



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I785167 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：107145479

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08F4/654 (2006.01)

C08F10/00 (2006.01)

C08F10/06 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/19 美國

15/846,789

(71)申請人：日商東邦鈦股份有限公司 (日本) TOHO TITANIUM CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：保坂元基 HOSAKA, MOTOKI (JP) ; 菅野利彥 SUGANO, TOSHIHIKO (JP) ; 鷺澤努 UZAWA, TSUTOMU (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

CN 1141304A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 35 頁

## (54)名稱

烯烴聚合用固體催化劑組分之製造方法、烯烴聚合催化劑、烯烴聚合催化劑之製造方法及烯烴聚合物之製造方法

## (57)摘要

本發明係關於一種製造固體催化劑組分之方法，其包括使鎂化合物、鹵化鈦化合物、及一或多種內部電子供體化合物彼此接觸以產生反應；用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物；在不存在鹵化鈦化合物下用包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌所得之中間產物一或多次；及在不存在鹵化鈦化合物下用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物。

A method for producing a solid catalyst component includes bringing a magnesium compound, a titanium halide compound, and one or more internal electron donor compounds into contact with each other to effect a reaction; washing the resulting product with a first inert organic wash solvent that does not have reactivity with the titanium halide compound, and has a solubility parameter (SP) of 8.0 to 9.0; washing the resulting intermediate product one or more times in the absence of the titanium halide compound with a second inert organic wash solvent that includes a hydrocarbon compound and does not have a reactivity with the titanium halide compound, but has a solubility parameter (SP) of more than 9.0; and washing the resulting product in the absence of the titanium halide compound with a third inert organic wash solvent that does not have reactivity with the titanium halide compound, and has a solubility parameter (SP) of less than 8.0.

I785167

## 發明摘要

### 【發明名稱】(中文/英文)

烯烴聚合用固體催化劑組分之製造方法、烯烴聚合催化劑、烯烴聚合催化劑之製造方法及烯烴聚合物之製造方法

METHOD FOR PRODUCING SOLID CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST, METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST, AND METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER

### 【中文】

本發明係關於一種製造固體催化劑組分之方法，其包括使鎂化合物、鹵化鈦化合物、及一或多種內部電子供體化合物彼此接觸以產生反應；用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物；在不存在鹵化鈦化合物下用包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌所得之中間產物一或多次；及在不存在鹵化鈦化合物下用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物。

## 【英文】

A method for producing a solid catalyst component includes bringing a magnesium compound, a titanium halide compound, and one or more internal electron donor compounds into contact with each other to effect a reaction; washing the resulting product with a first inert organic wash solvent that does not have reactivity with the titanium halide compound, and has a solubility parameter (SP) of 8.0 to 9.0; washing the resulting intermediate product one or more times in the absence of the titanium halide compound with a second inert organic wash solvent that includes a hydrocarbon compound and does not have a reactivity with the titanium halide compound, but has a solubility parameter (SP) of more than 9.0; and washing the resulting product in the absence of the titanium halide compound with a third inert organic wash solvent that does not have reactivity with the titanium halide compound, and has a solubility parameter (SP) of less than 8.0.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：** 無

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

烯烴聚合用固體催化劑組分之製造方法、烯烴聚合催化劑、烯烴聚合催化劑之製造方法及烯烴聚合物之製造方法

METHOD FOR PRODUCING SOLID CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST, METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST, AND METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於一種製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法、一種製造烯烴聚合催化劑之方法、及一種製造烯烴聚合物之方法。

## 【先前技術】

【0002】需要一種可以高產率製造呈現高立體規則性之烯烴聚合物的固體催化劑組分，來針對樹脂模製物件達成降低厚度(重量)並增加強度。舉例來說，專利文獻 1 (JP-A-2013-018865)揭示一種製造固體催化劑組分之方法，其使鎂化合物、鹵化四價鈦化合物、及電子供體化合物在惰性烴化合物溶劑之存在下彼此接觸以產生反應，並用烴化合物溶劑洗滌所得固體產物，其中用包括含鹵素烴化合物之烴化合物溶劑洗滌固體產物至少一次。

[引用清單]

[專利文獻]

【0003】

PTL1 : JP2013018865A

**【發明內容】**

(發明所欲解決之問題)

**【0004】**

近年來，需要一種能夠製造呈現高立體規則性及高剛性之烯烴聚合物的固體催化劑組分，以獲得製造大模製產品所需的高物理強度。然而，根據以上方法，由於具低立體特異性之 Ti 物種殘留於固體催化劑組分中，因此雖然所得聚合物之立體規則性獲得一些程度的改良，但很難同時達成高立體規則性及高剛性兩者。因此，需要進一步的改良。

**【0005】** 明確言之，需要能夠製造同時呈現高立體規則性及高剛性之烯烴聚合物之烯烴聚合用固體催化劑組分。

**【0006】** 鑑於以上情勢，本發明人進行廣泛的研究來解決以上問題。結果，本發明人發現可藉由如下方式來解決以上問題：使鎂化合物、鹵化四價鈦化合物、及電子供體化合物在惰性有機溶劑存在下彼此接觸以產生反應，及依序用三種溶解度不同的溶劑洗滌所得固體產物。此發現導致完成本發明。

(解決問題之技術手段)

**【0007】**

明確言之，本發明提供一種製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法，其包括：

使鎂化合物、鹵化鈦化合物、及一或多種內部電子供體化合物在惰性有機溶劑存在下彼此接觸以產生反應；

用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有 8.0 至 9.0 之溶解度

參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物；

在不存在鹵化鈦化合物下用包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌所得之中間產物一或多次；及

在不存在鹵化鈦化合物下用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物一或多次。

(對照先前技術之功效)

#### 【0008】

根據本發明，可自烯烴聚合用固體催化劑組分有效率地移除形成具低立體特異性之活性位點的 Ti 物種，及經由使用固體催化劑組分聚合烯烴來產生呈現高立體規則性及顯著改良之機械性質(例如，剛性)的聚合物。

#### 【圖式簡單說明】

無

#### 【實施方式】

【0009】根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法包括：

使鎂化合物、鹵化鈦化合物、及一或多種內部電子供體化合物在惰性有機溶劑存在下彼此接觸以產生反應；

用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物；

在不存在鹵化鈦化合物下用包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰

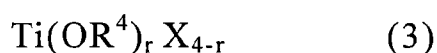
性有機洗滌溶劑洗滌所得之中間產物一或多次；及

在不存在鹵化鈦化合物下用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物一或多次。

【0010】與根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分的方法結合使用之鎂化合物(下文可稱為「組分(a)」)可係選自二烷氧基鎂、二鹵化鎂、鹵化烷氧基鎂、及其類似物之一或多種鎂化合物。

【0011】在此等鎂化合物中，二烷氧基鎂及二鹵化鎂為較佳。二烷氧基鎂及二鹵化鎂的特定實例包括二甲氧基鎂、二乙氧基鎂、二丙氧基鎂、二丁氧基鎂、乙氧基甲氧基鎂、乙氧基丙氧基鎂、丁氧基乙氧基鎂、二氯化鎂、二溴化鎂、二碘化鎂、及其類似物。其中，二乙氧基鎂及二氯化鎂為特佳。

【0012】用於包括在根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分的方法中之第一步驟的鹵化鈦化合物(下文可稱為「組分(b)」)並無特定限制。鹵化鈦化合物較佳係選自鹵化鈦及由以下通式(3)表示之鹵化烷氧基鈦的一或多種化合物。



其中  $\text{R}^4$  係具有 1 至 4 個碳原子之烷基， $\text{X}$ (獨立地)係鹵原子(例如，氯原子、溴原子、或碘原子)，及  $r$  係 0 至 3 之整數，限制條件為當存在複數個  $\text{OR}^4$  時，複數個  $\text{OR}^4$  係彼此相同或不同。

【0013】鹵化鈦化合物之實例包括四鹵化鈦諸如四氯化鈦、四溴化鈦、及四碘化鈦，及鹵化烷氧基鈦諸如三氯化甲氧基鈦、三氯化乙氧基鈦、三氯化丙氧基鈦、三氯化正丁氧基鈦、二氯化二甲氧基鈦、二氯化二乙氧基鈦、二氯化二丙氧基鈦、二氯化二正丁氧基

鈦、氯化三甲氧基鈦、氯化三乙氧基鈦、氯化三丙氧基鈦、及氯化三正丁氧基鈦。其中，四鹵化鈦為較佳，及四氯化鈦為特佳。

【0014】此等四價鈦化合物可單獨或組合使用。

【0015】用於包括在根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之法中之第一步驟的內部電子供體化合物(下文可稱為「組分(c)」)可係選自包括兩個或更多個電子供體位點(例如，羥基(-OH)、羰基( $>C=O$ )、醚鍵聯(-OR)、胺基(-NH<sub>2</sub>、-NHR、或-NHRR')、氰基(-CN)、異氰酸酯基(-N=C=O)、及醯胺鍵聯(-C(=O)NH-或-C(=O)NR-))且不包括矽之有機化合物的已知化合物。羰基( $>C=O$ )包括醛基(-C(=O)H)、羧基(-C(=O)OH)、酮基(-C(=O)R)、碳酸酯基(-O-C(=O)O-)、酯鍵聯(-C(=O)O-)、胺基甲酸酯鍵聯(-NH-C(=O)O-)、及其類似物。

其中，酯化合物諸如聚羧酸酯、及醚化合物諸如二醚及醚碳酸酯為較佳。此等內部電子供體化合物可單獨或組合使用。

【0016】與根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之法結合使用之供洗滌用的第一惰性有機洗滌溶劑不具有與鹵化鈦化合物之反應性，且具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)。

【0017】供洗滌用的第一惰性有機洗滌溶劑較佳具有 8.1 至 9.0、更佳 8.1 至 8.9、及特佳 8.4 至 8.9 之溶解度參數(SP)。

【0018】滿足以上條件之化合物的特定實例包括具有 6 至 20 個碳原子之芳族烴化合物、具有 10 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈脂族烴化合物及具有 6 至 20 個碳原子之脂環烴化合物。其中，具有 6 至 12 個碳原子之芳族烴化合物諸如甲苯(SP = 8.9)、乙苯(SP = 8.8)、及二甲苯(SP = 8.8)，及具有 6 至 12 個碳原子之脂環烴化合物

諸如環己烷(SP = 8.2)及十氫萘(SP = 8.8)為較佳；具有 6 至 12 個碳原子之芳族烴化合物諸如甲苯、乙苯、及二甲苯為更佳；及甲苯及乙苯為特佳。

【0019】注意溶解度參數(SP)係由 Hildebrand 提出之一般溶液理論所定義的值。由此理論，溶解度參數(SP)係使用以下表述計算為使體積  $1 \text{ cm}^3$  之液體蒸發所需之蒸發熱的平方根( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>0.5</sup>。

$$\text{溶解度參數}(\delta) = \{(\Delta H - RT) \div V\}^{0.5}$$

其中， $\Delta H$  係莫耳蒸發熱( $\text{cal}/\text{mol}$ )， $R$  係氣體常數( $\text{m}^2 \cdot \text{kg}/(\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol})$ )， $T$  係絕對溫度(K)，及  $V$  係莫耳體積( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )。

【0020】與根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法結合使用之第二惰性有機洗滌溶劑包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)。第二惰性有機洗滌溶劑較佳具有 9.1 至 10.9、更佳 9.1 至 10.6、及特佳 9.5 至 10.2 之溶解度參數(SP)。

【0021】滿足以上條件之化合物的特定實例包括具有 6 至 12 個碳原子之含鹵素芳族烴化合物、具有 4 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈含鹵素脂族烴化合物、及具有 7 至 12 個碳原子之含鹵素脂環烴化合物。其中，具有 6 至 12 個碳原子之含鹵素芳族烴化合物及具有 4 至 6 個碳原子之直鏈含鹵素脂族烴化合物為較佳，具有 6 至 12 個碳原子之含鹵素芳族烴化合物諸如氯苯(SP = 9.8)、鄰二氯苯(SP = 10.0)、二溴乙烷(SP = 10.4)、及 1-溴萘(SP = 10.6)為更佳，及氯苯及鄰二氯苯為特佳。

【0022】藉由在不存在鹵化鈦化合物下用溶解度參數(SP)落於以上範圍內之包含烴化合物的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌所得

中間產物，可有效率地移除殘留於烯烴聚合用固體催化劑組分中且容易形成具低立體特異性之活性位點的 Ti 物種。

**【0023】** 與根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法結合使用之第三惰性有機洗滌溶劑不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)。第三惰性有機洗滌溶劑較佳具有 6.3 至 7.9、更佳 7.0 至 7.9、及特佳 7.3 至 7.6 之溶解度參數(SP)。

**【0024】** 滿足以上條件之化合物的特定實例包括具有 6 至 10 個碳原子之直鏈或分支鏈脂族烴化合物及具有 5 至 6 個碳原子之脂環烴化合物。其中，具有 6 至 8 個碳原子之直鏈脂族烴化合物及具有 6 個碳原子之脂環烴化合物為較佳，具有 6 至 8 個碳原子之脂族烴化合物諸如正己烷(SP = 7.3)、正庚烷(SP = 7.4)、正辛烷(SP = 7.6)、癸烷(SP = 6.6)及十二烷(SP = 7.9)為更佳，及正己烷及正庚烷為特佳。

### **【0025】**

[實施發明之最佳方式]

根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法的一較佳具體例包括一種用來製造烯烴聚合用固體催化劑組分之具體例(以下可稱為「具體例 a」)，其包括：

使鎂化合物在常溫下以液態懸浮於惰性有機溶劑中以製備懸浮液；

然後使此懸浮液與鹵化鈦化合物接觸以產生反應；

在使此懸浮液與鹵化鈦化合物接觸以產生反應之前或之後，接觸一或多種電子供體化合物以產生反應；

用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得固體產物；

然後在不存在鹵化鈦化合物下用不存在鹵化鈦化合物的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌所得之中間產物一或多次，該第二惰性有機洗滌溶劑包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)；及

進一步在不存在鹵化鈦化合物下用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌一或多次。

**【0026】** 在具體例 a 中，當使上述鎂化合物懸浮及使各別組分接觸以產生反應時所使用的惰性有機溶劑包括選自飽和烴化合物諸如己烷、庚烷及環己烷或芳族烴化合物諸如苯、甲苯、二甲苯及乙苯之一或多者。其中，較佳使用選自沸點為 80 至 150°C 且在常溫下呈液態之芳族烴化合物之一或多者，或明確言之選自甲苯、二甲苯及乙苯之一或多者。

**【0027】** 在具體例 a 中，在用第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得固體產物之前，可使鹵化四價鈦化合物及電子供體化合物中之一或兩者進一步重複地接觸。在此情況，可較佳地改良所得固體催化劑組分之聚合活性及立體規則性。

**【0028】** 在具體例 a 中，諸如鎂化合物、鹵化鈦化合物及電子供體化合物之各別組分的接觸及反應較佳係在移除水分及其類似物之惰性氣體氛圍下在具有攪拌器之容器中藉由攪拌來進行。

**【0029】** 在具體例 a 中，在藉由簡單接觸混合及攪拌或藉由分布或懸浮進行改良加工之情況中，在接觸諸如鎂化合物、鹵化鈦化

合物及電子供體化合物之各別組分時之溫度可係在接近室溫的相當低溫區域中，但當在接觸之同時或於接觸後經由使各別組分反應而獲得目標產物時，40 至 130°C 溫度區域為較佳。

【0030】在具體例 a 中，當反應時之溫度低於 40°C 時，很難完全進行反應並獲得具有足夠效能的固體催化劑組分，而當反應時之溫度超過 130°C 時，由於溶劑之蒸發變得顯著等等，因而反應控制往往有困難。此外，反應時間較佳為 1 分鐘或更長，更佳 10 分鐘或更長，及又更佳 30 分鐘或更長。

【0031】此外，根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分的方法的一較佳具體例包括一種用來製造烯烴聚合用固體催化劑組分之具體例(以下可稱為「具體例 b」)，其包括：

混合二烷氧基鎂、一或多種電子供體化合物、及沸點為 80 至 150°C 且在常溫下呈液態之惰性有機溶劑以製備懸浮液；

然後於使此懸浮液與由鹵化四價鈦化合物及沸點為 80 至 150°C 且在常溫下呈液態之惰性有機溶劑組成之混合溶液在 -20 至 130°C 之溫度下接觸及混合後，在 40 至 130°C 下進行反應加工(第一反應加工)；

於第一反應加工後，經由在沸點為 80 至 150°C 且在常溫下呈液態之芳族烴化合物存在下加熱所得固體產物及鹵化四價鈦化合物及視情況一或多種電子供體化合物，使溫度增加至 40 至 130°C，來進行反應加工(第二反應加工)；

用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得之固體產物；

然後在不存在鹵化鈦化合物下用包含有機溶劑且不具有與鹵

化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌所得之中間產物一或多次；及

在不存在鹵化鈦化合物下用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑進一步洗滌一或多次。

**【0032】** 在具體例 b 中，當使上述鎂化合物懸浮及使各別組分接觸及反應時所使用的惰性有機溶劑包括在前述具體例 a 之解說中所提及之彼等中相當於沸點為 80 至 150°C 且在常溫下呈液態之彼等的溶劑。

**【0033】** 在具體例 b 中，於完成第一反應加工後，可於將用在常溫下呈液態之烴化合物洗滌所得固體產物之操作重複 1 至 10 次後進行第二反應加工。

在具體例 b 中，於第一反應加工中接觸及反應之內部電子供體化合物包括選自芳族二羧酸二酯等之一或多者。

**【0034】** 於第一反應加工中使用之電子供體化合物及於第二反應加工中使用之電子供體化合物的較佳組合如下(在以下組合中，依序指示「於第一反應加工中使用之電子供體化合物」及「於第二反應加工中使用之電子供體化合物」。舉例來說，「芳族二羧酸二酯及芳族二羧酸二酯」意指於第一反應加工中使用之電子供體化合物係芳族二羧酸二酯及於第二反應加工中使用之電子供體化合物亦係芳族二羧酸二酯)。

**【0035】**

- (1) 芳族二羧酸二酯及芳族二羧酸二酯，
- (2) 芳族二羧酸二酯及醚碳酸酯，
- (3) 芳族二羧酸二酯及脂族二羧酸二酯，

- (4) 芳族二羧酸二酯及環烷烴二羧酸二酯，
- (5) 芳族二羧酸二酯及環烯烴二羧酸二酯，
- (6) 芳族二羧酸二酯及二醚。

【0036】在具體例 b 中，於第一反應加工與第二反應加工之間或於完成第二反應加工後在用第一惰性有機洗滌溶劑洗滌前，鹵化四價鈦化合物及電子供體化合物之一或二者可進一步重複地接觸。在此情況，可較佳地改良所得固體催化劑組分之聚合活性及立體規則性。

【0037】此外，在具體例 b 中，於使含有前述二烷氧基鎂及一或多種電子供體化合物之懸浮液與含有鹵化四價鈦化合物之混合溶液接觸及混合後，希望在於 40 至 130°C 下進行反應加工(第一反應加工)之前於低溫下進行老化反應。

【0038】在前述老化反應時之溫度較佳係 -20°C 或更高及低於 40°C，更佳 -10 至 30°C，及又更佳 -10 至 20°C。此外，前述老化反應之反應時間較佳係 1 分鐘至 6 小時，更佳 5 分鐘至 4 小時，及又更佳 10 分鐘至 3 小時。

【0039】在第一反應加工或第二反應加工時之反應溫度在兩種情況中係 40 至 130°C，較佳 70 至 130°C，及更佳 80 至 120°C。在第一反應加工或第二反應加工時之反應時間較佳係 30 分鐘至 6 小時，更佳 30 分鐘至 5 小時，及又更佳 1 至 4 小時。

【0040】此外，根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分的方法的一較佳具體例包括一種用來製造烯烴聚合用固體催化劑組分之具體例(以下可稱為「具體例 c」)，其包括：

進行第一步驟，其使鎂化合物、鹵化四價鈦化合物、及一或多

種第一內部電子供體化合物彼此接觸以產生反應，繼而洗滌；

進行第二步驟，其使鹵化四價鈦化合物及一或多種第二內部電子供體化合物與所得中間產物接觸以產生反應，繼而洗滌；

進行第三步驟，其使一或多種第三內部電子供體化合物與所得中間產物接觸以產生反應，繼而用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌；

然後在不存在鹵化鈦化合物下用包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌所得之中間產物一或多次；及

在不存在鹵化鈦化合物下用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑進一步洗滌一或多次。

**【0041】** 根據較佳具體例 c，根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法包括：

進行第一步驟，其使鎂化合物、鹵化鈦化合物、及第一內部電子供體化合物彼此接觸以產生反應，及洗滌所得產物；

進行第二步驟，其使第二內部電子供體化合物與所得中間產物 (i) 在鹵化鈦化合物存在下接觸以產生反應，及洗滌所得產物；

視情況進行第三步驟，其使第三內部電子供體化合物與所得中間產物 (ii) 在不存在鹵化鈦化合物下接觸以產生反應，及用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物；

進行第四步驟，其用包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰性有機洗滌溶

劑洗滌所得之中間產物(iii)一或多次；及

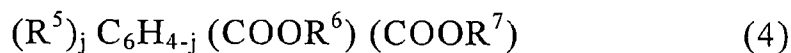
用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物一或多次。

**【0042】** 根據本發明之組分(I)係如下所述來製造。

在第一步驟中，使鎂化合物、鹵化鈦化合物、及第一內部電子供體化合物彼此接觸以產生反應，及用具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物。

**【0043】** 鎂化合物、鹵化鈦化合物、及第一惰性有機洗滌溶劑係與以上關於根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法所述之彼等相同。

**【0044】** 第一內部電子供體化合物可係選自由以下通式(4)表示之芳族二羧酸二酯(酞酸二酯及經取代的酞酸二酯)的一或多種化合物。



其中  $R^5$  係具 1 至 8 個碳原子的烷基或鹵原子，限制條件為當存在複數個  $R^5$  時，複數個  $R^5$  係彼此相同或不同， $R^6$  及  $R^7$  係具 1 至 12 個碳原子之烷基，限制條件為  $R^6$  及  $R^7$  係彼此相同或不同，及代表取代基  $R^5$  之數目的  $j$  係 0、1、或 2，限制條件為當  $j$  係 2 時，兩個  $R^5$  係相同或不同。

**【0045】** 在第二步驟中，使鹵化鈦化合物及視情況第二內部電子供體化合物與經由第一步驟獲得之中間產物接觸以產生反應，及用具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物。

**【0046】** 鹵化鈦化合物及第一惰性有機洗滌溶劑係與以上關

於根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之法所述之彼等相同。第二內部電子供體化合物可係選自以上關於根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之法所述之彼等之一或多種化合物。更明確言之，酯化合物諸如聚羧酸酯、及醚化合物諸如二醚及醚碳酸酯為較佳，及芳族二羧酸二酯(酞酸二酯及經取代的酞酸二酯)為特佳。

【0047】視情況在第三步驟中，使第三內部電子供體化合物與經由第二步驟獲得之中間產物在不存在鹵化鈦化合物下接觸以產生反應，及用具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物。

【0048】第一惰性有機洗滌溶劑係與以上關於根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之法所述之彼等相同。

【0049】第三內部電子供體化合物可係選自以上關於根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之法所述之彼等之一或多種化合物。

【0050】更明確言之，酯化合物諸如聚羧酸酯、及醚化合物諸如二醚及醚碳酸酯為較佳，及脂族二羧酸二酯及芳族二羧酸二酯(酞酸二酯及經取代的酞酸二酯)為特佳。

【0051】根據本發明之具體例 c 之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之法可較佳地如下所述來實施。

【0052】在第一步驟中，使球形鎂化合物懸浮於惰性有機溶劑中以製備懸浮液，在使鹵化四價鈦化合物與該懸浮液接觸之前或之後，該懸浮液在 -20 至 130°C 下，及用惰性有機溶劑洗滌反應產物以獲得固體反應產物(a)，較佳在使第一內部電子供體化合物與該懸

浮液接觸之前或之後實施低溫老化反應；

在第二步驟中，使鹵化四價鈦化合物及第二內部電子供體化合物與經由第一步驟獲得之反應產物(i)在 20 至 130°C (較佳 30 至 120°C，及更佳 80 至 110°C) 下接觸以產生反應，及用惰性有機溶劑洗滌反應產物以獲得固體反應產物(ii)。可使以上操作(即與鹵化四價鈦化合物接觸及洗滌)重複數次；

在第三步驟中，使第三內部電子供體化合物與經由第二步驟獲得之反應產物(ii)在 20 至 130°C (較佳 30 至 120°C，及更佳 80 至 110°C) 下在惰性有機溶劑存在下接觸，及用具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物；

進行第四步驟，其在不存在鹵化鈦化合物下用包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌所得之中間產物(iii)一或多次；及

用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物一或多次。

**【0053】** 根據本發明之具體例 c 之製造烯烴聚合用固體催化劑組分方法利用諸如芳族二羧酸二酯作為第一內部電子供體化合物。

**【0054】** 第一內部電子供體化合物、第二內部電子供體化合物、及第三內部電子供體化合物之較佳組合顯示於下：

(1) 芳族二羧酸二酯、芳族二羧酸二酯、及芳族二羧酸二酯之組合，

(2) 芳族二羧酸二酯、芳族二羧酸二酯或醚碳酸酯、及醚碳酸酯之組合，

(3) 芳族二羧酸二酯、芳族二羧酸二酯或脂族二羧酸二酯、及二羧酸二酯之組合，

(4) 芳族二羧酸二酯、芳族二羧酸二酯或環烷烴二羧酸二酯、及環烷烴二羧酸二酯之組合，

(5) 芳族二羧酸二酯、芳族二羧酸二酯或環烯烴二羧酸二酯、及環烯烴二羧酸二酯之組合，及

(6) 芳族二羧酸二酯、芳族二羧酸二酯或二醚、及二醚之組合，較佳作為第一內部電子供體化合物、第二內部電子供體化合物、及第三內部電子供體化合物之組合。

**【0055】** 當在實施根據本發明之一具體例之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法時使用任何上述組合(參見(1)至(6))作為第一內部電子供體化合物、第二內部電子供體化合物、及第三內部電子供體化合物之組合時，可容易地製得呈現高 MFR 及優良立體規則性的烯烴均聚物或共聚物。

**【0056】** 在本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法中，由於各化合物之使用比率隨固體催化劑組分之製備方法改變，因此一般無法對其作指定。然而，例如，每莫耳鎂化合物 0.5 至 100 莫耳鹵化鈦化合物為較佳，0.5 至 50 莫耳為更佳，及 1 至 10 莫耳又更佳。關於電子供體化合物，每莫耳鎂化合物 0.01 至 10 莫耳為較佳，0.01 至 1 莫耳為更佳，及 0.02 至 0.6 莫耳又更佳。

**【0057】** 在根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法中，依序用各具有特定溶解度參數(SP)之第一惰性有機洗滌溶劑至第三惰性有機洗滌溶劑洗滌經由使鎂化合物、鹵化鈦化合物及一或多種內部電子供體化合物彼此接觸以產生反應所獲得之固體

產物。

【0058】當用第一惰性有機洗滌溶劑至第三惰性有機洗滌溶劑洗滌時，洗滌溫度較佳係 0 至 120°C，更佳 10 至 110°C，及又更佳 20 至 100°C。此外，當用第一惰性有機洗滌溶劑至第三惰性有機洗滌溶劑洗滌時，洗滌次數較佳係 1 至 20 次，更佳 1 至 15 次，及又更佳 1 至 10 次。

【0059】在根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分的方法中，經由依序用(1)具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑，(2)包含烴化合物且具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰性有機洗滌溶劑，及(3)具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌，可容易地平衡所得烯烴聚合用固體催化劑組分中之各別組成物組分諸如第一內部電子供體化合物及鈦化合物的含量，且可容易地形成具有立體規則性的 Ti 活性位點。

【0060】在根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分的方法中，若無利用(1)具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)之第一惰性有機洗滌溶劑的洗滌步驟，則很難平衡所得烯烴聚合用固體催化劑組分中之各別組成物組分諸如第一內部電子供體化合物及鈦化合物的含量。

【0061】此外，在根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分的方法中，若無利用(3)具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)之第三惰性有機洗滌溶劑的洗滌步驟，則會殘留大量不會增進聚合活性的鈦化合物。

【0062】在根據本發明之製造烯烴聚合用固體催化劑組分的方法中，若無利用(2)包含烴化合物且具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)

之第二惰性有機洗滌溶劑的洗滌步驟，則當使用所得之烯烴聚合用固體催化劑組分聚合烯烴時，很難改良所得聚合物的立體規則性。

【0063】經由根據本發明之製造方法獲得之烯烴聚合用固體催化劑組分中之鎂原子含量較佳係 10 至 30 重量%，更佳 10 至 25 重量%，及又更佳 15 至 25 重量%。

固體催化劑組分中之鈦原子含量較佳係 0.5 至 4.5 重量%，更佳 0.5 至 3.5 重量%，及又更佳 0.7 至 2.0 重量%。

固體催化劑組分中之鹵原子含量較佳係 20 至 75 重量%，更佳 30 至 70 重量%，及又更佳 40 至 65 重量%。

固體催化劑組分中之第一內部電子供體化合物含量較佳係 3 至 25 重量%，更佳 5 至 20 重量%，及特佳 8 至 18 重量%。

【0064】視情況，固體催化劑組分中之第二內部電子供體化合物含量較佳係 1 至 20 重量%，更佳 1 至 15 重量%，及特佳 1 至 10 重量%。

視情況，固體催化劑組分中之第三內部電子供體化合物含量較佳係 1 至 15 重量%，更佳 1 至 10 重量%，及特佳 1 至 8 重量%。

【0065】固體催化劑組分中第一內部電子供體化合物、第二內部電子供體化合物、及第三內部電子供體化合物之總含量較佳係 5 至 30 重量%，更佳 8 至 25 重量%，及特佳 10 至 25 重量%。

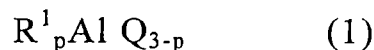
【0066】為確保藉由根據本發明之製造方法所獲得之烯烴聚合用固體催化劑組分呈現良好平衡的總體效能，較佳地，鈦含量係 0.5 至 2.0 重量%，鎂含量係 15 至 25 重量%，鹵原子含量係 45 至 65 重量%，第一內部電子供體化合物含量係 8 至 18 重量%，視情況，第二內部電子供體化合物含量係 1 至 10 重量%，及視情況，第

三內部電子供體化合物含量係 1 至 8 重量%。

**【0067】 聚合催化劑**

以下說明根據本發明之烯烴聚合催化劑。

根據本發明之烯烴聚合催化劑係藉由使藉由根據本發明之製造方法所獲得之烯烴聚合用固體催化劑組分、由以下通式(1)表示之有機鋁化合物、及外部電子供體化合物彼此接觸來製得。



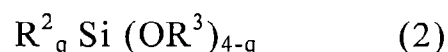
其中  $R^1$  係具 1 至 6 個碳原子之烷基， $Q$  係氫原子或鹵原子，及  $p$  係滿足  $0 < p \leq 3$  之實數。

**【0068】** 根據本發明之烯烴聚合用固體催化劑組分之細節已說明於上。

**【0069】** 由通式(1)表示之有機鋁化合物可係選自三乙基鋁、氯化二乙基鋁、三異丁基鋁、溴化二乙基鋁、及氫化二乙基鋁之一或多種化合物。其中，三乙基鋁及三異丁基鋁為較佳。

**【0070】** 用來製造根據本發明之烯烴聚合催化劑之外部電子供體化合物的實例包括含有氧原子或氮原子之有機化合物。含有氧原子或氮原子之有機化合物的實例包括醇、酚及其衍生物、醚、酯、酮、酸鹵化物、醛、胺、醯胺、腈、異氰酸酯、及有機矽化合物。外部電子供體化合物可係包括 Si-O-C 鍵聯之有機矽化合物、包括 Si-N-C 鍵聯之胺基矽烷化合物、或其類似物。

**【0071】** 用來製造根據本發明之烯烴聚合催化劑之外部電子供體化合物的實例包括選自由通式(2)表示之有機矽化合物的一或多種有機矽化合物，



其中  $R^2$  係具 1 至 12 個碳原子之烷基、具 3 至 12 個碳原子之環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具 1 至 12 個碳原子之烷基胺基、或具 1 至 12 個碳原子之二烷基胺基，限制條件為當存在複數個  $R^2$  時，複數個  $R^2$  係彼此相同或不同， $R^3$  係具 1 至 12 個碳原子之烷基、具 3 至 6 個碳原子之環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、或芳烷基，限制條件為當存在複數個  $R^3$  時，複數個  $R^3$  係彼此相同或不同，及  $q$  係 0 至 3 之整數。

【0072】根據本發明之烯烴聚合催化劑可藉由使用已知方法使( $\alpha$ )藉由根據本發明之製造方法獲得之烯烴聚合用固體催化劑組分、( $\beta$ )有機鋁化合物、及( $\gamma$ )外部電子供體化合物彼此接觸來製得。

【0073】根據本發明之烯烴聚合催化劑可藉由使根據本發明之烯烴聚合用固體催化劑組分、有機鋁化合物、及外部電子供體化合物在不存在烯烴下彼此接觸來製得，或可藉由使根據本發明一具體例之烯烴聚合用固體催化劑組分、有機鋁化合物、及外部電子供體化合物在烯烴存在下(即在聚合系統中)彼此接觸來製得。

【0074】以下說明根據本發明之製造烯烴聚合物之方法。

【0075】根據本發明之製造烯烴聚合物之方法包括在根據本發明之烯烴聚合催化劑存在下聚合烯烴。

【0076】使用根據本發明之製造烯烴聚合物之方法聚合之烯烴可係選自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙基環己烷、及其類似物之一或多種烯烴。其中，乙烯、丙烯、及 1-丁烯為較佳，及丙烯為更佳。

【0077】丙烯可與另一烯烴共聚合。較佳使丙烯與另一  $\alpha$ -烯烴嵌段共聚合。

【0078】經由嵌段共聚合獲得之嵌段共聚物係包括兩個或更多個其中之單體組成依序改變之鏈段的聚合物。

【0079】經由嵌段共聚合獲得之嵌段共聚物具有在一個分子鏈中鍵聯兩個或更多個主要聚合物結構(例如，單體類型、共單體類型、共單體組成、共單體含量、共單體配置、及立體規則性)不同之聚合物鏈(鏈段)的結構。

【0080】與丙烯共聚合之烯烴較佳係具有 2 至 20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴(不包括具有 3 個碳原子之丙烯)。烯烴之特定實例包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙基環己烷、及其類似物。此等烯烴可單獨或組合使用。其中，乙烯及 1-丁烯為較佳。

【0081】當實施根據本發明之製造烯烴聚合物之方法時，烯烴可在存在或不存在有機溶劑下聚合，且可以氣態或液態使用。

【0082】烯烴係在反應器(例如，高壓釜)中在根據本發明之烯烴聚合催化劑存在下在(例如)加熱及加壓混合物的同時聚合。

【0083】當實施根據本發明之製造烯烴聚合物之方法時，通常將聚合溫度設為 200°C 或更低。由改良活性及立體規則性之觀點來看，較佳將聚合溫度設為 60 至 100°C，及更佳 70 至 90°C。當實施根據本發明之製造烯烴聚合物之方法時，較佳將聚合壓力設為 10 MPa 或更低，及更佳 5 MPa 或更低。

【0084】可使用連續聚合方法或批式聚合方法。聚合反應可以單步驟實施，或可以兩個或更多個步驟實施。

【0085】當實施根據本發明之製造烯烴聚合物之方法時，可藉由在聚合烯烴(下文可適當地稱為「主聚合」)之前使一些或全部根據本發明之烯烴聚合催化劑之組分與烯烴接觸來實行初步聚合。藉

由實行初步聚合，可改良催化活性，及容易地改良所得聚合物之立體規則性、顆粒性質等等。

**【0086】** 本發明因此提供一種可製造呈現高 MFR、高立體規則性、及優良剛性之烯烴聚合物同時達成高產率的新穎方法。

**【0087】**

聚合物立體規則性

使用藉由根據本發明之製造方法獲得之烯烴聚合用固體催化劑組分所製得的聚- $\alpha$ -烯烴較佳具有 1.5 重量%或更低、更佳 1.0 質量%或更低、及特佳 0.8 重量%或更低之二甲苯可溶解含量(XS)( $\alpha$ -烯烴單體鏈之立體規則性)。

[實施例]

**【0088】**

以下經由實施例進一步說明本發明。注意以下實施例僅係供說明用，本發明並不受限於以下實施例。

**【0089】**

[實施例 1]

1. 固體催化劑組分之合成

(1) 第一步驟

將設有攪拌器的 500 ml 圓底燒瓶(其中之內部氛圍已經以氬氣充分置換)裝填 40 ml 四氯化鈦及 60 ml 甲苯(SP=8.9)以製備混合溶液。將使用 20 g (175 mmol)球形二乙氧基鎂、80 ml 甲苯、及 1.8 ml (7.8 mmol)酞酸二正丙酯製備的懸浮液添加至混合溶液並加熱至 110°C。在加熱混合物的同時將 3.6 ml (15.5 mmol)酞酸二正丙酯逐步添加至混合物。於在攪拌下使混合物於 110°C 下反應 2 小時後，

使反應混合物靜置，及移除上清液以獲得反應產物漿液。於添加 187 ml 甲苯(SP=8.9)至反應產物漿液後，攪拌混合物及使其靜置，並移除上清液。將此操作進行四次以洗滌反應產物而獲得包含固體組分(I)的反應產物漿液。

#### 【0090】

##### (2) 第二步驟

將 170 ml 甲苯(SP=8.9)及 30 ml 四氯化鈦添加至包含固體組分(I)的反應產物漿液。將混合物加熱至 110°C，並在攪拌下反應 2 小時。於完成反應後，移除上清液。將 180 ml 甲苯(SP=8.9)及 20 ml 四氯化鈦添加至以上反應產物及將混合物加熱至 80°C，且之後添加 0.5 ml (2.2 mmol) 酞酸二正丙酯，加熱至 110°C，並在攪拌下反應 2 小時。使所得反應混合物靜置，及移除上清液以獲得反應產物漿液。於完成反應後，將 187 ml 甲苯添加至反應產物漿液，攪拌混合物及使其靜置，並移除上清液。

將此操作進行兩次以獲得包含固體組分(II)的反應產物漿液。

#### 【0091】

##### (3) 第三步驟

將 187 ml 甲苯添加至包含固體組分(II)的反應產物漿液以將反應混合物中之四氯化鈦濃度調整至 1.3 重量%，並將混合物加熱至 80°C。於添加 0.5 ml (2.5 mmol) 酞酸二乙酯後，將混合物加熱至 100°C，並在攪拌下反應 1 小時。使所得反應混合物靜置，及移除上清液以獲得包含固體組分(III)的反應產物漿液。

#### 【0092】

##### (4) 第四步驟

於將 150 ml 鄰二氯苯(SP=10.0)添加至包含固體組分(III)的反應產物漿液後，將混合物於 90°C 下攪拌 1 小時，及使其靜置，並移除上清液。將此操作進行兩次以獲得反應產物漿液。

於將 150 ml 正庚烷(SP=7.4)添加至反應產物後，攪拌混合物，及使其靜置，並移除上清液。將此操作進行七次以洗滌反應產物而獲得約 20 g 烯烴聚合用固體催化劑組分(A1)。

固體催化劑組分(A1)具有 19.9 重量%之鎂原子含量、1.2 重量%之鈦原子含量、及 16.8 重量%之總酞酸二酯含量。

固體中之鈦含量、及內部電子供體化合物含量係如下所述來測量。

#### 【0093】

固體中之鈦含量

固體中之鈦含量係根據 JIS G1319 來測量。

#### 【0094】

固體中之電子供體化合物含量

固體中之電子供體化合物含量係使用氣相層析儀(Shimadzu Corporation 製造之「GC-14B」)在以下條件下測量。各組分之莫耳數係自使用利用在已知濃度下之測量結果預先繪製之校準曲線的氣相層析測量結果計算得。

測量條件

管柱：填充管柱(2.6 (直徑)×2.1 m，聚矽氧(Silicone) SE-30 10%，Chromosorb WAW DMCS 80/100，GL Sciences Ltd.製造)

檢測器：火焰離子化檢測器(FID)

載氣：氮氣，流率：40 ml/min

測量溫度：蒸發室：280°C，管柱：225°C，檢測器：280°C

**【0095】**

2. 聚合催化劑之製造、及聚合

將設有攪拌器的高壓釜(內部容積：2.0 公升(l))(其中之內部氛圍已經以氬氣完全置換)裝填 1.32 mmol 三乙基鋁、0.13 mmol 二乙胺基三乙氧基矽烷(DEATES)、及固體催化劑組分(A1)(以鈦原子計 0.0013 mmol)以製造烯烴聚合催化劑。

將高壓釜裝填 5.0 公升(l)氬氣及 1.4 公升液化丙烯。於在 1.1 MPa 壓力下於 20°C 下實施初步聚合 5 分鐘後，在 3.5 MPa 壓力下於 70°C 下實施聚合反應 1 小時，以獲得丙烯聚合物(聚丙烯)。

於聚合反應期間每克固體催化劑組分之聚合活性、聚合物中之對二甲苯可溶解含量(XS)、聚合物之熔體流動速率(MFR)、及聚合物之撓曲模數(FM)係如下所述來測量。結果列於表 1。

**【0096】**

每克固體催化劑組分之聚合活性

每克固體催化劑組分之聚合活性係使用以下表述式來計算。

聚合活性(g-pp/g-催化劑) = 聚合物之重量(g)/固體催化劑組分之重量(g)

**【0097】**

聚合物之熔體流動速率(MFR)

聚合物之熔體流動速率(MFR)(熔體流動指數)係根據 ASTM D1238 (JIS K 7210)來測量。

**【0098】**

聚合物中之二甲苯可溶解含量(XS)

將設有攪拌器的燒瓶裝填 4.0 g 聚合物(聚丙烯)及 200 ml 對二甲苯。將外部溫度增加至等於或高於二甲苯之沸點(約 150°C)，且聚合物在將燒瓶中所含之對二甲苯保持在低於沸點之溫度(137 至 138°C)的同時於 2 小時內溶解。溶液於 1 小時內冷卻至 23°C，及經由過濾分離不溶解組分與可溶解組分。收集包含可溶解組分的溶液，及經由於減壓下加熱(乾燥)使對二甲苯蒸發。計算殘餘物之重量，及計算相對於聚合物(丙烯)之相對比率(重量%)以確定二甲苯可溶解含量(XS)。

#### 【0099】

聚合物之撓曲模數(FM)

根據 JIS K 7171 將聚合物射出成型以製備性質測量試樣。使試樣於保持在 23°C 之溫度控制室中調節 144 小時或更長，及使用該試樣測量撓曲模數(FM)(MPa)，限制條件係未於其表面上觀察到液體/粉末滲出物。

#### 【0100】

[實施例 2]

以與實施例 1 相同之方式合成固體催化劑組分、製造聚合催化劑、並實施聚合，除了將添加 150 ml 鄰二氯苯(SP=10.0)至反應產物漿液，於 100°C 下攪拌混合物 2 小時，容許所得反應混合物靜置，及移除上清液的操作進行一次，來替代進行添加 150 ml 鄰二氯苯至反應產物漿液，於 90°C 下攪拌混合物 1 小時，容許所得反應混合物靜置，及移除上清液的操作兩次(參見「1. 固體催化劑組分之合成」中之「(4) 第四步驟」)。結果列於表 1。

#### 【0101】

**[實施例 3]**

以與實施例 1 相同之方式合成固體催化劑組分、製造聚合催化劑、並實施聚合，除了使用 0.5 ml (2.0 mmol)二異丁基丙二酸二甲酯替代 0.5 ml (2.2 mmol)酞酸二正丙酯(參見「1. 固體催化劑組分之合成」中之「(2) 第二步驟」)。結果列於表 1。

**【0102】****[比較實施例 1]**

以與實施例 1 相同之方式合成固體催化劑組分、製造聚合催化劑、並實施聚合，除了省略第四步驟(參見「1. 固體催化劑組分之合成」)。結果列於表 1。

**【0103】****[比較實施例 2]**

以與實施例 1 相同之方式合成固體催化劑組分、製造聚合催化劑、並實施聚合，除了使用 150 ml 甲苯(SP=8.9)替代 150 ml 鄰二氯苯(SP=10.0)(參見「1. 固體催化劑組分之合成」中之「(4) 第四步驟」)。結果列於表 1。

**【0104】****[比較實施例 3]**

以與實施例 1 相同之方式合成固體催化劑組分、製造聚合催化劑、並實施聚合，除了使用 150 ml 之 1,2-二氯丙烷(SP=9.0)替代 150 ml 鄰二氯苯(參見「1. 固體催化劑組分之合成」中之「(4) 第四步驟」)。結果列於表 1。

【0105】 [表 1]

	Ti (wt %)	總內部供體 (wt %)	產率 (g-PP/g-cat)	XS (wt %)	MFR (g/10min)	FM (MPa)
實施例 1	1.2	17.1	45,800	0.9	190	1,860
實施例 2	1.6	16.4	45,000	0.8	200	1,830
實施例 3	1.4	16.3	43,300	0.9	190	1,810
比較實施例 1	2.3	16.2	46,200	1.1	230	1,760
比較實施例 2	1.5	16.7	34,600	1.3	170	1,780
比較實施例 3	1.7	16.0	49,900	1.3	160	1,760

【0106】由於使藉由根據本發明之製造方法製得之烯烴聚合用固體催化劑組分與鎂化合物、鹵化四價鈦化合物、及一或多種第一內部電子供體化合物接觸以產生反應，及依序利用具有 8.0 至 9.0 之 SP 的第一惰性有機洗滌溶劑、包含烴化合物且具有大於 9.0 之 SP 的第二惰性有機洗滌溶劑、及具有小於 8.0 之 SP 的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌，於完成反應製程後，固體催化劑組分對擔體呈現低黏著及與內部供體呈現低交互作用，並已有效率地移除具低立體特異性的 Ti 物種。因此，固體催化劑組分可製造呈現 1,800 MPa 或更高之高剛性同時維持高立體規則性的烯烴聚合物(即可製造同時呈現高立體規則性及高剛性的烯烴聚合物)。

由於藉由比較實施例 1 至 3 之製造方法製得之烯烴聚合用固體催化劑組分未利用包含烴化合物且具有大於 9.0 之 SP 的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌，或未依序利用具有 8.0 至 9.0 之 SP 之第一惰性有機洗滌溶劑、包含烴化合物且具有大於 9.0 之 SP 之第二惰性有機洗滌溶劑、及具有小於 8.0 之 SP 之第三惰性有機洗滌溶劑洗滌，因此具低立體特異性之 Ti 物種會殘留於固體催化劑組分中，或立體規則性與剛性之間的平衡惡化(即無法製造同時呈現高立體規則

性及高剛性的烯烴聚合物)。

**【符號說明】**

無

# 申請專利範圍

1. 一種製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法，其包括：

使二烷氧基鎂、鹵化鈦化合物、及一或多種內部電子供體化合物彼此接觸以產生反應；

用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物；

在不存在鹵化鈦化合物下用包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌所得之中間產物一或多次；及

在不存在鹵化鈦化合物下用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物一或多次。

2. 如請求項 1 之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法，其中，該第一惰性有機洗滌溶劑係選自芳族烴及脂族烴之一或多種化合物。

3. 如請求項 1 之製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法，其中，該第二惰性有機洗滌溶劑係含鹵素烴。

4. 一種製造烯烴聚合用固體催化劑組分之方法，其包括：

進行第一步驟，其使二烷氧基鎂、鹵化四價鈦化合物、及一或多種第一內部電子供體化合物彼此接觸以產生反應，繼而洗滌；

進行第二步驟，其使鹵化四價鈦化合物及一或多種第二內部電子供體化合物與所得中間產物接觸以產生反應，繼而洗滌；

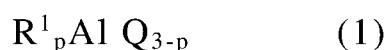
進行第三步驟，其使一或多種第三內部電子供體化合物與所得中間產物接觸以產生反應，繼而用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且

具有 8.0 至 9.0 之溶解度參數(SP)的第一惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物；

在不存在鹵化鈦化合物下用包含烴化合物且不具有與鹵化鈦化合物之反應性、但具有大於 9.0 之溶解度參數(SP)的第二惰性有機洗滌溶劑洗滌所得之中間產物一或多次；及

在不存在鹵化鈦化合物下用不具有與鹵化鈦化合物之反應性且具有小於 8.0 之溶解度參數(SP)的第三惰性有機洗滌溶劑洗滌所得產物一或多次。

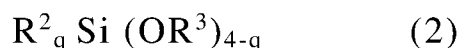
5. 一種烯烴聚合催化劑，其係藉由使用請求項 1 至 4 中任一項之方法製造烯烴聚合用固體催化劑組分，及使由通式(1)表示之有機鋁化合物與該固體催化劑組分接觸來製造，



其中  $R^1$  係具 1 至 6 個碳原子之烷基， $Q$  係氫原子或鹵原子，及  $p$  係滿足  $0 < p \leq 3$  之實數，限制條件係當存在複數個  $R^1$  時，複數個  $R^1$  係彼此相同或不同。

6. 如請求項 5 之烯烴聚合催化劑，該烯烴聚合催化劑係經由進一步使外部電子供體化合物與該固體催化劑組分及該有機鋁化合物接觸而製得。

7. 如請求項 6 之烯烴聚合催化劑，其中，該外部電子供體化合物係選自由通式(2)表示之有機矽化合物之一或多種有機矽化合物，



其中  $R^2$  係具 1 至 12 個碳原子之烷基、具 3 至 12 個碳原子之環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具 1 至 12 個碳原子之烷基胺基、或具 1 至 12 個碳原子之二烷基胺基，限制條件為當存在

複數個  $R^2$  時，複數個  $R^2$  係彼此相同或不同， $R^3$  係具 1 至 12 個碳原子之烷基、具 3 至 6 個碳原子之環烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、或芳烷基，限制條件為當存在複數個  $R^3$  時，複數個  $R^3$  係彼此相同或不同，及  $q$  係 0 至 3 之整數。

8. 一種製造烯烴聚合物之方法，其包括在請求項 5 至 7 中任一項之烯烴聚合催化劑之存在下聚合烯烴。

9. 如請求項 8 之製造烯烴聚合物之方法，其中，該烯烴係丙烯。