

80. 4. 10

90 年 4 月 10 日

修正

申請日期：87. 11. 5

案號：87118457

類別：C08F4/02

公告本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

446718

一、 發明名稱	中文	烯烴類聚合用觸媒
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 片岡拓雄 2. 齊藤雅由 3. 西山伊佐
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 神奈川縣茅崎市茅崎三丁目3番5號 2. 神奈川縣茅崎市茅崎三丁目3番5號 3. 神奈川縣茅崎市茅崎三丁目3番5號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 東邦鈦股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1.
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 神奈川縣茅崎市茅崎三丁目3番5號
	代表人 姓名 (中文)	1. 新井洋一
	代表人 姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

1997/11/06 9-320506

有

日本 JP

1998/02/25 10-60475

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

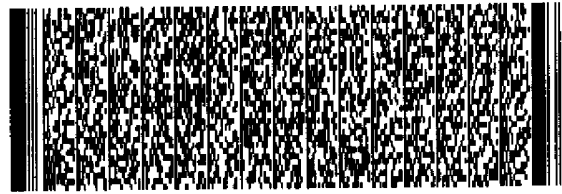
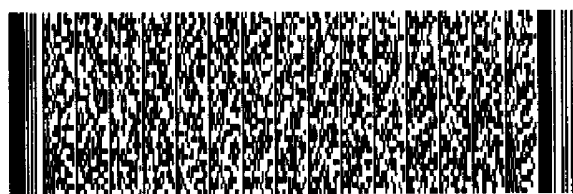
【發明技術領域】

本發明是有關於烯烴類聚合用固體觸媒成份及觸媒，其具有高活性作用的同時，可溶於聚合溶劑的低分子量或低立體規則性的聚合體的產生率低，並且能夠以高產率得到具有高立體規則性之聚合物，再者進行烯烴類共聚合時，能夠以高產率得到具有物性良好的共聚合體。

【背景技術】

以往使用含有鎂、鈦、電子給予性化合物以及鹵素當作必要成份之固體觸媒成份以進行烯烴類聚合，為眾所周知，且在該固體觸媒成份；有機鋁化合物；以及有機矽化合物所構成的烯烴類聚合用觸媒的存在下，進行烯烴類聚合或共聚合的烯烴類之聚合方法已經有許多的提案。例如特開昭57-63310號及特開昭57-63311號公報之中，揭示使用含有鎂化合物、鈦化合物以及電子給予體之固體觸媒成份；有機鋁化合物；及具有結合Si-O-C之有機矽化合物組合構成之觸媒，用以聚合特別是碳數3以上的烯烴之方法。然而上述方法在高產率得到高立體規則性聚合體方面，尚未充分地滿足所需，所以有需要更進一步地改良。

再者，特開昭63-92614號公報之中，揭示以二烷氧基鎂、芳香族二羧酸二酯、芳香族烴、鈦鹵化物以及氯化鈣接觸而得的烯烴類聚合用固體觸媒成份。再者，在特開平1-315406號公報之中揭示，使四氯化鈦與二烷氧基鎂和烷氧苯所形成之懸浮液接觸，其次加上二氯鄰苯二甲酸反應而得到固體生成物，然後在烷基苯的存在下，再使該固體

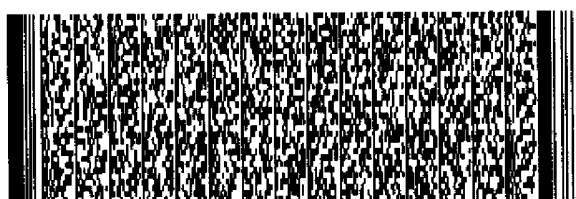


五、發明說明 (2)

生成物與四氯化鈦接觸反應，所調製成的固體觸媒成份；有機鋁化合物；以及有機矽化合物所構成之烯烴類聚合用觸媒；以及在該觸媒的存在下進行烯烴類聚合的方法。上述習知技術的目的在於省略去除殘留在生成聚合體中的氯或鈦等觸媒殘渣之脫灰過程，而具有高活性，同時提高立體規則性聚合體的產率，或持續性提高聚合時之觸媒活性。

然而，聚合時需要溶劑之泥漿聚合法，容易產生具有可溶於聚合溶劑之低分子量或低立體規則性的聚合體，特別是丙烯聚合時會產生稱為無規(Atactic)・聚丙烯(以下稱APP)的聚合體。在聚合時這種APP產生率提高的話，有引起管線阻塞之虞，另外聚合後，必須從構成製品之高立體規則性的聚合體之中去除APP，所以對於製程操作以及製品製造成本可能會有不好的影響。而且，為了提高共聚合體的物性，烯烴類共聚合例如丙烯與乙烯雜亂(Random)共聚合時，必須提高共聚合體中乙烯的含有率，而且，必須提高雜亂度。然而泥漿聚合法在乙烯含有率增加時，聚合溶劑可溶成份的產生率會變得非常高，因此會產生上述阻塞等問題。但是，使用上述習知技術之觸媒無法充分地解決相關的問題。

本發明的目的在於解決習知技術殘存的問題，而提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成份及觸媒，其可抑制可溶於聚合溶劑之低分子量或低立體規則性聚合體的產生率，並且能夠以高產率得到高立體規則性之聚合體，再者，進行



五、發明說明 (3)

烯烴類共聚合時，能夠以高產率得到具有物性良好的共聚合體。

發明之揭示

本發明者為了解決上述習知問題專心重複地研究的結果發現，使用鎂化合物、4價之含有鹵素鈦化合物、芳香族二羧酸二酯、芳香族烴、以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁調製而成的固體觸媒成份，進行烯烴類聚合時，可維持高觸媒活性以及生成聚合體的立體規則性，且可得到可溶於聚合溶劑之低分子量或低立體規則性的聚合體，特別是APP的產生率降低的烯烴類聚合體，再者，使用固體觸媒成份以進行共聚合時，能夠以高產率得到物性良好的共聚合體，終至完成本發明。

為了達到上述目的，本發明的特徵在於使用下述

(a)~(e)成份調製烯烴類聚合用固體觸媒成份，

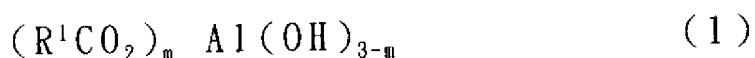
(a)鎂化合物；

(b)4價之含有鹵素鈦化合物；

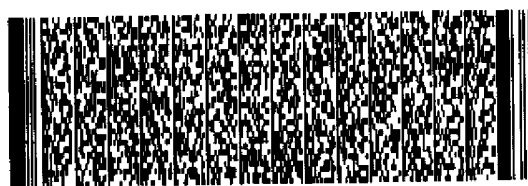
(c)芳香族二羧酸二酯；

(d)芳香族烴；以及

(e)選自下列通式(1)之含有氫氧基的有機酸鋁化合物以及氫氧化鋁的至少1種鋁化合物，



(式中， m 為1或2， R^1 為氫原子或碳數1~21的直鏈狀或支鏈狀的飽和或不飽和烴基。而且， CO_2 表示 $\begin{array}{c} -C-O- \\ || \\ O \end{array}$)。



五、發明說明 (4)

再者，本發明烯烴類聚合用觸媒，其特徵在於利用下列(A)、(B)、(C)成份構成：

(A)上述烯烴類聚合用固體觸媒成份；

(B)通式 $R^2_pAlQ_{3-p}$

(式中 R^2 表示碳數1~4的烷基，Q表示氫原子或鹵素原子，p為 $0 < p \leq 3$ 之整數)所代表的有機鋁化合物；以及

(C)通式 $R^3_qSi(OR^4)_{4-q}$ (式中 R^3 表示碳數1~12的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基，而且相同或是不同皆可； R^4 表示碳數1~4的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基，而且相同或是不同皆可；q為 $0 < q \leq 3$ 之整數)所表示之有機矽化合物。

實施發明之較佳形態

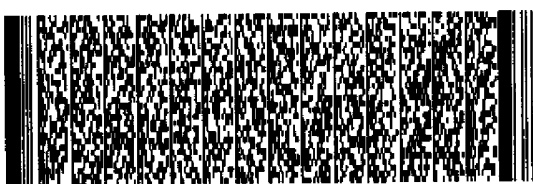
用以調製形成本發明烯烴類聚合用固體觸媒成份

(A)(以下可利用「固體觸媒成份(A)」表示)的鎂化合物

(a)(以下利用「成份(a)」表示)例如可列舉，二鹵化鎂、二烷基鎂、鹵化烷基鎂、二烷氧基鎂、二芳基氧化鎂、鹵化烷氧基鎂、或是脂肪酸鎂等。

二鹵化鎂的具體例可列舉，二氯化鎂、二溴化鎂、二碘化鎂、二氟化鎂等。

二烷基鎂可列舉，通式 R^5R^6Mg (式中 R^5 、 R^6 表示碳數1~10的烷基，分別為相同或不同皆可)所表示之化合物，具體言之，可列舉二甲基鎂、二乙基鎂、甲基乙基鎂、二丙基鎂、甲基丙基鎂、乙基丙基鎂、二丁基鎂、丁基甲基鎂、丁基乙基鎂等。再者，這些二烷基鎂可由金屬鎂與鹵



五、發明說明 (5)

化烴或是醇類反應而得。

鹵化烷基鎂例如為，通式 R^7MgD^1 (式中， R^7 表示碳數1~10之烷基， D^1 表示氯、溴、碘、氟等鹵素原子)所表示之化合物，具體言之，可列舉乙基氯化鎂、丙基氯化鎂、丁基氯化鎂等。再者，這些鹵化鎂可由金屬鎂與鹵化烴或醇類反應而得。

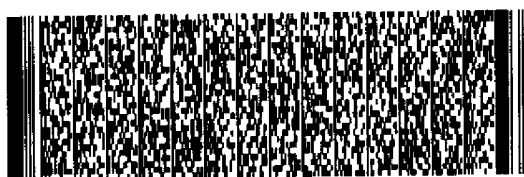
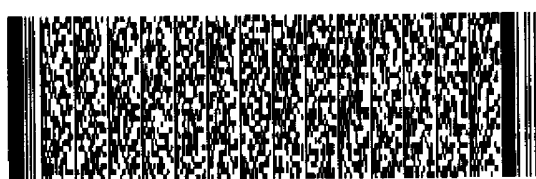
二烷氧基鎂或二芳基氧化鎂例如為，通式 $Mg(OR^8)(OR^9)$ (R^8 以及 R^9 表示碳數1~10之烷基或芳基，分別為相同或不同皆可)所表示之化合物，具體言之，可列舉二甲氧基鎂、二乙氧基鎂、二丙氧基鎂、二丁氧基鎂、二苯氧基鎂、乙氧甲氧基鎂、乙氧丙氧基鎂、丁氧乙氧基鎂等。這些二烷氧基鎂或二芳基氧化鎂可在鹵素或含有鹵素金屬化合物等的存在下，由金屬鎂與醇類反應而得。

鹵化烷氧基鎂例如為，通式 $Mg(OR^{10})D^2$ (式中， R^{10} 表示碳數1~10之烷基， D^2 表示氯、溴、碘、氟等鹵素原子)所表示之化合物，具體言之，可列舉甲氧基氯化鎂、乙氧基氯化鎂、丙氧基氯化鎂、丁氧基氯化鎂等。

脂肪酸鎂例如為，通式 $Mg(R^{11}CO_2)_2$ (式中， R^{11} 表示碳數1~20的烴基)所表示之化合物，具體言之，可列舉月桂酸鎂、硬脂酸鎂、辛酸鎂、以及癸酸鎂等。

本發明這些鎂化合物之中，以二烷氧基鎂較佳，其中特別是使用二乙氧基鎂、二丙氧基鎂較佳。再者，上述鎂化合物之中，可單獨或合併2種以上使用。

再者，本發明用於調製固體觸媒成份(A)之二烷氧基



五、發明說明 (6)

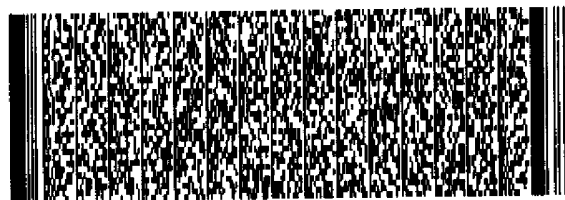
鎂為顆粒狀或球狀，其形狀為不定形或球狀皆可使用。例如當使用球狀的二烷氧基鎂時，可得到具有較良好的粒子形狀與狹小的粒度分佈之聚合體粉末，而且，可提昇聚合操作時的生成聚合體粉末之處理操作性，亦可消除由生成聚合體粉末所含微粉所引起之阻塞等問題。

上述球狀二烷氧基鎂不一定必須為正球狀，亦可使用橢圓形或馬鈴薯形狀者。具體言之，其粒子形狀通常為長軸徑 l 與短軸徑 w 之比例(l/w)為3以下。最好為1至2，更好為1至1.5之間。

再者，上述二烷氧基鎂的平均粒徑通常為 $1\sim 200\ \mu\text{m}$ ，最好為 $5\sim 150\ \mu\text{m}$ 。球狀二烷氧基鎂之情況，其平均粒徑通常為 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ ，最好為 $5\sim 50\ \mu\text{m}$ ，更好為 $10\sim 40\ \mu\text{m}$ 。而且，在粒度方面，最好使用微粉以及粗粉少，且粒度分佈狹小者。具體言之， $5\ \mu\text{m}$ 以下的粒子為20%以下，最好為10%以下。另一方面， $100\ \mu\text{m}$ 以上的粒子為10%以下，最好為5%以下。再者，若其粒度分佈以 $\ln(D90/D10)$ (此處， $D90$ 表示累積粒度在90%的粒徑，而 $D10$ 表示累積粒度在10%的粒徑)表示，為3以下，最好為2以下。

本發明用於調製固體觸媒成份(A)的4價之含有鹵素鈦化合物(以下利用「成份(b)」表示)例如為，通式 $\text{Ti}(\text{OR}^{12})_n\text{X}_{4-n}$ (R^{12} 表示碳數1~4的烷基， X 表示氯、溴、碘等鹵素原子， n 為 $0 < n \leq 3$ 的整數)所表示的鈦鹵化物、或烷氧基鈦鹵化物之1種或2種以上者。

具體言之，鈦鹵化物例如為四氯化鈦、四溴化鈦、四

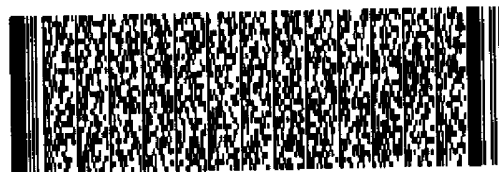


五、發明說明 (7)

碘化鈦等鈦鹵化物；烷氧基鈦鹵化物例如為甲氧基三氯化鈦、乙氧基三氯化鈦、丙氧基三氯化鈦、正丁氧基三氯化鈦、二甲氧基二氯化鈦、二乙氧基二氯化鈦、二丙氧基二氯化鈦、二正丁氧基二氯化鈦、三甲氧基氯化鈦、三乙氧基氯化鈦、三丙氧基氯化鈦、三正丁氧基氯化鈦等。其中又以鈦鹵化物較佳，特別是四氯化鈦更佳。上述鈦化合物可單獨或是合併2種以上使用。

本發明調製固體生成物(A)之芳香族二羧酸二酯(c)(以下利用「成份(c)」表示)例如為1種或2種以上的鄰苯二甲酸二酯或是對苯二甲酸二酯。其中以1種或2種以上烷基碳數為1~12的鄰苯二甲酸二酯或是對苯二甲酸二酯較佳。

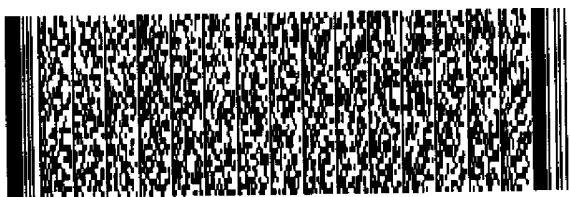
鄰苯二甲酸二酯之具體例可列舉，鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二正丙酯、鄰苯二甲酸二異丙酯、鄰苯二甲酸二正丁酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸乙基甲酯、鄰苯二甲酸乙基(異丙酯)、鄰苯二甲酸乙基正丙酯、鄰苯二甲酸乙基正丁酯、鄰苯二甲酸乙基異丁酯、鄰苯二甲酸二正戊酯、鄰苯二甲酸二異戊酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸二正庚酯、鄰苯二甲酸二正辛酯、鄰苯二甲酸雙(2,2-二甲基己酯)、鄰苯二甲酸雙(2-乙基己酯)、鄰苯二甲酸二正壬酯、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸雙(2,2-甲基庚酯)、鄰苯二甲酸正丁基異己酯、鄰苯二甲酸正丁基(2-乙基己酯)、鄰苯二甲酸正戊基己酯、鄰苯二甲酸正戊基(異己酯)、鄰苯二甲酸異



五、發明說明 (8)

戊基(庚酯)、鄰苯二甲酸正戊基(2-乙基己酯)、鄰苯二甲酸正戊基(異壬酯)、鄰苯二甲酸異戊基(正癸酯)、鄰苯二甲酸正戊基(十一烷基酯)、鄰苯二甲酸異戊基(異己酯)、鄰苯二甲酸正己基(2,2-二甲基己酯)、鄰苯二甲酸正己基(2-乙基己酯)、鄰苯二甲酸正己基(異壬酯)、鄰苯二甲酸正己基(正癸酯)、鄰苯二甲酸正庚基(2-乙基己酯)、鄰苯二甲酸正庚基(異壬酯)、鄰苯二甲酸正庚基(neo-癸酯)、鄰苯二甲酸2-乙基己基(異壬酯)等,可使用上述成份之中1種或2種以上。

對苯二甲酸二酯之具體例可列舉,對苯二甲酸二甲酯、對苯二甲酸二乙酯、對苯二甲酸二正丙酯、對苯二甲酸二異丙酯、對苯二甲酸二正丁酯、對苯二甲酸二異丁酯、對苯二甲酸乙基甲酯、對苯二甲酸乙基(異丙酯)、對苯二甲酸乙基正丙酯、對苯二甲酸乙基正丁酯、對苯二甲酸乙基異丁酯、對苯二甲酸二正戊酯、對苯二甲酸二異戊酯、對苯二甲酸二己酯、對苯二甲酸二正庚酯、對苯二甲酸二正辛酯、對苯二甲酸雙(2,2-二甲基己酯)、對苯二甲酸雙(2-乙基己酯)、對苯二甲酸二正壬酯、對苯二甲酸二異癸酯、對苯二甲酸雙(2,2-甲基庚酯)、對苯二甲酸正丁基異己酯、對苯二甲酸正丁基(2-乙基己酯)、對苯二甲酸正戊基己酯、對苯二甲酸正戊基(異己酯)、對苯二甲酸異戊基(庚酯)、對苯二甲酸正戊基(2-乙基己酯)、對苯二甲酸正戊基(異壬酯)、對苯二甲酸異戊基(正癸酯)、對苯二甲酸正戊基(十一烷基酯)、對苯二甲酸異戊基(異己酯)、



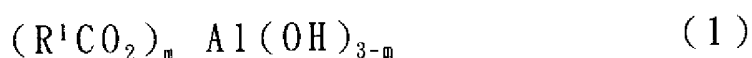
五、發明說明 (9)

對苯二甲酸正己基(2-乙基己酯)、對苯二甲酸正己基(異壬酯)、對苯二甲酸正己基(正癸酯)、對苯二甲酸正庚基(2-乙基己酯)、對苯二甲酸正庚基(異壬酯)、對苯二甲酸正庚基(neo-癸酯)、對苯二甲酸2-乙基己基(異壬酯)等，可使用上述成份之中1種或2種以上。

上述之中，以鄰苯二甲酸的二酯類較為合適，其中特別是鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二正丙酯、鄰苯二甲酸二異丙酯、鄰苯二甲酸二正丁酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二正辛酯、鄰苯二甲酸雙(2-乙基己酯)、鄰苯二甲酸二異癸酯更佳。

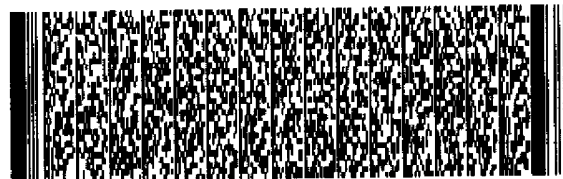
本發明用於調製固體觸媒成份(A)的芳香族烴(d) (以下利用「成份(d)」表示)例如可列舉，在常溫下為液體的烴類，例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、丙基苯、三甲基苯等。特別甲苯、二甲苯、乙基苯較佳。再者，與上述成份(d)以外的其他非活性有機溶劑合併使用亦可。使用的其他有機溶劑例如為己烷、庚烷、環己烷等飽和烴；鄰二氯苯、二氯甲烷、四氯化碳、二環乙烷等鹵化烴等。

本發明用於調製固體觸媒成份(A)的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁(e) (以下利用「成份(e)」表示)之中，含有氫氧基的有機酸鋁化合物為下列通式(1)所代表的化合物。



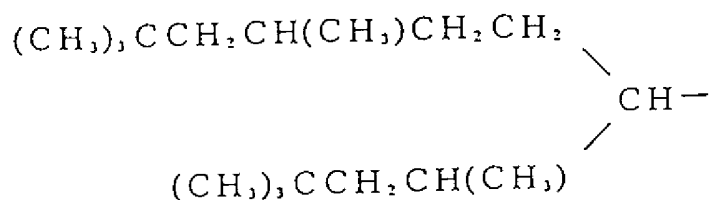
(式中m為1或2， R^1 為氫原子或碳數1~21的直鏈狀或支鏈狀之飽和或不飽和烴。再者 CO_2 為以下所示者。)

R^1 例如為：H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 $(CH_3)_2CHCH_2$ 、 CH_3

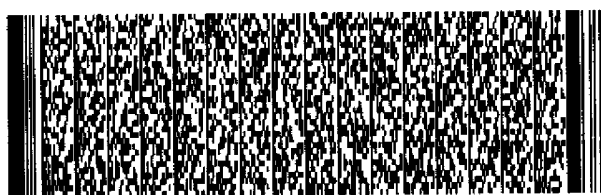


五、發明說明 (10)

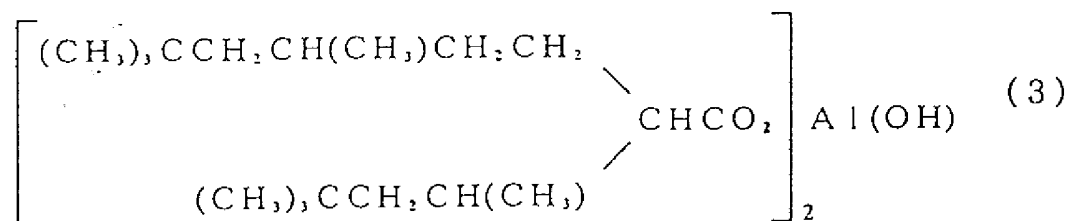
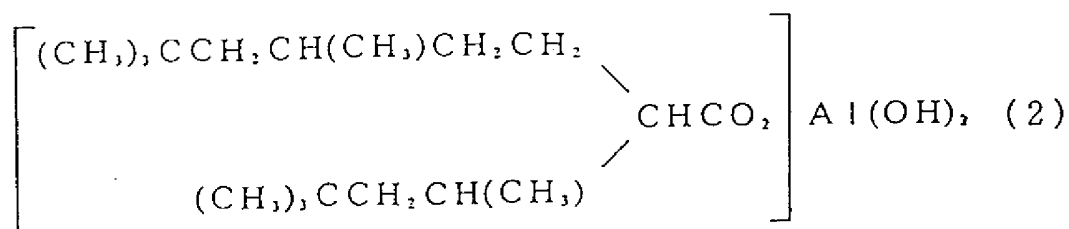
$\text{CH}=\text{CH}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 、以下之烴基；


$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{、} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{、} \text{C}_{21}\text{H}_{43} \text{等。}$$

上述通式(1)的化合物的具體例可列舉： $(\text{HCO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{HCO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、下式構造式(2)以及(3)所示之含氮氧基異硬脂酸鋁、

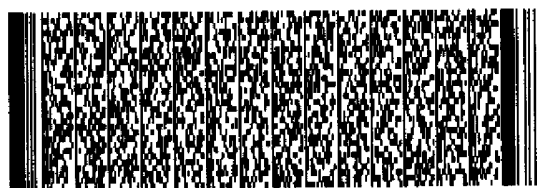


五、發明說明 (11)


$$\begin{aligned} & (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2)\text{Al}(\text{OH})_2 \text{、} (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \\ & \text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH}) \text{、} (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2)\text{Al}(\text{OH})_2 \text{、} \\ & (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH}) \text{、} (\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{CO}_2 \\ &)\text{Al}(\text{OH})_2 \text{、} (\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH}) \text{等。} \end{aligned}$$

上述含有氫氧基的有機酸鋁化合物之中，最好為：

$(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}_2)\text{Al}(\text{OH})_2$ 、
 $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2)\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2)_2$
 $\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2)\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2)_2$
 $\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2)\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{CO}_2)\text{Al}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{CO}_2)_2\text{Al}(\text{OH})$ 。R¹最好為碳數為15~21的直鏈狀或支鏈狀的飽和烴基、高級脂肪族羧酸的1或2氫氧化鋁鹽，例如R¹為碳數17的直鏈狀或支鏈狀飽和烴基、硬脂酸或異硬



五、發明說明 (12)

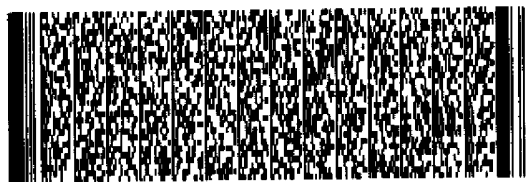
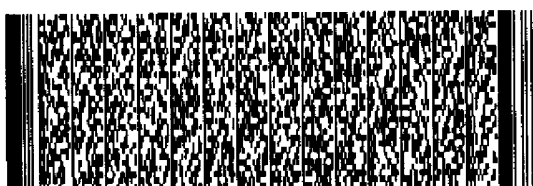
脂酸的1或2氫氧化鋁。異硬脂酸的1或2氫氧化鋁，除了上述化合物之外，亦含有16-甲基十七烷酸的1或2氫氧化鋁。上述2種混合物也可以，且例如硬脂酸之氫氧化鋁鹽時，亦可以是1氫氧化鋁鹽與2氫氧化鋁鹽混合物。

本發明用於調製固體觸媒成份(A)的成份(e)，除了上述含有氫氧基的有機酸鋁化合物之外，也可以使用氫氧化鋁 $[Al(OH)_3]$ 。氫氧化鋁的性質並無特別限定，然而可使用粉末狀或顆粒狀，再者，用於調製固體觸媒成份(A)之前，最好進行真空乾燥等脫水及脫氣處理。

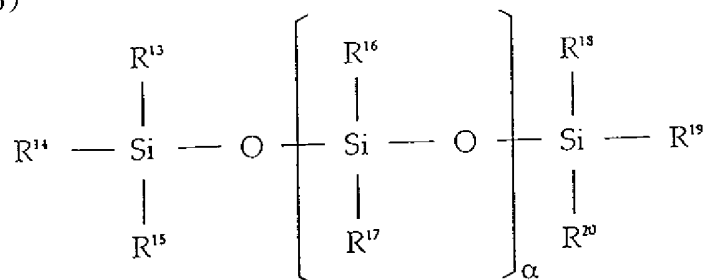
上述成份(e)可使用1種或2種以上。再者，使成份(e)懸浮於烴化合物，例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、丙基苯、三甲基苯等芳香族烴；己烷、庚烷、環己烷等飽和烴；鄰二氯苯、二氯甲烷、四氯化碳、二環乙烷等鹵化烴以供使用也可以。

本發明在調製上述固體觸媒成份時，上述成份(e)為必要之成份。不使用上述成份(e)時，不僅無法抑制可溶於聚合溶劑之聚合體的產生率，而且也不能夠影響生成聚合體的總體密度或是立體規則性。

本發明在調製固體觸媒成份(A)時，除了使用上述成份(a)~(e)之外，也可使用以下列舉之聚矽氧烷。該聚矽氧烷例如可使用1種或2種以上之下述通式(4)所示者。



五、發明說明 (13)

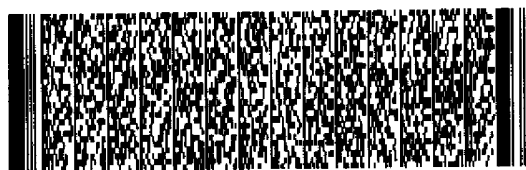
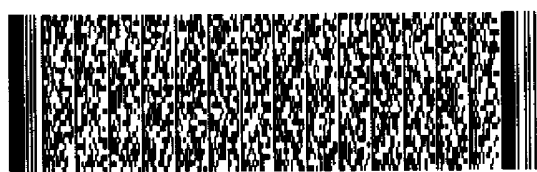


(式中 α 為平均聚合度、其為 2~30000 之間； $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{20}$ 的主體為甲基，有時 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{20}$ 之一部分為被苯基、氫、碳數 10~20 之高級脂肪酸殘基、含環氧基、碳數 1~10 的聚氧烷基取代者；再者上述通式的化合物亦可為 R^{16} 以及 R^{17} 形成甲基的環狀聚矽氧烷者。)

該聚矽氧烷亦可總稱為矽酮油(silicone oil)，其在 25℃ 的粘度為 2~100000cp，其中最好為 3~500cp，且在常溫下為液狀或黏稠狀的鏈狀、部分氫化、環狀或是改質聚矽氧烷。

上述鏈狀聚矽氧烷例如為，二甲基聚矽氧烷，甲基苯基聚矽氧烷；部分氫化的聚矽氧烷例如為，氫化率 10~80% 的甲基氫化聚矽氧烷；環狀聚矽氧烷例如為，六甲基環三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、十二甲基環戊矽氧烷、2,4,6-三甲基環三矽氧烷，2,4,6,8-四甲基環四矽氧烷；而改質聚矽氧烷例如為，高級脂肪酸取代之二甲基矽氧烷、環氧基取代之二甲基矽氧烷、聚氧烯基取代之二甲基矽氧烷。

藉由使用如上所述之聚矽氧烷以調製固體觸媒成份 (A)，可提昇生成聚合物的總體密度或立體規則性。

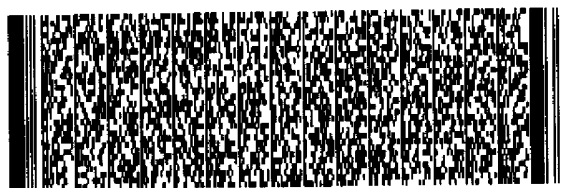
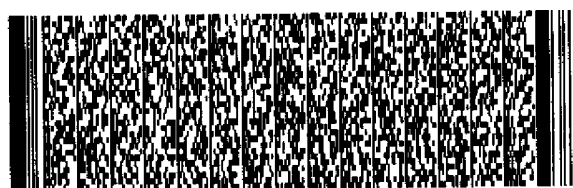


五、發明說明 (14)

上述固體觸媒成份(A)可藉由如上所述之含有氫氧基之有機酸鋁化合物或氫氧化鋁、鎂化合物、4價之含有鹵素鈦化合物、芳香族二羧酸二酯、芳香族烴、聚矽氧烷(視需要)互相接觸而調製。

再者，固體觸媒成份(A)的調製方法例如為，使上述鎂化合物溶解於醇類或鈦化合物等，然後與含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁、芳香族二羧酸二酯、4價之含有鹵素鈦化合物、芳香族烴等接觸或者藉由加熱處理以析出固體物而得到固體成份的方法；使鎂化合物懸浮於4價之含有鹵素鈦化合物或非活性烴溶劑等，然後與含有氫氧基的有機酸鋁化合物、芳香族烴、芳香族二羧酸二酯、以及視需要再與鈦化合物接觸處理以得到固體成份等方法。其中前者的方法所得到的固體成份粒子幾乎接近球形，且粒度分佈陡峭。再者，後者的方法亦可藉由使用球形鎂化合物，而得到球形且粒度分佈陡峭之固體觸媒成份。並且即使不使用球形鎂化合物，而藉由使用噴霧裝置使溶液或懸浮液噴霧・乾燥之所謂噴灑(spray)法以形成粒子，亦同樣可得到球形且粒狀分佈陡峭的固體成份。

各成份的接觸是在非活性氣體的環境、去除水分等的情況下，於備有攪拌機的容器中邊攪拌以進行。接觸溫度在只使之接觸攪拌混合或分散或懸浮等處理之情形下，可在室溫左右較低溫下進行即可。而在接觸後使之反應而得生成物之情形下時，則在40~130℃之溫度範圍為佳。反應時之溫度小於40℃時無法充份進行反應，結果所調製出之



五、發明說明 (15)

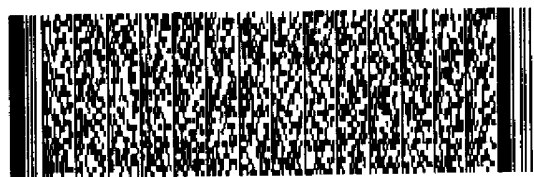
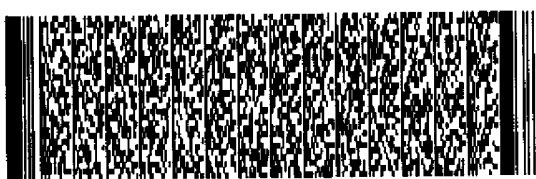
固體觸媒成份之性能不佳，而使用超過 130°C 之溫度的話，溶劑之蒸發顯著，反應不易控制。此外，反應時間由為1分鐘以上，較好是10分鐘以上，更好是30分鐘以上。

以下舉例說明固體觸媒成份(A)的調製方法：

(1)使金屬鎂粉末、烷基單鹵素化合物以及碘接觸反應以合成有機鎂化合物，然後在脂肪族烴的存在下，與四烷氧基鈦、酸鹵化物、以及脂肪族醇接觸反應以形成均質溶液，然後加入4價之含有鹵素鈦化合物以及芳香族烴於該溶液使其接觸反應以析出固體生成物，然後使該固體生成物與芳香族二羧酸二酯以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應以得到固體觸媒成份(A)的方法。

(2)藉由將金屬鎂、氯丁烷、以及二丁醚反應以合成有機鎂化合物，再利用四丁氧基鈦以及四乙氧基鈦與該有機鎂化合物接觸反應以得到固體生成物，再利用芳香族二羧酸二酯、二丁醚、4價之含有鹵素鈦化合物、芳香族烴以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁化合物接觸反應與該固體生成物接觸反應以調製固體觸媒成份(A)的方法。

(3)使鹵化鎂化合物、四丁氧基鈦等烷氧基鈦化合物、芳香族二羧酸二酯、脂肪族烴以及脂肪族醇接觸反應以形成一均質溶液後，滴下4價之含有鹵素鈦化合物於該均質溶液以析出固體成份，再者與芳香族二羧酸二酯接觸，其次在芳香族烴的存在下與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應以



五、發明說明 (16)

調製固體觸媒成份(A)的方法。

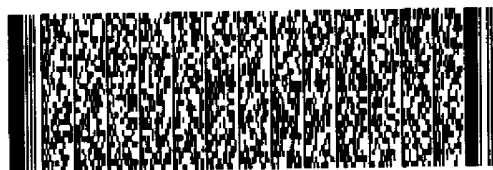
(4)使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂與芳香族二羧酸二酯以及芳香族烴接觸，然後在 10°C 以下的低溫進行共同粉碎，接著使該粉碎物與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸而調製固體觸媒成份(A)的方法。

(5)將鹵化鈣以及例如硬脂酸鎂之脂肪族鎂與4價之含有鹵素鈦化合物、芳香族二羧酸二酯、芳香族烴以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應而調製固體觸媒成份(A)的方法。此時，該固體觸媒成份亦可再與有機鋁或水接觸。

(6)使脂肪族鎂、二烷氧基鎂、鄰苯二甲酸二異丁酯等芳香族二羧酸二酯、芳香族烴以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁懸浮於鹵化烴之中，其次添加4價之含有鹵素鈦化合物於該懸浮液進行接觸處理，以得固體觸媒成份(A)的方法。

(7)使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂懸浮於芳香族烴之中，然後與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應，亦可視需要與4價之含有鹵素鈦化合物反覆接觸反應，並且在任一個時間與芳香族二羧酸二酯接觸以調製固體觸媒成份(A)的方法。此時，與聚矽氧烷合併使用也可以。

(8)使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂以及芳香族二羧酸二酯懸浮於芳香族烴之中，然後添加4價之含有鹵素鈦化合物



五、發明說明 (17)

物於該懸浮液以得到固體生成物，然後利用芳香族烴洗淨該固體生成物，然後在芳香族烴的存在下，使該固體生成物與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸，以得到固體觸媒成份(A)的方法。此時與聚矽氧烷合併使用也可以。

(9)使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂懸浮於芳香族烴之中，然後與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應，亦可視需要與鈦化合物反覆接觸反應，並且在任一個時間與芳香族二羧酸二酯以及無機鹽接觸以調製固體觸媒成份(A)的方法。

(10)使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂以及氯化鈣等鈣化合物共同粉碎，然後將得到的粉碎物懸浮於芳香族烴之後，接著與4價之含有鹵素鈦化合物以及芳香族二羧酸二酯接觸反應，其次藉由與4價之含有鹵素鈦化合物、含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應，以調製固體觸媒成份(A)的方法。此時，與通式為 $\text{Si}(\text{OR}^{21})_4$ (式中 R^{21} 表示烷基或芳基)所代表的矽化合物共同存在也可以。

(11)使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂懸浮於芳香族烴之中，然後與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應，之後再度與鈦化合物接觸，並且在任一個時間與芳香族二羧酸二酯以及界面活性劑接觸以調製固體觸媒成份(A)的方法。

(12)使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂懸浮於芳香族烴之中，然後與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有



五、發明說明 (18)

機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應，亦可視需要與鈦化合物反覆接觸反應，並且將任何一個時間與芳香族二羧酸二酯接觸所得到的固體成份於存在或不存在煙溶液的情況下進行加處理以得到固體觸媒成份(A)的方法。此時，與鹵化煙共同存在也可以。

(13)使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂懸浮於芳香族煙之中，然後與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應，亦可視需要與鈦化合物反覆接觸反應，並且在任何一個時間與芳香族二羧酸二酯以及水接觸以得到固體觸媒成份(A)的方法。此時，與鹵化煙共同存在也可以。

(14)使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂懸浮於芳香族煙之中，然後與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應，亦可視需要與鈦化合物反覆接觸反應，並且在任何一個時間與芳香族二羧酸二酯以及有機鋁化合物接觸反應以得到固體觸媒成份(A)的方法。此時，除了使用芳香族二羧酸二酯之電子給予性化合物之外，與例如有機矽化合物等合併使用也可以。

(15)將二乙氧基鎂等二烷氧基鎂懸浮於芳香族煙之中，然後與4價之含有鹵素鈦化合物接觸反應，接著昇溫再與含有2種以上碳數不同之烷基的芳香族二羧酸二酯接觸以得到固體生成物，然後利用烷基苯將該固體生成物洗淨後，於芳香族煙的存在下，與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸以調製



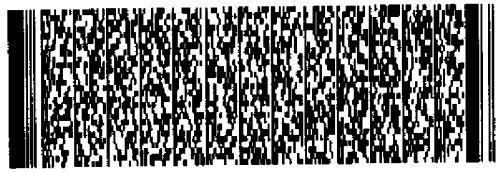
五、發明說明 (19)

固體觸媒成份(A)的方法。與第2次之後的鈦化合物接觸時，亦可將含有2種以上碳數不同之烷基的芳香族二羧酸二酯進行再度接觸。再者，亦可在任何一個時間與聚矽氧烷接觸。

(16) 將二乙氧基鎂等二烷氧基鎂懸浮於芳香族烴之中，然後與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應，亦可視需要與鈦化合物反覆接觸反應，並且在任何一個時間與芳香族二羧酸二酯以及通式 $Al(OR^{22})_rX_{3-r}$ (式中 R^{22} 為碳數1~4的烷基或芳基，X為鹵素原子， $0 \leq r \leq 3$) 所代表的鋁化合物接觸，以調製固體觸媒成份(A)的方法。再者，亦可在任何一個時間與聚矽氧烷接觸。

(17) 在芳香族烴的存在下，使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂、4價之含有鹵素鈦化合物、芳香族二羧酸二酯接觸反應而形成溶液，然後，生成固體生成物，接著，與4價之含有鹵素鈦化合物與含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應以調製固體觸媒成份(A)的方法。此時亦可在任何一個時間與聚矽氧烷接觸。

(18) 使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂懸浮於芳香族烴之中，然後與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應，亦可視需要與鈦化合物反覆接觸反應，並且在任何一個時間與芳香族二羧酸二酯以及聚碳類化合物接觸反應以調製固體觸媒成份(A)的方法。此時亦可在任何一個時間與聚矽氧烷接觸。



五、發明說明 (20)

(19) 使二乙氧基鎂等二烷氧基鎂懸浮於芳香族烴之中，然後與4價之含有鹵素鈦化合物以及含有氫氧基的有機酸鋁化合物或氫氧化鋁接觸反應，亦可視需要與鈦化合物反覆接觸反應，並且在任何一個時間與芳香族二羧酸二酯以及1價或多價醇類接觸反應以得到固體觸媒成份(A)的方法。此時亦可在任何一個時間與氯化鋁等鋁化合物接觸。

(20) 混合2種以上前述(1)~(19)方法所調製之固體觸媒成份，以得到固體觸媒成份(A)的方法。

再者，上述各種調製方法之中，成份(e)的接觸方法最好例如下列之方法：

(i) 在成份(b)或成份(d)的存在下，使成份(e)與成份(a)接觸：

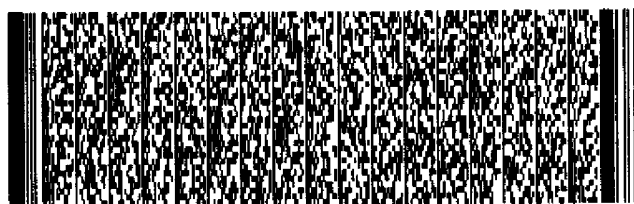
- (a) → (b) → (e) 或是
- (a) → (d) → (e)

(ii) 在成份(b)以及成份(d)的存在下，使成份(e)與成份(a)接觸：

- (a) → (b) → (d) → (e) 或是
- (a) → (d) → (b) → (e)

(iii) 在成份(b)及/或成份(d)的存在下，使成份(e)與成份(a)、成份(b)、成份(c)、成份(d)接觸生成之固體反應生成物X接觸：

- (a) → (b) → (c) → (d) → (固體反應生成物X) → (b') → (e)



五、發明說明 (21)

• (a) → (b) → (c) → (d) → (固體反應生成物X) → (d') → (b') → (e) 等

(此處，成份(b')以及成份(d')可以是固體成份調製時的成份(b)以及成份(d)殘留物，也可以是新添加的成份(b)以及成份(d))之方法。再者，與成份(e)接觸時的溫度為-20~130℃，其中以-10~100℃較佳，又以0~80℃更佳。

上述較佳接觸方法之中，最好在懸浮狀態進行成份(e)與成份(a)或固體反應生成物X的接觸。此時使成份(a)或固體反應生成物X懸浮於成份(b)或成份(d)以進行接觸較佳，再者，使成份(a)或固體反應生成物X懸浮於成份(d)以進行接觸更佳。而且，在懸浮狀態下使成份(e)與成份(a)或固體反應生成物X接觸，然後再與成份(b)接觸特別好。與乾式粉碎等接觸方法比較，在懸浮狀態下進行接觸之觸媒活性特別高，且產生可溶於聚合溶劑之低分子量或低立體規則性的聚合體比例變得更低，而可達到本案的目的。

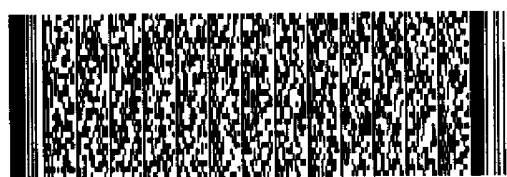
根據上述，固體觸媒成份(A)的接觸順序如下所示：

(1) (a) → (b) → (e) → (d) → (c) → (固體反應生成物Y) → (b) → (固體觸媒成份)

(1) (a) → (b) → (e) → (d) → (c) → (固體反應生成物Y) → (b) → (c) → (固體觸媒成份)

(3) [(a)+(d)] → (e) → (b) → (c) → (固體反應生成物Y) → (d) → (b) → (固體觸媒成份)

(4) [(a)+(d)] → (e) → (b) → (c) → (固體反應生成物Y)



五、發明說明 (22)

→(d)→(b)→(c)→(固體觸媒成份)

(5) [(a)+(e)+(d)]→(b)→(c)→(固體反應生成物Y)

→(d)→(b)→(固體觸媒成份)

(6) [(a)+(e)+(d)]→(b)→(c)→(固體反應生成物Y)

→(d)→(b)→(c)→(固體觸媒成份)

(7) [(a)+(d)]→(b)→(c)→(固體反應生成物X)→

(d')→(b')→(e)→(固體觸媒成份)

(8) [(a)+(d)]→(b)→(c)→(固體反應生成物X)→

(d')→(b')→(e)→(c)→(固體觸媒成份)

(9) [(a)+(d)+(c)]→(b)→(固體反應生成物X)→(d')

→(b')→(e)→(固體觸媒成份)

(10) [(a)+(d)+(c)]→(b)→(固體反應生成物X)→

(d')→(b')→(e)→(c)→(固體觸媒成份)

(11) [(a)+(d)+(c)]→[(b)+(d)]→(固體反應生成物

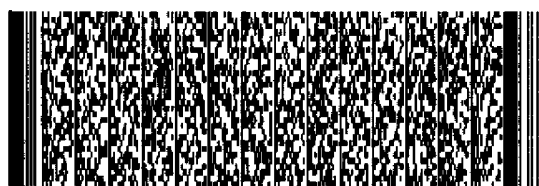
X)→(d')→(b')→(e)→(固體觸媒成份)

(12) [(a)+(d)+(c)]→[(b)+(d)]→(固體反應生成物

X)→(d')→(b')→(e)→(c)→(固體觸媒成份)

(此處，成份(b')以及成份(d')可以是固體成份調製時的成份(b)以及成份(d)殘留物，也可以是新添加的成份(b)以及成份(d)。再者，固體反應生成物X為成份(a)~(d)的反應生成物，而固體反應生成物Y則是成份(a)~(d)的反應生物)。

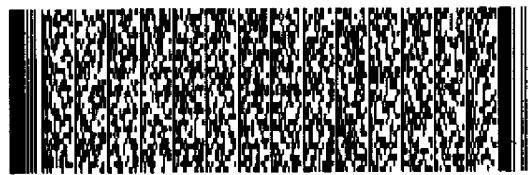
再者，本發明使用之固體觸媒成份(A)特別好的調製方法，例如以下列舉的方法：



五、發明說明 (23)

(1) 使二乙氧基鎂等之鎂化合物(a)懸浮於例如甲苯之成份(d)，接著使四氯化鈦等成份(b)與此懸浮液接觸。然後在 $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、最好是 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、更好是 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 進行1~120分鐘、最好是10~100分鐘、更好是20~80分鐘的熟成反應。其次昇溫以在 $0\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、最好是 $40\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、更好是 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 進行1~600分鐘、最好是10~500分鐘、更好是30~400分鐘的反應。此時，可在成份(b)與上述懸浮液接觸之前或之後於 $0\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、最好是 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、更好是 $20\sim 90^{\circ}\text{C}$ 與1種或2種以上鄰苯二甲酸二酯等之成份(c)進行接觸。此時最好使用2種鄰苯二甲酸二酯，另一方面最好在 $30\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、更好在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 進行接觸。亦可在與成份(c)接觸之前或接觸後與聚矽氧烷進行接觸。之後，更可視需要在成份(d)的存在下與成份(b)進行接觸反應，以得到固體反應生成物。利用在常溫下為液體之芳香族烴洗淨上述固體反應生成物也可以。其次，使該固體反應生成物懸浮於成份(d)，再於 $-20\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、最好是 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、更好是 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ 使成份(e)以及成份(b)與上述懸浮液進行1~600分鐘、最好是10~500分鐘、更好是30~400分鐘的反應。此時，亦可在成份(e)以及成份(b)與固體反應生成物接觸之前或接觸之後，再與1種或2種以上的成份(c)進行接觸。之後，亦可視需要在成份(d)的存在下與成份(b)進行接觸。其次，利用在常溫下為液體的芳香族烴進行洗淨以得到固體觸媒成份(A)。

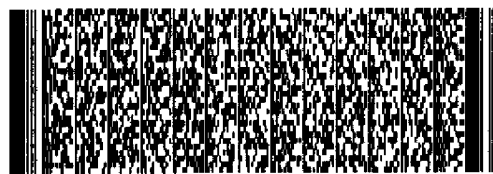
(2) 在 $-20\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、最好是 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、更好是 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$



五、發明說明 (24)

使成份(a)以及成份(e)懸浮於成份(d)之中。然後在0~130℃、最好是50~130℃、更好是60~120℃進行1分鐘~100個小時、最好是30分鐘~10個小時、更好是30分鐘~5個小時的反應。然後在-20~100℃、最好是-10~90℃、更好是-5~80℃使成份(b)與上述懸浮液接觸，其次於0~130℃、最好是50~130℃、更好是60~120℃進行1~600分鐘、最好是10~500分鐘、更好是30~400分鐘的反應。此時，可在成份(b)與上述懸浮液接觸之前或接觸之後-20~130℃、最好是-10~120℃、更好是-5~110℃與1種或2種以上的成份(c)進行接觸，以得到固體反應生成物。利用在常溫下為液體之芳香族烴洗淨上述固體生成物也可以。之後，亦可視需要在成份(d)的存在下於0~130℃、最好是50~130℃、更好是60~120℃使固體生成物與成份(b)進行1~600分鐘、最好是10~500分鐘、更好是30~400分鐘的接觸反應。此時，可在成份(b)與固體生成物接觸之前或接觸之後再與1種或2種以上的成份(c)進行接觸。而且，在上述任何一個時間可視需要使用聚矽氧烷。其次，利用在常溫下為液體的芳香族烴進行洗淨以得到固體觸媒成份(A)。

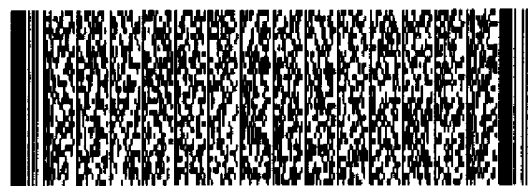
(3)使成份(a)以及1種或2種以上的成份(c)懸浮於成份(d)之中，其次，在-20~100℃、最好是-10~90℃、更好是-5~80℃使成份(b)與上述懸浮液接觸。然後在0~130℃、最好是50~130℃、更好是60~120℃進行1~600分鐘、最好是10~500分鐘、更好是30~400分鐘的反應，以得到固體生成物。此時，可在成份(b)與上述懸浮液接觸之前或



五、發明說明 (25)

接觸之後 $-20\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、最好是 $-10\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、更好是 $-5\sim 110^{\circ}\text{C}$ 與1種或2種以上的成份(c)進行接觸。利用在常溫下為液體之芳香族烴洗淨上述固體生成物也可以。之後，使該固體生成物懸浮於成份(d)，再於 $-20\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、最好是 $-10\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、更好是 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ 使成份(e)與該固體生成物接觸。然後，於 $0\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、最好是 $50\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、更好是 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 使固體生成物與成份(b)進行1~600分鐘、最好是10~500分鐘、更好是30~400分鐘的接觸反應。此時，可在成份(b)與固體生成物接觸之前或接觸之後再與1種或2種以上的成份(c)進行接觸。而且，在上述任何一個時間可視需要使用聚矽氧烷。

調製固體觸媒成份(A)時之各化合物的使用量比隨著不同的調製法而不同，無法一律規定，然而，例如相對於每1莫耳的成份(a)，成份(b)為0.5~100莫耳、0.5~50莫耳較佳，1~10莫耳更佳；而成份(c)為0.001~10莫耳、0.01~1莫耳較佳，0.02~0.6莫耳更佳。相對於每1莫耳的成份(a)，成份(d)為0.001莫耳以上、0.001~100莫耳較佳，0.005~10莫耳更佳。再者，成份(e)為含有氫氧基的有機酸鋁化合物時，其使用量相對於1莫耳的成份(a)為，0.0005~0.1莫耳、0.0008~0.08莫耳較佳，0.001~0.06莫耳更佳，而且相對於每1莫耳的成份(b)，成份(e)的使用量為0.0005~0.1莫耳、0.0007~0.05莫耳較佳，0.001~0.03莫耳更佳。當成份(e)為氫氧化鋁時，其使用量相對於1莫耳的成份(a)為，0.00005~0.12莫耳、



五、發明說明 (26)

0.00008~0.1 莫耳較佳，0.0001~0.08 莫耳更佳，而且相對於每1 莫耳的成份(b)，成份(e)的使用量為0.00005~1 莫耳、0.00007~0.5 莫耳較佳，0.0001~0.1 莫耳更佳。本發明最好使用如上所述的成份(e)，如果使用少於上述範圍的成份(e)，難以得到本發明高立體規則性的效果，再者，如果超過上述範圍，則容易對活性、立體規則性有不良的影響。特別是相對於成份(a)或是成份(b)，成份(e)之中的氫氧基的比例很重要，例如相對於每1 莫耳的成份(a)，氫氧基最好為0.00005~0.36 莫耳，0.0008~0.3 莫耳較佳，0.001~0.24 莫耳更佳，相對於每1 莫耳的成份(b)，氫氧基為0.00015~3 莫耳、0.00021~1.5 莫耳、0.0030~0.3 莫耳更佳。

再者，如上所述之調製方法之中，成份(a)最好為二乙氧基鎂或是二丁氧基鎂；成份(b)最好為四氯化鈦；成份(c)最好為芳香族二羧酸二酯，尤其是1種或2種以上的鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二正丙酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二正辛酯、鄰苯二甲酸雙(2-乙基己酯)、鄰苯二甲酸二異癸酯；成份(d)最好是甲苯或二甲苯。

本發明成份(a)~(e)最好的組合為如下所述：(1)二乙氧基鎂、四氯化鈦、鄰苯二甲酸二正丁酯、甲苯、 $(C_{17}H_{35}CO_2)_2Al(OH)$ 或 $Al(OH)_3$ ；(2)二乙氧基鎂、四氯化鈦、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸雙(2-乙基己酯)、甲苯、 $(C_{17}H_{35}CO_2)_2Al(OH)$ 或 $Al(OH)_3$ 。

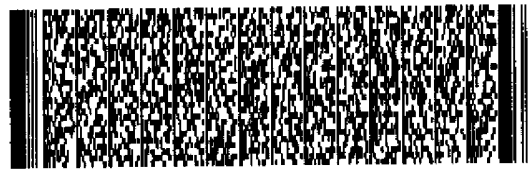


五、發明說明 (27)

本發明形成烯烴類聚合用觸媒時所使用的有機鋁化合物(B)可使用，通式 $R_p^2AlQ_{3-p}$ (式中 R^2 表示碳數1~4的烷基， Q 表示氫原子或鹵素原子， p 為 $0 < p \leq 3$ 之整數)所表示之化合物。如上所述之有機鋁化合物(B)的具體例子可列舉，三乙基鋁、二乙基氯化鋁、三異丁基鋁、二乙基溴化鋁、二乙基氫化鋁等，且可使用1種或2種以上。其中以三乙基鋁、三異丁基鋁較佳。

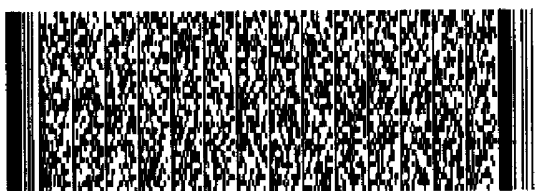
形成本發明烯烴類聚合用觸媒時所使用的有機矽化合物(C)例如為，通式 $R_q^3Si(OR^4)_{4-q}$ (式中 R^3 表示碳數1~12的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基，而且相同或是不同皆可； R^4 表示碳數1~4的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基，而且相同或是不同皆可； q 為 $0 < q \leq 3$ 之整數)所表示之有機矽化合物。如上所述之有機矽化合物例如可列舉，苯基烷氧基矽烷、烷基烷氧基矽烷、苯基烷基烷氧基矽烷、環烷基烷氧基矽烷、環烷基烷基烷氧基矽烷等。

上述有機矽化合物之具體例子有：三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、三-正-丙基甲氧基矽烷、三-正-丙基丙氧基矽烷、三-正-丁基甲氧基矽烷、三-異-丁基甲氧基矽烷、三-特-丁基甲氧基矽烷、三-正-丁基乙氧基矽烷、三-環己基甲氧基矽烷、三-環己基乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二-正-丙基二甲氧基矽烷、二-異-丙基二甲氧基矽烷、二-正-丙基二乙氧基矽烷、二-異-丙基乙氧基矽烷、二-正-丁基二甲氧



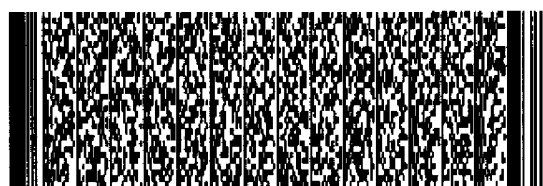
五、發明說明 (28)

基矽烷、二-異-丁基二甲氧基矽烷、二-特-丁基二甲氧基矽烷、二-正-丁基二乙氧基矽烷、正-丁基甲基二甲氧基矽烷、雙(2-乙基己基)二甲氧基矽烷、雙(2-乙基己基)二乙氧基矽烷、二環己基二甲氧基矽烷、二環己基二乙氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、二環戊基二乙氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、環己基甲基二乙氧基矽烷、環己基乙基二甲氧基矽烷、環己基(異-丙基)二甲氧基矽烷、環己基乙基二乙氧基矽烷、環庚基甲基二甲氧基矽烷、環庚基甲基二乙氧基矽烷、環庚基乙基二乙氧基矽烷、環戊基(異-丙基)二甲氧基矽烷、環己基(正-戊基)二甲氧基矽烷、環己基(正-戊基)二乙氧基矽烷、環戊基(異-丁基)二甲氧基矽烷、環己基(正-丙基)二甲氧基矽烷、環己基(正-丙基)二乙氧基矽烷、環己基(正-丁基)二乙氧基矽烷、環己基(異-丁基)二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、苯基甲基二甲氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、苯基乙基二甲氧基矽烷、苯基乙基二乙氧基矽烷、環己基二甲基甲氧基矽烷、環己基二乙基甲氧基矽烷、環己基二乙基乙氧基矽烷、2-乙基己基三甲氧基矽烷、2-乙基己基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、正-丙基三甲氧基矽烷、正-丙基三乙氧基矽烷、異-丙基三甲氧基矽烷、異-丙基三乙氧基矽烷、正-丁基三甲氧基矽烷、異-丁基三甲氧基矽烷、特-丁基三甲氧基矽烷、正-丁基三乙氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙



五、發明說明 (29)

氧基矽烷、環戊基三甲氧基矽烷、環戊基三乙氧基矽烷、
 乙烯基三甲基矽烷、乙烯基乙氧基矽烷、2-乙基己基三甲
 氧基矽烷、2-乙基己基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽
 烷、苯基三乙氧基矽烷、環己基環戊基二甲氧基矽烷、環
 己基環戊基二乙氧基矽烷、環己基環戊基二丙氧基矽烷、
 3-甲基環己基環戊基二甲氧基矽烷、4-甲基環己基環戊基
 二甲氧基矽烷、3,5-二甲基環己基環戊基二甲氧基矽烷、
 3-甲基環己基環己基二甲氧基矽烷、雙(3-甲基環己基)二
 甲氧基矽烷、4-甲基環己基環己基二甲氧基矽烷、雙(4-
 甲基環己基)二甲氧基矽烷、3,5-二甲基環己基環己基二甲
 氧基矽烷、雙(3,5-二甲基環己基)二甲氧基矽烷、四甲氧
 基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷
 等。上述之中使用二-正-丙基二甲氧基矽烷、二-異-丙基
 二甲氧基矽烷、二-正-丁基二甲氧基矽烷、二-異-丁基二
 甲氧基矽烷、二-特-丁基二甲氧基矽烷、二-正-丁基二乙氧
 基矽烷、特-丁基三甲氧基矽烷、二環己基二甲氧基矽
 烷、二環己基二乙氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、
 環己基甲基二乙氧基矽烷、環己基乙基二甲氧基矽烷、環
 己基乙基二乙氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、二環戊
 基二乙氧基矽烷、環戊基甲基二甲氧基矽烷、環戊基甲基
 二乙氧基矽烷、環戊基乙基二乙氧基矽烷、環己基環戊基
 二甲氧基矽烷、環己基環戊基二乙氧基矽烷、3-甲基環己
 基環戊基二甲氧基矽烷、4-甲基環己基環戊基二甲氧基矽
 烷、3,5-二甲基環己基環己基二甲氧基矽烷較佳，該有機



五、發明說明 (30)

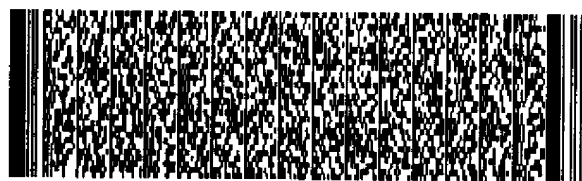
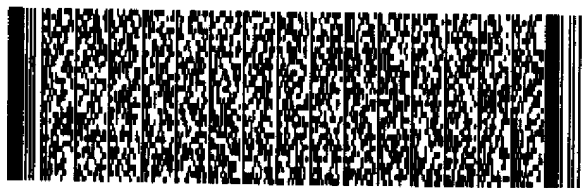
矽化合物(C)可使用1種或是組合2種以上使用。

本發明使用烯烴類聚合用觸媒以進行烯烴類聚合時，在是上述固體觸媒成份(A)、有機鋁化合物(B)、以及有機矽化合物(C)構成的觸媒存在下，進行烯烴類的聚合或是共聚合，而各成份的使用量比在不影響本發明效果的情況下，任意之使用量皆可，並不特別限定。然而，通常相對於每莫耳之固體觸媒成份(A)中之鈦原子，有機鋁化合物(B)為1~5000莫耳，更好之使用範圍為10~2000莫耳，最好之使用範圍為50~1000莫耳，相對於每莫耳的有機鋁化合物(B)，有機矽化合物(C)為0.002~10莫耳，以0.01~2莫耳較佳，其中特別是0.01~0.5莫耳更佳。

各成份的接觸順序可任意調配，然而最好在聚合系內首先將有機鋁化合物(B)裝入，其次與有機矽化合物(C)接觸，再與固體觸媒成份(A)接觸。

本發明的聚合方法可在存在有機溶劑或是不存在有機溶劑下進行，再者，烯烴單體可使用氣體或液體任何一種形式。再者，聚合時亦可使用氫當作分子量調節劑使用。聚合溫度為200℃以下，最好為100℃以下，聚合壓力為10MPa以下，最好為5MPa以下。再者，使用連續聚合法、批式聚合法皆可。再者，利用1階段進行聚合也可以，2階段以上進行聚合也可以。

利用本發明的方法進行聚合或共聚合之烯烴類為碳數2~10的烯烴，具體言之，乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯等長鏈烯烴類；3-甲基



五、發明說明 (31)

-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等支鏈烯烴類；丁二烯等二烯類；或是乙烯環戊烷、乙烯環己烷等。可使用1種或2種以上之上述烯烴類。其中乙烯以及丙烯特別合適。

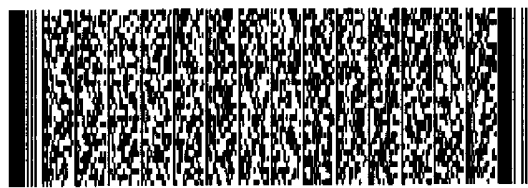
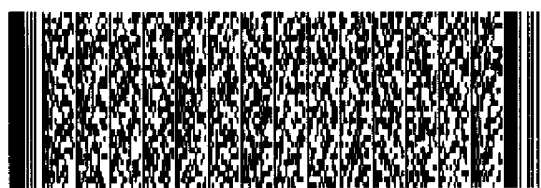
再者，本發明使用固體觸媒成份(A)、有機鋁化合物(B)、以及有機矽化合物(C)構成的觸媒以進行烯烴類的聚合(所謂"本聚合")時，為了更進一步地改善觸媒活性、立體規則性、以及生成聚合體的粒子性質，最好在本聚合之前進行預先聚合。預先聚合時，可使用的烯烴類為，與本聚合相同的烯烴類或是乙烯等單體。

進行預先聚合時，各成份以及單體之接觸順序可任意調整，然而最好在非活性氣體環境或是，在設定進行聚合之烯烴氣體環境下之預先聚合系內，首先將有機鋁化合物(B)裝入，其次與固體觸媒成份(A)接觸，然後與1種或2種以上的烯烴類接觸。進行組合有機矽化合物(C)之預先聚合時，可在非活性氣體環境或是，設定進行聚合之烯烴氣體環境下之預先聚合系內，首先將有機鋁化合物(B)裝入，其次與有機矽化合物(C)接觸，再與固體觸媒成份(A)接觸，然後與1種或2種以上的烯烴類接觸。再者，在進行預備聚合時，亦可添加氫等分子量調節劑。

以下，利用與比較例之比對，以具體地說明本發明的實施例。

<特性評價>

使用本發明之烯烴類聚合用觸媒以進行丙烯的泥漿聚合評價以及丙烯與乙烯的泥漿雜亂共聚合評價，且測定每



五、發明說明 (32)

1g 固體觸媒成份之全聚合物量(聚合活性:Yield);在全體聚合體之中,所含不溶解於沸騰正庚烷之聚合體量的比例(HI);以及可溶於聚合溶劑之聚合體的產生率(可溶成份產生率)。Yield、HI、可溶成份產生率利用下列計算式算出。再者,測定生成聚合物之熔融流動性(MI)、總體密度(BD)、以及乙烯含有率(僅共聚合體)。MI以及BD的測定方法分別根據JIS K 7210以及JIS K 6721的標準。乙烯含有率是利用日本電子DAYTAM股份公司製造的FT-IR(傅立葉轉換紅外線分光分析裝置)、JIR-RFX3001加以測定。

$$\text{Yield(g-PP/g-cat.)} = \{a(g) + c(g)\} / \text{固體觸媒成份(g)}$$

$$\text{HI(重量\%)} = \{b(g) / a(g)\} \times 100$$

$$\text{可溶成份產生率(重量\%)} = [c(g) / \{a(g) + c(g)\}] \times 100$$

上述計算式之中,a表示聚合反應終了後所生成的聚合體的重量;b為聚合反應終了後,利用索克斯累特抽出器在沸騰的正庚烷中將生成的聚合體抽出6個小時之不溶解於正庚烷的成份重量;c表示聚合終了後,溶解殘存於過濾後之聚合溶劑的聚合體的重量。

實施例1

<固體觸媒成份(A)的調製>

在具備攪拌機並以氮氣充份置換之容量為2000ml之圓底燒瓶中加入100g的二乙氧基鎂及800ml的甲苯,然後裝入200ml的四氯化鈦。將上述混合溶液保持在30℃攪拌1個小時以進行熟成反應。之後分別在50℃、70℃、85℃添加52ml的鄰苯二甲酸雙(2-乙基己酯)、2.0ml的鄰苯二甲酸



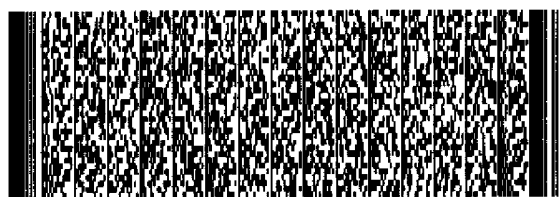
五、發明說明 (33)

二乙酯、以及40ml的聚矽氧烷(TSF451-100：東芝矽酮油公司製造的商品)。其次昇溫至110℃，邊攪拌邊反應1.5個小時。反應終了後，去除上澄清液，再加入新的甲苯800ml、以及200ml的四氯化鈦，然後在110℃反應15分鐘。反應終了後，利用甲苯洗淨生成物後，加入新的甲苯800ml、200ml的四氯化鈦、以及18.5g的商品名ARSTE(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，ARSTE為0.034莫耳，而相對於1莫耳的四氯化鈦為0.017莫耳)(二型)(正同化學工業股份有限公司製造的硬脂酸鋁： $(C_{17}H_{35}CO_2)_3Al$ 、 $(C_{17}H_{35}CO_2)_2Al(OH)$ 、 $(C_{17}H_{35}CO_2)Al(OH)_2$ 混合物，且其相對於金屬成份的游離脂肪酸的比例為18%)，然後昇溫至100℃，邊攪拌邊進行2個小時的接觸反應。其次，利用庚烷洗淨生成物，接著過濾、乾燥以得到粉末狀的固體觸媒成份(A)。測得此固體觸媒成份(A)中的鈦含有量為2.00重量%。

<聚合>

在以氮氣置換且內容積為1500ml之具備攪拌裝置之壓力釜中裝入700ml的正庚烷、其次添加2.1毫莫耳的三乙基鋁、0.21毫莫耳的環己基甲基二甲氧基矽烷、以及鈦原子相當於0.0053毫莫耳之前述固體觸媒成份(A)以進行攪拌處理而形成聚合觸媒。其次在昇壓至0.1MPa的丙烯氣體系統內，以20℃進行30分鐘的預先聚合。然後裝入80ml的氮氣，在昇壓至0.6MPa的丙烯氣體系統內，以70℃進行2個小時的本聚合。其聚合評價結果合併記載於表1。

實施例2



五、發明說明 (34)

除了ARSTE的使用量為9.3g(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，ARSTE為0.017莫耳，而相對於1莫耳的四氯化鈦為0.084莫耳)之外，其餘利用與實施例1相同的方法進行固體觸媒成份(A)的調製以及聚合評價。測定得到的固體觸媒成份(A)之鈦含有量為1.99重量%。聚合評價結果合併記載於表1。

實施例3

除了ARSTE的使用量為4.6g(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，ARSTE為0.0086莫耳，而相對於1莫耳的四氯化鈦為0.0041莫耳)之外，其餘利用與實施例1相同的方法進行固體觸媒成份(A)的調製以及聚合評價。測定得到的固體觸媒成份(A)之鈦含有量為1.92重量%。聚合評價結果合併記載於表1。

實施例4

除了ARSTE的使用量為1.2g(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，ARSTE為0.0022莫耳，而相對於1莫耳的四氯化鈦為0.0011莫耳)之外，其餘利用與實施例1相同的方法進行固體觸媒成份(A)的調製以及聚合評價。測定得到的固體觸媒成份(A)之鈦含有量為1.72重量%。聚合評價結果合併記載於表1。

實施例5

〈固體觸媒成份(A)的調製〉

在具備攪拌機並以氮氣充份置換之容量為2000ml之圓底燒瓶中加入100g的二乙氧基鎂及800ml的甲苯，然後裝



五、發明說明 (35)

入200ml的四氯化鈦。將上述混合溶液保持在30℃攪拌1個小時以進行熟成反應。之後分別在50℃、70℃、85℃添加52ml的鄰苯二甲酸雙(2-乙基己酯)、0.2ml的鄰苯二甲酸二乙酯、以及40ml的聚矽氧烷(TSF451-100：東芝矽酮油公司製造的商品)。其次昇溫至110℃，邊攪拌邊反應1.5個小時。反應終了後，去除上澄清液，再加入新的甲苯800ml、以及200ml的四氯化鈦，然後在110℃反應15分鐘。反應終了後，利用甲苯洗淨生成物。然後在該生成物加入4.6g的ARSTE(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，ARSTE為0.0086莫耳，而相對於1莫耳的四氯化鈦為0.0041莫耳)懸浮於800ml之甲苯的懸浮液以及200ml的四氯化鈦，然後昇溫至100℃，邊攪拌邊進行2個小時的接觸反應。其次，利用庚烷洗淨生成物，接著過濾、乾燥以得到粉末狀的固體觸媒成份(A)。測得此固體觸媒成份(A)中的鈦含有量為1.82重量%。

< 聚合 >

進行與實施例1相同的聚合評價。聚合評價結果合併記載於表1。

實施例6

除了將4.6g的ARSTE懸浮於54ml的正庚烷之後，再投入800ml的甲苯，其次，與200ml的四氯化鈦接觸之外，其餘利用與實施例3相同的方法進行固體觸媒成份(A)的調製以及聚合評價。測定得到的固體觸媒成份(A)之鈦含有量為2.08重量%。聚合評價結果合併記載於表1。



五、發明說明 (36)

實施例7

<固體觸媒成份的調製>

除了以0.2g的氫氧化鋁(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，氫氧化鋁為0.0029莫耳，而相對於1莫耳的四氯化鈦為0.0014莫耳)取代ARSTE之外，與實施例1進行同樣的調製。測定得到的固體觸媒成份(A)之鈦含有量為1.65重量%。

<聚合>

進行與實施例1相同的聚合評價。聚合評價結果合併記載於表1。

實施例8

除了使用0.02g的氫氧化鋁(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，氫氧化鋁為0.00029莫耳，而相對於1莫耳的四氯化鈦為0.00014莫耳)之外，其餘與實施例7進行同樣的調製。此時固體觸媒成份(A)之鈦含有量為1.77重量%。與實施例7同樣進行聚合。聚合評價結果合併記載於表1。

實施例9

<固體觸媒成份的調製>

在具備攪拌機並以氮氣充份置換之容量為500ml之圓底燒瓶中添加20g的二乙氧基鎂、160ml的甲苯、以及1.4g的氫氧化鋁(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，氫氧化鋁為0.1莫耳)，然後在90℃邊攪拌邊進行2個小時的接觸反應，接著冷卻至室溫。其次，裝入40ml的四氯化鈦(相對於1莫耳的四氯化鈦，氫氧化鋁為0.05莫耳)以昇溫，之後在80℃



五、發明說明 (37)

添加5.7ml的鄰苯二甲酸二正丁酯。其次昇溫至110℃，邊攪拌邊進行2個小時的反應。反應終了後，去除上澄清液，再利用甲苯洗淨固體生成物，之後加入新的甲苯160ml以及40ml的四氯化鈦，於100℃進行1.5個小時的反應。其次，利用甲烷洗淨生成物，接著過濾、乾燥以得到粉末狀的固體觸媒成份(A)。測得此固體觸媒成份(A)中的鈦含有量為2.66重量%。

< 聚合 >

與實施例1同樣進行聚合。聚合評價結果合併記載於表1。

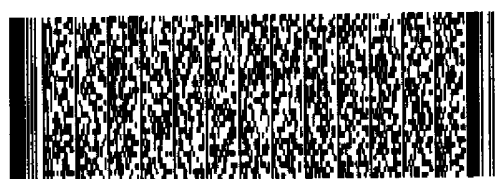
比較例1

在具備攪拌機並以氮氣充份置換之容量為2000ml之圓底燒瓶中加入100g的二乙氧基鎂及800ml的甲苯，然後裝入200ml的四氯化鈦。之後，添加27ml的鄰苯二甲酸二丁酯，然後昇溫至110℃，邊攪拌邊反應2個小時。反應終了後，利用甲苯洗淨生成物後，加入新的甲苯800ml、200ml的四氯化鈦，然後昇溫至110℃，邊攪拌邊進行1.5個小時的接觸反應。其次，利用庚烷洗淨生成物，接著過濾、乾燥以得到粉末狀的固體觸媒成份(A)。測得此固體觸媒成份(A)中的鈦含有量為2.24重量%。

< 聚合 >

進行與實施例1相同的聚合評價。聚合評價結果合併記載於表1。

比較例2



五、發明說明 (38)

除了以10g的 AlCl_3 取代ARSTE之外，其餘利用與實施例1相同的方法進行固體觸媒成份(A)的調製以及聚合評價。測定得到的固體觸媒成份(A)之鈦含有量為2.73重量%。聚合評價結果合併記載於表1。

比較例3

除了以18.5g的 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_3\text{Al}$ 取代ARSTE之外，其餘利用與實施例1相同的方法進行固體觸媒成份(A)的調製以及聚合評價。測定得到的固體觸媒成份(A)之鈦含有量為1.92重量%。聚合評價結果合併記載於表1。

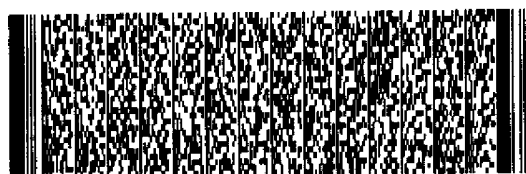
比較例4

除了使用20g的氫氧化鋁(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，氫氧化鋁為0.29莫耳，而相對於1莫耳的四氯化鈦為0.14莫耳)之外，其餘與實施例7進行同樣的固體觸媒成份的調製以及聚合評價。測定此固體觸媒成份(A)之鈦含有量為1.50重量%。聚合評價結果合併記載於表1。

比較例5

<固體觸媒成份(A)的調製>

在氮氣環境下，裝填5g的氫氧化鋁以及45g的二乙氧基鎂(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，氫氧化鋁為0.16莫耳)於全容量之4/5填充有直徑25mm之不鏽鋼球、而容量為1000ml的振動研磨容器內，在室溫下以振動數1430次/min、振幅3.5mm的條件進行1個小時的粉碎處理。在具備攪拌機並以氮氣充份置換之容量為500ml之圓底燒瓶中添加5.5g的前述粉碎物以及15ml的鄰二氯苯，其次，加入1.



五、發明說明 (39)

8ml 的鄰苯二甲酸二丁酯以及200ml 的四氯化鈦(相對於1 莫耳的四氯化鈦，氫氧化鋁為0.035 莫耳)。其次昇溫至110℃，邊攪拌邊進行2 個小時的反應。反應終了後，利用庚烷洗淨固體生成物，再利用200ml 的四氯化鈦進行洗淨，之後加入新的四氯化鈦200ml，然後昇溫至110℃邊攪拌邊進行2 個小時的接觸反應。其次，利用庚烷洗淨生成物，接著過濾、乾燥以得到粉末狀的固體觸媒成份(A)。測得此固體觸媒成份(A)中的鈦含有量為2.68 重量%。

< 聚合 >

進行與實施例1 相同的聚合評價。聚合評價結果合併記載於表1。



五、發明說明 (40)

表 1

實施例	Yield g-PP/g-cat.	HI 重量%	可溶成份 產生率 重量%	BD g/ml	MI g/10min
1	19600	99.3	0.26	0.38	4.8
2	19600	99.4	0.23	0.41	2.1
3	19300	99.4	0.20	0.40	2.3
4	18200	99.4	0.18	0.41	2.0
5	18100	99.3	0.27	0.40	3.6
6	19800	99.3	0.24	0.39	2.3
7	19700	99.3	0.19	0.40	2.8
8	21000	99.4	0.22	0.40	2.5
9	21900	99.1	0.26	0.37	3.0
比較例 1	18900	99.0	0.43	0.37	2.8
比較例 2	19900	96.4	1.85	0.37	3.6
比較例 3	18400	99.2	0.31	0.38	2.4
比較例 4	16300	88.1	8.02	0.32	3.0
比較例 5	11000	99.0	1.71	0.36	4.1

實施例 10

〈固體觸媒成份(A)的調製〉

與實施例 7 進行相同的調製。



五、發明說明 (41)

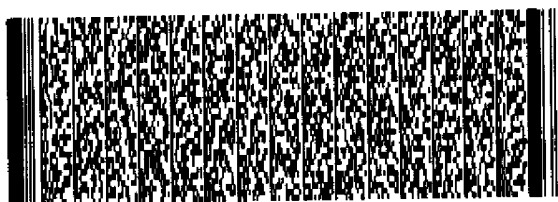
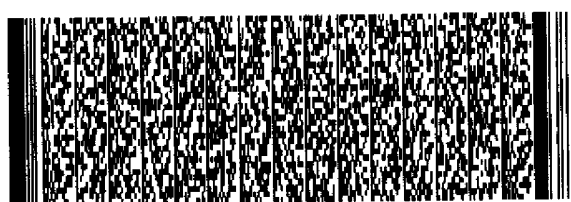
< 聚合 >

在以氮氣置換且內容積為2200ml之具備攪拌裝置之壓力釜中裝入700ml的正庚烷、其次添加2.1毫莫耳的三乙基鋁、0.21毫莫耳的環己基甲基二甲氧基矽烷、以及鈦原子相當於0.0035毫莫耳之前述固體觸媒成份(A)以進行攪拌處理而形成聚合觸媒。其次連續供給5.0Nl(公升)/min的丙烯氣體以昇壓至0.1MPa，再於30℃進行30分鐘的預先聚合。其次，不停地供給丙烯，並連續供給0.3Nl/min的乙烯以及0.15Nl/min的氮氣於系統內，以昇壓至4MPa，且在70℃進行2個小時的本聚合(共聚合)。其聚合評價結果合併記載於表2。

實施例11

< 固體觸媒成份的調製 >

在具備攪拌機並以氮氣充份置換之容量為2000ml之圓底燒瓶中加入100g的二乙氧基鎂及800ml的甲苯，然後裝入200ml的四氯化鈦。將上述混合溶液保持在30℃攪拌1個小時以進行熟成。之後分別在50℃、70℃、85℃添加52ml的鄰苯二甲酸雙(2-乙基己酯)、11ml的鄰苯二甲酸二乙酯、以及40ml的聚矽氧烷(TSF451-100：東芝矽酮油公司製造的商品)。其次昇溫至110℃，邊攪拌邊反應1.5個小時。反應終了後，去除上澄清液，再加入新的甲苯800ml、以及200ml的四氯化鈦，然後在110℃反應15分鐘。反應終了後，利用甲苯洗淨生成物後，添加新的甲苯600ml以及氮氧化鋁(相對於1莫耳的二乙氧基鎂，氮氧化



五、發明說明 (42)

鋁為0.0029莫耳)之甲苯懸浮液(0.2g的氫氧化鋁懸浮於200ml的甲苯)。其次，在80℃添加200ml的四氯化鈦(相對於1莫耳的四氯化鈦，氫氧化鋁為0.0014莫耳)以及2.5ml的鄰苯二甲酸二乙酯，再昇溫至100℃，然後邊攪拌邊進行2個小時的接觸反應。其次，利用庚烷洗淨生成物，接著過濾、乾燥以得到粉末狀的固體觸媒成份(A)。測得此固體觸媒成份(A)中的鈦含有量為2.13重量%。

<聚合>

進行與實施例10相同的聚合評價。聚合評價結果合併記載於表2。

比較例6

與比較例1同樣進行固體觸媒成份的調製，且與實施例10同樣進行聚合評價。聚合評價結果合併記載於表2。

比較例7

<固體觸媒成份的調製>

與比較例1同樣進行固體觸媒成份的調製，且除了乙烯的流量為0.2Nl/min以外，其餘與實施例10同樣進行聚合評價。聚合評價結果合併記載於表2。

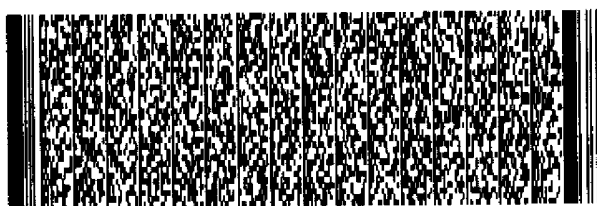
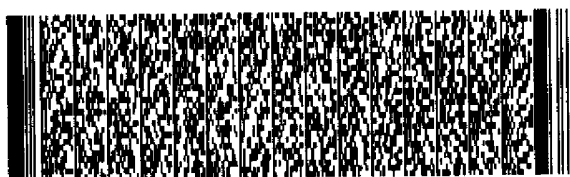


表 2

實施例	Yield g-PP/g-cat.	HI 重量%	可溶成份 產生率 重量%	BD g/ml	乙烯含有率 重量%
10	19500	96.9	1.1	0.36	2.3
11	22000	98.5	1.5	0.34	2.7
比較例 6	15200	80.0	9.2	0.31	3.2
比較例 7	12300	95.9	3.3	0.34	2.4

產業上之利用可能性

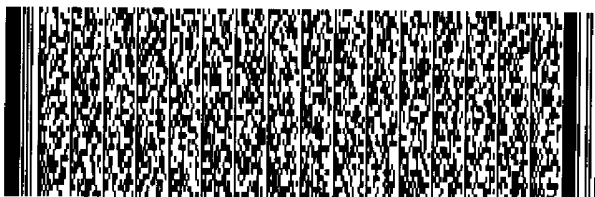
藉由在本發明之烯烴類聚合用固體觸媒的存在下，利用泥漿法進行烯烴類聚合時，與使用習知的觸媒相比，可維持良好的觸媒活性、生成聚合物的立體規則性以及總體密度，且可減少可溶於聚合溶劑的聚合體產生率至 $2/3 \sim 1/10$ 。再者，在烯烴類共聚合製造具有同等乙烯含有量之聚合體時，使用本發明觸媒與使用習知觸媒相比，可減少聚合溶劑可溶成份的產生率至 $1/2$ 以下。藉此，可達到聚烯烴製造時，改善製程操作性以及製造成本的目的。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：烯烴類聚合用觸媒)

提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其為鎂化合物、4價之含有鹵素鈦化合物、芳香族二羧酸二酯、芳香族烴、以及通式 $(R^1CO_2)_m Al(OH)_{3-m}$ 所示之含有氫氧基的有機酸鋁化合物或是氫氧化鋁接觸以調製而成。上述固體觸媒成份與通式 $R^2_p AlQ_{3-p}$ 所示之有機鋁化合物以及 $R^3_q Si(OR^4)_{4-q}$ 所示之有機矽化合物構成的烯烴類聚合用觸媒，其在泥漿聚合時能抑制可溶於聚合溶劑的低分子量或低立體規則性的聚合體的產生率，並且能夠以高產率得到具有高立體規則性之聚合物，再者進行烯烴類共聚合時，能夠以高產率得到具有物性良好的共聚合體。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



六、申請專利範圍

申請專利範圍：

1. 一種烯烴類聚合用觸媒，其特徵在於以下列(A)、(B)、以及(C)成份構成：

(A) 利用以下(a)~(e)成份調製所得之烯烴類聚合用固體觸媒成份：

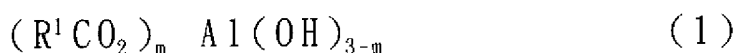
(a) 鎂化合物；

(b) 4價之含有鹵素鈦化合物；

(c) 芳香族二羧酸二酯；

(d) 芳香族烴；以及

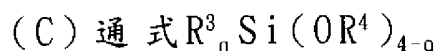
(e) 選自下列通式(1)所示之含有氫氧基的有機酸鋁化合物以及氫氧化鋁的至少1種鋁化合物：



(式中，m為1或2， R^1 為氫原子或碳數1~21的直鏈狀或支鏈狀的飽和或不飽和烴基。而且， CO_2 表示 $\begin{array}{c} -C-O- \\ || \\ O \end{array}$)；

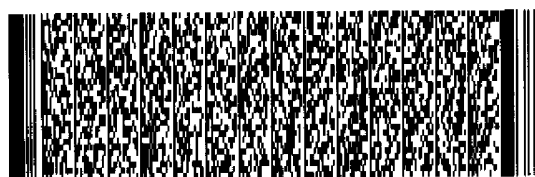


(式中 R^2 表示碳數1~4的烷基，Q表示氫原子或鹵素原子，p為 $0 < p \leq 3$ 之整數)所代表的有機鋁化合物；



(式中 R^3 表示碳數1~12的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基，而且相同或是不同皆可； R^4 表示碳數1~4的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基，而且相同或是不同皆可；q為 $0 < q \leq 3$ 之整數)所表示之有機矽化合物。

2. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中該鎂化合物係二烷氧基鎂。



六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中該芳香族烴係甲苯、二甲苯、或是乙基苯。

4. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中相對於1莫耳之該鎂化合物，該含有氫氧基的有機酸鋁化合物的使用量為0.0005~0.1莫耳。

5. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中相對於1莫耳之該鎂化合物，該氫氧化鋁的使用量為0.00005~0.12莫耳。

6. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中該含有氫氧基的有機酸鋁化合物之通式(1)之中的 R^1 為，碳數15~21的直鏈狀或支鏈狀的飽和烴基。

7. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中該含有氫氧基的有機酸鋁化合物之通式(1)之中的 R^1 為，碳數17的直鏈狀或支鏈狀的飽和烴基。

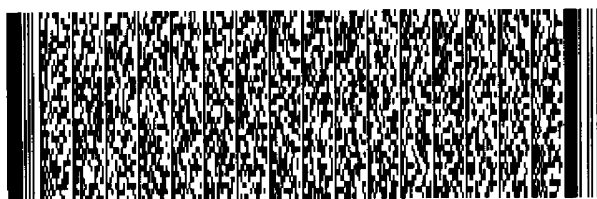
8. 如申請專利範圍第2項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中該含有鹵素鈦化合物係通式 $Ti(OR^{12})_nX_{4-n}$ (R^{12} 表示碳數1~4的烷基， X 表示氯、溴、碘等鹵素原子， n 為 $0 < n \leq 3$ 的整數)所表示的鈦化合物。

9. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中該成份(e)係含有氫氧基的有機酸鋁化合物。

10. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中該成份(e)係氫氧化鋁。

11. 如申請專利範圍第8項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中該成份(e)係氫氧化鋁。

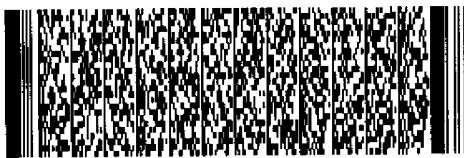
12. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，



六、申請專利範圍

其中該觸媒成份係在成份(b)的存在下，使該成份(e)在懸浮狀態與成份(a)、(b)、(c)及(d)的反應生成物接觸而得到。

13. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中該觸媒成份係在成份(b)的存在下，使該成份(e)在懸浮狀態與成份(a)、(b)、(c)及(d)的反應生成物接觸，然後與成份(b)接觸而得到。



80. 4. 10

90 年 4 月 10 日

修正

申請日期：87. 11. 5

案號：87118457

類別：

C08F4/42

公告本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

446718

一、 發明名稱	中文	烯烴類聚合用觸媒
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 片岡拓雄 2. 齊藤雅由 3. 西山伊佐
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 神奈川縣茅崎市茅崎三丁目3番5號 2. 神奈川縣茅崎市茅崎三丁目3番5號 3. 神奈川縣茅崎市茅崎三丁目3番5號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 東邦鈦股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1.
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 神奈川縣茅崎市茅崎三丁目3番5號
	代表人 姓名 (中文)	1. 新井洋一
	代表人 姓名 (英文)	1.



六、申請專利範圍

申請專利範圍：

1. 一種烯烴類聚合用觸媒，其特徵在於以下列(A)、(B)、以及(C)成份構成：

(A) 利用以下(a)~(e)成份調製所得之烯烴類聚合用固體觸媒成份：

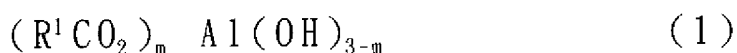
(a) 鎂化合物；

(b) 4價之含有鹵素鈦化合物；

(c) 芳香族二羧酸二酯；

(d) 芳香族烴；以及

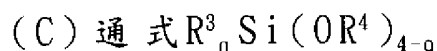
(e) 選自下列通式(1)所示之含有氫氧基的有機酸鋁化合物以及氫氧化鋁的至少1種鋁化合物：



(式中，m為1或2， R^1 為氫原子或碳數1~21的直鏈狀或支鏈狀的飽和或不飽和烴基。而且， CO_2 表示 $\begin{array}{c} -C-O- \\ || \\ O \end{array}$)；



(式中 R^2 表示碳數1~4的烷基，Q表示氫原子或鹵素原子，p為 $0 < p \leq 3$ 之整數)所代表的有機鋁化合物；



(式中 R^3 表示碳數1~12的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基，而且相同或是不同皆可； R^4 表示碳數1~4的烷基、環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基，而且相同或是不同皆可；q為 $0 < q \leq 3$ 之整數)所表示之有機矽化合物。

2. 如申請專利範圍第1項所述之烯烴類聚合用觸媒，其中該鎂化合物係二烷氧基鎂。

