

# 發明專利說明書 200415158

(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：97174833

※申請日期：92.12.10

※IPC 分類：C08F4/02

## 壹、發明名稱：(中文/英文)

基於二氯化鎂的加成物及由其所獲得的觸媒成份

MAGNESIUM DICHLORIDE-BASED ADDUCTS AND CATALYST COMPONENTS  
OBTAINED THEREFROM

## 貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

巴塞爾聚烯烴義大利股份有限公司

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.P.A.

代表人：(中文/英文)(簽章)

厄恩瑞寇札諾里

ZANOLI, ENRICO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

義大利米蘭 20124 帕勾勒西路 25 號

Via Pergolesi 25, 20124 Milano, Italy

國籍：(中文/英文)

義大利

Italy

**參、發明人：(共 5 人)**

**姓 名：(中文/英文) ID：**

1. 普里塔狄哥/BRITA, DIEGO
2. 卡沙利尼安德烈/CASALINI, ANDREA
3. 伊凡吉里斯迪丹尼爾/EVANGELISTI, DANIELE
4. 福斯寇歐非里亞/FUSCO, OFELIA
5. 柯里納吉安尼/COLLINA, GIANNI

**住居所地址：(中文/英文)**

1. 義大利非拉拉 44100 慕里納透 63 號  
Via Mulinetto 63, 44100 Ferrara, Italy
2. 義大利波隆納 40133 馬札波托 16 號  
Via Marzabotto 16, 40133 Bologna, Italy
3. 義大利非拉拉 44100 迪坎波 28 號  
Via del Campo 28, 44100 Ferrara, Italy
4. 義大利非拉拉 44100 慕里納托 63 號  
Via Mulinetto 63, 44100 Ferrara, Italy
5. 義大利非拉拉 44044 卡沙那洛可愛芙羅第 21 街 1945,3 號  
Via XXI Aprile 1945,3, loc. Cassana, 44044 Ferrara, Italy

**國 籍：(中文/英文)**

- 1.~5.義大利/Italy

**肆、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： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

**參、發明人：(共 5 人)**

**姓 名：(中文/英文) ID：**

1. 普里塔狄哥/BRITA, DIEGO
2. 卡沙利尼安德烈/CASALINI, ANDREA
3. 伊凡吉里斯迪丹尼爾/EVANGELISTI, DANIELE
4. 福斯寇歐非里亞/FUSCO, OFELIA
5. 柯里納吉安尼/COLLINA, GIANNI

**住居所地址：(中文/英文)**

1. 義大利非拉拉 44100 慕里納透 63 號  
Via Mulinetto 63, 44100 Ferrara, Italy
2. 義大利波隆納 40133 馬札波托 16 號  
Via Marzabotto 16, 40133 Bologna, Italy
3. 義大利非拉拉 44100 迪坎波 28 號  
Via del Campo 28, 44100 Ferrara, Italy
4. 義大利非拉拉 44100 慕里納托 63 號  
Via Mulinetto 63, 44100 Ferrara, Italy
5. 義大利非拉拉 44044 卡沙那洛可愛芙羅第 21 街 1945,3 號  
Via XXI Aprile 1945,3, loc. Cassana, 44044 Ferrara, Italy

**國 籍：(中文/英文)**

- 1.~5.義大利/Italy

**肆、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： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲; 2002 年 12 月 18 日; 02080616.2;
2. 美國; 2002 年 12 月 20 日; 60/435,195
3. 歐洲; 2003 年 5 月 14 日; 03101357.6
4. 美國; 2003 年 6 月 26 日; 60/482,697

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 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】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有特定數量之二氯化鎂、一種醇類和另一種路易士鹼的路易士加成物。本發明的加成物特別適合用來做為烯烴聚合反應用之戚格勒 - 納他 (Zieglaer-Natta) 觸媒組份的先質。

### 【先前技術】

在此領域中，包含鈦化合物支撐於鹵化鎂之上的現代 ZN 觸媒已為人所熟知。在美國 4,298,718 號專利中就曾敘述過這種型態的觸媒。該類觸媒包含四鹵化鈦支撐於鎂的鹵化物之上。雖然這種觸媒在  $\alpha$  烯烴（如丙烯）的聚合反應中具有高的活性，它們並不沒有非常高的立體特異性。有人藉由將電子給予體化合物添加至固態觸媒組份中的方式來改善其立體特異性。

除了在固態組份中加入電子給予體的方式之外，還可利用將一種電子給予體（外來的）添加至鋁烷基輔觸媒組份或是聚合反應器的方式達到實質的改善。

依此方式改質的觸媒雖然變成具有高度的立體特異性（同排立體指數約為 94-95%），但仍無法顯示出足夠高的活性。

依照美國 4,226,741 號專利中所述的技術來製備固態觸媒組份，可以在活性和立體特異性方面同時得到明顯的改善。在歐洲 045977 號專利中所述的觸媒可達到具有高度觸媒活性及立體特異性的優異性能。該種觸媒具有一種鹵化鎂做為觸媒組份，其上面支撐了鹵化鈦，以  $\text{TiCl}_4$  為佳；和一種選自羧酸酯特定種類的電子給予體化合物；以及由一

種鋁-三烷基化合物和含有至少一個 Si-OR 鍵（R 烴自由基）的矽化合物所形成之系統做為輔觸媒組份。

雖有上述的結果，但為了改質上述的觸媒及／或改進觸媒的功能，仍有許多研究活動正持續在進行。

歐洲 0361494 號專利和 EP 728769 中描述了用於烯烴聚合反應之高活性的固態觸媒組份，其包含一種 1,3-二醚做為內部電子-給予體化合物，特徵在於一種特定的結構及／或對於無水氯化鎂和  $\text{TiCl}_4$  具有特定的反應特性。由該種觸媒組份與鋁-烷基化合物之反應所獲得的觸媒在烯烴的聚合反應中具有相當高的活性和立體特異性，而可避免使用外部的電子-給予體。

工業上也很希望觸媒具有良好的形態穩定性，以避免或限制細小顆粒的形成，因為那會引起聚合工廠操作上的問題。藉由使用威格勒-納他觸媒可在此方面得到改善，這曾在 EP 395083 中被揭露，其係將一種鈦化合物，可以是一種電子給予體化合物（一種鄰苯二甲酸鹽）與  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$  接觸而得，其中 m 是介於 0.15 到 1.7 之間，而  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$  係由具有較高醇含量的加成物之部分脫醇反應而得。這種方法，雖然通常有效，並不特別適合用於包含 1,3-二醚做為內部給予體的觸媒，因為在某些情況下，觸媒的功能會惡化到某種程度，使得使用 1,3-二醚做為內部給予體的方式不再有效。因此，要發現一種即使使用 1,3-二醚做為內部給予體而仍可產生具有良好形態穩定性和高度活性的觸媒的方法就變得相當重要了。現在，本發明申請人已發現上述問題可以藉由使用特殊觸媒先質的

方式而得以解決。

【發明內容】

因此，本發明係關於包含  $MgCl_2$ 、屬於醚類、酯類、酮類、矽烷或胺類的路易士鹼(LB)以及一種醇 ROH 的固態路易士加成物，其中 R 為 C1-C15 的烴基，而烴基可選擇性的被含有雜原子的基團所取代，這些化合物彼此之間的莫耳數比可以由下式  $MgCl_2(ROH)_m(LB)_n$  來定義，其中 m 介於 0.05 到 6 之間，n 介於 0.08 到 6 之間。較佳是，LB 係選自醚類、酯類和酮類，又以選自醚類和酯類為更佳，並以選自醚類為特佳。

較佳的醚類為 C2-C20 的脂肪醚，特別是以具有 3-5 個碳原子的環狀醚為較佳，如四氫呋喃、二噁烷。具有兩個或以上之醚基的直鏈或環狀脂肪醚也很適合。較佳的酯類為 C1-C10 脂肪羧酸的烷基酯，特別是脂肪單羧酸的 C1-C4 烷基酯，如醋酸乙酯和甲酸甲酯。

較佳的 R 基為 C1-C10 飽和烴基，特別是甲基、乙基和 C3-C8 烷基。本發明之 ROH 醇類的特別實例為甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-己醇、苯酚、4-甲基-1-苯酚、2,6-二甲基-1-苯酚、環己醇、環戊醇。較佳為甲醇、正丁醇、異丁醇、異丙醇和 2-甲基-1-戊醇。以乙醇為特佳。

m 較佳為介於 0.1 到 4.5 之間，又以 0.5 到 4 之間為更佳，特佳為 0.5 到 2.5 之間。

n 較佳為介於 0.07 到 3 之間，又以 0.1 到 2.5 之間為更佳，特佳為 0.5 到 2 之間。

(m/n)的比例通常會高於 0.4，且以高於 0.5 為佳。

本發明的路易士加成物也可以含有部分水份，其莫耳比可以由下式  $MgCl_2(ROH)_m(LB)_n(H_2O)_p$  來定義，其中指數 p 介於 0.01 到 0.6 的範圍內，又以介於 0.01 到 0.4 之間為特佳。

本發明的加成物可以依照數種方法來製備。依照其中的一種方法，可藉由下列方式來製備：將所需數量的  $MgCl_2$ ，ROH 和 LB 接觸，可視情況的在惰性液態稀釋劑中進行，並將此系統加熱至混合物的熔點並且維持這些條件，而獲得一種完全熔融的加成物。

然後可將該種熔融的加成物在一種液態介質中乳化，而此種液態介質與其不互溶並且不會與其起化學作用，最後再藉由使加成物與一種惰性冷卻液接觸的方式來淬火，因而獲得實質上為球形顆粒的固化加成物。熔融加成物被乳化所在的液體可以是與熔融加成物不互溶且不會與其起化學作用的任何一種液體。例如，可以使用脂肪烴、芳香烴或環脂烴，也可以使用矽油。如凡士林油之類的脂肪烴為特佳。

在另一個實施實例中，本發明的加成物係藉由將上述的熔融加成物施以噴霧冷卻方法而製得固態的產物。當進行這種方法時，較好是在第一步驟中就在沒有惰性液態稀釋劑的情況下，使氯化鎂、醇類和電子給予體彼此接觸。在變成熔融態之後，經由使用適當的市售裝置，將加成物噴入一個具有低溫的環境中，其溫度低至足以引起粒子的快速固化。這種冰冷環境可以包含一種冰冷的液體或氣體



。在較佳的情況下，加成物係噴入冰冷的液體環境中，更佳的情況下則是噴入冰冷的液態烴之中。

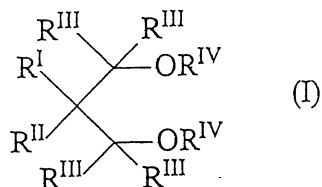
還有另一種製備本發明之固態路易士加成物的較佳方法，其包括將 LB 或 ROH 化合物分別與一種固態的  $MgCl_2(ROH)_m$  或是  $MgCl_2(LB)_n$  加成物接觸。較好是，藉由將 LB 化合物與所要數量的  $MgCl_2(ROH)_m$  加成物接觸來形成。該種接觸方式可以在攪拌的情況下，於液態烴介質中進行。也可以將 LB 化合物加至蒸氣相中，特別是如 WO98/44009 中所述的迴圈反應器中。將 LB 化合物與衍生自起始加成物的  $MgCl_2(ROH)_m$  加成物接觸，特別是  $MgCl_2(EtOH)_m$ ，其中部分的醇已藉由物理（例如在熱氮流中）或化學的脫醇作用而被去除，這種方法已經過證明是有效的，並且有時候甚至為較佳的。這些脫醇的加成物和它們的製備方法在例如 EP395083 中就有所敘述，其相關的部分在此列入參考內容。

所有的這些方法提供了具有球形的固體加成物，其特別適合用於製備烯烴聚合反應用之球形觸媒組份，特別是用於氣相聚合反應。所謂的球形是指那些粒子所具有之長軸和短軸的比等於或低於 1.5，又以低於 1.3 為佳。如同前面所解釋的，雖然水可以是加成物之組成中的一項，但最好能避免其含量太高。控制反應物中的水含量是相當有益的。事實上， $MgCl_2$  和某些 ROH 醇是具有高度吸濕性的，並且容易將水份併入其結構中。結果是，如果反應物的水含量相當高時，即使最終加成物尚未當成單獨的組份被添加，它也可能會含有超過所需數量的水。用來控制或降低

固體或流體中之水含量的方法已被此領域的人所熟知。例如， $\text{MgCl}_2$  中的水含量可以藉由將其置於高溫的烤箱中或是與一種可與水反應之化合物進行反應等方式來加以降低。舉個例子，可以使用  $\text{HCl}$  流將水自  $\text{MgCl}_2$  中除去。來自這些流體的水可以藉由各種技術（例如蒸餾）來加以移除，或者是讓這些流體與能夠去掉水的物質（如分子篩）接觸。

如前所述，這些加成物可以優先用於製備烯烴聚合反應用之觸媒組份。該種觸媒組份可以藉由將本發明之組份與屬於元素週期表（新週期表）中第 4 到 6 族化合物之一的過渡金屬化合物接觸而得。在過渡金屬化合物之中，特別偏好的是化學式為  $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{y-n}$  的鈦化合物，其中  $n$  係介於 0 和  $y$  之間； $y$  是鈦的價數； $X$  為鹵素且  $R$  為具有 1-10 個碳原子的烷基或是  $\text{COR}$  基團。其中，特別偏好的是具有至少一個  $\text{Ti}$ -鹵素鍵的鈦化合物，如四鹵化鈦或是鹵代醇鹽。較佳的特定鈦化合物為  $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 。其接觸較好是藉由將加成物懸浮在冰冷的（通常為  $0^\circ\text{C}$ ） $\text{TiCl}_4$  中的方式來進行；接著將所獲得的混合物加熱至  $80-130^\circ\text{C}$ ，並且維持在此溫度達 0.5-2 小時。之後，將過量的  $\text{TiCl}_4$  移除，並且回收固態的組份。以  $\text{TiCl}_4$  來處理可以進行一或多次。如前所述，也可以將立體調節之電子給予體化合物添加至固體觸媒組份中，以使其變成具有立體特異性。電子給予體的引入可以和過渡金屬化合物及加成物之間的反應同時進行。這樣接觸的結果通常使得電子給予體化合物仍然沈積在觸媒組份之上。該種電子給予體可以和上述的 LB 化合物相同或不同，其通

常係選自酯類、醚類、胺類和酮類。特別的是，如前所述，使用化學式(I)的1,3-二醚可獲得相當良好的結果



其中  $\text{R}^{\text{I}}$  和  $\text{R}^{\text{II}}$  可相同或相異，並且為氫或是直鏈或支鏈的  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烴基，其亦可形成一或多個環狀結構； $\text{R}^{\text{III}}$  基，彼此可相同或相異，為氫或是  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烴基； $\text{R}^{\text{IV}}$  基，彼此可相同或相異，除了它們不可以是氫之外，具有與  $\text{R}^{\text{III}}$  相同的定義； $\text{R}^{\text{I}}$  到  $\text{R}^{\text{IV}}$  基的每一個基團皆可以含有選自鹵素、N、O、S 和 Si 的雜原子。

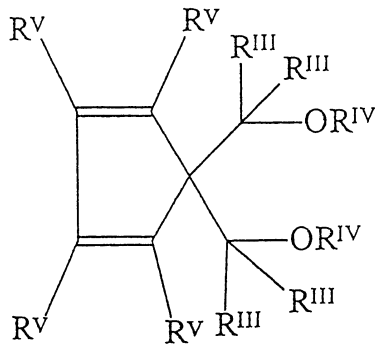
$\text{R}^{\text{IV}}$  較好是 1-6 個碳原子的烷基，特別是甲基，而  $\text{R}^{\text{III}}$  基則是以氫為佳。此外，當  $\text{R}^{\text{I}}$  為甲基、乙基、丙基或異丙基時， $\text{R}^{\text{II}}$  可以是乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、異戊基、2-乙基己基、環戊基、環己基、甲基環己基、苯基或苄基；當  $\text{R}^{\text{I}}$  為氫時， $\text{R}^{\text{II}}$  可以是乙基、丁基、第二丁基、第三丁基、2-乙基己基、環己基乙基、二苯基甲基、對氯苯基、1-萘基、1-十氫萘基； $\text{R}^{\text{I}}$  和  $\text{R}^{\text{II}}$  也可相同，並且可以是乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、新戊基、苯基、苄基、環己基、環戊基。

可被優先使用之醚類的特定實例包括：2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-異丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-第二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-環己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-第三

丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-枯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-環己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(對-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(對-氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(1-十氫萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(對第三丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二環己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二環戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-環己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-甲基環己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-雙(對-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-雙(2-苯乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-雙(2-環己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-雙(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-雙(對甲基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-異丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二異丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-異丙基-2-環戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-雙(環己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二異丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二異丁基-1,3-二丁氧基丙烷、2-異丁基-2-異丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二第二丁基-1,3-二

甲氧基丙烷、2,2-二第三丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二新戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-異丙基-2-異戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-環己基-2-環己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷。

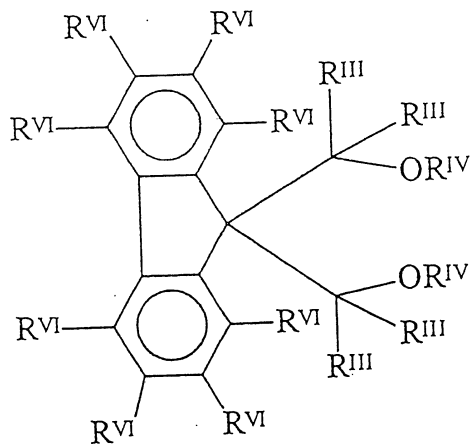
此外，特佳為化學式(II)的 1,3-二醚



(II)

其中  $R^{IV}$  基具有與上述相同之意義，並且  $R^{III}$  和  $R^V$  基彼此可相同或相異，係選自由以下基團所構成的組群：氫；鹵素，以 Cl 和 F 為較佳； $C_1$ - $C_{20}$  烷基，直鏈或支鏈； $C_3$ - $C_{20}$  環烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  烷芳基和  $C_7$ - $C_{20}$  芳烷基；並且兩個或以上的  $R^V$  基可以彼此鍵結以形成稠合的環狀結構飽和或不飽和的可視情況地被  $R^{VI}$  取代，而  $R^{VI}$  基係選自由以下基團所構成的組群：鹵素，以 Cl 和 F 為較佳； $C_1$ - $C_{20}$  烷基，直鏈或支鏈； $C_3$ - $C_{20}$  環烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  烷芳基和  $C_7$ - $C_{20}$  芳烷基；該種  $R^V$  和  $R^{VI}$  基可視需的含有一或多個雜原子，做為碳或氫原子或者是兩者的取代基。較佳是，在化學式(I)和(II)中的 1,3-二醚中，所有的  $R^{III}$  基為氫，和所有的  $R^{IV}$  基為甲基。此外，特佳的情況是，化學式(II)的 1,3-二醇有兩個或以上的  $R^V$  基彼此鍵結，而形成一個或

多個稠合的環狀結構，較好是苯，可視情況地被  $R^{\text{VI}}$  基取代。  
特佳為化學式 (III) 所示的化合物：



(III)

其中  $R^{\text{VI}}$  基可相同或相異，為氫；鹵素，以 Cl 和 F 為較佳； $C_1-C_{20}$  烷基，直鏈或支鏈； $C_3-C_{20}$  環烷基、 $C_6-C_{20}$  芳基、 $C_7-C_{20}$  烷芳基和  $C_7-C_{20}$  芳烷基；可視需要的含有一或多個雜原子，做為碳或氫原子或者是兩者的取代基，雜原子係選自由 N, O, S, P, Si 和鹵素，特別是 Cl 和 F 所構成的組群； $R^{\text{III}}$  和  $R^{\text{IV}}$  基的定義與上述化學式 (II) 之定義相同。包括化學式 (II) 和 (III) 之化合物的特定實例為：1,1-雙(甲氧甲基)-環戊二烯；1,1-雙(甲氧甲基)-2,3,4,5-四甲基環戊二烯；1,1-雙(甲氧甲基)-2,3,4,5-四苯基環戊二烯；1,1-雙(甲氧甲基)-2,3,4,5-四氟環戊二烯；1,1-雙(甲氧甲基)-3,4-二環戊基環戊二烯；1,1-雙(甲氧甲基)茚；1,1-雙(甲氧甲基)-2,3-二甲基茚；1,1-雙(甲氧甲基)-4,5,6,7-四氫茚；1,1-雙(甲氧甲基)-2,3,6,7-四氟茚；1,1-雙(甲氧甲基)-4,7-二甲基茚；1,1-雙(甲氧甲基)-3,6-二甲基茚；1,1-雙(甲氧甲基)-4-苯基茚；1,1-雙(甲氧甲基)-4-苯基-2-甲基茚；1,1-雙(甲氧甲基)-4-環己

基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-7-(3,3,3-三氟丙基)茛；1,1-雙(甲氧甲基)-7-三甲基甲矽烷基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-7-三氟甲基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-4,7-二甲基-4,5,6,7-四氫茛；1,1-雙(甲氧甲基)-7-甲基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-7-環戊基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-7-異丙基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-7-環己基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-7-第三丁基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-7-第三丁基-2-甲基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-7-苯基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-2-苯基茛；1,1-雙(甲氧甲基)-1H-苯並[e]茛；1,1-雙(甲氧甲基)-1H-2-甲基苯並[e]茛；9,9-雙(甲氧甲基)芴；9,9-雙(甲氧甲基)-2,3,6,7-四甲基芴；9,9-雙(甲氧甲基)-2,3,4,5,6,7-六氟芴；9,9-雙(甲氧甲基)-2,3-苯並芴；9,9-雙(甲氧甲基)-2,3,6,7-二苯並芴；9,9-雙(甲氧甲基)-2,7-二異丙基芴；9,9-雙(甲氧甲基)-1,8-二氫芴；9,9-雙(甲氧甲基)-2,7-二環戊基芴；9,9-雙(甲氧甲基)-1,8-二氟芴；9,9-雙(甲氧甲基)-1,2,3,4-四氫芴；9,9-雙(甲氧甲基)-1,2,3,4,5,6,7,8-八氫芴；9,9-雙(甲氧甲基)-4-第三丁基芴。

事實上，使用這些二醚所製得的觸媒組份在聚合活性、立體特異性和形態穩定性方面皆展現出優異的性質，即使它們是由鈦化合物和1,3-二醚與衍生自原始為 $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_m$ 加成物的路易士加成物接觸而得，其中 $m$ 是介於0.15到1.7之間，該加成物係由具有較高醇含量的加成物部分脫醇而得。雖然吾人並不打算局限於任何理論的解釋，但認為可能是部分脫醇作用導致電子給予體化合物與其它觸媒組份中的成份之間的互動變得更為有效。

適合的電子給予體也包括單或多元羧酸的烷基和芳基酯

，例如以苯甲酸、鄰苯二甲酸、丙二酸、戊二酸和己二酸的酯類為較佳。此種酯類的特定實例為鄰苯二甲酸正丁酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二正辛酯、2,2-二異丙基己二酸二乙酯、2,2-二環己基己二酸二乙酯、苯甲酸乙酯和苯甲酸對乙氧基乙酯。

一般而言，電子給予體化合物相對於鎂的莫耳數比是介於 1:4 和 1:20 之間。

較佳係，固態觸媒組份粒子之實質形態為球狀，並且平均直徑介於 5 和 150 微米之間。所謂的實質形態為球狀係指那些粒子所具有之長軸和短軸的比等於或低於 1.5，又以低於 1.3 為佳。

本發明之固態觸媒組份所具有的表面積（以 B.E.T.方法量測）一般是介於 10 和 500 平方公尺/克之間，又以介於 20 和 350 平方公尺/克之間為佳，並且總孔隙度（以 B.E.T.方法量測）高於  $0.15 \text{ cm}^3/\text{克}$ ，又以介於 0.2 和  $0.6 \text{ cm}^3/\text{克}$  之間為佳。

本發明之觸媒組份形成了  $\alpha$ -烯烴  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  之聚合反應用的觸媒，其中 R 為氫或是具有 1-12 個碳原子的烴基，其係藉由與有機 Al-化合物，特別是 Al-烷基化合物，反應或接觸而形成。這種烷基-Al 化合物較好是選自三烷基鋁化合物，例如三乙基鋁、三異丁基鋁、三正丁基鋁、三正己基鋁、三正辛基鋁。也可以使用鹵化烷基鋁、氫化烷基鋁或是三氯化二烷基鋁，如  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  和  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ，選擇性的與該種三烷基鋁化合物形成混合物。

Al/Ti 的比值高於 1 且通常是介於 20 和 800 之間。



如果是  $\alpha$ -烯烴（例如丙烯和 1-丁烯）之立體規則性聚合反應，則可以在製備上述觸媒時使用一種電子給予體化合物（外部給予體），其可與用來做為內部給予體之化合物相同或相異。如果內部給予體是多元羧酸的酯類，特別是鄰苯二甲酸酯時，外部給予體較好是選自含有至少一個 Si-OR 鍵的矽烷化合物，化學式為  $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$ ，其中 a 和 b 為 0 到 2 之間的整數，c 為 1 到 3 之間的整數，且 (a+b+c) 的總和為 4； $R^1$ ， $R^2$  和  $R^3$  為具有 1-18 個碳原子的烷基、環烷基或芳基。特佳的矽化合物是 a 為 1，b 為 1，c 為 2， $R^1$  和  $R^2$  中至少有一個選自具有 3-10 個碳原子的支鏈烷基、環烷基或芳基且  $R^3$  為  $C_1$ - $C_{10}$  的烷基，特別是甲基。此種較佳之矽化合物的實例為甲基環己基二甲氧矽烷、二苯基二甲氧矽烷、甲基-第三丁基-二甲氧矽烷、二環戊基二甲氧矽烷。此外，還有一種較佳的矽化合物是 a 為 0，c 為 3， $R^2$  為支鏈的烷基或環烷基且  $R^3$  為甲基。此種較佳矽化合物的實例為環己基三甲氧矽烷、第三丁基三甲氧矽烷和第三己基三甲氧矽烷。同樣的，具有前述化學式之 1,3-二醚可以被用來做為外部給予體。然而，如果使用 1,3-二醚做為內部給予體時，就可以避免使用外部給予體，因為觸媒的立體特異性已經足夠高了。

如前所述，本發明的組份和其所製得的觸媒可應用於化學式為  $CH_2=CHR$  之烯烴的(共)聚合反應的製程中，其中 R 為氫或是具有 1-12 個碳原子的烴基。本發明的觸媒可以用於此領域已知的任何烯烴聚合製程中。例如，它們可用於以一種惰性的烴溶劑作為稀釋劑的漿料聚合反應中，或

者是以液態單體（例如丙烯）做為反應介質的本體聚合反應中。此外，它們也可用於在一或多個流體化床或機械式攪拌床反應器中，於氣相操作進行的聚合程序中。聚合反應一般是在 20 到 120℃ 的溫度下進行，以 40 到 80℃ 之間為佳。當聚合反應是在氣相中進行時，操作壓力通常是介於 0.1 和 10 MPa 之間，以 1 和 5 MPa 之間為較佳。在整體聚合反應中，操作壓力通常是介於 1 和 6 MPa 之間，以 1.5 和 4 MPa 之間為較佳。

本發明之觸媒非常適合用於製備廣泛範圍的聚烯烴產品。可用來製備之烯烴聚合物的特殊實例為：高密度聚乙烯聚合物 (HDPE，密度高於 0.940 克 /cc)，包含乙烯與具有 3-12 個碳原子的  $\alpha$ -烯烴之乙烯均聚物和共聚物；線型低密度聚乙烯 (LLDPE，密度低於 0.940 克 /cc) 和非常低密度及超低密度聚乙烯 (VLDPE 和 ULDPE，密度低於 0.920 克 /cc，到 0.880 克 /cc)，由乙烯和一或多種具有 3-12 個碳原子的  $\alpha$ -烯烴乙烯之共聚物所構成，其具來自乙烯之單元的莫耳數含量高於 80%；等規聚丙烯，以及丙烯和乙烯及／或其它具有衍生自丙烯之單元的含量高於 85 重量 % 之  $\alpha$ -烯烴的結晶共聚物；丙烯和 1-丁烯之共聚物，其具有衍生自 1-丁烯之單元的含量介於 1 和 40 重量 % 之間；多相共聚物係包括一種結晶的聚丙烯基質和一種非晶相，該非晶相包含丙烯與乙烯及／或其它  $\alpha$ -烯烴的共聚物。

#### 【實施方式】

以下的實例係用來說明本發明而非對其加以設限。

#### 特性

#### 醇含量的量測

乙醇和 ROH 的含量是以 GC 分析來測量。

#### X.I.的 量 測

將 2.5 克的聚合物溶解於 250 毫升的鄰二甲苯中，在 135℃ 的溫度下攪拌 30 分鐘，然後將此溶液冷卻至 25℃，並且在 30 分鐘之後將未溶解的聚合物濾除。將所得的溶液在氮氣流中蒸發，並且將殘餘物予以乾燥並且稱重，以決定溶解聚合物的百分比，然後藉由扣除的方式得到未溶解的比例(%)。

#### 實 例

製備  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$  加成物的一般程序

依照 USP 4,399,054 中實例 2 所述的方法來製備初始數量的微球狀  $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，但是以 3,000 rpm 運轉來取代原先的 10,000 rpm。然後將初始之微球狀的  $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  加成物之等量樣品施以熱脫醇作用，以製備表一中所列和用來製備本發明的每一種特定之  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$  加成物。這種熱脫醇作用係在由 30 到 130℃ 的升溫過程中進行，並且在氮氣流中操作，直到 "m" 達到表一中所記載的特定數值為止。

製備  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m(\text{LB})_n$  的一般程序

在一個以氮氣沖洗並裝有機械式攪拌器和溫度計的 5 升玻璃反應器中，在室溫下引入 3600 毫升的無水己烷。在攪拌的同時，加入 180 克依上述記載之一般程序所製得的微球狀  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{ROH})_m$  加成物。在室溫下，在攪拌的情況之下，於 30 分鐘內將溶解於 300cc 己烷中之一定數量經選擇的路易士鹼（在比較實例 13-16 中並未使用）緩慢的加

至漿料中。路易士鹼的用量如表一中以 Mg/LB 莫耳比的方式來記載。將此懸浮液在 30 分鐘之內加熱至特定的溫度（請參見表一），並且在攪拌的情況下進行反應三小時。在此反應時間之後，讓固態路易士加成物靜置沈降，並且將浮在表層的液體抽出。最後以己烯沖洗  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{ROH})_m (\text{LB})_n$  加成物兩次，並且在真空的情況下，於 40°C 的溫度下進行乾燥。

#### 固態觸媒組份之一般製備程序 A

在一個以氮氣沖洗並裝有機械式攪拌器和溫度計的 2 升四頸玻璃反應器中，引入 1500 毫升的  $\text{TiCl}_4$ ，並且在 0°C 進行冷卻。在攪拌的同時，加入 60 克先前所製備的微球狀加成物。接著在懸浮液中再加入數量相當於 0.125 莫耳 / 1 莫耳 Mg 的鄰苯二甲酸二異丁酯。溫度上升至 100°C，並維持 120 分鐘。接著，停止攪拌，讓固體產物在 100°C 的溫度下靜置沈降 15 分鐘，並且將浮在表層的液體抽出。

再一次在固體產物上加入 1500 毫升新鮮的  $\text{TiCl}_4$ 。該此混合物在 120°C 下進行反應 60 分鐘，然後停止攪拌。讓固體產物在 120°C 的溫度下靜置沈降 15 分鐘，並且將浮在表層的液體抽出。用己烯在 50°C 的溫度下沖洗固體三次，在室溫下再沖洗三次，並且最後在真空的情況下，於 40°C 的溫度下進行乾燥。

#### 固態觸媒組份之一般製備程序 B

在一個以氮氣沖洗並裝有機械式攪拌器和溫度計的 2 升四頸玻璃反應器中，引入 1500 毫升的  $\text{TiCl}_4$ ，並且在 0°C 進行冷卻。在攪拌的同時，加入 75 克先前所製備的微球

狀加成物。接著在懸浮液中再加入數量相當於 0.200 莫耳 / 1 莫耳 Mg 的 9,9-雙(甲氧甲基)芴。溫度上升至 100℃，並維持 60 分鐘。接著，停止攪拌，讓固體產物在 65℃ 的溫度下靜置沈降 15 分鐘，並且將浮在表層的液體抽出。

接著在固體產物上加入 1500 毫升新鮮的  $\text{TiCl}_4$ 。該此混合物在 110℃ 下進行反應 30 分鐘，然後停止攪拌，並且將反應器冷卻至 65℃；讓固體產物在 65℃ 的溫度下靜置沈降 15 分鐘，並且將浮在表層的液體抽出。再一次在固體產物上加入 1500 毫升新鮮的  $\text{TiCl}_4$ 。該此混合物在 110℃ 下進行反應 30 分鐘，然後停止攪拌，並且將反應器冷卻至 65℃；讓固體產物在 65℃ 的溫度下靜置沈降 15 分鐘，並且將浮在表層的液體抽出。用己烯在 50℃ 的溫度下沖洗固體三次，在室溫下再沖洗三次，並且最後在真空的情況下，於 40℃ 的溫度下進行乾燥。

用於獲自一般程序 A 之固體觸媒組份的丙烯一般聚合程序

在一個 4 升的壓力釜中，以 70℃ 的氮氣流加以清洗二小時，並在 30℃ 的丙烯流中置入 75 毫升含有 760 毫克  $\text{AlEt}_3$ ，63 毫克環己基甲基二甲氧矽烷和 10 毫克固態觸媒組份的無水己烷。關閉此壓力釜。在攪拌的情況下，加入 1.5 Nl 的氫氣，然後送入 1.2 公斤的液態丙烯。在五分鐘之內，使溫度上升至 70℃，並且在此溫度下進行聚合反應二小時。移除未反應的丙烯，回收聚合物，並且在真空的情況下，於 70℃ 進行乾燥三小時，然後稱重並進行分析，以決定 Mg 殘留量，以其來計算觸媒的活性。

用於獲自一般程序 B 之固體觸媒組份的丙烯一般聚合程序

在一個 4 升的壓力釜中，以 70℃ 的氮氣流加以清洗二小時，並在 30℃ 的丙烯流中置入 75 毫升含有 600 毫克  $\text{AlEt}_3$  和 6 毫克固態觸媒組份的無水己烷。關閉此壓力釜。在攪拌的情況下，加入 1 Nl 的氫氣，然後送入 1.2 公斤的液態丙烯。在五分鐘之內，使溫度上升至 70℃，並且在此溫度下進行聚合反應二小時。移除未反應的丙烯，回收聚合物，並且在真空的情況下，於 70℃ 進行乾燥三小時，然後稱重並進行分析，以決定 Mg 殘留量，以其來計算觸媒的活性。

#### 實例 1-12 和比較實例 13-16

#### 製備 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m (\text{LB})_n$ 加成物

依照前述的一般製備程序來製備所有的加成物。

#### 實例 17-31 和比較實例 32-38

#### 觸媒製備

依照表 2 中所記載之一般製備程序 A 或 B 來製備每一種觸媒。

#### 聚合反應

然後，將每一種觸媒依前述的聚合反應測試 A 或 B 來進行測試，端視所使用之相關觸媒製備程序而定。其結果如表 2 所示。

表 一

| 實例  | MgCl <sub>2</sub><br>(ROH) <sub>m</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>p</sub> |      | 合成條件 |                  |           | 載體分析        |             |               |                  |                    |
|-----|-------------------------------------------------------------------------|------|------|------------------|-----------|-------------|-------------|---------------|------------------|--------------------|
|     | m                                                                       | P    | LB   | Mg/LB<br>(莫耳/莫耳) | T<br>(°C) | Mg<br>(重量%) | LB<br>(重量%) | EtOH<br>(重量%) | LB/Mg<br>(莫耳/莫耳) | EtOH/Mg<br>(莫耳/莫耳) |
| 1   | 1,2                                                                     | 0,15 | DIPS | 1,25             | 58        | 14,0        | 8,3         | 30,9          | 0,1              | 1,2                |
| 2   | 1,2                                                                     | 0,15 | EA   | 1,25             | 58        | 15,3        | 5,8         | 33,4          | 0,1              | 1,1                |
| 3   | 1,2                                                                     | 0,15 | EA   | 0,90             | 25        | 15,4        | 5,7         | 33,8          | 0,1              | 1,1                |
| 4   | 1,2                                                                     | 0,15 | 丙酮   | 2,50             | 25        | 15,2        | 4,4         | 31,5          | 0,1              | 1,1                |
| 5   | 0,7                                                                     | 0,16 | THF  | 0,77             | 58        | 12,7        | 37,1        | 14,9          | 1,0              | 0,6                |
| 6   | 0,7                                                                     | 0,16 | THF  | 2,50             | 50        | 16,9        | 15,7        | 21,0          | 0,3              | 0,6                |
| 7   | 0,7                                                                     | 0,16 | THF  | 1,25             | 58        | 13,6        | 29,5        | 17,3          | 0,7              | 0,7                |
| 8   | 1,2                                                                     | 0,15 | THF  | 1,25             | 58        | 13,1        | 22,9        | 27,7          | 0,6              | 1,1                |
| 9   | 1,8                                                                     | 0,14 | THF  | 1,25             | 58        | 12,0        | 16,4        | 41,0          | 0,5              | 1,8                |
| 10  | 1,2                                                                     | 0,15 | THF  | 1,25             | 50        | 13,8        | 17,8        | 29,2          | 0,4              | 1,1                |
| 11  | 1,8                                                                     | 0,14 | THF  | 2,50             | 58        | 12,9        | 4,3         | 43,9          | 0,1              | 1,8                |
| 12  | 2,2                                                                     | 0,15 | THF  | 1,25             | 58        | 10,9        | 17,3        | 45,9          | 0,5              | 2,2                |
| 13* | 0,7                                                                     | 0,16 | -    | -                | -         | 18,8        | -           | 24,0          | -                | 0,7                |
| 14* | 1,2                                                                     | 0,15 | -    | -                | -         | 16,0        | -           | 35,5          | -                | 1,2                |
| 15* | 1,8                                                                     | 0,14 | -    | -                | -         | 13,6        | -           | 45,2          | -                | 1,8                |
| 16* | 2,2                                                                     | 0,15 | -    | -                | -         | 12,3        | -           | 50,6          | -                | 2,2                |

(\*)= 比較實例

DIPS= 2,3-二異丙基丁二酸二乙酯

EA= 醋酸乙酯

THF= 四氫呋喃

表 二

| 實例  | 觸媒合成   |      | 觸媒組成        |             |             |               | 觸媒特性                                         |               |                             |
|-----|--------|------|-------------|-------------|-------------|---------------|----------------------------------------------|---------------|-----------------------------|
|     | 實例之加成物 | 製備程序 | Ti<br>(重量%) | Mg<br>(重量%) | Cl<br>(重量%) | I.D.<br>(重量%) | 產率<br>(Kg <sub>pol</sub> /g <sub>cat</sub> ) | X.I.<br>(重量%) | BDP<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
| 17  | 1      | A    | 3,6         | 17,8        | 61,4        | 5,0           | 23,0                                         | 97,2          | 0,432                       |
| 18  | 2      | B    | 3,8         | 16,8        | 60,0        | 8,4           | 32,0                                         | 84,8          | 0,409                       |
| 19  | 3      | A    | 2,8         | 19,5        | 65,0        | 8,4           | 37,0                                         | 96,9          | 0,420                       |
| 20  | 4      | A    | 2,8         | 19,9        | 67,7        | 7,6           | 38,0                                         | 97            | 0,392                       |
| 21  | 5      | A    | 2,6         | 18,9        | 64,3        | 10,3          | 59,1                                         | 97,8          | 0,431                       |
| 22  | 6      | A    | 4,3         | 17,8        | 64,2        | 2,7           | 17,3                                         | 97,0          | 0,409                       |
| 23  | 7      | A    | 2,7         | 15,7        | 54,0        | 15,1          | 32,0                                         | 97,4          | 0,451                       |
| 24  | 8      | A    | 3,2         | 19,6        | 65,0        | 6,7           | 65,3                                         | 98,4          | 0,348                       |
| 25  | 9      | A    | 2,9         | 16,8        | 56,8        | 12,6          | 56,1                                         | 97,9          | 0,450                       |
| 26  | 6      | B    | 1,6         | 16,4        | 53,0        | 7,3           | 9,3                                          | 94,3          | -                           |
| 27  | 7      | B    | 2,4         | 19,3        | 63,6        | 7,4           | 55,2                                         | 96,9          | 0,442                       |
| 28  | 10     | B    | 3,7         | 15,8        | 55,2        | 10,6          | 49,5                                         | 92,7          | 0,410                       |
| 29  | 8      | B    | 3,8         | 15,2        | 54,4        | 11,7          | 66,1                                         | 95,6          | 0,379                       |
| 30  | 9      | B    | 4,1         | 15,0        | 53,3        | 16,1          | 107,2                                        | 97,8          | 0,445                       |
| 31  | 12     | B    | 4,3         | 14,4        | 52,7        | 18,1          | 107,6                                        | 97,6          | 0,382                       |
| 32* | 13     | A    | 3,3         | 56,7        | 55,1        | 14,8          | 10,3                                         | 93,2          | -                           |
| 33* | 14     | A    | 2,4         | 20,6        | 66,1        | 5,3           | 25,1                                         | 95,8          | 0,357                       |
| 34* | 15     | A    | 3,2         | 18,7        | 63,9        | 9,9           | 41,6                                         | 97,5          | 0,436                       |
| 35* | 13     | B    | 2,2         | 18,9        | 61,5        | 3,8           | 6,4                                          | 75,3          | -                           |
| 36* | 14     | B    | 6,0         | 16,4        | 61,7        | 11,7          | 24,1                                         | 73,0          | -                           |
| 37* | 15     | B    | 5,3         | 15,6        | 58,2        | 7,2           | 62,3                                         | 92,5          | 0,408                       |
| 38* | 16     | B    | 4,9         | 15,4        | 59,2        | 10,6          | 88,9                                         | 96,0          | 0,403                       |

(\*)比較實例

【圖式簡單說明】：

無。



### 伍、中文發明摘要：

本發明係關於包含  $\text{MgCl}_2$ 、屬於醚類、酯類、酮類、矽烷或胺類的路易士鹼 (LB) 以及一種醇 ROH 的固態路易士加成物，其中 R 為 C1-C15 的烴基，而烴基可視情況的被含有雜原子的基團所取代，這些化合物彼此之間的莫耳數比可以由下式  $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_m(\text{LB})_n$  來定義，其中 m 介於 0.05 到 6 之間，n 介於 0.08 到 6 之間。這些加成物可用來製備具有良好形態穩定性和高度聚合活性的觸媒。

### 陸、英文發明摘要：

Solid Lewis adducts comprising  $\text{MgCl}_2$ , a Lewis base (LB) belonging to ethers, esters, ketones, silanes or amines and an alcohol ROH, in which R is a C1-C15 hydrocarbon group optionally substituted with heteroatoms containing groups, which compounds are in molar ratios to each other defined by the following formula  $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_m(\text{LB})_n$  in which m ranges from 0.05 to 6, n ranges from 0.08 to 6. These adducts allow to prepare catalysts having a good morphological stability and high polymerization activities.

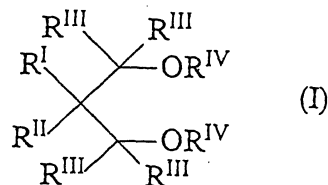
## 拾、申請專利範圍：

1. 一種固態路易士加成物，其包含  $\text{MgCl}_2$ 、屬於醚類、酯類、酮類、矽烷或胺類的路易士鹼(LB)以及一種醇  $\text{ROH}$ ，其中  $\text{R}$  為  $\text{C1-C15}$  的烴基，可視需要的被含有雜原子的基團所取代，此等化合物彼此間之莫耳比係由下式  $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_m(\text{LB})_n$  所定義，其中  $m$  介於 0.05 到 6 之間， $n$  介於 0.08 到 6 之間。
2. 如申請專利範圍第 1 項之固態路易士加成物，其中 LB 係選自醚類、酯類或酮類。
3. 如申請專利範圍第 2 項之固態路易士加成物，其中 LB 係選自酯類或醚類。
4. 如申請專利範圍第 3 項之固態路易士加成物，其中醚類為  $\text{C2-C20}$  的脂肪醚。
5. 如申請專利範圍第 4 項之固態路易士加成物，其中醚類為具有 3-5 個碳原子的環狀醚。
6. 如申請專利範圍第 5 項之固態路易士加成物，其中醚類為四氫呋喃。
7. 如申請專利範圍第 3 項之固態路易士加成物，其中酯類為  $\text{C1-C10}$  脂肪羧酸的烷基酯。
8. 如申請專利範圍第 1 項之固態路易士加成物，其中  $\text{R}$  基為  $\text{C1-C10}$  的飽和烴基。
9. 如申請專利範圍第 8 項之固態路易士加成物，其中  $\text{R}$  基為甲基、乙基和  $\text{C3-C8}$  的烷基。
10. 如申請專利範圍第 1 項之固態路易士加成物，其中  $\text{ROH}$  醇為乙醇。

11. 如申請專利範圍第 1 項之固態路易士加成物，其中  $m$  介於 0.1 到 4.5 之間，且  $n$  介於 0.07 到 3 之間。
12. 如申請專利範圍第 1 項之固態路易士加成物，其中  $m$  介於 0.5 到 4 之間，且  $n$  介於 0.1 到 2.5 之間。
13. 如申請專利範圍第 1 項之固態路易士加成物，其進一步還含有水，其莫耳比可以由下式  $MgCl_2(ROH)_m(LB)_n(H_2O)_p$  來定義，其中指數  $p$  介於 0.01 到 0.6 之間。
14. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之固態路易士加成物之方法，其包括 (i) 接觸  $MgCl_2$ , ROH 和 LB，可視情況地在有惰性液態稀釋劑存在的情況下進行，(ii) 將此系統加熱至混合物的熔點，並且維持此狀態以獲得一種完全熔融的加成物，以及 (iii) 將此熔融的加成物快速冷卻，因而使其固化。
15. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之固態路易士加成物的方法，其包括將 LB 化合物與一種固態的  $MgCl_2(ROH)_m$  加成物接觸，其中 R 和 m 具有與申請專利範圍第 1 項中所述的相同意義。
16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中  $MgCl_2(ROH)_m$  加成物衍生自一種起始加成物，其中有部分醇類已藉由物理或化學脫醇作用去除。
17. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中 LB 化合物為氣態。
18. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中  $m$  介於 0.15 到 1.7 之間。
19. 一種觸媒組份，其係藉由將申請專利範圍第 1-18 項中任

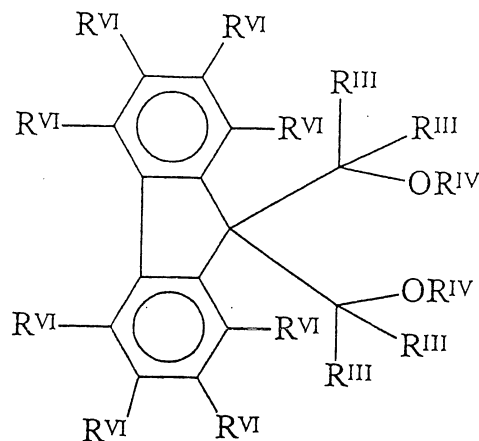
一項之固態加成物與屬於元素週期表（新週期表）第 4 到 6 族之一的過渡金屬化合物接觸而得。

20. 如申請專利範圍第 19 項之觸媒組份，其中過渡金屬化合物係選自化學式為  $Ti(OR)_nX_{y-n}$  的鈦化合物，其中  $n$  係介於 0 和  $y$  之間； $y$  是鈦的價數； $X$  為鹵素且  $R$  為具有 1-10 個碳原子的烷基或是  $COR$  基團。
21. 如申請專利範圍第 19 項之觸媒組份，其中過渡金屬化合物係選自  $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OBu)_4$ 、 $Ti(OBu)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_2Cl_2$ 、 $Ti(OBu)_3Cl$ 。
22. 如申請專利範圍第 19 項之觸媒組份，其進一步含有一種選自酯類、醚類、胺類和酮類的電子給予體。
23. 如申請專利範圍第 19 項之觸媒組份，其中電子給予體係選自化學式(I)所示的 1,3-二醚：



其中  $R^I$  和  $R^{II}$  可相同或相異，並且為氫或是直鏈或支鏈的  $C_1-C_{18}$  烴基，其亦可形成一或多個環狀結構； $R^{III}$  基，彼此可相同或相異，為氫或是  $C_1-C_{18}$  烴基； $R^{IV}$  基，彼此可相同或相異，除了它們不可以是氫之外，具有與  $R^{III}$  相同的定義； $R^I$  到  $R^{IV}$  基的每一個基團皆可以含有選自鹵素、N、O、S 和 Si 的雜原子。

24. 如申請專利範圍第 19 項之觸媒組份，其中電子給予體係選自化學式(III)所示的 1,3-二醚：



(III)

其中 R<sup>VI</sup> 基可相同或相異，為氫；鹵素，以 Cl 和 F 為較佳；C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基，直鏈或支鏈；C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 環烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 烷芳基和 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基，可視需要的含有一或多個雜原子，做為碳或氫原子或者是兩者的取代基，雜原子係選自由 N, O, S, P, Si 和鹵素，特別是 Cl 和 F，所構成的組群；R<sup>III</sup> 和 R<sup>IV</sup> 基的定義與申請專利範圍第 23 項中之定義相同。

25. 一種  $\alpha$ -烯烴 CH<sub>2</sub>=CHR 聚合反應之觸媒系統，其中 R 為氫或是具有 1-12 個碳原子的烴基，其係將申請專利範圍第 19-24 項中任一項之觸媒組份與一或多種有機鋁化合物接觸而得。
26. 如申請專利範圍第 25 項之觸媒系統，其中有機鋁化合物為一種 Al-烷基化合物。
27. 如申請專利範圍第 26 項之觸媒系統，其進一步含有一種外部的電子給予體化合物。
28. 在有申請專利範圍第 25-27 項中任一項之觸媒存在的情況下所進行之烯烴聚合的方法。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：