

# 公告本

387907

申請日期	55.5.21
案號	RT 105987
類別	C08F 4/00

A4  
C4

Int. Cl.

387907

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明名稱	中文	製備齊格勒-納塔催化劑之方法
	英文	PROCESS FOR PREPARING A ZIEGLER-NATTA CATALYST
二、發明人	姓名	(1) 喬力·科爾龍伯 (2) 查理·珍尼
	國籍	法國
三、申請人	住、居所	(1) 法國馬歇爾·沛可大道13號 (2) 法國拉佛拉·杜蘭斯道13號
	姓名 (名稱)	英商·BP化學有限公司
	國籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅
	代表人姓名	丹畢格 K. 華維克

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

法 國 ( 地區 ) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權  
 1995,05,22 9506392

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( )

第85105987號專利申請案  
說明書修正頁 修正日期：86年4月

歐洲專利申請案EP-A-249 869 及日本專利申請案JP-A-54123 594號案揭示製備齊格勒催化劑之方法，其包含一製備完全不同於耐火性氧化物之撐體之步驟。此撐體基本上含有藉由沈澱製備之鎂及鋁之氯化物。

一種製備於烯烴聚合反應期間具有高活性之齊格勒-納塔型催化劑之方法現已被發現。所製得之催化劑可用以製備，特別是以氣相聚合反應方法，具有改良形態之聚合物，特別是以堆積密度來評估。再者，所製得之聚合物具有相對較窄之分子質量分佈。

因此本發明之標的物為一種製備包含以耐火性氧化物為基礎之顆粒狀撐體之齊格勒-納塔型催化劑之方法，其特徵在於本方法包含下述階段：

- (a)及(b)於二個別階段(a)及(b)期間，使該顆粒狀撐體與二烷基鎂接觸後再與有機鋁化合物接觸，或是先與有機鋁化合物接觸後再與二烷基鎂接觸。
- (c)：將階段(a)及(b)所得之產物與有機鹵素化合物接觸，及
- (d)將由階段(c)獲得之固體與至少一四價鈦化合物接觸。

本發明之方法包含使顆粒狀撐體與各種不同化合物接觸。實際上，所有有關接觸之操作係於惰性液態稀釋劑中攪拌操作之，該稀釋劑可為至一諸如具有，例如，5至12個碳原子之烷或環烷之液態烴。大部份情況中係使用正庚烷或正己烷。結果，與該顆粒狀撐體接觸之化合物有利者係溶解於所使用之液態稀釋劑中。

依據本發明，基本上係顆粒狀撐體與二烷基鎂及有機鋁化合物接觸係於二個別階段製備之。其意指有機鋁化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(1)

本發明係有關一種製備齊格勒-納塔型催化劑之方法。其亦有關於使用該催化劑聚合烯烴之方法。

依據歐洲專利申請案第 EP-A-453 088 號案，已知於製備包含鎂、氯、四價鈦及耐火性氧化物撐體之劑格勒-納塔型催化劑中，製備中間產物固體催化產物。該中間產物固體催化產物係藉由下述製備之：使該耐火性氧化物撐體連續與 (a) 選擇性與三烷基鋁混合或錯合之二烷基鎂，(b) 有機化合物之單氯化物，及 (c) 四價鈦化合物接觸之。該藉此所製得之催化產物使其可製備具相對良好催化劑活性之乙烯聚合物。然而，以此催化產物製得之聚合物，特別是線性低密度聚乙烯，具有相對較低之堆積密度。此現象於藉由氣相聚合方法製備聚合物時可被特別觀察出，期間其可能易受特別強烈之應力，其會造成聚合物顆粒之破裂。

歐洲專利申請案第 EP-A-595 574 號案亦揭示一種製備相似於 EP-A-453 088 號案所述者之中間產物固體催化產物之方法，惟其係使耐火性氧化物撐體與有機矽化合物接觸。若製備期間使用三烷基鋁，其僅係以與二烷基鎂所成混合物或錯合物使用之。

美國專利第 UA-A-4 711 865 號案揭示一種製備支撐於耐火性氧化物上之齊格勒催化劑之方法。此催化劑之製備包含使該耐火性氧化物撐體與一有機金屬化合物接觸，此有機金屬化合物係基本上含有一選擇性地以與烷基鋁化合物呈混合物或錯合物之形式使用之有機鎂化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

修正  
補充

A7  
B7

### 五、發明說明(4)

第 85105987 號專利再審查案中文說明書修正頁

修正日期：87 年 8 月

℃之範圍溫度施行之且其大部份情況係高於 200℃ 且特別是高於 500℃，且施行 1 至 10 小時，另一方法可包含如其後所示之使顆粒狀撐體與有機矽化合物接觸。顆粒狀撐體可選自氧化矽、氧化鋁或此二氧化物之混合物。其可由具有 20 至 250μm 間，較佳者為 30 至 100μm 間，之質量平均直徑之顆粒所組成。此顆粒狀撐體可為微球狀。此顆粒狀撐體較佳者為氧化的，特別是微球狀者。

本發明方法特別包含 (a) 及 (b) 之依任何順序使顆粒狀撐體連續與二烷基鎂及有機鋁化合物接觸。二烷基鎂可對應為通式  $MgR^1R^2$ ，其中  $R^1$  及  $R^2$  為相同或相異之烷基，其可含有 2 至 10 個，較佳者為 3 至 8 個，碳原子。前述者可為溶於正己烷中之溶液中使用之二丁基鎂或任何可溶於液態烴中之其它二烷基鎂接觸通常係於液態烴，溫度範圍為 20 至 100℃，較佳為 30 至 70℃，且依據範圍為 15 分鐘至 5 小時之期間施行之。可使用每克顆粒狀撐體為 0.1 至 8 毫莫耳，較佳為 0.5 至 4 毫莫耳，之二烷基鎂。接觸可依歐洲專利申請案 EP-A-453 088 所述者產生。於此接觸最終時所得之固體有利者係每克顆粒狀撐體含有 0.1 至 4，較佳者為 0.5 至 2.5 毫莫耳之鎂。由接觸而得之產物並無需清洗，特別是當接觸發生於與有機鋁化合物接觸之前。

依據本發明，本方法亦包括與有機鋁化合物接觸。後者可具有下列通式  $Al(R^3)_p(X^1)_{3-p}$ ，其中  $R^3$  為烷基，其可具有 1 至 10 個碳原子， $X^1$  為氫原子或如氯或溴之鹵素原子，具  $p$  為 1 至 3 之整數或分數。此化合物特別者可為諸如三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( )

第85105987號專利申請案  
說明書修正頁 修正日期：86年4月

歐洲專利申請案EP-A-249 869 及日本專利申請案JP-A-54123 594號案揭示製備齊格勒催化劑之方法，其包含一製備完全不同於耐火性氧化物之撐體之步驟。此撐體基本上含有藉由沈澱製備之鎂及鋁之氯化物。

一種製備於烯烴聚合反應期間具有高活性之齊格勒-納塔型催化劑之方法現已被發現。所製得之催化劑可用以製備，特別是以氣相聚合反應方法，具有改良形態之聚合物，特別是以堆積密度來評估。再者，所製得之聚合物具有相對較窄之分子質量分佈。

因此本發明之標的物為一種製備包含以耐火性氧化物為基礎之顆粒狀撐體之齊格勒-納塔型催化劑之方法，其特徵在於本方法包含下述階段：

- (a)及(b)於二個別階段(a)及(b)期間，使該顆粒狀撐體與二烷基鎂接觸後再與有機鋁化合物接觸，或是先與有機鋁化合物接觸後再與二烷基鎂接觸。
- (c)：將階段(a)及(b)所得之產物與有機鹵素化合物接觸，及
- (d)將由階段(c)獲得之固體與至少一四價鈦化合物接觸。

本發明之方法包含使顆粒狀撐體與各種不同化合物接觸。實際上，所有有關接觸之操作係於惰性液態稀釋劑中攪拌操作之，該稀釋劑可為至一諸如具有，例如，5至12個碳原子之烷或環烷之液態烴。大部份情況中係使用正庚烷或正己烷。結果，與該顆粒狀撐體接觸之化合物有利者係溶解於所使用之液態稀釋劑中。

依據本發明，基本上係顆粒狀撐體與二烷基鎂及有機鋁化合物接觸係於二個別階段製備之。其意指有機鋁化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( )

(a)至(d)，或選擇性之(e)，之一者獲得之產物與不含不穩定氫之供電子化合物接觸。後者可為諸如丙醚之脂族醚，四氫呋喃之環狀醇醚如甲基二醇醚或二乙基二醇醚之聚醚、諸如乙酸乙酯之脂族酯，諸如苯甲酸乙酯或酞酸二丁酯之芳族酯、諸如三乙基胺之三級胺、諸如二甲基甲醯胺之醯胺，諸如四乙氧基矽烷或二氯二乙氧基矽烷之矽氧烷或諸如鄰乙酸三乙酯之鄰位酯。較佳者係使用矽氧烷或鄰位酯。

由顆粒狀撐體或階段(a)至(d)或選擇性之(e)之一者獲得之產物與供電子化合物接觸可藉由使用每莫耳之其後存在於顆粒狀撐體或存在於由階段(a)至(d)或選擇性(e)之一者獲得之固體產物中之鎂為0.001至2間，較佳為0.05至0.5莫耳間之供電子化合物施行之。較佳者係於諸如飽和脂族烴(如正己烷、正庚烷或其二者之混合物)之液態烴中攪拌施行之。其施行溫度為0至120°C，較佳者為20至100°C。其可持續1分鐘至10小時，較佳者為5分鐘至1小時。實際上，此接觸可以不同方法產生之。例如，依據範圍為5分鐘至30分鐘期間，供電子化合物可被添加至含有顆粒狀撐體或由階段(a)至(d)或選擇性之(e)之一者獲得之產物。供電子化合物可以純態或溶於液態烴之溶液使用之。由此接觸獲得之固態產物有利者可藉由液態烴清洗之。顆粒狀撐體或由階段(a)至(d)或選擇性之(e)之一者獲得之固態產物可與供電子化合物接觸且同時與該階段或於不同於該階段之一階段，期間之另一者之一或多者接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(3)

物及二烷基鎂並非以混合物形式或錯合物形式使用之。因此此二接觸係連續產生。此二階段之順序並不重要。然而，特別是當有機鋁化合物為鹵素化合物時，較佳者係與有機鋁化合物接觸前產生與二烷基鎂接觸。

結果，依據本發明，本方法較佳者係包含下述階段：

- (a)：使顆粒狀撐體與二烷基鎂接觸，
- (b)：使由階段(a)所得之產物與有機鋁化合物接觸，
- (c)：使由階段(b)所得之產物與有機鹵素化合物接觸，  
及
- (d)：使由階段(c)所得之產物與至少一四價鈦化合物接觸。

依據另一不同形式，本方法亦可包含下述階段：

- (a)：使顆粒狀撐體與有機鋁化合物接觸，
- (b)：使由階段(a)所得之產物與二烷基鎂接觸，
- (c)：使由階段(b)所得之產物與有機鹵素化合物接觸，  
及
- (d)：使由階段(c)所得之產物與至少一四價鈦化合物接觸。

以耐火性氧化物為基礎之顆粒狀撐體通常含有羥基官能基且有利者係具有50至1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 之比(BET)表面及每克為0.5至5ml間之孔洞體積。在其被用於本發明方法前，顆粒狀撐體較佳者可實質上排除游離水且具有降低比例之羥基官能基，例如，每克低於0.5毫莫耳。特者是，為獲得此一結果，顆粒狀撐(體可接受熱處理，其係於100至950

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

修正  
補充

A7  
B7

### 五、發明說明(4)

第 85105987 號專利再審查案中文說明書修正頁

修正日期：87 年 8 月

℃之範圍溫度施行之且其大部份情況係高於 200℃ 且特別是高於 500℃，且施行 1 至 10 小時，另一方法可包含如其後所示之使顆粒狀撐體與有機矽化合物接觸。顆粒狀撐體可選自氧化矽、氧化鋁或此二氧化物之混合物。其可由具有 20 至 250μm 間，較佳者為 30 至 100μm 間，之質量平均直徑之顆粒所組成。此顆粒狀撐體可為微球狀。此顆粒狀撐體較佳者為氧化的，特別是微球狀者。

本發明方法特別包含 (a) 及 (b) 之依任何順序使顆粒狀撐體連續與二烷基鎂及有機鋁化合物接觸。二烷基鎂可對應為通式  $MgR^1R^2$ ，其中  $R^1$  及  $R^2$  為相同或相異之烷基，其可含有 2 至 10 個，較佳者為 3 至 8 個，碳原子。前述者可為溶於正己烷中之溶液中使用之二丁基鎂或任何可溶於液態烴中之其它二烷基鎂接觸通常係於液態烴，溫度範圍為 20 至 100℃，較佳為 30 至 70℃，且依據範圍為 15 分鐘至 5 小時之期間施行之。可使用每克顆粒狀撐體為 0.1 至 8 毫莫耳，較佳為 0.5 至 4 毫莫耳，之二烷基鎂。接觸可依歐洲專利申請案 EP-A-453 088 所述者產生。於此接觸最終時所得之固體有利者係每克顆粒狀撐體含有 0.1 至 4，較佳者為 0.5 至 2.5 毫莫耳之鎂。由接觸而得之產物並無需清洗，特別是當接觸發生於與有機鋁化合物接觸之前。

依據本發明，本方法亦包括與有機鋁化合物接觸。後者可具有下列通式  $Al(R^3)_p(X^1)_{3-p}$ ，其中  $R^3$  為烷基，其可具有 1 至 10 個碳原子， $X^1$  為氫原子或如氯或溴之鹵素原子，具  $p$  為 1 至 3 之整數或分數。此化合物特別者可為諸如三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(5)

乙基鋁或三甲基鋁之三烷基鋁、烷基鋁單氯化物或一個半氯化物或二氯化物，或烷基鋁單氫化物或二氫化物。此一接觸通常係於液態烴中，溫度範圍為20至100℃，較佳為30至70℃，且依範圍為15分鐘至5小時之期間施行之，範圍為每克顆粒狀撐體為0.001至8毫莫耳，較佳為0.005至3，更佳為0.01至1.5毫莫耳之有機鋁化合物可被使用之。其亦可使用量為能使有機鋁化合物對二烷基鎂之莫耳比例為0.05至0.35者，較佳為呈0.01至0.02間者。由此接觸而獲得之產物無需清洗，特別是當此一接觸完成於與二烷基鋁接觸前。

本發明亦包含(c)之使由階段(a)及(b)獲得之產物與作為鎂及鋁之鹵化劑之有機鹵素化合物接觸。於大部分情況中，其為氯化劑。於此接觸期間，由階段(a)及(b)所得之產物(其含有鎂及鋁)被使用之，即，已事先連續以任何順序與二烷基鎂及有機鋁化合物接觸之顆粒狀撐體。有機鹵素化合物可具有如歐洲專利申請案EP-A-453 088號案所述之通式。較佳者係使用二級烷基單氯化物，諸如，二級丙基氯化物及二級丁基氯化物，或諸如三級丁基氯化物之三級烷基單氯化物。其基或芳烷基之單氯化物或多氯化物亦可被使用之。此一與有機鹵素化合物接觸可依歐洲專利申請案EP-A-453 088號案所述者施行之。所使用之有機鹵素化合物之量可為化學計量，其係至少足以能夠藉由鹵化反應使存在於撐體中之鎂轉換為鎂之二鹵化物且使所存在之鋁轉換為鋁之三鹵化物。更特別者，當鹵化反應為氯化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 6 )

反應時，鎂被轉換成二氯化鎂，而鋁被轉換為三氯化鋁。特言之，每克顆粒狀撐體可使用0.2至30毫莫耳之有機鹵素化合物。

依據本方法，由階級(c)所得之產物與至少一四價鈦化合物之接觸(d)被產生之。後者通常為可溶於烴中之化合物。其為一種鈦為最大價數(即，4)之化合物。大部份情況中，其通式為 $Ti(X^2)_{4-n}(OR^4)_n$ ，其中 $X^2$ 為諸如溴或氯之鹵素， $R^4$ 為含有1至10個碳原子之烷基，且n為0至4，較佳為0至3，之整數或分數。大部份情況中，四氯化鈦、三異丙氧化鈦、四-正-丙氧化鈦、四-正-丁氧化鈦或此等化合物之混合物被使用之。通常，當催化劑被用於製備線性低密度聚乙烯時，避免使用諸如其上述化學式(其中n低於0.5)之化合物之單一及較高鹵化鈦化合物。因此，較佳者係使用其中n=1至3，較佳為n=2之化學式之四價鈦化合物。

所用鈦化合物之量依所欲被結合至顆粒狀撐體之鈦的量而定。一般，每克存在顆粒狀撐體之鎂係使用0.05至1莫耳之鈦化合物。

由階段(c)所得產物與鈦化合物之接觸較佳者係於對鈦化合物可溶之液體烴中產生。此烴可為諸如正己烷或正庚烷之飽和脂族烴或此等烴之混合物。此接觸可發生於0至120℃較佳者為20至100℃之溫度。實際上，其可以各種不同方法施行之。鈦化合物可被加至含有由階段(c)所得產物之懸浮液或由階段(c)得到之產物可被添加至含有鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(7)

化合物之溶液。

當至少二鈦化合物與由階段(c)得之產物接觸，其可以，例如，預混合形式同時使用或一前一後使用之。鈦化合物可以純態或以烴稀釋使用之。雖然大部分，若非所有，之鈦化合物結合至顆粒狀撐體，由接觸(d)所得之固體產物有利者係以液態烴清洗之。

依據本發明，本方法可有利地額外包含(e)：使由階段(a)至(d)中之一者所得產物或較佳者為起始顆粒狀撐體與對撐體之羥基官能基特別具活性之矽化合物接觸。此矽化合物可被使用以降低起始存在於顆粒狀撐體之羥基官能基之含量。此接觸(e)較佳者可構成方法中之第一接觸，因此可完成於接觸(a)及(b)。此矽化合物一般為有機化合物。其可選自通式為 $\text{Si}(\text{R}^5)_m(\text{X}^3)_{4-m}$ 之矽化合物，其中 $\text{R}^5$ 為具有，例如，1至6個碳原子之烷基， $\text{X}^3$ 為諸如氯或溴之鹵素原子或具有，例如，1至6個碳原子之烷原子之烷氧基，且 $1 \leq m \leq 3$ 。此矽化合物可為諸如六甲基二矽氧烷(HMDS)之矽氧烷或諸如六甲基二矽氧烷(HMDSO)之矽氧烷。矽化合物之混合物可被使用之。於接觸期間，每克顆粒狀撐體可使用0.1與2之間，較佳為0.2與1之間毫莫耳之矽化合物。實際上，此接觸較佳者係發生於液態烴，20至120℃之溫度，較佳為50至100℃，且依據10分鐘至10小時之期間。於此接觸之後，所獲得之固體有利者係以液態烴清洗之。

再者，此方法亦可包含(f)：使顆粒狀撐體或由階段

## 五、發明說明 ( )

(a)至(d)，或選擇性之(e)，之一者獲得之產物與不含不穩定氫之供電子化合物接觸。後者可為諸如丙醚之脂族醚，四氫呋喃之環狀醇醚如甲基二醇醚或二乙基二醇醚之聚醚、諸如乙酸乙酯之脂族酯，諸如苯甲酸乙酯或酞酸二丁酯之芳族酯、諸如三乙基胺之三級胺、諸如二甲基甲醯胺之醯胺，諸如四乙氧基矽烷或二氯二乙氧基矽烷之矽氧烷或諸如鄰乙酸三乙酯之鄰位酯。較佳者係使用矽氧烷或鄰位酯。

由顆粒狀撐體或階段(a)至(d)或選擇性之(e)之一者獲得之產物與供電子化合物接觸可藉由使用每莫耳之其後存在於顆粒狀撐體或存在於由階段(a)至(d)或選擇性(e)之一者獲得之固體產物中之鎂為0.001至2間，較佳為0.05至0.5莫耳間之供電子化合物施行之。較佳者係於諸如飽和脂族烴(如正己烷、正庚烷或其二者之混合物)之液態烴中攪拌施行之。其施行溫度為0至120°C，較佳者為20至100°C。其可持續1分鐘至10小時，較佳者為5分鐘至1小時。實際上，此接觸可以不同方法產生之。例如，依據範圍為5分鐘至30分鐘期間，供電子化合物可被添加至含有顆粒狀撐體或由階段(a)至(d)或選擇性之(e)之一者獲得之產物。供電子化合物可以純態或溶於液態烴之溶液使用之。由此接觸獲得之固態產物有利者可藉由液態烴清洗之。顆粒狀撐體或由階段(a)至(d)或選擇性之(e)之一者獲得之固態產物可與供電子化合物接觸且同時與該階段或於不同於該階段之一階段，期間之另一者之一或多者接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 9 )

此接觸可特別施行於接觸(c)之後及接觸(d)之前。

依據本發明之一特別有利之另一形式，催化劑可藉由施行下述階段，由含有羥基官能基之顆粒狀撐體製備之，

- (e)使顆粒狀撐體與如前所述之對羥基官能基具有活性之有機矽化合物接觸，
- (a)及(b)，於階段(a)及(b)之二個別階段期間，使該由階段(e)所得之產物與二烷基鎂，然後與有機鋁化合物，或先與有機鋁化合物再與二烷基鎂接觸。
- (c)將由階段(a)及(b)所得之產物與有機鹵素化合物接觸。
- (f)將由階段(c)所得產物與如前所述無不穩定氫之供電子化合物接觸，及
- (d)將由階段(f)所得產物與四價鈦化合物接觸。

由本發明方法所得催化劑於大部份情況中每克顆粒狀撐體含有0.1至1毫莫耳的鈦。其可於任何聚合反應前被轉換成烯烴預聚物，特別是乙烯或丙烯。此預聚反應通常係於諸如後述之共催化劑存在中，藉由使催化劑與至少一烯烴接觸而完成之。

此催化劑有利者可被用於於工業條件中聚合至一含少有2至10個碳原子烯烴，例如，乙烯，丙烯、1-丁烯、1-己烯或4-甲基-1-丙烯。更特別，其被用於製備具有0.880至0.970g/cm<sup>3</sup>之密度之乙烯聚合物或共聚物。

此(共)聚合物可於具有流體化及/或機械攪拌床之反應器內以形成於液體烴之懸浮液或有利者於氣相中製備之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 10 )

。催化劑係與選自元素週期表之 I 至 III 族之金屬之有機金屬化合物之共催化劑使用之。有利者係使用有機鋁化合物，較佳者為三甲基鋁或三乙基鋁。

藉由本發明催化劑所得之(共)聚合物含有此微殘留鈦。大部份情況中，其含有少於 10，較佳為少於 5, ppm 重量之鈦。其可具有於 190°C 及 2.16kg 負載 (MI 2.16) 測量之熔融指數為 0.01 至 200g/10 分鐘。其可具有相對原之分子質量分佈，其特徵為寬度為 2.5 與 4.5 之間，大部情形為 3 與 4 之間。其可由堆積密度為 0.37 至 0.55g/cm<sup>3</sup> 之粉末組成。聚合物顆粒可實質上為球形且可具有 300 與 1200 $\mu$ m 間之質量平均直徑。

下列各範例例示說明本發明

### 範例 1

#### a) 催化劑之製備

操作係完成於基本上由高度 75cm 且直徑 5cm 之垂直圓柱(其具有位於上方之分離槽)組成之流體化床反應器內。此反應被供以由多孔材料組成之流體化底板，其置於圓柱之較低部份。其亦被供以電阻加熱器及流動氣體給料器。

於反應器內，其被保持在 60°C 被供以由氮氣組成之流動氣體，其含有低於 2pmv (part per million by volume) 之水蒸氣，其依 12cm/s 之向上速率流動，且引入 17.6kg 之 Joseph Crosfield & Sons (英國) 公司所售之商標名為 "ES 70"<sup>®</sup> 之微球狀氧化矽固體。其係由具有 45 $\mu$ m 之質量平均直徑之球形顆粒所組成。於 800°C 將其乾燥 5 小時。下述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 11 )

操作係於氮氣氛中施行之。

130 l 之正己烷、176kg之先前乾燥之氧化矽及 26.4 莫耳之 HMDS，於 50℃ 之溫度，被引入 240 l 之由不銹鋼製成且供以以每分鐘 166 轉轉動之攪拌裝置之反應器內。所得混合物於 80℃ 攪拌 2 小時。所獲得之固體產物以 50℃ 之正己烷清洗三次，每次 130 l。

於 50℃ 之溫度，將 26.4 莫耳之二丁基鎂引入反應器 (30分鐘內)。所獲得之混合物於 50℃ 攪拌 1 小時。

3.4 莫耳之三乙基鋁於 30 分鐘內被引入 (仍為 50℃)。所獲得之混合物於 50℃ 持續攪拌 1 小時。

於攪拌且為 50℃ 時，於 30 分鐘內將 63.1 莫耳之第三丁基氯化物引入反應器。時間終止時，混合物於 50℃ 攪拌 1 小時。所獲得之固體產物以 130 l 之正己烷清洗三次。

其後於 50℃，於 15 分鐘內將 2.64 莫耳之三乙基鄰乙酸酯被引入反應器內。所獲得之混合物於 50℃ 攪拌 1 小時。其次，仍於 50℃，於 1 小時內 2.64 莫耳之四氯化鈦及 2.64 莫耳之第三-正-丙氧化鈦被同時引入反應器內。所獲得之混合物於 50℃ 攪拌 2 小時，然後清洗 5 次，每次以 130 l 之正己烷，最後冷卻至接近 20℃ 之溫度。

所獲得之固體催化劑每克氧化矽含有：

- 1.44 毫莫耳之鎂
- 3.34 毫莫耳之氯
- 0.16 毫莫耳之鋁
- 0.20 毫莫耳之鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

## 五、發明說明(12)

### b) 乙炔之氣相共聚合反應

300kg之無水聚乙炔粉末於氮氣氛圍下被引入直徑74cm之流體化床反應器，由前述反應而得之粉末注入。加熱至85℃且含有氫、乙炔、1-丁炔及氮氣且以44cm/s之向上速率推進之氣體混合物被引入其內。混合物各組成之分壓為：

氫	0.28 MPa
乙炔	0.40 MPa
1-丁炔	0.016 MPa
氮氣	1.2 MPa

先前獲得之催化劑(依據每小時36g之流速)及三乙基鋁(依據每小時180毫莫之流速)然後被引入此反應器內。於聚合反應條件穩定後，具有下列性質之共聚物粉末依據72kg/h之流速被獲得之。

- 堆積密度為0.43g/cm<sup>3</sup>
- 熔融指數MI2.16為4.3g/10分鐘
- 密度為0.955g/cm<sup>3</sup>
- 重量平均直徑為500μm
- 具有小於125μm之直徑之細微顆粒之含量為12重量%
- 鈦含量4 ppm

### 範例2

#### 乙炔之氣相共聚合反應

此操作係以範例1(b)般施行之，不同的是流體化氣體之溫度為88℃，而非85℃，且氣體混合物各組份之分壓為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

:

氫	0.30 MPa
乙烯	0.50 MPa
1-丁烯	0.02 MPa
氮氣	1.08 MPa

聚合反應條穩定後，具有下列性質之共聚物粉末依 75 kg/h 之流速被獲得之：

- 堆積密度為 0.42g/cm<sup>3</sup>
- 熔融指數 MI2.16 為 4.4g/10分鐘
- 密度為 0.954g/cm<sup>3</sup>
- 重量平均直徑為 500 $\mu$ m
- 具有小於 125 $\mu$ m 之直徑之細微顆粒之含量為 1.5 重量%
- 鈦含量為 4 ppm

### 範例 3

#### 乙烯之氣相共聚反應

300kg 之無水聚乙烯粉末於氮氣氛圍下被引入直徑 74 cm 之流體化床內，由先前反應獲得之粉末注入。加熱至 80 °C 且含有氫、乙烯、1-己烯及氮氣且以 44cm/s 之向上速率推進之氣體混合物其後被引入其內。此混合物各組份之分壓為：

氫	0.09 MPa
乙烯	0.60 MPa
1-己烯	0.096 MPa
氮氣	1.11 MPa

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

範例 1 (a) 所製得之催化劑 (依流速 42g/小時) 及三乙基鋁 (依 Al/Ti 之莫耳例為 7) 其後被引入此反應器內。聚合反應條件穩定之後，具有下列性質之共聚物粉末依 105kg/小時之流速獲得之：

- 堆積密度為 0.37g/cm<sup>3</sup>
- 熔融指數 MI<sub>2.16</sub> 為 1.5g/10分鐘
- 密度為 0.919g/cm<sup>3</sup>
- 重量平均直徑：650μm
- 具有小於 125μm 之直徑之細微顆粒之含量為 0.5 重量%
- 鈦含量：3.2 ppm

### 範例 4

乙烯之氣相共聚反應

此操作依如範例 3 般施行之，不同的是流體化氣體之溫度為 85℃，而非 80℃，且氣體混合物各組份之分壓為：

氫	0.078 MPa
乙烯	0.60 MPa
1-己烯	0.096 MPa
氮氣	1.12 MPa

聚合反應條件穩定後，具有下列性質之共聚物粉末依 100kg/小時之流速獲得之：

- 堆積密度為 0.37g/cm<sup>3</sup>
- 熔融指數 MI<sub>2.16</sub> 為 1.1g/10分鐘
- 密度為 0.918g/cm<sup>3</sup>
- 重量平均直徑：650μm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 15 )

— 具有小於  $125\mu\text{m}$  之直徑之細微顆粒之含量為 0.5 重量 %

### 範例 5 (比較例)

#### a) 催化劑之製備

操作係依範例 1 (a) 般施行，惟，二丁基鎂及三乙基鋁係以 Akzo 所售之 "Magala 7.5E"® 之混合物形式同時添加至反應器。所使用之鋁及鎂之量係與範例 1 (a) 中相同。

所獲得之固體催化劑每克之氧化矽含有：

- 1.43 毫莫耳之鎂
- 3.33 毫莫耳之氯
- 0.186 毫莫耳之鋁
- 0.20 毫莫耳之鈦

#### b) 乙烯之共聚反應

300kg 之無水聚乙烯粉末於氮氣氛圍下被引入直徑為 74cm 之流體化床反應器內，以由先前反應獲得之粉末注入。加熱至  $89^{\circ}\text{C}$  且含有氫、乙烯、1-丁烯及氮氣及以  $44\text{cm/s}$  之向上速率推進之氣體混合物其次被引入其內。此混合物之各組成之分壓為：

氫	0.38 MPa
乙烯	0.70 MPa
1-丁烯	0.021 MPa
氮	0.89 MPa

先前獲得之催化劑 (依  $47\text{g}$  / 小時之流速) 及三乙基鋁 (依  $\text{Al/Ti}$  莫耳比例為 7.8) 被引入此反應器內。於聚合反應條件穩定後，具有下列性質之共聚物粉末依  $94\text{kg}$  / 小時之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(16)

流速獲得之：

- 堆積密度為  $0.39\text{g/cm}^3$
- 熔融指數 MI2.16 : 4.4g/10分鐘
- 密度 :  $0.952\text{g/cm}^3$
- 重量平均直徑 :  $500\mu\text{m}$
- 具有直徑小於  $125\mu\text{m}$  之細微顆粒之含量為 1.5 重量 %
- 鈦含量 4 ppm

於此範例中，需注意所得之堆積體積明顯低於範例 1 及 2 所獲得者，範例 1 及 2 係依本發明所完成。

範例 6 (比較例)

乙烯之氣相共聚合反應

此操作係依範例 3 般施行，惟範例 5(a) 之催化劑被使用之，以替代範例 1 (a) 之催化劑且氣體混合物各組份之分壓為：

氫	0.10 MPa
乙烯	0.60 MPa
1-己烯	0.096 MPa
氮	1.2 MPa

於聚合反應條件穩定後，具有下列性質之共聚物粉末依  $77\text{kg/小時}$  之流速獲得之：

- 堆積密度為  $0.35\text{g/cm}^3$
- 熔融指數 MI2.16 : 0.8g/10分鐘
- 密度 :  $0.917\text{g/cm}^3$
- 重量平均直徑 :  $750\mu\text{m}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 17 )

— 具有直徑小於  $125\mu\text{m}$  之細微顆粒之含量為 0.5 重量 %

— 鈦含量 3 ppm

於此範例中，所得共聚物之堆積密度明顯低於依據本發明完成之範例 3 及 4 所獲得者之堆積密度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 製備齊格勒-納塔催化劑之方法 )

本發明係有關一種製備含有耐火性氧化物撐體之齊格勒-納塔型催化劑之方法。本方法包含下列步驟：(a)及(b)：於此二各別步驟中，以任何順序使該撐體與二烷基鎂及有機鋁化合物接觸，(c)：使由(a)及(b)形成之產物與有機鹵素化合物接觸，及(d)：使用(c)形成之固體與至少一四價鈦化合物接觸。本發明亦有關於使用此催化劑之烯烴聚合反應方法。所形成之聚合物具有改良之堆積密度(bulk density)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： PROCESS FOR PREPARING A ZIEGLER-NATTA CATALYST )

The present invention relates to a process for preparation of a catalyst of Ziegler-Natta type comprising a refractory oxide support. The process comprises the following stages: (a) and (b) contacting the support in the course of two separate stages with a dialkylmagnesium and with an organoaluminium compound in any order, (c) contacting the product resulting from (a) and (b) with an organic halogen compound, and (d) contacting the solid resulting from (c) with at least one tetravalent titanium compound. The invention also relates to an olefin polymerization process using the catalyst. The resulting polymers have an improved bulk density.

訂

線

## 六、申請專利範圍

第85105987號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：89年1月

1. 一種製備齊格勒-納塔型催化劑之方法，該催化劑包含以耐火性氧化物為基礎之顆粒狀撐體，其中該方法之階段包含：

- (a)及(b)：於二個別階段(a)及(b)期間，使該顆粒狀撐體先與二烷基鎂相接觸，再與有機鋁化合物相接觸，或使該顆粒狀撐體先與一有機鋁化合物相接觸，再與二烷基鎂相接觸，
- (c)：將由階段(a)及(b)獲得之產物與一有機鹵素化合物相接觸，及
- (d)：將由階段(c)獲得之固體與至少一四價鈦化合物相接觸，

其中該二烷基鎂係對應於通式 $MgR^1R^2$ ，其中 $R^1$ 及 $R^2$ 為相同或相異之含有2至10個碳原子的烷基，且

其中該有機鋁化合物係具有通式 $Al(R^3)_p(X^1)_{3-p}$ ，其中 $R^3$ 為一含有1至10個碳原子之烷基， $X^1$ 為氫或鹵素原子，且 $p$ 為1至3之整數或分數。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法包含使該顆粒狀撐體或由階段(a)至(d)中之一者所得產物與一矽化合物相接觸。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法包含使該顆粒狀撐體或由階段(a)至(d)中之一者所得產物與一無不穩定氫之供電子化合物相接觸，該無不穩定氫之供

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

第85105987號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：89年1月

1. 一種製備齊格勒-納塔型催化劑之方法，該催化劑包含以耐火性氧化物為基礎之顆粒狀撐體，其中該方法之階段包含：

- (a)及(b)：於二個別階段(a)及(b)期間，使該顆粒狀撐體先與二烷基鎂相接觸，再與有機鋁化合物相接觸，或使該顆粒狀撐體先與一有機鋁化合物相接觸，再與二烷基鎂相接觸，
- (c)：將由階段(a)及(b)獲得之產物與一有機鹵素化合物相接觸，及
- (d)：將由階段(c)獲得之固體與至少一四價鈦化合物相接觸，

其中該二烷基鎂係對應於通式 $MgR^1R^2$ ，其中 $R^1$ 及 $R^2$ 為相同或相異之含有2至10個碳原子的烷基，且

其中該有機鋁化合物係具有通式 $Al(R^3)_p(X^1)_{3-p}$ ，其中 $R^3$ 為一含有1至10個碳原子之烷基， $X^1$ 為氫或鹵素原子，且 $p$ 為1至3之整數或分數。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法包含使該顆粒狀撐體或由階段(a)至(d)中之一者所得產物與一矽化合物相接觸。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法包含使該顆粒狀撐體或由階段(a)至(d)中之一者所得產物與一無不穩定氫之供電子化合物相接觸，該無不穩定氫之供

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

電子化合物可為一脂族醚、環狀醚、聚醚、脂族酯、芳族酯、三級胺、醯胺、矽氧烷或鄰位酯。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑係藉由完成下述階段而由一顆粒狀撐體製得：

- (e)：使該顆粒狀撐體與一矽氧化物相接觸，
- (a)及(b)：於二個別階段(a)及(b)期間，使由階段(e)所得產物先與該二烷基鎂相接觸後再與該有機鋁化合物相接觸，或使由階段(e)所得產物先與該有機鋁化合物相接觸後再與該二烷基鎂相接觸，
- (c)：使由階段(a)及(b)獲得之產物與該有機鹵素化合物相接觸，
- (f)：使由階段(c)所得之固體與該無不穩定氫之供電子化合物相接觸，該無不穩定氫之供電子化合物可為一脂族醚、環狀醚、聚醚、脂族酯、芳族酯、三級胺、醯胺、矽氧烷或鄰位酯，及
- (d)：使由階段(f)所得之產物該四價鈦化合物相接觸，

其中該二烷基鎂係對應於通式  $MgR^1R^2$ ，其中  $R^1$  及  $R^2$  為相同或相異之含有2至10個碳原子烷基，且

其中該有機鋁化合物係具有通式  $Al(R^3)_p(X^1)_{3-p}$ ，其中  $R^3$  為含有1至10個碳原子之烷基， $X^1$  為氫或鹵素原子，且  $p$  為1至3之整數或分數。

5. 一種(共)聚合至少一含有2至10至個碳原子之烯烴的方法，其係於依據申請專利範圍第1項方法製得之催化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

劑存在下(共)聚合之。

6. 一種製備具有密度範圍為 $0.880$ 至 $0.970\text{g/cm}^3$ 之乙烯聚合物或共聚物之方法，其係於藉由依據申請專利範圍第1項之方法製得之催化劑存在下，於流體及／或機械攪拌床反應器之液態煙懸浮液或氣相中製備之。
7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中使用一共催化劑，其係選自元素週期表I-III族之金屬的有機金屬化合物。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該共催化劑係三甲基鋁或三乙基鋁。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂