之組成物化學式由 $MgC_2 \cdot nROH$ 所代表，其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基而 $n = 0.4$ 至 2.8 ；

③ 在固體成份 (c) 之 X 射線繞射光譜中，與固體成份 (B) 之 X 射線繞射光譜比較，於折射角 $2\theta = 7$ 至 8° 未發生新峰，或甚至發生，新峰之強度為固體成份 (C) 之 X 射線繞射光譜之折射角 $2\theta = 8.5$ 至 9° 所出現最高峰強度之 2 倍或更少；且

④ 固體成份 (C) 與含鹵素之鈦化合物與電子施體接

五、發明說明(8)

觸於 1 1 0 ° 至 1 3 5 °C 下進行，並使用具有沸點 9 0 ° 至 1 8 0 °C 之脂肪族碳氫化合物溶劑 (S) 。

(6) 如項以 (5) 之方法，其中具有沸點 9 0 ° 至 1 8 0 °C 之該脂肪族碳氫化合物溶劑 (S) 為一種異鍵烷烴混合物。

(7) 如項以 (5) 之方法，其中該固體觸媒成份 a) 之平均顆粒直徑為 1 0 至 3 0 0 μ m 。

(8) 如項以 (5) 之方法，其中該烯烴共聚物是一種乙烯與可含矽之 3 或多碳原子之烯烴共聚物，或乙烯與一或多種可含矽之 3 或多碳原子之烯烴之共聚物。

圖形之簡短描述

圖 1 顯示說明本發明方法中關於固體成份 (B) 之製備設備之流程圖。於圖 1 之符號意義如下所述：

- 1 : 原料進料管線
- 2 : 原料進料管線
- 3 : 經加壓之氮氣進料管線
- 4 : 溶解桶
- 5 : 加熱夾層
- 6 : 熔融混合物 (A) 之輸送管線
- 7 : 經加熱之氮氣進料管線
- 8 : 二流體噴嘴
- 9 : 噴灑塔
- 1 0 : 冷卻夾層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (9)

1 1 : 鈍性碳氫化合物溶劑 (S 1)

1 2 : 獲得固體成份 (B) 之管線

1 3 : 氣體排放管線

1 4 : 旋風器

1 5 : 伴隨氣體所排放固體成份 (B) 之管線

1 6 : 氣體排放管線

圖 2 顯示於例 1 所獲得之固體成份 (B) 之 X 射線繞射光譜。

圖 3 顯示於例 1 所獲得之固體成份 (C) 之 X 射線繞射光譜。

圖 4 顯示於比較例 4 所獲得之固體成份 ($MgCl_2 \cdot 1.7EtOH$) 之 X 射線繞射光譜。

圖 5 顯示關於本發明之方法，對於烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之製備流程圖之說明。

本發明之詳細描述

本發明之組成方式與效果將更詳細描述之。

於本發明中，對於製備固體觸媒成份 (F) 所使用之鎂化合物為無水氯化鎂且其可包含微量之水至商業上可利用之產品所含之量之程度。另外，所使用之醇類為由 ROH 式所代表之醇類 (其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基) 。

具體實例為：甲醇，乙醇，1-丙醇，2-丙醇，2-甲基-2-丙醇，1-丁醇，2-丁醇，2-甲基-1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

— 丁醇，2—甲基—2—丁醇，3—甲基—1—丁醇，1—戊醇，2—戊醇，3—戊醇，1—己醇，2—己醇，3—己醇，2—乙基己醇，1—辛醇，2—辛醇，1—壬醇，1—癸醇等等。在這些醇類之中，乙醇為最佳。另外，亦可能使用二或多種醇類之混合物。

在固體觸媒成份 (F) 之製備方法中，首先氯化鎂與醇類之混合物 (A) 被帶至熔融狀態。至於氯化鎂對醇類之重量比例，將二者混合以便於 $MgCl_2 \cdot mROH$ 之組成物化學式中得到 $m = 3.0$ 至 6.0 (其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基)。m 之範圍較佳為 3.0 至 5.8 ，更佳為 3.0 至 5.5 。若 m 小於 3.0 ，則將出現下列之問題：所得之烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之外形變成較劣等且降低烯烴聚合反應之活性。若 m 超過 6.0 ，則烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之震裂阻抗將變成較劣等。

當氯化鎂與具有上述組成之醇類之混合物 (A) 經加熱，獲得熔融狀態。加熱之溫度並無特別限制，只要能獲得熔融狀態之溫度或更高便可以，但較佳為 80° 至 $200^\circ C$ ，更佳為 100° 至 $180^\circ C$ ，最佳為 110° 至 $160^\circ C$ 。若加熱溫度過低，則發生下列問題：烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之外形變成較劣等且降低烯烴聚合反應活性。然而，若加熱溫度過高，則所得之烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之震裂阻抗將較差。

所得之熔融狀態之鎂化合物與醇類之混合物噴灑至具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (1)

有固定噴灑嘴之噴灑塔中，藉由泵或經加壓，加熱鈍性氣體，經由噴嘴而噴至經冷卻之噴灑塔中。

至於所使用之鈍性氣體如：氮，氦，氬等等，而最佳使用之鈍性氣體為氮氣。另外，噴灑嘴之功用為分散在噴灑塔中之熔融狀態之鎂化合物與醇類之混合物，而二流體噴嘴最佳使用之型式為可進料鈍氣至噴灑塔中之型式。至於噴灑所用之噴嘴大小是依照鈍氣之流量或熔融狀態之鎂化合物與醇類之混合物之噴灑流量而選擇，其可調整所形成之固體成份（B）之大小或顆粒大小之分佈。

本發明之噴灑方法是在經冷卻之噴灑塔中進行，而冷卻通常是藉由導入經冷卻之鈍氣或經冷卻之鈍性液態流體，例如，液態氮等而進行冷卻。另外，在噴灑期間，亦可能藉由經另一噴嘴噴灑經冷卻之鈍性碳氫化合物溶劑（S1），例如己烷，而提昇冷卻效果。在不需任何醇類之大量蒸發而獲得固體成份（B）之溫度是需要進行冷卻的，意即在氯化鎂與醇類之混合物（A）之組成物化學式與固體成份（B）之組成物化學式不變之程度之溫度。

因此，在噴灑塔之溫度是 -70° 至 10° ，較佳為 -50° 至 0°C ，更佳為 -40° 至 -5°C 。若冷卻溫度過度，則醇類蒸發，所得之固體成份（B）之顆粒外形不佳且不均質；因此是不可能達成本發明之目的。另外，過低之冷卻溫度是不可實施的。

根據本發明之上述方法噴灑之後，所得之固體成份（B）收集於噴灑塔之底部或在鈍性碳氫化合物溶劑（S1

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (12)

所導入之噴灑塔之底部。至於噴灑所需使用之鈍性碳氫化合物溶劑 (S 1)，為：脂肪族碳氫化合物，如：戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷等；經鹵化之脂肪族碳氫化合物，如：1，2-二氯乙烷，1，1，2-三氯乙烷等；芳香族碳氫化合物，如：苯，甲苯，二甲苯等；與經鹵化之碳氫化合物，如：氯苯，鄰-二氯苯等，而在其中是以脂肪族碳氫化合物較佳使用，在脂肪族碳氫化合物中又以己烷為最佳。

固體成份 (B) 之組成是與在噴灑之前熔融狀態之氯化鎂與醇類之混合物 (A) 相同，且其平均顆粒直徑約 10 至 300 μm 且其外觀為球體狀。

為了解釋本發明，本發明於製備上述固體產物 (B) 所採用之設備體系示於圖 1。

鎂化合物與醇類經由管線 1 與 2 導入至具有加熱夾層 5 之熔解桶 4 中，而鎂化合物與醇類之混合物 (A) 藉由加熱夾層 5 之加熱而形成熔融狀態。於熔融狀態之混合物 (A) 由管線 3 所導入之氮氣加壓而流經絕熱管線 6 而噴灑至由冷卻夾層 10 所冷卻之噴灑塔中，並由管線 7 導入經加熱之氮氣，而與此氮氣結合之。另外，鈍性碳氫化合物溶劑 (S 1) 11 預先導入至噴灑塔之底部並冷卻。熔融之混合物 (A) 於噴灑塔 9 中冷卻與固化，而所得之固體成份 (B) 收集於噴灑塔中較低部份之鈍性碳氫化合物溶劑 (S 1) 11 中。

所得之固體成份 (B) 與鈍性碳氫化合物溶劑 (S 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明(13)

) 從管線 1 2 排出，且若需要，分離鈍性碳氫化合物溶劑 (S 1)，其後，將成份送至下一步驟。在另一方面，由氣體所帶走之氣體成份與固體成份 (B) 經由管線 1 3 導入旋風器 1 4 中。由氣體所帶走之固體成份 (B) 經由管線 1 5 釋出，而氣體成份從管線 1 6 排出。

在本發明中，連接上一步驟，從所得之固體成份 (B) 中部份地移除醇類而獲得固體成份 (C)。

至於部份地移除醇類之方法可採用已知之不同方法。例如，①加熱固體成份之方法，②在真空之中保持固體成份 (B) 之方法或③在常溫或加熱中通鈍性氣體經由上述之固體成份 (B) 之方法。另外，亦可能採用結合部份地移除醇類之方法。至於易達成本發明之目的之方法，較佳為結合①與②之方法。

根據上述之方法從固體成份 (B) 中部份地移除醇類，是需要選擇部份地移除醇類部份之方法之條件，而在部份地移除醇類之後所得之固體成份 (C) 之組成爲式 $MgC\ell_2 \cdot nROH$ 所代表 (其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基)，n 可能在 0.4 至 2.8 之範圍之內。較佳之 n 值範圍爲 0.8 至 2.5 而特別佳之範圍爲 1.0 至 2.2。

若 n 小於 0.4，則所得之烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之烯烴聚合活性將降低。然而，若 n 超過 2.8，則固體成份 (C) 在後來與鹵化鈦接觸之方法中將破裂，而所得之烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份將含不定形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明(14)

，細緻粉顆粒，此外，震裂阻抗亦將變差。

本發明之方法所得到之固體成份(C)是必需滿足除了上述條件外之下列條件：

固體成份(C)之X射線繞射光譜中，與固體成份(B)之X射線繞射光譜比較，在折射角 $2\theta = 7^\circ$ 至 8° 並未發生新峰，或甚至發生，新峰之強度為固體成份(C)之X射線繞射光譜在 $2\theta = 8.5^\circ$ 至 9° 所出現之最高峰之強度之2倍或更小，較佳為上述強度之1.5倍或更小，更佳為上述強度之1.0倍或更小。

當滿足上述條件時，對於所得之烯烴聚合反應所用之固體成份之震裂阻抗將得到較大改善。

至於上述移除醇類部份之步驟之條件，需滿足X射線繞射光譜之上述條件，而除了上述條件之外，需避免快速移除醇類，而在真空之下，經由較長時間之加熱而進行移除醇類是較佳的。

至於具體條件，部份地移除醇類之步驟是在下列條件下進行：在真空之下，於具有為流化成份(B)與(C)之振動設備之容器中，於 0° 至 100°C 之加熱溫度下加熱2至1000小時，較佳為 10°C 至 80°C ，更佳為 20° 至 60°C ，而加熱時間更佳為3至500小時。

在本發明之方法中，含鹵素之鈦化合物與電子施體與根據上述方法所得之固體成份(C)於存在具有沸點

90° 至 180°C 之脂肪族碳氫化合物溶劑(S)下，在 110° 至 135°C 接觸而獲得固體成份(D)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明 (15)

至於含鹵素之鈦化合物與固體成份 (C) 接觸，使用式 $Ti(O R^1)_{4-u} X_u$ 表示，其中 R^1 代表烷基，環烷基或芳香基；X 代表鹵素；而 u 代表 $0 < u \leq 4$ 之選擇數字。

上述化合物之具體例為四氯化鈦，四溴化鈦，甲氧基鈦三氯化物，乙氧基鈦三氯化物，丙氧基鈦三氯化物，丁氧基鈦三氯化物，苯氧基鈦三氯化物，乙氧基鈦三溴化物，丁氧基鈦三溴化物，二乙氧基鈦二氯化物，二丁氧基鈦二氯化物，二乙氧基鈦二溴化物，二丁氧基鈦二溴化物，三乙氧基鈦氯化物等。使用這些含鹵素之鈦之一種或多種。另外，最佳為四氯化鈦。

至於與固體成份 (C) 接觸之電子施體，使用含一或多 O，N，S 或 P 原子之有機化合物。這些之中，使用電子施體如：醚，醇，酯，醛，脂肪族酸，酮，腈，胺，醯胺，異氰酸鹽，膦，亞磷酸鹽，次磷酸鹽，酸酐，含 Si-O-C 鍵化合物等。其中以酯較佳使用。

具體例為脂肪族單羧酸酯，如：乙基乙酸酯，乙烯基乙酸酯，異丁基乙酸酯，辛基乙酸酯，環己基乙酸酯等，芳香族之單羧酸酯，如：甲基苯甲酸酯，乙基苯甲酸酯，丙基苯甲酸酯，丁基苯甲酸酯，辛基苯甲酸酯，環己基苯甲酸酯，甲基苯醋酸酯，乙基苯醋酸酯，戊基苯醋酸酯，乙基乙基苯甲酸酯，甲基茴香酸酯，乙基茴香酸酯等，脂肪族多價羧酸酯，如：二乙基琥珀酸酯，二丁基琥珀酸酯，二乙基甲基丙二酸酯，二乙基乙基丙二酸酯，二乙基丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明 (16)

基丙二酸酯，二丁基順－丁烯二酸酯，二辛基順－丁烯二酸酯，二乙基丁基順－丁烯二酸酯，二乙基分解烏頭酸酯等，芳香族多價之羧酸酯，如：單甲基酞酸酯，二甲基酞酸酯，二乙基酞酸酯，二正丙基酞酸酯，二異丙基酞酸酯，二正丁基酞酸酯，二異丁基酞酸酯，二正庚基酞酸酯，二－2－乙基己基酞酸酯，二－正辛基酞酸酯，二乙基異酞酸酯，二乙基對酞酸酯，二丁基苯二羧酸酯等。使用這些電子施體之一種或多種。另外，最佳為芳香族多價之羧酸酯。

當上述之含鹵素之鈦化合物與電子施體與固體成份 (C) 接觸時，使用具有沸點 90° 至 180°C 之脂肪族碳氫化合物溶劑 (S)。

具有沸點 90° 至 180°C 之溶劑參考溶劑之蒸氣壓等於標準大氣壓 ($1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) 之溫度為 90° 至 180°C 之溶劑。

至於脂肪族碳氫化合物溶劑，只要其沸點為 90° 至 180°C 均可使用，不管是飽和，未飽和或經鹵化物可使用。

其具體例為正鏈烷烴，如：正庚烷，正辛烷，正壬烷，正癸烷等，異鏈烷烴，如：2，2，3，3－四甲基丁烷、2－乙基戊烷、2，2，3－三甲基戊烷、2，2，4－三甲基戊烷、2，3，4－三甲基戊烷、2－甲基己烷、3－甲基己烷、3－乙基己烷、2，2－二甲基己烷、2，3－二甲基己烷、2，4－二甲基己烷、2，5－

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明 (17)

二甲基己烷、3,3-二甲基己烷、3,4-二甲基己烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、4-甲基庚烷等，或其混合物是較佳使用的，而異鏈烷烴之混合物是特別佳的。

這些異鏈烷烴曾由 Exone 化學公司所售，商標品名 Isopar-C (沸點溫度：97°至104℃)，Isopar-E (沸點溫度範圍：116°至142℃)與 Isopar G (沸點範圍)：160°至174℃)；因此是易於從商業上利用的。

固體成份 (C)，含鹵素之鈦化合物，電子施體與溶劑 (S) 之使用量如下所述：

在固體成份 (C) 中，以一莫耳之 $MgCl_2$ 為基礎，使用1至100莫耳，較佳為3至50莫耳之含鹵素之鈦化合物。在固體成份 (C) 中，以一莫耳之 $MgCl_2$ 為基礎，使用之電子施體之量為0.01至1.0莫耳，較佳為0.01至0.8莫耳。另外，以1Kg之固體成份 (C) 為基礎，使用之溶劑 (S) 量為5至100 dm^3 ，較佳為5至70 dm^3 。

含鹵素之鈦化合物及電子施體 (E1) 與固體成份 (C) 之接觸順序並無特別限制，但較佳之方法為在溶劑 (S) 中懸浮固體成份 (C)，接著含鹵素之鈦化合物與懸浮液接觸，其後再與電子施體 (E1) 接觸。

含鹵素之鈦化合物及電子施體 (E1) 與固體成份 (C) 接觸之條件如下所述：

接觸溫度是110°至135℃，較佳為115°至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明 (18)

135℃，最佳為120°至135℃。若接觸溫度太高或太低，則所得之烯烴聚合反應所用之觸媒成份之烯烴聚合活性將降低。而接觸時間為5分鐘至20小時，較佳為10分鐘至15小時，最佳為10分鐘至10小時。

在上述方法中，藉由固體成份 (C) 與含鹵素之化合物與電子施體 (E1) 接觸所獲得之固體產物 (D)，藉由過濾，傾析或類似方法而分離，接著與含鹵素之鈦化合物接觸。

至於與固體成份 (D) 接觸之含鹵素鈦化合物，所使用之含鹵素鈦化合物與上述固體成份 (C) 所接觸之化合物相同，以式 $Ti(OR^1)_{4-u}X_u$ 表示 (其中 R^1 代表烷基，環烷基或芳香基，X 代表鹵素而 u 代表 $0 < u \leq 4$ 之可選擇數字。最佳使用之化合物為 $TiCl_4$ 。

當含鹵素之化合物與固體成份 (D) 接觸時，使用溶劑 (S2) 是更佳有效地達成本發明之目的。

至於溶劑 (S2)，與鈍性碳氫溶劑 (S1) 所述一樣，在上述噴灑步驟中，若需要則使用之，而當獲得固體成份 (D) 時，使用如所述之脂肪族碳氫化合物溶劑 (S)，而芳香族碳氫化合物，如：苯，甲苯，二甲苯等是較佳使用的，而甲苯是最佳的。溶劑之使用，特別是芳香族碳氫化合物，對於烯烴聚合反應所用之觸媒成份之烯烴聚合活性之改善是有效的。

固體成份 (D)，含鹵素之鈦化合物和溶劑 (S2) 之使用量如下所示。在固體成份 (D) 中，以一莫耳之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明 (19)

M g C l₂ 為基礎，所使用之含鹵素鈦化合物之量為 1 至 1 0 0 莫耳，較佳為 3 至 5 0 莫耳。另外，以 1 K g 之固體成份 (D) 為基礎，所使用之溶劑 (S) 量為 0 至 1 0 0 d m³，較佳為 5 至 7 0 d m³。

含鹵素之鈦化合物與固體成份 (D) 接觸之條件如下所述：

接觸溫度為 1 1 0 ° 至 1 3 5 ° C，較佳為 1 1 5 ° 至 1 3 5 ° C，最佳為 1 2 0 ° 至 1 3 5 ° C。接觸時間為 5 分鐘至 2 0 小時，較佳為 1 0 分鐘至 1 5 小時，最佳為 1 0 分鐘至 1 0 小時。

在固體成份 (D) 與含鹵素之化合物接觸之後所得之固體藉由過濾，傾析或類似方法分離，接著以鈍性碳氫化合物溶劑 (S 3) 洗滌所分離之固體而移除未反應物質，副產物等，因此所獲得之固體成份 (F) 為烯烴聚合反應所用之最終固體觸媒成份。

至於做為洗滌用之鈍性碳氫化合物溶劑 (S 3)，與上述鈍性碳氫化合物溶劑 (S 1) 說明相同，是可使用的。

所得之固體成份 (F) 之平均顆粒直徑視固體成份 (C) 而定，雖然在後來步驟有些微之減少，但通常是固體成份 (C) 之平均顆粒直徑之 9 0 至 1 0 0 %。達成本發明目的之固體成份 (F) 之平均顆粒直徑為 1 0 至 3 0 0 μ m，更佳為 1 5 至 2 0 0 μ m。

根據本發明之上述方法所獲得之固體成份 (F) 與有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明 (20)

機金屬化合物接觸成份結合，較佳為有機鋁化合物（A C），若需要，可結合電子施體（E 2），至於烯烴聚合反應所用之已知固體觸媒成份而製造一種觸媒並在烯烴聚合反應中使用之。而較佳為小量之烯烴與觸媒反應，而所得之觸媒做為烯烴聚合反應所用之前活性化觸媒。

至於有機鋁化合物（A L）為一種使用於烯烴聚合反應之有機金屬化合物觸媒成份，而有機鋁化合物較佳使用者為以式 $AlR^2_p R^3_q X_{3-(p+q)}$ 表示（其中 R^2 與 R^3 各代表一種碳氫化合物烷基，如：烷基，環烷基，芳香基等，或一種烷氧基，X 代表鹵素；p 與 q 各自代表 $0 < p + q \leq 3$ 之選擇性數字）。

具體實例為三烷基鋁，如：三甲基鋁，三乙基鋁，三—正丙基鋁，三—正丁基鋁，三異丁基鋁，三—正己基鋁，三異己基鋁，三—正辛基鋁等，二烷基鋁單鹵化物，如：氯化二乙基鋁，二—正丙基鋁氯化物，二異丁基鋁氯化物，二乙基鋁溴化物，二乙基鋁碘化物等，二烷基鋁氫化物，如：二乙基鋁氫化物等，烷基鋁倍半鹵化物，如：乙基鋁倍半氯化物等，單烷基鋁二鹵化物，如：乙基鋁二氯化物等，此外，烷氧基烷基鋁，如：二乙氧基單乙基鋁等亦可使用。

其中，以三烷基鋁與二烷基鋁單鹵化物較佳使用，而三烷基鋁為最佳使用。另外，這些有機鋁不僅可單獨使用，亦可由二種或多種混合物使用之。

至於電子施體（E 2），使用已知之電子施體用於控

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

小

五、發明說明 (21)

制在平常烯烴聚合反應期間所獲得之烯烴聚合物之立體特異性。具體上，電子施體使用如上述之電子施體，而具有 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 鍵之化合物是特別佳的。具體實例如下：

甲基三甲氧基矽烷，甲基三乙氧基矽烷，第三丁基三甲氧基矽烷，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，苯基三甲氧基矽烷，苯基三乙氧基矽烷，甲基乙基二甲氧基矽烷，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，二-第三丁基二甲氧基矽烷，二苯基二甲氧基矽烷，三甲基甲氧基矽烷，三甲基三乙氧基矽烷等。

這些電子施體不僅可單獨使用，亦可以二種或多種之混合物使用之。

所使用之各自觸媒成份之量與已知用於烯烴聚合反應所用之觸媒成份之例子相同。具體上，所使用之有機鋁化合物 (AL1)，在有機鋁化合物 (AL) 之 Al 原子量為 1 至 2,000 莫耳，較佳為 5 至 1,000 莫耳，以根據本發明之方法所獲得之固體觸媒成份中一莫耳之 Ti 原子為基礎；而使用之電子施體 (E2) 之量為 0 至 10 莫耳，較佳為 0.01 至 5 莫耳，以在有機鋁化合物 (AL) 中之 Al 原子一莫耳為基礎。

另外，使用為前活性化之烯烴之實例為線性單烯烴，如：乙烯，丙烯，丁-1-烯，戊-1-烯，己-1-烯，庚-1-烯，辛-1-烯等，與分支單烯烴，如：4-甲基戊-1-烯，2-甲基戊-1-烯等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明(22)

這些烯烴可相同或不同於聚合化之烯烴，且可以二或多種之混合物使用之。

烯烴聚合反應之例中，其中具有結合烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份(F)之觸媒，有機金屬化合物觸媒成份(AL)，且若需要，電子施體(E2)，或根據本發明之方法，藉由前活性化上述觸媒並隨即與少量之烯烴反應所獲得之觸媒是沒有限制的。上述聚合情況是適合於溶劑中進行懸浮聚合或本體聚合，但當觸媒使用於氣相聚合反應時，根據本發明之方法之烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之優點是特別顯現出。另外，於烯烴聚合反應中，使用前活性化觸媒之例子是較佳之實例。

在前活性化中，較佳為0.05至5,000g(較佳為0.05至3,000g)之烯烴，以1g之固體觸媒成份為基礎，在0°至100°C反應1分鐘至20小時，而形成0.01至2,000g之烯烴聚合物(較佳為0.05至500g)，以1g之固體觸媒成份為基礎。

因此所獲得之觸媒或經前活性化觸媒用於烯烴聚合反應。烯烴聚合條件如下：

聚合溫度：20°至150°C

聚合壓力：0.1至5MPa；而

聚合時間：通常約5分鐘至20小時。

在聚合反應中，適當量之氫之添加用以控制分子量，或類似方法是與傳統聚合方法相同的。

用於聚合反應之烯烴之實例如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明(23)

線性單烯烴，如：乙烯，丙烯，丁-1-烯，己-1-烯，辛-1-烯等；支鏈單烯烴，如：3-甲基-1-丁烯，4-甲基-1-戊烯，2-甲基-1-戊烯等；此外，二烯烴，如：丁二烯，異戊-間-二烯，氯丁二烯，1,4-己二烯，1,7-辛二烯，1,9-癸二烯，4-甲基-1,4-己二烯，5-甲基-1,4-己二烯，7-甲基-1,6-辛二烯等；與烯丙基三甲基矽烷，苯乙烯等。

特別是當聚合含矽之3或多碳原子之烯烴時，獲得高立體特性烯烴聚合物。

另外，這些烯烴不僅進行單聚合，亦可藉由與其他烯烴相互共聚合，例如：丙烯與乙烯，丁-1-烯與乙烯，丙烯與丁-1-烯，或三成份之結合之共聚合，如：丙烯，乙烯與丁-1-烯等。另外，亦可藉由在多重聚合中進料不同種類之烯烴而進行本體共聚合。

(例)

本發明藉由實例做更詳細之描述。

另外，在實例與比較例及其量測方法所採用之術語之定義如下：

(1) X射線繞射光譜：由Nippon Denshi公司所製造之X射線繞射裝置，使用Cu-K α 做為X射線來源，而量測之進行採用50KV之管電壓與150mA之管電流。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明(24)

(2) 在固體成份中之顆粒大小分佈：使用根據雷射光繞射方法之顆粒大小分佈量測裝置(Master Sizer MS 20)由 Malburn儀器公司所製造，固體成份散佈於礦油中而量測固體成份之顆粒大小分佈。

(3) 平均顆粒直徑：當顆粒大小直徑根據上述項次(2)量測，且每一顆粒大小之固體成份之積體為完整的，當完整體積佔據整體之50%時所獲得之顆粒直徑相當於標題之平均顆粒直徑。(單位： μm)。

(4) 徑距：

當以上述(3)之相同方法所獲得之完整體積佔據全體之90%時，顆粒直徑表示為 $D_{0.9}$ ；當完整體積佔據全體之10%時，顆粒直徑表示為 $D_{0.1}$ ；當上述(3)之平均顆粒直徑表示為 $D_{0.5}$ ，而徑距是以下列方程式所定義：

$$\text{徑距} = (D_{0.9} - D_{0.1}) / D_{0.5}$$

徑距為一種指標，指示顆粒大小分佈之程度。換句話說，徑距愈大，顆粒大小分佈愈廣，而徑距愈小，顆粒大小分佈愈窄。

(5) 聚合活性：

烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份每1Kg所聚合之烯烴之量，其相當於烯烴聚合活性之尺度。(單位：Kg·聚合物 / Kg·固體觸媒成份)。

(6) BD為鬆密度(單位：Kg / m³)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明(25)

例 1

(1) 固體成份(C)之製備

首先，使用如圖1所示之裝置製備固體成份(B)。

進入至已排除氮氣， 60 dm^3 容積之不銹鋼容器4中，而無水之 MgCl_2 (8 Kg)經由管線1進料至容器4中，乾乙醇(15.5 Kg)經由管線2進料至容器4中。

藉由通入加熱蒸氣至夾層5中，藉由攪拌並加熱所得之混合物(A)至 130°C ，而獲得在熔融狀態具有 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.0\text{ EtOH}$ 之組成物之混合物(A)，接著再攪拌2小時，其後經由管線3進料氮氣至已加熱至 130°C 之容器4中，昇高容器4之氣相部份之壓力至 0.5 MPa ，接著以 15 Kg/h 之速率經由二流體噴嘴8噴灑所得之均勻，熔融混合物(A)至已冷卻之噴灑塔9中，並一起經由管線7導入在 130°C 經加熱之氮氣。

先前已導入至噴灑塔9中之正己烷(250 dm^3)冷卻至 -15°C ，而為了在噴灑期間保持此溫度，在 -30°C 之冷媒流入屬於噴灑塔9之夾層10中而冷卻噴灑塔9之內側。

噴嘴8之型式為小型式，精密二流體噴嘴(BN-90，由Seito Kyoritsu Shokai所製造)，而經由管線7所導入之經加熱之氮氣流量為 $40\text{ dm}^3/\text{分}$ 。經由冷卻並固化熔融之混合物(A)而形成之固體成份(B)經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明(26)

收集而至已冷卻之正己烷 1 1 中，導入在噴灑塔 9 內側之底部。經由管線 1 2 將固體成份 (B) 與正己烷移至系統之外側，接著藉由分離正己烷而獲得固體成份 (B) (1 8 . 8 K g) 。根據所得之固體成份 (B) 之分析結果，固體成份 (B) 之組成是與熔融混合物 (A) 相同，意即為 $MgC_2O_4 \cdot 4EtOH$ 。另外，其外形為球體，平均顆粒直徑為 $130\mu m$ 且徑距為 1 . 5 。

為了部份地移除包含在所得固體成份 (B) (1 8 . 8 K g) 之乙醇，成份轉送至 $450dm^3$ 容積，真空乾燥器，接著在 2 6 7 P a 之真空之下進行 $35^\circ C$ 之乾燥 2 0 小時，另外再於 $45^\circ C$ 乾燥 4 小時，並接著在 $50^\circ C$ 乾燥 2 4 小時，而獲得固體成份 (C) (1 1 . 5 K g) 。

根據其分析結果，成份 (C) 之組成為 $MgC_2O_4 \cdot 1.7EtOH$ 。從固體成份 (C) 中，藉由篩移除小於 $65\mu m$ 之較小顆粒與大於 $180\mu m$ 之較大顆粒，而獲得具有平均顆粒直徑 $120\mu m$ 且徑距為 0 . 9 之固體成份 (C) (8 . 6 K g) 。

藉由噴霧所得之固體成份 (B) ($MgC_2O_4 \cdot 4.0EtOH$) 之 X 射線繞射光譜示於圖 2 。另外，具有部份地移除乙醇之固體成份 (C) ($MgC_2O_4 \cdot 1.7EtOH$) 之 X 射線繞射光譜示於圖 3 。新穎峰不會出現於折射角 $2\theta = 7$ 至 8° 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明(27)

(2) 烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之製備

在具有冷凝器與過濾器之 110 dm^3 容積不銹鋼反應器中，進料固體成份 (C) (8.6 Kg)，Isopar E (異鏈烷烴之混合物，由 Exone 化學公司所製造) (37 dm^3) 與 TiCl_4 (74 Kg) (做為含鹵素之鈦化合物)。在反應器之混合物邊攪拌邊加熱，當溫度到達 100°C 時，加入二異丁基酞酸塩 (1.8 Kg) 做為電子施體 (E)，接著昇高反應器內側之溫度至 127°C ，在相同溫度下，接觸處理 1.5 小時，然後藉由過濾移除液相部份，加入甲苯 (37 dm^3) 與 TiCl_4 (74 Kg)，在 120°C 加熱混合物 1 小時，藉由過濾移除液相部份，加入甲苯 (70 dm^3)，在 115°C 加熱混合物 0.5 小時，移除液相部份並以正己烷洗滌 3 次 (每次 50 dm^3) 而獲得烯烴聚合反應所用之觸媒成份之最後固體成份 (F) (6.0 Kg)。此固體成份 (F) 為球體且具有 $115\text{ }\mu\text{m}$ 之平均顆粒直徑與徑距為 1.0 。在固體成份 (F) 中之 Ti 含量為 2.0 重量 %。

(3) 烯烴聚合物之製造

在具有斜溜葉片之攪拌器之 20 dm^3 容積，不銹鋼反應器內，以氮氣清淨，並加入正庚烷 (18 dm^3)，三乙基胺 (150 mmol)，三異丙基二甲氧基矽 (22 mmol) 與固體成份 (F) 而在室溫獲得上述 (2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明(28)

) (180 g)，接著加熱此混合物至40℃，在0.03 MPa之丙烯分壓之下反應，而獲得先活性化之觸媒（每固體產物(F)(1 g)反應，須丙烯(3.0 g)）。

在110 dm³容積，連續的，側面型式，氣相聚合容器（長度／直徑=3.7），該容器具有攪拌器並以氮氣清淨，並進料聚丙烯粉末(25 Kg)（平均顆粒直徑：1500 μm）（曾移除小於500 μm之聚合物顆粒），接著另外連續地進料上面事先製備之觸媒(F)，以0.73 g/h之速率進料，並進料15重量%之三乙基胺與二異丙基二甲氧基矽之正己烷溶液以至於提供相對之莫耳比90與15（以在固體成份(F)中1 mole之Ti原子為基礎）。

另外，在聚合反應容器中進料氫而提供氫濃度對丙烯濃度之比例為0.02，且丙烯在聚合反應容器之內側保持壓力為2.15 MPa，而連續進行氣相丙烯之聚合反應150小時。

在聚合反應週期之間，從聚合反應容器中移除聚合物之速率為11 Kg/h，而使在聚合反應容器中所含之聚合物之液位保持在60體積%。

連續與氮氣接觸處理之移除聚合物包含5%體積之水蒸氣，在100℃30分鐘之後獲得聚丙烯顆粒。

在聚合反應初始化之後經過140小時所獲得之聚丙烯顆粒為球體且BD：440 Kg/m³，平均顆粒直徑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

永

五、發明說明(29)

: 2200 μ m 且小於 210 μ m 之精緻聚合物粉末：
0.05 重量%。

比較例 1

(1) 固體成份 (C) 之製備

以如例 1 (1) 之相同方法獲得此成份。

(2) 烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之製備

除了 Isopar E 以甲苯取代之代，重覆例 1 之方法，
且與固體成份 (C)，TiCl₄ 與二丁基酞酸塩所接觸
之溫度為 120 °C，而獲得烯烴聚合反應之固體觸媒成份
。此固體觸媒成份具有 115 μ m 之平均顆粒直徑目徑距
為 1.0。

(3) 烯烴聚合物之製備

除了固體成份 (F) 以上述 (2) 最後所獲得之固體
觸媒成份取代之外，重覆例 1 (3) 之方法，而獲得前活
性化之觸媒。

使用此前活性化觸媒，如例 1 (3) 之相同方法進行
丙烯氣相聚合反應。

比較例 2

(1) 固體成份 (C) 之製備

以如例 1 (1) 之相同方法獲得此成份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明 (30)

(2) 烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之製備

除了 Isopar E 以正己烷取代之外，重覆例 1 (2) 之方法，且與固體成份 (C)， $TiCl_4$ 與二異丁基酞酸塩之接觸溫度為 $90^{\circ}C$ ，而獲得烯烴聚合反應之固體觸媒成份。其具有 $76\mu m$ 之平均顆粒直徑與徑距為 1.5。

(3) 烯烴聚合物之製備

除了固體成份 (F) 以上述 (2) 所獲得之固體觸媒成份取代之外，重覆例 1 (3) 之方法，而獲得前活性化的觸媒。

使用此前活性化觸媒，如例 1 (3) 所述之相同方法進行丙烯氣相聚合反應。

比較例 3

(1) 固體成份 (C) 之製備

以如例 1 (1) 之相同方法獲得此固體成份 (C)。

(2) 烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之製備

除了 Isopar E 以 Isopar G 取代之外，重覆例 1 (2) 之方法，且與固體成份 (C)， $TiCl_4$ 與二異丁基酞酸塩接觸之溫度為 $140^{\circ}C$ ，而獲得烯烴聚合反應之固體觸媒成份。此成份具有 $114\mu m$ 之平均顆粒直徑且徑距為 1.0。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明(31)

(3) 烯烴聚合物之製備

除了固體成份(F)以上述(2)所獲得之最後固體觸媒成份取代之外,重覆例1(3)之方法,而獲得前活性化觸媒。此用此前活性化觸媒,以如例1(3)之相同方法進行丙烯氣相聚合反應。

比較例 4

(1) 固體成份(C)之製備

重覆例1(1)而獲得固體成份(B)(18.8 Kg)。

下一步,除了部份地移除在上述固體成份(B)(18.8 Kg)之乙醇之條件之外,重覆例1(1),在267 Pa之真空下進行,在60℃2小時,在70℃3小時,在80℃3.5小時,而獲得固體成份(11.5 Kg)。從此固體成份,藉由篩移除小於65 μ m之較小顆粒與大於180 μ m之較大顆粒,而獲得具有平均顆粒直徑115 μ m與徑距1.2之固體成份(6.9 Kg)。後來,分開重覆進行真空乾燥與篩選所得之上述固體成份(B)之程序,而獲得固體成份(13.8 Kg)。

藉由部份地移除上述固體成份所含之乙醇,而具有MgC₂O₄·1.7EtOH之組成。另外,此固體成份之X射線繞射光譜示於圖4。一個新穎之峰出現於折射角 $2\theta = 7.6^\circ$,且此新峰之強度為折射角 $2\theta =$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (32)

8 . 8 ° 之強度之 3 倍。

(2) 烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之製備

除了 I 固體成份 (C) 被根據上述之方法所獲得且經篩選之後之固體成份 (8 . 6 K g) 取代之外，重覆例 1 (2)，而獲得最後之觸媒成份 (6 . 0 K g)。此成份具有 8 0 μ m 之平均顆粒直徑且徑距為 2 . 5。

(3) 烯烴聚合物之製備

除了固體成份 (F) 被在上述 (2) 所得之最後固體觸媒成份取代之外，重覆例 1 (3)，而獲得前活性化觸媒。

使用此前活性化觸媒，在如例 1 (3) 之相同方法進行丙烯氣相聚合反應。

上述例 1 與比較例 1 至 4 之製備條件與聚合反應結果示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明(33)

表 1

例與比較例號碼		例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
成份(B)	在組成物 $MgCl_2 \cdot mEtOH$ 中之 m 值	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
成份(C)	在組成物 $MgCl_2 \cdot nEtOH$ 中之 n 值	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	X射線繞射光譜相對強度(註1)	0	0	0	0	3.0
(D)	溶劑	Isopar E	甲苯	正己烷	Isopar G	Isopar E
製備條件	接觸溫度	127	120	90	140	127
成份(E)	平均顆粒直徑(μm)	115	115	76	114	80
	顆粒直徑分佈徑距	1.0	1.0	1.5	1.0	1.5
聚合結果	聚合活性 (Kg·聚合物/Kg·觸媒)	15100	15200	10400	10800	15600
	BD(Kg/m ³)	440	430	370	360	310
	平均顆粒直徑(μm)	2200	2100	1300	2000	1420
	細緻粉末聚合物之量 (註2)(重量%)	0.05	0.85	3.52	0.50	1.75

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (34)

註 1 : 新峰 ($2\theta = 7$ 至 8°) 之強度對最大峰 ($2\theta = 8.5$ 至 9°) 之強度之比例。

註 2 : 小於 $210\mu\text{m}$ 顆粒直徑之細緻粉末聚合物之量，是以全體聚合物顆粒為基礎，並藉由篩選而量測之。

比較例 5

(1) 與 (2)

重覆例 1 (1) 而獲得固體成份 (B) 。除了固體成份 (B) 取代固體成份 (C) 且不在真空下進行乾燥之外，重覆例 1 (2) ，且從成份 (B) 中，藉由篩選而移除小於 $65\mu\text{m}$ 之較小顆粒與大於 $180\mu\text{m}$ 之較大顆粒，使用具有 $120\mu\text{m}$ 平均顆粒直徑與徑距 1.0 之所得成份 (14.9 Kg) ，使用量為 8.6 Kg ，而獲得最終之固體觸媒成份 (4.1 Kg) 。所得之最終固體觸媒成份碎粹且具有平均顆粒直徑 $55\mu\text{m}$ 與徑距為 1.8 。

(3) 除了固體成品 (F) 由根據上述步驟所得之最終固體觸媒成份取代之外，重覆例 1 (3) ，而獲得前活性化觸媒。

使用所得之前活性化觸媒，在如例 1 (3) 之相同方法進行丙烯氣相聚合反應。

比較例 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明(35)

(1) 除了使用無水 $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (8 Kg) 與無水乙醇 (6.6 Kg) 之外，如例 (1) 之相同方法進行噴霧而獲得固體成份 (12.3 Kg)。根據固體成份之分析結果，其組成物為 $MgCl_2 \cdot 1.7EtOH$ ，與無水 Mg 氯化物與乙醇之混合物做為原料所得之組成相同。另外，此固體成份包含大量之聚集體與無定形物，並具有平均顆粒直徑 $180 \mu m$ 與具有平均顆粒直徑 $180 \mu m$ 與徑距 2.1 之廣大之顆粒大小分佈。

從藉由上述步驟所獲得之固體成份 (12.3 Kg) 中，藉由篩而移除小於 $65 \mu m$ 之較小顆粒與大於 $180 \mu m$ 之較大顆粒，在真空之下，不需乾燥而獲得具有平均顆粒直徑 $119 \mu m$ 且徑距為 1.1 之固體成份 (4.9 Kg)。接著，分開進行重覆相同方法之上述步驟與篩選而獲得固體產物 (總量 9.8 Kg)。

(2) 除了固體成份 (C) 由根據上述 (1) 之方法所獲得並經過篩選之後之固體成份 (8.6 Kg) 取代之外，重覆例 1 (2)，而獲得最終固體觸媒成份 (6.6 Kg)。此成份具有平均顆粒直徑 $118 \mu m$ 與徑距 1.1。

(3) 除了固體成份 (F) 由上述 (2) 所得之最終固體觸媒成份取代之外，重覆例 1 (3)，而獲得前活性化的觸媒。使用此前活性化觸媒，以如例 1 (3) 之相同方法進行丙烯氣相聚合反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

永

五、發明說明 (36)

比較例 7

(1) 除了使用無水 $MgCl_2$ (8 Kg) 與無水乙醇 (25.2 Kg) 之外，以例 1 (1) 之相同方法進行噴霧，而獲得固體成份 (26.5 Kg)。根據此固體成份之分析結果，此成份具有如無水氯化鎂與乙醇之混合物做為原料之組成相同 ($MgCl_2 \cdot 6.5 EtOH$)，平均顆粒直徑為 $125 \mu m$ 且徑距為 1.4。

為了部份地移除在上述 (1) 所獲得之固體成份 (26.5 Kg) 中之乙醇，此成份在真空乾燥器中傳送，接著在 267 Pa 真空之中連續地進行乾燥，在 $35^\circ C$ 22 小時，在 $45^\circ C$ 6 小時，在 $53^\circ C$ 20 小時，而獲得固體 (10.6 Kg)。根據其分析結果，此固體具有 $MgCl_2 \cdot 1.7 EtOH$ 之組成。

接著，從此固體中，藉由篩選而移除小於 $65 \mu m^3$ 較小顆粒與大於 $180 \mu m$ 之較大顆粒，而獲得具有平均顆粒直徑 $120 \mu m$ 與徑距為 1.0 之固體 (8.9 Kg)。

(2) 除了固體成份 (C) 以根據上述 (1) 之方法所獲得並經篩選之 8.9 Kg 固體之部份 (8.6 Kg) 取代之外，重覆例 1 (2)，而獲得最終固體觸媒成份 (6.1 Kg)。此成份具有平均顆粒直徑 $96 \mu m$ 與徑距 1.4 且在與 $TiCl_2$ 與二異丁基酞酸塩接觸期間，此成份破裂。

(3) 除了固體成份 (F) 以上述 (2) 所得之最終

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (37)

固體觸媒成份取代之外，重覆例 1 (3)，而獲得前活性化之觸媒。使用此前活性化觸媒，進行丙烯氣相聚合反應。

比較例 8

(1) 重覆例 1 (1) 而獲得固體成份 (B) (18 . 8 K g)。除了當部份地移除在固體成份 (B) (18 . 8 K g) 中之乙醇時，此移除於 267 P a 之真空下連續進行，在 35 °C 20 小時，在 45 °C 4 小時，在 53 °C 37 小時之外，重覆例 1 (1)，而獲得固體成份 (6 . 3 K g)。根據分析結果，此固體成份之組成爲 $MgC_2O_4 \cdot 0.2EtOH$ 。

另外，從固體成份移除小於 65 μm 之較小顆粒與大於 180 μm 之較大顆粒，而獲得具有平均顆粒直徑 118 μm 與徑距 1 . 1 之固體成份 (4 . 5 K g)。接著，固體成份 (B) 之製備，且在真空之下重覆相同之方法分開地進行乾燥與篩選而獲得固體成份 (總量爲 9 . 0 K g)。

(2) 除了固體成份 (C) 由根據上述 (1) 之方法所獲得並經篩選之後之固體成份 (8 . 6 K g) 取代之外，重覆例 1 (2) 而獲得最後固體成份 (8 . 4 K g)。此成份具有平均顆粒直徑 118 μm 與徑距 1 . 1。

(3) 除了固體成份 (F) 由上述 (2) 所獲得之最終固體觸媒成份取代之外，重覆例 1 (3) 而獲得前活性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (38)

化觸媒。使用此前活性化觸媒，如例 1 (3) 之相同方法進行丙烯氣相聚合反應。

比較例 9

(1) 除了使用無水 $MgCl_2$ (10 Kg) 與無水乙醇 (7.3 Kg) (進行噴灑之外，重覆例 1 (1) 而獲得固體成份 (13.7 Kg)。

根據固體成份之分析結果，比固體成份之組成爲 $MgCl_2 \cdot 1.5 EtOH$ 與先前以乙醇噴灑氯化鎂之混合物是相同的。所得之固體成份具有平均顆粒直徑 $190 \mu m$ 與徑距 2.3，且包含大量之原子團與無定形物。

爲了部份地移除在上面步驟所得之固體成份 (13.7 Kg) 中所含之乙醇，此成份傳送至真空乾燥器，接著在 267 Pa 之真空下，於 $55^\circ C$ 乾燥 7 小時而獲得固體 (11.2 Kg)。從分析結果，固體之組成爲 $MgCl_2 \cdot 1.0 EtOH$ 。另外，從所得之固體中，藉由篩選，移除小於 $65 \mu m$ 之較小顆粒與大於 $180 \mu m$ 之較大顆粒，對於所得之固體 (4.5 Kg) 具有平均顆粒直徑 $122 \mu m$ 與徑距 1.2。接著，進行製備，重覆相同之方法，分開進行上述固體成份之真空乾燥與篩選而獲得固體 (總量 9.0 Kg)。

(2) 除了固體成份 (C) 以根據上述 (1) 之方法所得並經篩選之後之固體 (8.6 Kg) 取代之外，重覆

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

永

五、發明說明(39)

例 1 (2)，而獲得最終固體觸媒成份 (8.4 Kg)。此成份具有平均顆粒直徑 $120\ \mu\text{m}$ 與徑距 1.1。

(3) 除了固體成份 (F) 由上述 (2) 所得之最終固體觸媒成份取代之外，重覆例 1 (3)，而獲得前活性化觸媒。使用此前活性化觸媒，以如例 1 (3) 之相同方法，進行丙烯之氣相聚合反應。

例 2

(1) 固體成份 (C) 之製備

除了使用無水 $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{EtOH}$ (8 Kg) 與無水乙醇 (19.4 Kg) 及經由管線 7 至二流體噴嘴 8 之經加熱氮氣之流量為 $50\ \text{dm}^3/\text{min}$ 之外，進行如例 1 (1) 之相同方法之噴灑，而獲得固體成份 (B) (21.9 Kg)。根據此固體成份 (B) 之分析結果，此固體成份之組成為 $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{EtOH}$ ，為先前噴灑之氯化鎂與乙醇之混合物相同。所得之固體成份 (B) 具有平均顆粒直徑 $100\ \mu\text{m}$ 與徑距 1.3。

為了部份地移除由上述步驟所得之固體成份 (B) (21.9 Kg) 所含之乙醇，將此成份傳送至真空乾燥器，接著在 267 Pa 之真空之下，於 40°C 乾燥 15 小時，另外在 50°C 乾燥 3 小時，接著在 56°C 乾燥 18 小時，而獲得固體成份 (c) (11.0 Kg)。從分析結果，此固體成份之組成為 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{EtOH}$ 。從此固體成份 (C)，藉由篩選，移除小於 $45\ \mu\text{m}$ 之較小

五、發明說明(40)

顆粒與大於 $150\ \mu\text{m}$ 之較大顆粒，而獲得具有平均顆粒直徑 $91\ \mu\text{m}$ 與徑距 1.0 之固體成份 (C) ($8.7\ \text{Kg}$)。

藉由部份地移除乙醇所獲得之上述固體成份 (C) ($\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\ \text{EtOH}$) 進行 X 射線繞射分析。新峰出現於折射角 $2\theta = 7.6^\circ$ ，但其強度為在折射角 $2\theta = 8.8^\circ$ 之峰之 1.5 倍。

(2) 烯烴聚合反應所用之固體觸媒之製備

除了固體成份 (C) 由根據上述方法 (1) 所得且經篩選之後之固體成份 (C) ($8.6\ \text{Kg}$) 取代之外，重覆例 1 (2)，而獲得固體成份 (F) ($5.9\ \text{Kg}$)，該成份做為烯烴聚合反應最終之固體觸媒成份。此固體成份 (F) 具有平均顆粒直徑 $88\ \mu\text{m}$ 與徑距 1.0 。

(3) 烯烴聚合反應

除了固體成份 (F) 由上述 (2) 所得之固體成份 (F) 取代之外，重覆例 1 (3)，而獲得前活性化觸媒。

使用此前活性化觸媒，如例 1 (3) 之相同方法進行丙烯氣相聚合反應。

例 3

(1) 固體成份 (C) 之製備

除了使用無水 MgCl_2 ($8\ \text{Kg}$) 與無水乙醇 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

永

五、發明說明(41)

17.4 Kg) 之外，如例 1 (1) 之相同方法進行噴灑而獲得固體成份 (B) (20.5 Kg)。從此固體成份 (B) 之分析結果，此固體成份之組成爲 $MgC_2O_4 \cdot 4.5EtOH$ ，與先前噴灑之 MgC_2O_4 與乙醇之混合物 (A) 相同。所得之固體成份 (B) 具有平均顆粒直徑 $130\mu m$ 與徑距 1.5。

爲了部份地移除於上述步驟所得之固體成份 (B) (20.5 Kg) 中所含之乙醇，此固體成份傳送至真空乾燥器中，接著在 267 Pa 之真空下，於 35℃ 乾燥 19 小時，另外在 45℃ 乾燥 4 小時，接著在 50℃ 乾燥 24 小時，而獲得固體成份 (C) (13.5 Kg)。從分析結果，此固體成份 (C) 之組成爲 $MgC_2O_4 \cdot 2.1EtOH$ 。從此固體成份 (C) 中藉由篩選移除小於 $65\mu m$ 之較小顆粒與大於 $180\mu m$ 之較大顆粒，而獲得具有平均顆粒直徑 $120\mu m$ 與徑距 1.0 之固體成份 (C) (10.2 Kg)。

進行此固體成份 (C) ($MgC_2O_4 \cdot 2.1EtOH$) 之 X 射線繞射分析。在折射角 $2\theta = 7$ 至 8° 並未出現新峰。

(2) 烯烴聚合反應所用之固體觸媒成份之製備

除了使用在上述 (1) 所得並經篩選之後之固體成份 (C) (8.6 Kg)；Isopar E 以正庚烷取代爲溶劑；二異丁基酞酸塩由二正丁基酞酸塩 (1.8 Kg) 取代

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

永

五、發明說明 (42)

爲電子施體；固體成份 (C) 與 $TiCl_4$ 及二正丁基酞酸塩之接觸溫度爲 $120^\circ C$ 之外，重覆例 1 (2)，而獲得固體成份 (F) (5.5 Kg)，該成份做爲烯烴聚合反應最終之固體觸媒成份。固體成份 (F) 具有平均顆粒直徑 $118 \mu m$ 與徑距 1.0。

(3) 烯烴聚合物之製備

除了使用上述 (2) 所得之固體成份 (F) 做爲固體成份 (F) 之外，重覆例 1 (3)，而獲得前活性化觸媒。

使用所得之前活性化觸媒，如例 1 (3) 之相同方法進行丙烯氣相聚合反應。

比較例 5 至 9 及例 2 與例 3 之製備條件及聚合反應結果示於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

永

五、發明說明 (43)

表 2

例與比較例之號碼		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	例 2	例3
成份(B)	在組成物式 $MgCl_2 \cdot mEtOH$ 中之 m 值	4.0	1.7	6.5	4.0	1.5	5.0	4.5
成份(C)	在組成物式 $MgCl_2 \cdot nEtOH$ 中之 n 值	4.0	1.7	1.7	0.2	1.0	1.5	2.1
	X射線繞射光譜相對強度(註1)	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	1.5	0
(D)	溶劑	Isopar E	Isopar E	Isopar E	Isopar E	Isopar E	Isopar E	正庚烷
製備條件	接觸溫度	127	120	90	140	127	127	120
成份(E)	平均顆粒直徑(μm)	55	118	96	118	120	88	118
	顆粒直徑分佈徑距	1.8	1.1	1.4	1.1	1.1	1.0	1.0
聚合結果	聚合活性 (Kg·聚合物/Kg·觸媒)	15100	15200	10400	10800	15600	15500	15900
	BD(Kg/m ³)	440	430	370	360	310	440	430
	平均顆粒直徑(μm)	2200	2100	1300	2000	1420	2210	2230
	細緻粉末聚合物之量 (註2)(重量%)	0.05	0.85	3.52	0.50	1.75	0.08	0.07

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明(44)

註 1：在 $2\theta = 7$ 至 8° 之新峰強度對在 $2\theta = 8.5$ 至 9° 最大強度之比例。

註 2：小於 $210\mu m$ 顆粒直徑之細緻粉末聚合物之量，是以全體聚合物顆粒為基礎，並藉由篩選而量測之。

(本發明之效果)

本發明之主要效果：在烯烴聚合反應中使用根據本發明之方法所得之烯烴聚合反應固體觸媒成份時，是易於穩定地產生具有經長週期並不會造成任何操作問題之顯著高聚合活性之高立體特異烯烴聚合物。

從上述例 1 至 3 中，顯而易見的，根據本發明之方法所獲得之固體觸媒成份，在震裂阻抗方面是較佳的，且具有較狹窄之顆粒大小分佈區域。特別是當此觸媒成份使用於氣相聚合反應時，是易於獲得具有比較上較大顆粒直徑與較高鬆密度，具有非常少量之細緻粉末聚合物具有高聚合反應活性之聚合物顆粒。

然而，若根據除了本發明之方法外之其他方法所得之固體觸媒成份應用於烯烴聚合反應，如：細緻粉末聚合物的發生，低聚合反應活性等操作上之問題增加；因此不可能穩定地產生高立體特異烯烴聚合物（參見比較例 1 至 9）。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

四、中文發明摘要(發明之名稱)

烯烴聚合反應所用固體觸媒成份及
烯烴聚合物之製造方法

由下列方式所製備之固體觸媒成份對於烯烴聚合反應
有較佳之震裂阻抗與較狹窄之顆粒大小分佈區域：

在塔中，於熔融狀態，噴灑 Mg 化合物與醇類之混合
物；冷卻塔之內側；而獲得成份 (B)；從 (B) 中移除
部份醇，而獲得固體成份 (C)；與含鹵素之 Ti 化合物
與具有 (C) 之電子施體接觸；而獲得 (D)；接觸 (D)
) 與含鹵素之 Ti 化合物；在上述方法中，詳加說明 (A)
)，(B) 與 (C) 之組成物化學式；詳加說明 (C) 與
(B) 比較之 X 射線繞射光譜；在指定之溫度下，使用經
指定沸點之脂肪族碳氫化合物而接觸 (C) 與含鹵素之
Ti 化合物與電子施體。

A process for producing a solid catalyst component
for olefin polymerization and a process for
英文發明摘要(發明之名稱：producing an olefin polymer

A solid catalyst component for olefin polymerization
superior in shatter resistance and narrowness of particle
size distribution, is provided,

which component is prepared by

spraying a mixture of Mg compound with an alcohol
in a molten state, in a column; cooling the inside of
the column; to obtain a component (B); partly removing
the alcohol from (B), to obtain a solid component (C);
contacting a halogen-containing Ti compound and an electron
donor with (C); to obtain (D); contacting (D) with
a halogen-containing Ti compound;

in the above process,

specifying the composition formulas of (A), (B) and
(C); specifying the X-ray diffraction spector of (C) in
comparison of that of (B); and contacting (C) with
a halogen-containing Ti compound and an electron donor
using an aliphatic hydrocarbon of a specified b.p., in
a specified temperature.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱)

烯烴聚合反應所用固體觸媒成份及
烯烴聚合物之製造方法

由下列方式所製備之固體觸媒成份對於烯烴聚合反應
有較佳之震裂阻抗與較狹窄之顆粒大小分佈區域：

在塔中，於熔融狀態，噴灑 Mg 化合物與醇類之混合
物；冷卻塔之內側；而獲得成份 (B)；從 (B) 中移除
部份醇，而獲得固體成份 (C)；與含鹵素之 Ti 化合物
與具有 (C) 之電子施體接觸；而獲得 (D)；接觸 (D)
) 與含鹵素之 Ti 化合物；在上述方法中，詳加說明 (A)
)，(B) 與 (C) 之組成物化學式；詳加說明 (C) 與
(B) 比較之 X 射線繞射光譜；在指定之溫度下，使用經
指定沸點之脂肪族碳氫化合物而接觸 (C) 與含鹵素之
Ti 化合物與電子施體。

A process for producing a solid catalyst component
for olefin polymerization and a process for
英文發明摘要(發明之名稱：producing an olefin polymer

A solid catalyst component for olefin polymerization
superior in shatter resistance and narrowness of particle
size distribution, is provided,

which component is prepared by

spraying a mixture of Mg compound with an alcohol
in a molten state, in a column; cooling the inside of
the column; to obtain a component (B); partly removing
the alcohol from (B), to obtain a solid component (C);
contacting a halogen-containing Ti compound and an electron
donor with (C); to obtain (D); contacting (D) with
a halogen-containing Ti compound;

in the above process,

specifying the composition formulas of (A), (B) and
(C); specifying the X-ray diffraction spector of (C) in
comparison of that of (B); and contacting (C) with
a halogen-containing Ti compound and an electron donor
using an aliphatic hydrocarbon of a specified b.p., in
a specified temperature.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍
附件 1 (a)

年 月 日

修正
補充

第 84108876 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 3 月呈

1. 一種用於烯烴聚合反應之固體觸媒成份之製備方法，其中鎂化合物與醇之混合物 (A) 於熔融狀態噴灑至噴灑塔中，在同時，噴灑塔之內側冷卻至不會大量蒸發在混合物 (A) 中之醇而獲得固體成份 (B) 之溫度，而獲得固體成份 (B)，接著於減壓及 20°C 至 60°C 之溫度下藉由從固體成份 (B) 部份地移除醇，而獲得固體成份 (C)，其後，固體成份 (C) 與含鹵素之鈦化合物與電子施體 (E1) 接觸，而獲得固體成份 (D)，另外，固體成份 (D) 與含鹵素之鈦化合物接觸而獲得用於烯烴聚合反應之最終觸媒成份之固體成份 (F)，

其特徵在於

① 混合物 (A) 與固體成份 (B) 之組成物化學式為 $\text{MgC}_2\text{O}_2 \cdot m\text{ROH}$ ，其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基且 $m = 3.0$ 至 6.0 ；

② 固體成份 (C) 之組成物化學式由 $\text{MgC}_2\text{O}_2 \cdot n\text{ROH}$ 所代表，其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基且 $n = 0.4$ 至 2.8 ；

③ 在固體成份 (C) 之 X 射線繞射光譜中，與固體成份 (B) 之 X 射線繞射光譜比較，在折射角 $2\theta = 7$ 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

長

訂

線

六、申請專利範圍
附件 1 (a)

年 月 日

修正
補充

第 84108876 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 3 月 呈

1. 一種用於烯烴聚合反應之固體觸媒成份之製備方法，其中鎂化合物與醇之混合物 (A) 於熔融狀態噴灑至噴灑塔中，在同時，噴灑塔之內側冷卻至不會大量蒸發在混合物 (A) 中之醇而獲得固體成份 (B) 之溫度，而獲得固體成份 (B)，接著於減壓及 20°C 至 60°C 之溫度下藉由從固體成份 (B) 部份地移除醇，而獲得固體成份 (C)，其後，固體成份 (C) 與含鹵素之鈦化合物與電子施體 (E1) 接觸，而獲得固體成份 (D)，另外，固體成份 (D) 與含鹵素之鈦化合物接觸而獲得用於烯烴聚合反應之最終觸媒成份之固體成份 (F)，

其特徵在於

① 混合物 (A) 與固體成份 (B) 之組成物化學式為 $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH}$ ，其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基且 $m = 3.0$ 至 6.0 ；

② 固體成份 (C) 之組成物化學式由 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ 所代表，其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基且 $n = 0.4$ 至 2.8 ；

③ 在固體成份 (C) 之 X 射線繞射光譜中，與固體成份 (B) 之 X 射線繞射光譜比較，在折射角 $2\theta = 7$ 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

長

訂

線

六、申請專利範圍

8° 並未發生新峰，或是甚至發生，該新峰之強度為固體成份（C）之X射線繞射光譜之折射角 $2\theta = 8.5$ 至 9° 所出現最高峰之強度之2倍或更小；

④對1莫耳固體成份（C）中之 $MgCl_2$ ，使用1至100莫耳含鹵素之鈦化合物及0.01至1.0莫耳電子施體（E1）；以及

⑤使用具有沸點 90° 至 $180^\circ C$ 之脂肪族碳氫化合物溶劑（S），在 115° 至 $135^\circ C$ 進行固體成份（C）與含鹵素之鈦化合物及電子施體之接觸。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中具有沸點 90° 至 $180^\circ C$ 之脂肪族碳氫化合物溶劑（S）為一種異鏈烷烴混合物。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中固體成份（F）之平均顆粒直徑為10至 $300\mu m$ 。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中烯烴聚合反應所使用之固體觸媒成份用於聚合可包含矽之3或更多碳原子之烯烴，或用於共聚合一或多種烯烴與乙烯。

5. 一種製備烯烴（共）聚物之方法，其特徵為在由固體觸媒成份a）與b）一種有機鋁化合物（AL），若需要，加入c）電子施體（E2）所組成之觸媒之存在下，（共）聚合一或多種烯烴，

固體觸媒成份a）之製備如下：

鎂化合物與醇之混合物（A）於熔融狀態噴灑至噴灑塔中，同時，噴灑塔之內側冷卻至不會大量蒸發在混合物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

六、申請專利範圍

(A) 中之醇而獲得固體成份 (B) 之溫度，而獲得固體成份 (B)，接著從固體成份 (B) 中藉由部份地移除醇而獲得固體成份 (C)，其後，固體成份 (C) 與含鹵素之鈦化合物及電子施體 (E1) 接觸，而獲得固體成份 (D)，另外，固體成份 (D) 與含鹵素之鈦化合物接觸，而

所得之固體觸媒成份 a) 滿足下列製備條件①至④；

① 混合物 (A) 與固體成份 (B) 之組成物之化學式為 $MgCl_2 \cdot mROH$ ，其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基而 $m = 3.0$ 至 6.0 ；

② 固體成份 (C) 之組成物之化學式由 $MgCl_2 \cdot nROH$ 所代表，其中 R 代表 1 至 10 C 之烷基且 $n = 0.4$ 至 2.8 ；

③ 在固體成份 (C) 之 X 射線繞射光譜中，與固體成份 (B) 之 X 射線繞射光譜比較，在折射角 $2\theta = 7$ 至 8° 並未發生新峰，或甚至發生，該新峰之強度為固體成份 (C) 之 X 射線繞射光譜之折射角 $2\theta = 8.5$ 至 9° 所出現最高峰之強度之 2 倍或更小；且

④ 使用具有沸點 90° 至 $180^\circ C$ 之脂肪族碳氫化合物溶劑 (S)，在 110° 至 $135^\circ C$ 進行固體成份 (C) 與含鹵素之鈦化合物及電子施體接觸。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中具有沸點 90° 至 $180^\circ C$ 之脂肪族碳氫化合物溶劑 (S) 為一種異鏈烷烴混合物。

六、申請專利範圍

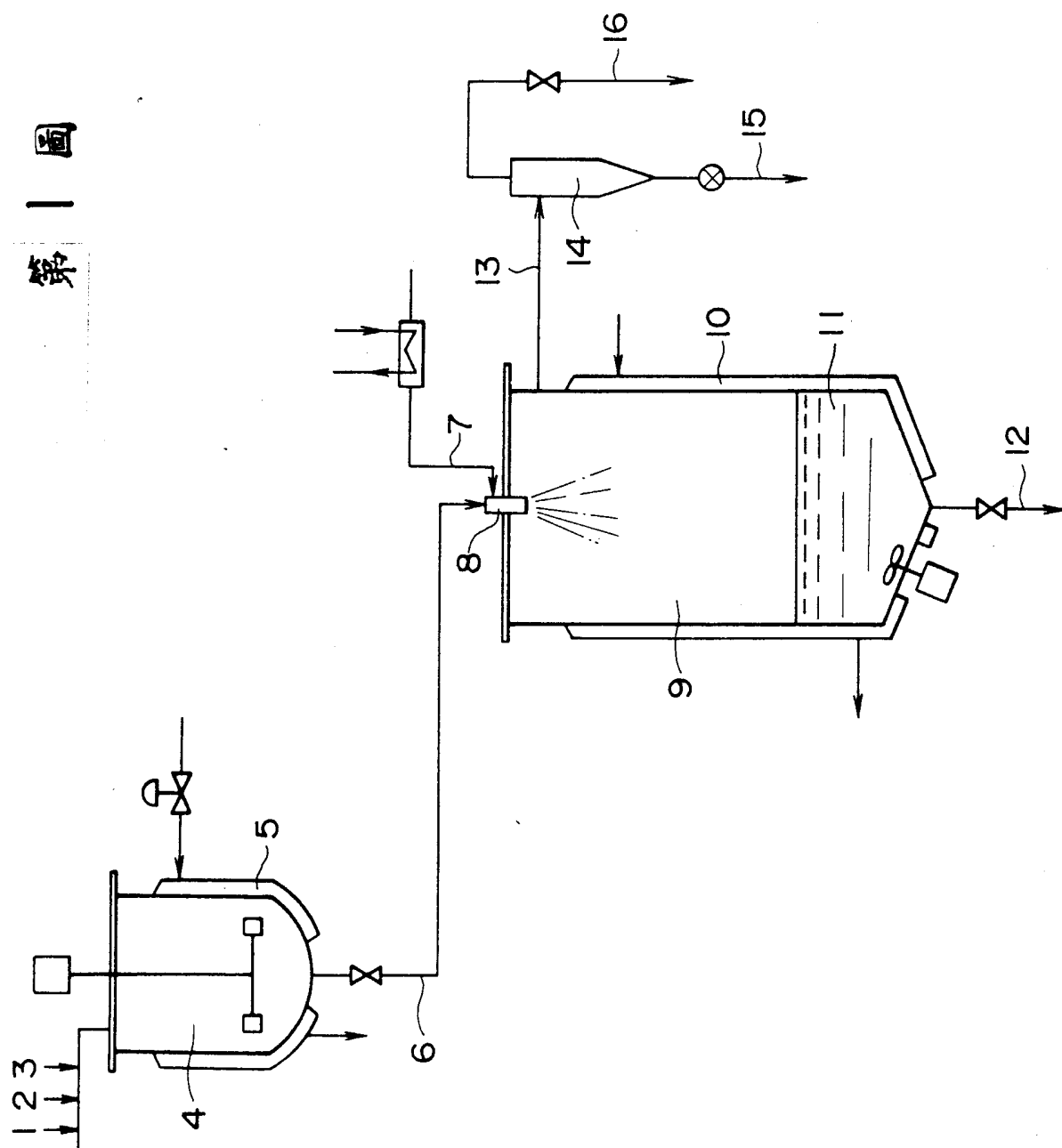
7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該固體觸媒成份 a) 之平均顆粒直徑為 10 至 300 μm 。

8. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該烯烴（共）聚物為乙烯與一種可包含矽之3或更多碳原子之烯烴（共）聚物，或乙烯與一或多種可包含矽之3或更多碳原子之烯烴之一或多種之共聚物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

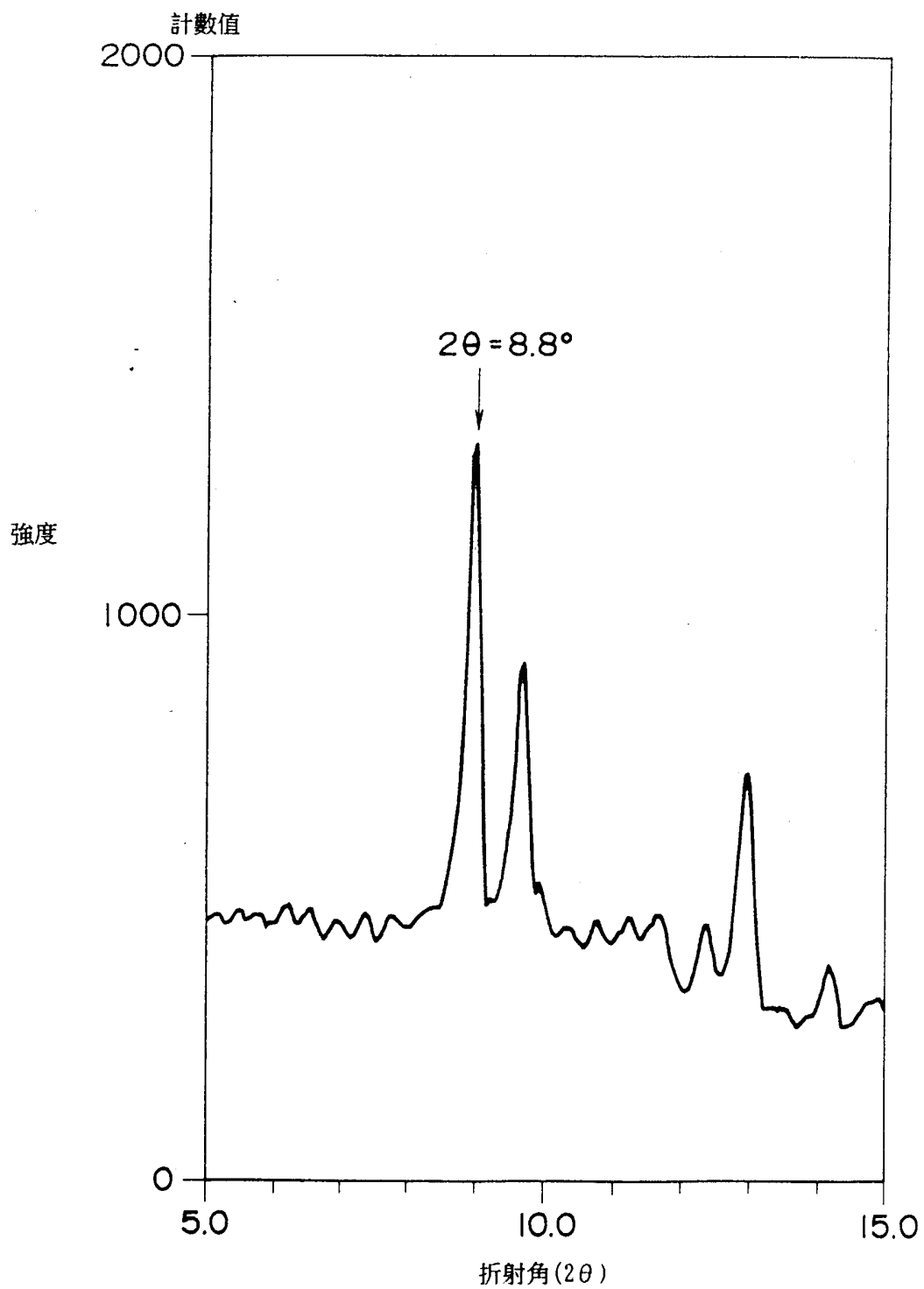
第 1 圖



400342

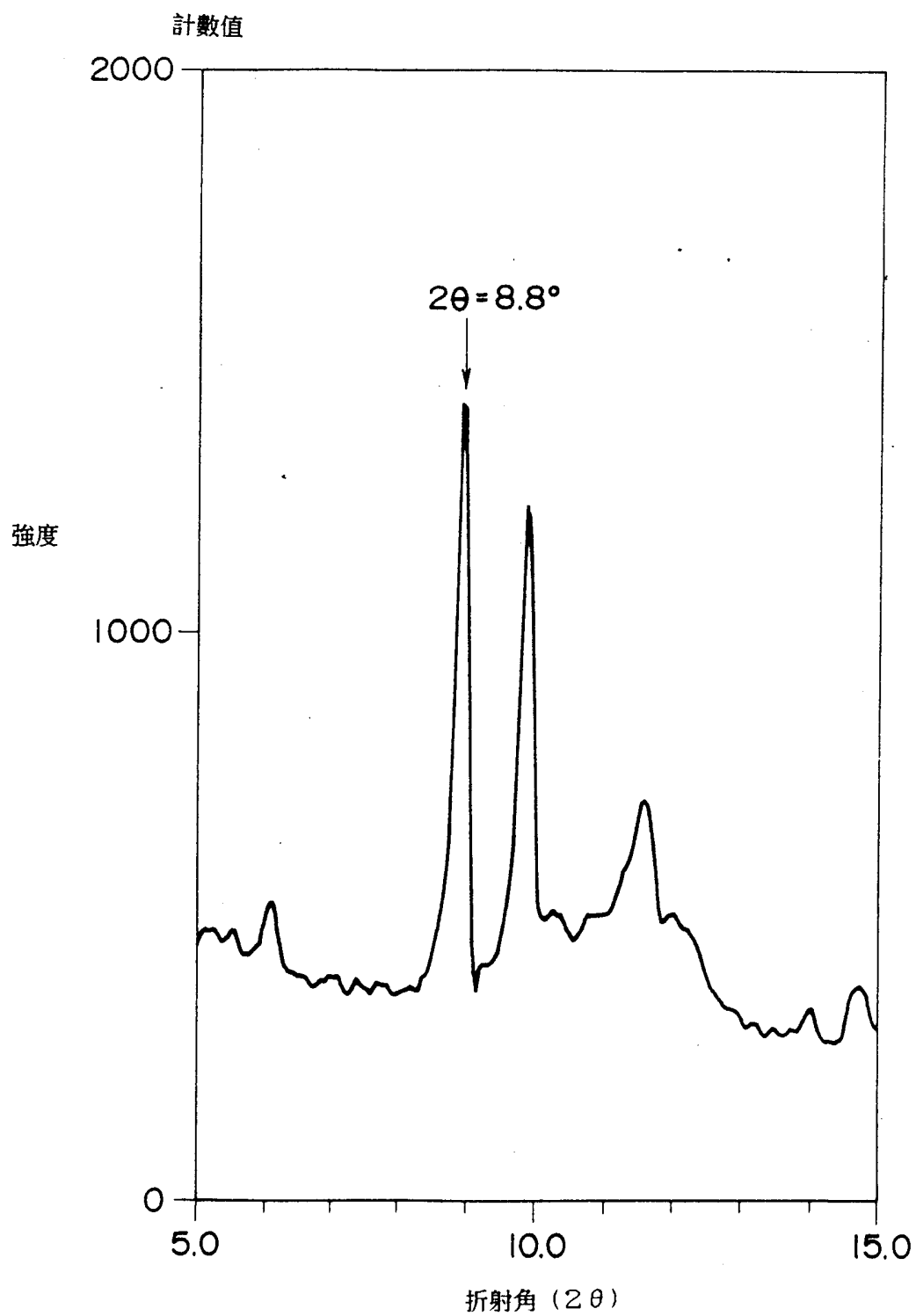
400.

第 2 圖



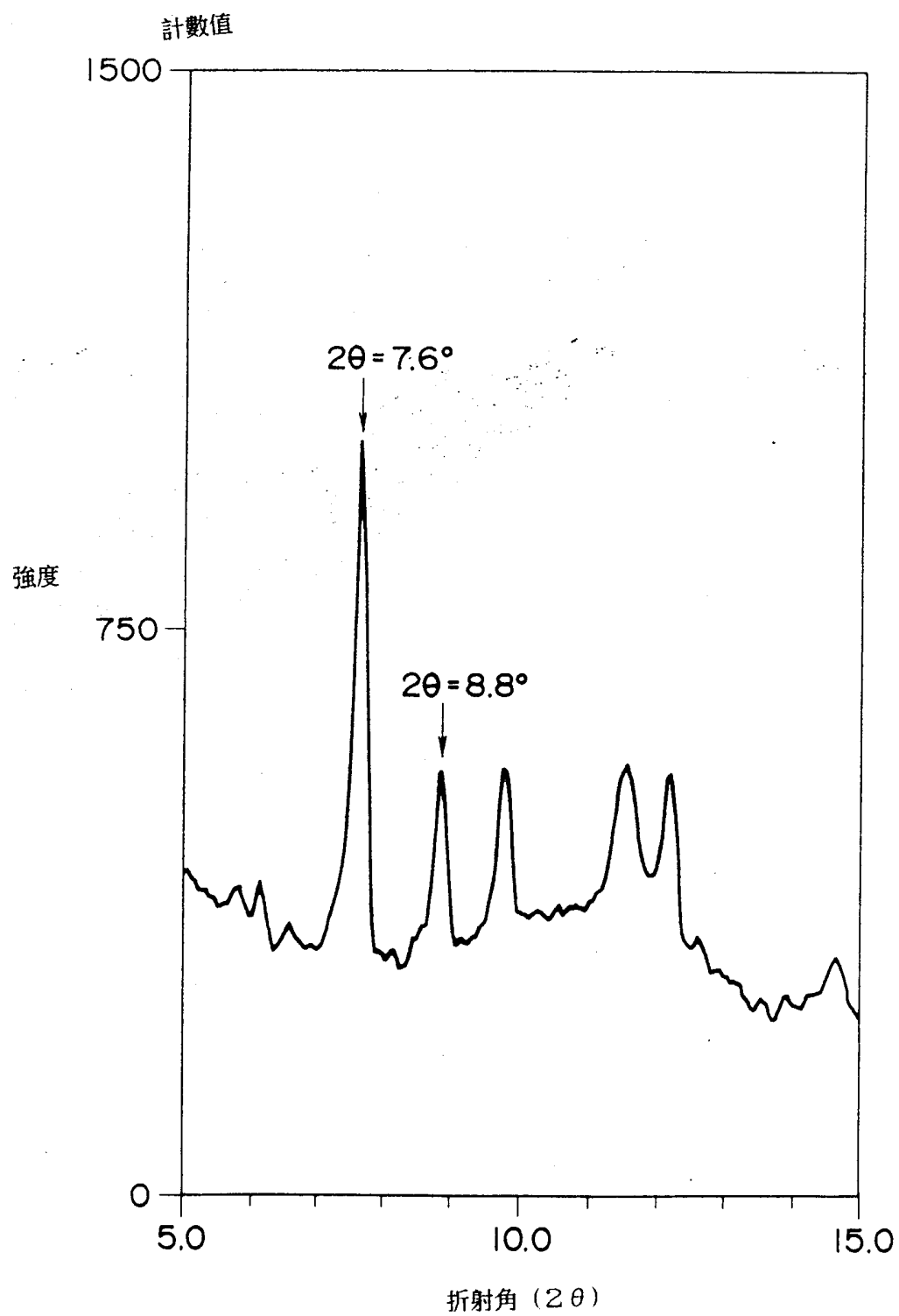
400342

第 3 圖



400342

第 4 圖



第5圖

