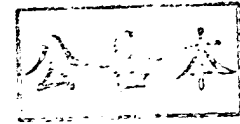


# 發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97137441

B01J 35/08 (2006.01)

※ 申請日期：97.9.30

B01J 37/00 (2006.01)

※IPC 分類：

B01J 37/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09C 31/30 (2006.01)

製備用於烯烴聚合觸媒之球狀載體之方法

C09C 29/40 (2006.01)

METHOD OF PREPARATION OF SPHERICAL SUPPORT FOR

C08F 41/56 (2006.01)

OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三星 T O T A L 股份有限公司

SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

高洪植 / KO, Hong-Sik

住居所或營業所地址：(中文/英文)

韓國 忠清南道 瑞山市 大山邑 獨串里 411-1

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

Republic of Korea

國 籍：(中文/英文)

韓國 / Republic of Korea

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 金銀一 / KIM, EUN-IL

2. 李泳周 / LEE, YOUNG-JOO

3. 鄭會哲 / JUNG, HOE-CHUL

4. 朴準勳 / PARK, JOON-RYEO

國 籍：(中文/英文)

1.2.3.4. 韓國 / Republic of Korea

**四、聲明事項：**

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

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

韓國、2007.12.12.、10-2007-0128627

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備用於烯烴聚合觸媒之球狀載體之方法。特定言之，其係關於製備載體之方法，其包含鎂金屬與醇反應之步驟，其中首先，藉由使反應引發劑、鹵化物與鎂金屬以相同當量比反應以製備  $MgX(I)$  ( $X =$  鹵素原子)，及之後在  $MgX$  存在時，進行鎂金屬和醇之反應，藉此得到具有均勻粒子大小分佈之表面平滑的球狀二烷氧基鎂載體，該載體可用以製備烯烴聚合觸媒。

### 【先前技術】

目前最廣泛使用的烯烴聚合觸媒是以氯化鎂負載的戚格勒 - 納他 (Ziegler-Natta) 觸媒。此以氯化鎂負載的戚格勒 - 納他觸媒是一種固態觸媒組份，其一般由鎂、鈦、鹵素和提供電子的有機化合物所構成。當用於  $\alpha$ -烯烴(如，丙烯)的聚合反應時，其可與作為輔助觸媒的有機鋁化合物和作為立體規則性調整劑的有機矽烷化合物以適當比例混合及使用。由於用於烯烴聚合反應之經負載的固體觸媒用於各式各樣的商業化的聚合法中，如，漿料聚合法、整體聚合法、氣相聚合法 及其類似者中，所以它們必須滿足與粒子形態相關的各式各樣的要求，如，適當的粒子大小和形狀、均勻的粒子大小分佈、最小量的巨粒子或微粒子和高整體密度..等，及基本要求的性質，如，高觸媒活性和立體規則性。

就用於改良用於烯烴聚合觸媒之載體的粒子形態之方

法而言，此技術已經知道再結晶和再沉澱法、噴霧乾燥法、化學法及其類似者。其中，藉由使用二烷氧基鎂(得自鎂和醇之反應，即，化學方法之一)作為載體製備觸媒之方法近來倍受關注，此因相較於其他慣用方法，其能夠提供具有明顯改良之活性的觸媒及提供具有高立體規則性的聚合物之故。然而，當使用二烷氧基鎂作為載體時，其粒子形狀、粒子大小分佈和整體密度將直接影響所得的觸媒和製得的聚合物之粒子特性。因此，必須自鎂和醇之間的反應製造具有均勻大小、球狀和整體密度夠高的二烷氧基鎂載體。特別地，大量的巨粒子損及聚合物的流動性，並因此在施用於工廠規模的大量產製時將造成問題。

製造具有均勻形狀的二烷氧基鎂之各式各樣的方法已揭示於常見的技術文獻中。美國專利案第 5,162,277 號和第 5,955,396 號建議用於製備具有 5-10 微米大小的載體之方法，其藉由使乙基碳酸鎂在各式各樣添加劑和溶劑之溶液中再結晶，其中，乙基碳酸鎂得自非晶狀二乙氧基鎂之羧基化反應。此外，日本公開專利說明書平成 06-87773 揭示一種製備球狀粒子之方法，其藉由噴霧乾燥經二氧化碳加以羧基化的二乙氧基鎂的醇溶液，及之後進行它們的去羧基化反應。然而，這些慣用的方法須要使用各式各樣原料的複雜程序且無法提供載體適當的粒子大小和形態至所欲程度。

同時，日本公開專利說明書平成 03-74341、04-368391 和 08-73388 提供球狀或橄欖狀二乙氧基鎂之合成方法，其

經由鎂金屬與乙醇在碘存在時之反應。然而，在此用以製備二乙氧基鎂的方法中，大量反應熱和氫於發生極為迅速的反應期間內生成。因此，在該方法中，難將反應速率調整至適當程度，且所得的產物，二乙氧基鎂載體不利地包含大量的微粒子或由結塊的粒子形成之由不同成份形成的巨粒子。

當藉由使用此載體而製得的觸媒以其形式用於烯烴聚合法時，其引發問題，如，聚合物的粒子大小過度提高，或粒子形狀遭到聚合反應熱之破壞，此造成程序中之嚴重的問題。

#### 【發明內容】

#### 【技術問題】

為了解決先前技術的前述問題，本發明之目的係提供製備載體之方法，其中首先，自反應引發劑，鹵化物，和鎂金屬之反應製備  $MgX$  ( $X =$  鹵素原子)，及之後在  $MgX$  存在時，進行鎂金屬和醇之反應。相較於直接使用引發劑的慣用方法，本發明之方法可更安定地進行反應，藉此降低所得的二烷氧基鎂載體中的巨粒子的量，並提供表面平滑且大小均勻的球狀粒子。因此，本發明係提供製備用於烯烴聚合觸媒之球狀載體之方法，其適用於製備足以符合商用烯烴聚合法(如，漿料聚合法、整體聚合法和氣相聚合法)中所須粒子性質的觸媒。

#### 【技術解決方案】

根據本發明之製備用於烯烴聚合觸媒之球狀載體之方

法，提供一種方法，其中首先，藉由使反應引發劑，鹵化物，與鎂金屬以相同當量比反應以製備  $MgX(I)$  (其中  $X$ = 鹵素原子)；及之後添加鎂金屬和醇；及藉此而在  $MgX$  存在時，進行鎂金屬和醇之反應。

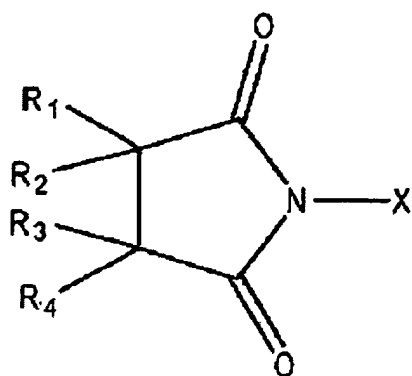
根據本發明之載體的製備方法中所用鎂金屬之粒子形狀未嚴格限制，但其平均粒子大小以 10-300 微米的粉末類型為佳，且 50-200 微米的粉末類型更佳。當鎂金屬的平均粒子大小低於 10 微米時，所得載體的平均粒子大小過小。同時，當其超過 300 微米時，因為載體的平均粒子大小過大，且載體無法具有均勻球狀，故為所不欲者。

至於根據本發明之載體的製備方法中所用的醇，此處較佳使用選自下列的至少一醇的混合物：例如，具有通式  $-ROH$  的脂族醇(其中， $R$  是具有  $C_1-C_6$  的烷基)，如，甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇、異戊醇、新戊醇、環戊醇、環己醇及其類似者，和芳族醇，如，酚。更佳地，使用選自甲醇、乙醇、丙醇和丁醇中之至少一種醇之混合物，且最佳地，使用乙醇。在二或更多種醇之混合物中，未特定限制其混合比例。

在根據本發明之載體的製備方法中，鎂金屬對醇之比中，以鎂金屬(以重量計)：醇(以體積計)= 1：5 - 1：50 為佳，且 1：7 - 1：20 更佳。當此比例低於 1：5，由於漿料的黏度提高過於迅速而難以達到均勻混合，所以並非較佳者。而當其超過 1：50 時，其引發其他問題，如，所得載體的整體密度明顯降低或粒子表面變得粗糙。

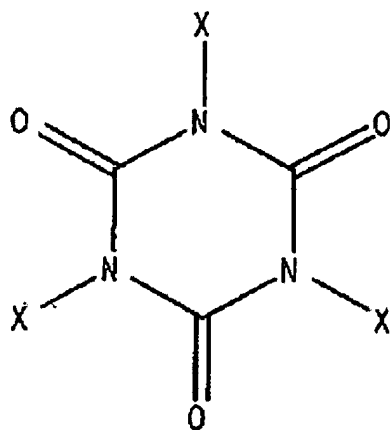
至於該氮鹵化物，即，根據本發明之載體的製備方法中使用的反應引發劑，可以使用下列化合物，例如：

(1) N-鹵化物丁二醯亞胺



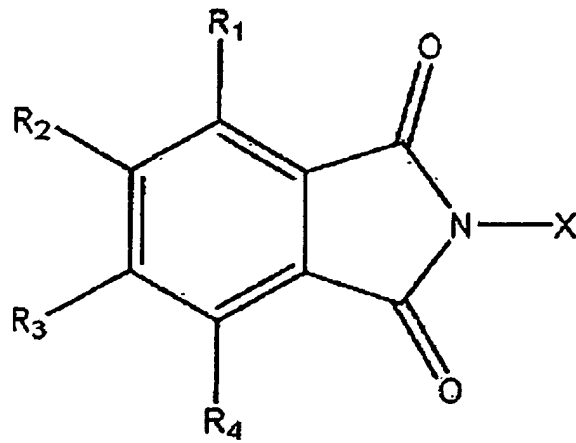
其中，X 是鹵素原子；而  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  獨立地為氫，或具有  $C_1$ - $C_{12}$  的烷基或具有  $C_6$ - $C_{20}$  的芳基；

(2) 三鹵異氰尿酸



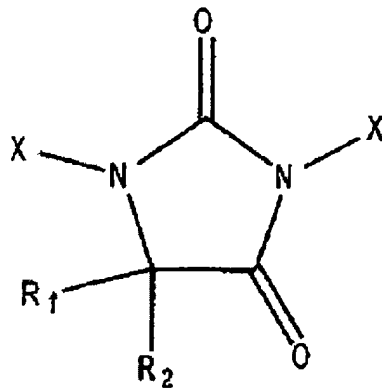
其中，X 是鹵素原子；

(3) N-鹵酞醯亞胺



其中，X 是鹵素原子；而  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  獨立地為氫，或具有  $C_1-C_{12}$  的烷基或具有  $C_6-C_{20}$  的芳基；和

#### (4) 乙內醯脲



其中，X 是鹵素原子；而  $R_1$  和  $R_2$  獨立地為氫，或具有  $C_1-C_{12}$  的烷基或具有  $C_6-C_{20}$  的芳基。

特別地，可以使用 N-氯丁二醯亞胺、N-氯酞醯亞胺、N-溴丁二醯亞胺、三氯異氰尿酸和 1,3-二溴-5,5-二甲基乙內醯脲及其類似者。

此鹵化鹵化物以與鎂金屬相同的當量使用。超出此範圍時，其處於不利情況，使得反應速率過低；所得產物的粒子大小過度提高；或將製得大量的微粒子。

根據本發明之載體的製備方法中，鹵化鹵化物與鎂金屬之反應以在醇存在時，於  $25-110^{\circ}\text{C}$  的溫度進行為佳，且於

25-75°C 進行更佳。當此溫度低於 25°C 時，反應變得所不欲地過慢，且當其超過 110°C 時，由於反應進行過於迅速使得微粒子量突然提高、粒子結塊，並因此而無法得到具有所欲大小之均勻的球狀載體，故不為較佳者。

在藉鎂金屬與鹵化物之反應而製備 MgX(其中，X= 鹵素原子，以 Cl、Br 或 I 為佳)之後，添加鎂金屬和醇，在 MgX 存在時(其中 MgX 作為鎂金屬和醇之反應的觸媒)，進行鎂金屬和醇之反應。在 MgX 存在時，鎂金屬和醇進行反應的溫度以 75-90°C 為佳。但亦可在回流條件下，於醇的沸騰溫度進行反應。

#### 【有利的效果】

根據本發明之製備載體的方法顯著降低巨粒子的量，並因此而使得所得的載體得以用於商業程序。

#### 【實施方式】

此處，藉下文所列的實施例和比較例進一步地詳細說明本發明。但本發明不受實施例之約束和限制。

#### 實施例 1

在配備攪拌器、油熱器和回流冷凝管並以氮氣充份滌氣之 5 升體積的陶瓷反應器中，添加 3.47 克(26 毫莫耳)的 N-氯丁二醯亞胺、0.63 克(26 毫莫耳)的鎂金屬(平均粒子大小為 100 微米的粉末產品)和 130 毫升的無水乙醇。之後，反應器的溫度提高至 78°C，同時於 240rpm 速率攪拌，以使乙醇維持回流。在約 5 分鐘之內，在生成 MgCl(I)之後，將 30 克的鎂金屬(平均粒子大小為 100 微米的粉末)和 200 毫

升的乙醇加至反應器，並使其反應 20 分鐘。由於反應引發時生成氫，所以反應器維持開放狀態，使得生成的氫可自反應器釋出，及使得反應器的壓力維持於大氣壓。氫生成完全之後，將 10 克的鎂金屬(平均粒子大小為 100 微米的粉末)和 150 毫升的乙醇再多添加三次，並使其分別反應 20 分鐘。鎂金屬和乙醇添加完全之後，在回流條件下，維持反應器溫度和攪拌速率達 2 小時(老化)。老化之後，所得的產物以每次 1,000 毫升的正己烷於 50°C 清洗三次。經清洗的產物於氮流下乾燥 24 小時，藉此得到 268 克(產率:94.9%)的白色固體粉末，其流動性良好。使用 75 微米篩網，自此經乾燥的產物移除巨粒子並稱重。以電子顯微鏡觀察所得產物的粒子形狀，並測定整體密度。

其結果示於表 1。

### 實施例 2

進行如實施例 1 之方法，但使用 4.72 克(26 毫莫耳)的 N-氯酞醯亞胺作為反應引發劑，藉此得到 265 克(產率:93.8%)的白色固體粉末，其具有良好流動性。

藉由使用與實施例 1 相同的方法，對來自所得的產物的巨粒子稱重；觀察粒子形狀；並測定整體密度。其結果示於表 1。

### 實施例 3

進行如實施例 1 之方法，但使用 4.6 克(26 毫莫耳)的 N-溴丁二醯亞胺作為反應引發劑，藉此得到 273 克(產率:96.6%)的白色固體粉末，其具有良好流動性。

藉由使用與實施例 1 相同的方法，對來自所得的產物的巨粒子稱重；觀察粒子形狀；並測定整體密度。其結果示於表 1。

#### 實施例 4

進行如實施例 1 之方法，但使用 6.04 克(26 毫莫耳)的 N-三鹵異氰尿酸作為反應引發劑，藉此得到 270 克(產率：95.6%)的白色固體粉末，其具有良好流動性。

藉由使用與實施例 1 相同的方法，對來自所得的產物的巨粒子稱重；觀察粒子形狀；並測定整體密度。其結果示於表 1。

#### 實施例 5

進行如實施例 1 之方法，但使用 7.4 克(26 毫莫耳)的 1,3-二溴-5,5-二甲基乙內醯脲作為反應引發劑，藉此得到 277 克(產率：98.0%)的白色固體粉末，其具有良好流動性。

藉由使用與實施例 1 相同的方法，對來自所得的產物的巨粒子稱重；觀察粒子形狀；並測定整體密度。其結果示於表 1。

#### 比較例 1

在配備攪拌器、油熱器和回流冷凝管並以氮氣充份滌氣之 5 升體積的陶瓷反應器中，添加 3 克的碘、15 克的鎂金屬(平均粒子大小為 100 微米的粉末)和 240 毫升的無水乙醇。之後，反應器的溫度提高至 78°C，同時於 240rpm 速率攪拌，以使得乙醇維持回流。之後，在乙醇回流的反應器中，15 克的鎂金屬(平均粒子大小為 100 微米的粉末)和 240

毫升的乙醇以每隔 20 分鐘的方式分三次添加。鎂金屬和乙醇完全添加之後，在乙醇回流條件下，攪拌速率維持穩定達 2 小時(老化)。老化之後，所得的產物以每次 1,000 毫升的正己烷於 50°C 清洗三次。經清洗的產物於氮流下乾燥 24 小時，藉此得到 270 克(產率：95.6%)的白色固體粉末。

藉由使用與實施例 1 相同的方法，對所得產物的巨粒子稱重；觀察粒子形狀；並測定整體密度。其結果示於表 1。

表 1

	粒子形狀	整體密度 (克 / cc)	巨粒子(大小 >75 微米)的量(重量%)
實施例 1	球狀	0.32	5.5
實施例 2	球狀	0.33	4.8
實施例 3	球狀	0.31	5.7
實施例 4	球狀	0.30	5.1
實施例 5	球狀	0.32	5.6
比較例 1	粗糙球狀	0.30	21.4

如表 1 中所示者，實施例 1-5 的粒子形狀為球狀，而比較例 1 的粒子形狀為粗糙球狀。實施例 1-5 中的巨粒子的量低於 6 重量%，此明顯低於比較例的值，21.4 重量%。

#### 【工業應用】

藉根據本發明之載體的製備方法，載體的巨粒子的量明顯降低，並提供具均勻大小之表面平滑的球狀載體。藉本發明之製備方法得到的載體適用以製備具有商業烯烴聚合法中所須之粒子性質的觸媒。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

## 五、中文發明摘要：

本發明提供製備用於烯烴聚合觸媒之球狀載體之方法。特定言之，本發明提供製備可用於製備烯烴聚合觸媒之載體之方法，其中，藉由使反應引發劑、氮鹵化物和鎂金屬反應以製備  $MgX(I)$  ( $X=$ 鹵素原子)，及之後使鎂金屬和醇在  $MgX$  存在時反應，藉此得到具有均勻粒子大小分佈之表面平滑的球狀二烷氧基鎂載體。

## 六、英文發明摘要：

Provided is a method of preparation of a spherical for an olefin polymerization catalyst. Specifically, provided is a method of preparation of a support which can be used in preparation of an olefin polymerization catalyst, wherein,  $MgX(I)$  ( $X =$  halogen atom) is prepared by reacting a reaction initiator, nitrogen halide, and magnesium metal, and then magnesium metal and alcohol are reacted in the presence of the  $MgX$ , thereby resulting a smooth-surfaced spherical dialkoxo magnesium support having a uniform particle size distribution.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第( 無 )圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

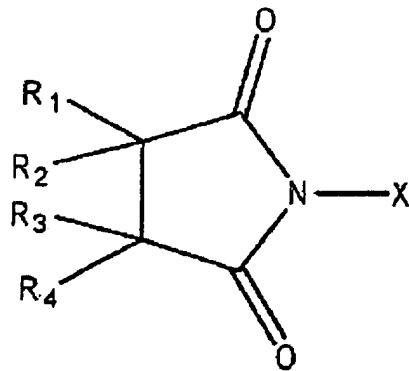
**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無

## 十、申請專利範圍：

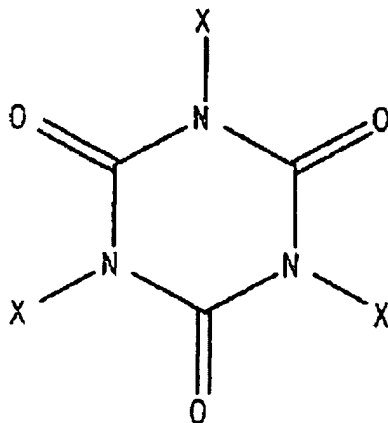
1. 一種製備用於烯烴聚合觸媒之球狀載體之方法，其中該方法包含藉由使氮鹵化物與鎂金屬以相同當量比反應以製備  $MgX(I)$  (其中  $X$  是鹵素原子)，及之後使鎂金屬和醇在  $MgX$  存在時反應，其中氮鹵化物係選自下列結構(1)至(4)中之任一者：

(1) N-鹵化物丁二醯亞胺



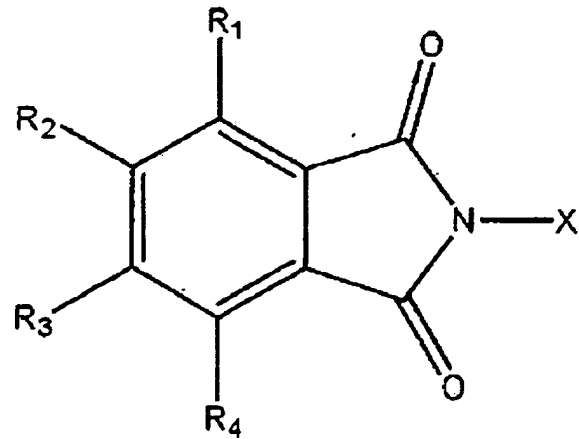
(其中， $X$  是鹵素原子；而  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  獨立地為氫，或  $C_1$ - $C_{12}$  烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基)；

(2) 三鹵異氰尿酸



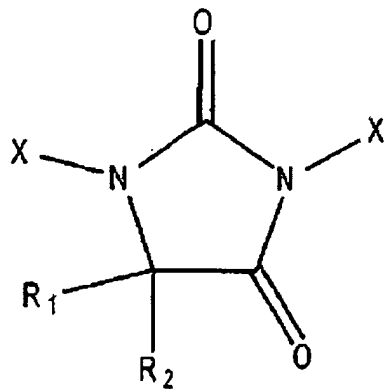
(其中， $X$  是鹵素原子)；

(3) N-鹵酞醯亞胺



(其中，X 是鹵素原子；而  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  獨立地為氫，或  $C_1$ - $C_{12}$  烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基)；和

(4) 乙內醯脲



(其中，X 是鹵素原子；而  $R_1$  和  $R_2$  獨立地為氫，或  $C_1$ - $C_{12}$  烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基)。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之製備用於烯烴聚合觸媒之球狀載體之方法，其中醇係選自由通式 -ROH 代表的脂族醇(其中，R 是具有  $C_1$ - $C_6$  的烷基)和芳族醇所組成的群組中之至少一者。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之製備用於烯烴聚合觸媒之球狀載體之方法，其中，在鎂金屬和醇的反應中，鎂金

屬和醇係以鎂金屬(以重量計):醇(以體積計)為 1:5 - 1:  
50 之用量比使用。

### 十一、圖式：

無