

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92119445

※申請日期：92 年 07 月 16 日

※IPC 分類：C08F4(006.01)

壹、發明名稱：

(中) 溶解度增高的鹵化鎂，含彼之觸媒及使用該觸媒之聚合方法

(外) Enhanced solubility of magnesium halides and catalysts and polymerization processes using same

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 優尼維宣工業技術公司

(英) UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC

代表人：(中) 1. 羅歐 蒙特斯

(英) 1. MONTES, RAUL R.

地 址：(中) 美國德州休士頓聖菲利普路五五五號一九五〇室

(英) 5555 San Felipe Road, Suite 1950, Houston, TX 77056, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 柏克哈德 華格納

(英) WAGNER, BURKHARD E.

地 址：(中) 美國新澤西州海蘭帕克勞倫斯街四〇號

(英) 40 Lawrence Avenue, Highland Park, NJ 08904, U.S.A.

2. 姓 名：(中) 羅伯特 喬根森

(英) JORGENSEN, ROBERT J.

地 址：(中) 美國西維吉尼亞州史考特迪帕特比奇烏德伊斯特二三四號

(英) 234 Beechwood Estates, Scott Depot, WV 25560, USA

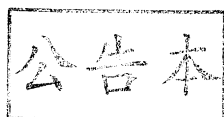
3. 姓 名：(中) 辛西亞 赫本

(英) HEPBURN, CYNTHIA A.

地 址：(中) 美國新澤西州愛迪生布德利大道二十號

(英) 20 Bradley Drive, Edison, NJ 08817, USA

肆、聲明事項：



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92119445

※申請日期：92 年 07 月 16 日

※IPC 分類：C08F4(2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 溶解度增高的鹵化鎂，含彼之觸媒及使用該觸媒之聚合方法

(外) Enhanced solubility of magnesium halides and catalysts and
polymerization processes using same

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 優尼維宣工業技術公司

(英) UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC

代表人：(中) 1. 羅歐 蒙特斯

(英) 1. MONTES, RAUL R.

地 址：(中) 美國德州休士頓聖菲利普路五五五號一九五〇室

(英) 5555 San Felipe Road, Suite 1950, Houston, TX 77056, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 柏克哈德 華格納

(英) WAGNER, BURKHARD E.

地 址：(中) 美國新澤西州海蘭帕克勞倫斯街四〇號

(英) 40 Lawrence Avenue, Highland Park, NJ 08904, U.S.A.

2. 姓 名：(中) 羅伯特 喬根森

(英) JORGENSEN, ROBERT J.

地 址：(中) 美國西維吉尼亞州史考特迪帕特比奇烏德伊斯特二三四號

(英) 234 Beechwood Estates, Scott Depot, WV 25560, USA

3. 姓 名：(中) 辛西亞 赫本

(英) HEPBURN, CYNTHIA A.

地 址：(中) 美國新澤西州愛迪生布德利大道二十號

(英) 20 Bradley Drive, Edison, NJ 08817, USA

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/07/15 ; 10/196,704 ☒ 無主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鹵化鎂組成物，依此製得之觸媒，使鹵化鎂之溶解度增高的方法，製造鹵化鎂組成物及觸媒之方法，以及聚合方法。

【先前技術】

已得知， $MgCl_2$ 溶於各種電子給予體溶劑中之溶液乃是用在製備烯烴聚合觸媒的工業上。通常，這些溶液會使用醚類、酮類及酯類以便在烯烴聚合反應的催化上形成有寬廣接受度的 $Mg-Ti$ 觸媒前驅物。已知之前驅物是由氯化鎂及氯化鈦於溶劑中分解而產生，接著再蒸發或蒸餾掉過剩溶劑。經證明，四氫呋喃是特別有效用之溶劑，此乃因為其與 $MgCl_2$ 及 $TiCl_x$ 之配為特性以及具有相當低沸點之故，如此即可幫助蒸發及溶劑回收。所得之乾燥觸媒前驅物將以輔觸媒（典型地是烷基鋁化合物）來處理，以便產生在烯烴聚合反應中具活性之組成物。

在工業之聚合過程中使用此類觸媒前驅物時需開拓 $MgCl_2$ 於溶劑中之溶解度。典型地，鹼土鹵化物是不溶於烴溶劑中。然而，為了工業之應用，溶於某些配位之電子給予體溶劑的溶解度會適度地提高。舉例之， $MgCl_2$ 在四氫呋喃 (THF) 之溶解度可從 $-25^{\circ}C$ 下約 0.2M 增高至 $30^{\circ}C$ 下約 0.7M。每批次之前驅物製備中所獲得的前驅物之數量是受限於 $MgCl_2$ 溶解度。

(2)

然而，有趣的是，在較高溫度下 MgCl_2 在此類給予體溶劑中之溶解度卻降低了。舉例之，在 THF(65°C)之沸點及大氣壓下， MgCl_2 之溶解度只在約 0.4M。此溶解度的減低使前驅物乾燥過程變得複雜麻煩，因為加熱除去溶劑之進行典型地是在接近溶劑沸點下最為有效率。為了避免在前驅物溶液中 MgCl_2 濃度減低到不合意的值，乾燥過程是在降溫及減壓下執行。不幸地，在此類條件下去除溶劑相當費時且沒有效率，藉此將減少批次吞吐量。

在較高溫度下減低溶解度之 MgCl_2 也會引起沉澱之 MgCl_2 厚硬皮在反應器內壁形成，且溶解度限制超過此類溫度時也會引起管線佈置問題。

基於這些理由，在聚合過程中需要尋求可增進溶解度之觸媒前驅物。同時，增加溶解度的方法及將 MgCl_2 之溶解度輪廓改變為溫度函數也都有效。所以，具有較高溶解度或溶解度不會隨著溫度而減低之鹵化鎂觸媒組份，使用此類觸媒組份之方法，以及依此製得之觸媒都是有益的。

【發明內容】

在某些具體實施例中，提供了使鹵化鎂溶解度增加之方法，彼包括 1)提供一電子給予體溶劑，使鹵化鎂與該電子給予體溶劑接觸；及 2)提供一電子給予體化合物以形成鹵化鎂組成物，其中該組成物之特徵是，鹵化鎂於溶劑中之溶解度不會隨著高至溶劑沸點之溫度函數而降低。

在其他具體實施例中，係提供一聚合用觸媒組份，彼

(3)

包含鹵化鎂、電子給予體溶劑、及電子給予體化合物，其中該組成物之特徵是，在電子給予體溶劑中之溶解度不會隨著高至電子給予體溶劑之沸點的溫度函數而降低。

在還有之其他具體實施例中，是說明製造觸媒之方法。在此類具體實施例中，該方法包括形成一含鎂之組成物，使此含鎂組成物與過渡金屬化合物接觸以形成觸媒前驅物，以及將此觸媒前驅物與輔觸媒接觸。該含鎂組成物包含鹵化鎂、電子給予體溶劑、以及電子給予體化合物，且其特徵為，在電子給予體溶劑中之溶解度不會隨著高至電子給予體溶劑之沸點的溫度函數而降低。

尚有其他之具體實施例則提供了製造聚合物之方法，彼包括在一觸媒存在下使至少一個烯烴單體反應，其中該觸媒包含的反應產物有：涵蓋鹵化鎂之含鎂組成物、電子給予體溶劑、以及電子給予體化合物。該含鎂組成物之特徵為，在電子給予體溶劑中之溶解度不會隨著高至電子給予體溶劑之沸點的溫度函數而降低。該觸媒組成物也包含過渡金屬化合物及輔觸媒組成物，其中該過渡金屬係選自鈦、鋯、鉛、釩、鈮、及鉭，以及彼等之組合物。

在某些如上所述之具體實施例中，組成物幾乎完全不含其他電子給予體化合物，且電子給予體化合物對鹵化鎂之莫耳比是小於或等於 1.9。在某些具體實施例中，電子給予體化合物對鹵化鎂之比是小於約 1.9，然後在其他具體實施例中，電子給予體化合物對鹵化鎂之比是在約 0.1 至小於約 0.5 範圍內。

(4)

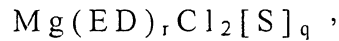
在某些方法中，於本文所述之觸媒前驅物、觸媒組份、及觸媒中，鹵化鎂是指為氯化鎂、溴化鎂、碘化鎂、或彼等之組合物。電子給予體化合物可為直鏈、支鏈、經取代、或未取代之具有 1 至約 25 個碳原子之脂族或芳族醇。醇類實例包括甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、2-乙基己醇、1-十二烷醇、環己醇、及二-第三-丁基酚。

溶劑可選自脂族及芳族羧酸之烷酯、脂族醚、環狀醚、及脂族酮。在某些具體實施例中，溶劑係選自脂族及芳族羧酸之烷酯、醚、及脂族酮。適於做為溶劑之烷酯實例包括醋酸甲酯、醋酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、苯甲酸乙酯、及彼等之組合物。適於做為溶劑之醚類包括，但不受限於，乙醚、二異丙醚、二-正-丁醚、乙基異丙基醚、甲基丁基醚、甲基烯丙基醚、乙基乙烯基醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃及彼等之組合物。合適之酮類包括丙酮、甲基乙基酮、環己酮、環戊基甲基酮、3-溴基-4-庚酮、2-氨基環戊酮、烯丙基甲基酮、及彼等之組合物。當然，含有第二個電子給予體溶劑(其可為脂族或芳族羧酸之烷酯、脂族或環狀醚、或脂族酮)的混合溶劑也用在某些具體實施例中。在本文所述之某些具體實施例中，鹵化鎂組成物於溶劑中之溶解度是大於約 0.7 莫耳/公升。

在特別之具體實施例中，該鹵化鎂是氯化鎂，該醇為乙醇或異丙醇，醇對鎂之莫耳比係約 0.1 至約 1.1。鹵化鎂或鹵化鎂組成物於溶劑中之溶解度是在約 0.8 與 2.5 莫耳 MgCl_2 /公升之間。

(5)

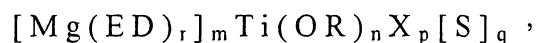
某些具體實施例提供了一含有如下化學式之組成物的觸媒組份



其中 r 係大於 0 且小於 1.9，而 q 是大於 0 且小於 4。

本文所揭示之某些觸媒前驅物包含了那些含有鎂觸媒組份(其於溶劑中之溶解度不會隨著高至溶劑沸點之溫度而降低)與含有選自鈦、鋯、鉛、釩、鈮、鉭、及彼等組合物之過渡金屬的第二個組份之反應產物或混合物。第二個組份之某些實例包括至少一個具有化學式 $\text{Ti(OR}^+)_a\text{X}_b$ 之鈦化合物，其中 R^+ 表示 R^+ 或 CO R^+ ，而 R^+ 各別地表示 C1 至 C14 脂族烴基或 C6 至 C14 芳族烴基；每一 X 各別地表示 Cl、Br、或 I； a 表示 0 或 1； b 表示 2 至 4(且涵蓋 2 及 4)；以及 $a+b=3$ 或 4。在某些具體實施例中，該至少一個鈦化合物包括鹵化鈦，例如，但不受限於 TiCl_4 、 TiCl_3 ，或鋁還原之 TiCl_3 。

在某些具體實施例中，觸媒前驅物組成物含有如下化學式之組成物



其中 ED 包括具有 1 至約 25 個碳原子之直鏈或支鏈醇；X 個別地表示 Cl、Br、或 I；S 係選自脂族及芳族羧酸之烷

(6)

酯、脂族醚、環狀醚、及脂族酮；m 係在 0.5 至 56 範圍內；n 表示 0、1、或 2；p 係在 4 至 116 範圍內；q 係在 2 至 85 範圍，以及 r 係在 0.1 至 1.9 範圍內。

某些具體實施例提供之觸媒係觸媒前驅物與輔觸媒的反應產物。其他具體實施例進一步包括以路易士酸使觸媒改質。合適之路易士酸具有如下化學式



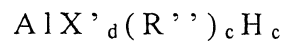
其中 R^* 表示 R^{*1} 或 OR^{*1} ，其中 R^{*1} 表示具有 1 至 14 個碳原子之脂族烴或具有 6 至 14 個碳原子之芳族烴；M 表示 Al 或 B；X 表示 Cl、Br、或 I；而 g 係在 0 至 3 範圍內。實例性氨基之路易士酸包括三-正-己基鋁、三乙基鋁、氯化二乙基鋁、二氯化乙基鋁、三甲基鋁、氯化二甲基鋁、二氯化甲基鋁、三異丁基鋁、三-正-丁基鋁、氯化二異丁基鋁、二氯化異丁基鋁、二氯化乙氧基鋁、二氯化苯基鋁、及二氯化苯氧基鋁。含溴之路易士酸實例包括溴化二乙基鋁、二溴化乙基鋁、溴化二甲基鋁、二溴化甲基鋁、溴化二異丁基鋁、二溴化異丁基鋁、二溴化乙氧基鋁、二溴化苯基鋁、及二溴化苯氧基鋁。碘基路易士酸包括碘化二乙基鋁、二碘化乙基鋁、碘化三甲基鋁、二碘化甲基鋁、碘化二異丁基鋁、二碘化異丁基鋁、二碘化乙氧基鋁、二碘化苯基鋁、及二碘化苯氧基鋁。

其他之合適路易士酸包括三氯化硼、三溴化硼、二氯

(7)

化乙硼、二氯化乙氧硼、氯化二乙氧硼、二氯化苯基硼、二氯化苯氧基硼、氯化二苯氧基硼、 $(C_6H_{13})BCl_2$ 、或 $(C_6H_{13}O)BCl_2$ 。

還有其他合適之路易士酸或輔觸媒具有如下化學式



其中 X' 表示 Cl 或 OR'' ； R'' 及 R''' 各別地表示 C_1 至 C_{14} 飽和烴基； d 表示 0 至 1.5； e 表示 0 或 1；以及 $c+d+e=3$ 。此類活化劑實例包括 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 、 $Al(i-C_4H_9)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$ 、 $Al(i-C_4H_9)_2H$ 、 $Al(C_6H_{13})_3$ 、 $Al(C_8H_{17})_3$ 、 $Al(C_2H_5)_2H$ 、 $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$ 。在某些具體實施例中，一或多個活化劑是以活化劑對過渡金屬化合物之比在約 1 至約 400 莫耳活化劑每莫耳過渡金屬化合物的範圍存在。在某些具體實施例中，活化劑對過渡金屬化合物之比係約 4、約 10、約 15 或約 60 莫耳活化劑每莫耳過渡金屬化合物。

本文所說明之某些聚合方法係提供聚合物具有密度在約 0.88 至約 0.98 公克/立方公分。某些聚合物具有大於或等於約 90 莫耳百分比之乙烯及小於或等於約 10 莫耳百分比之一或多個共聚用單體。

【實施方式】

發明之具體實施例說明

本發明之具體實施例提供了可使鹵化鎂溶解度增加之方法，彼包括提供一電子給予體溶劑，使鹵化鎂與該溶劑接觸；及提供一電子給予體化合物以形成鹵化鎂組成物，其中該組成物之特徵是，在溶劑中之溶解度不會隨著高至溶劑沸點之溫度函數而降低。並且提供了具有不隨著溫度升高而減低溶解度的觸媒組份。本發明之具體實施例也提供了摻入此類觸媒組份之前驅物。同時，也說明了此類組份之製法、以及聚合用觸媒及使用此類觸媒之聚合方法。

在下列說明中，所有本文所述之數字，不管有否使用”約”或”近似”之字眼，皆表示為近似值。彼等可能有高至1%、2%、5%或有時是10至20%的變化。只要數值範圍帶下界 R_L ，及上界 R_U ，任何落在該範圍內之數值 R 都是特定的。特別言之，在範圍內之下列數值 R 乃特別說明為： $R = R_L + k * (R_U - R_L)$ ，其中 k 表示為範圍在1%至100%且以1%增量之可變數，亦即 k 表示1%、2%、3%、4%、5%、...、50%、51%、52%、...、95%、96%、97%、98%、99%、或100%。再者，如上所述般，任何以兩個數字所界定之數值範圍， R ，也是特定的。

本文中，任一提及之”電子給予體化合物”是表示可在電子給予體溶劑中更改鹵化鎂溶解度的化合物，如此溶解度就不會隨著高至電子給予體溶劑之沸點的任一溫度間隔而減低。如本文所用之”電子給予體化合物”並不涵蓋如下文所定義之”溶劑”，縱使該類溶劑具有電子給予特性，亦然。電子給予體化合物之實例包括醇類、硫醇、弱給予之

胺及膦。如本文所用，”幾乎沒有其他電子給予體化合物”一詞係意謂，其他如本文所定義之”電子給予體化合物”並沒有比該類化合物在溶劑級供應品中常發現之雜質量還高的濃度存在。因此，包含著具有電子給予特性之溶劑及”電子給予體化合物”的組成物乃被認為是”幾乎沒有其他電子給予體化合物”。在某些具體實施例中，”幾乎沒有”是表示小於 1%、0.01%、或 0.001%。

有效用之溶劑包括任何醚、酮、或酯化合物。當此類溶劑擁有電子給予特性時，任何本文中提及之”溶劑”或”溶劑類”並不涵蓋那些上文已定義為”電子給予體化合物”之化合物。因此，那些”幾乎沒有其他電子給予體化合物”之組成物可含有一或多個”溶劑”。

如本文所用，”醚”一詞是定義成任何化學式為 $R-O-R'$ 之化合物，其中 R 及 R' 表示經取代或未取代之烴基。在某些例子中， R 及 R' 可相同。實例性，但不受限制的對稱性醚類有乙醚、二異丙醚、及二-正-丁醚。實例性之不對稱醚類包括乙基異丙醚及甲基丁基醚。舉例之，合適之經取代醚類的實例包括甲基烯丙基醚及乙基乙烯基醚。在還有之其他具體實施例中， R 及 R' 可形成飽和或不飽和之稠合環。此類化合物的實例之一是四氫呋喃。另一此類合適環狀醚是 2-甲基四氫呋喃。再次地，特別列舉之化合物只是意圖做為合適之化合物的實例形態；然而，任何具有醚 $R-O-R'$ 官能度的化合物都是可預見的。

如本文所用，”酮”一詞乃意於表示任何具有化學式

$R(C=O)R'$ 的化合物。如上文關於醚類之說明， R 及 R' 各別地表示經取代或未取代之烴基。實例性酮類有丙酮、甲基乙基酮、環己酮、及環戊基甲基酮。鹵化酮，如 3-溴基-4-庚酮或 2-氯基環戊酮也很適合。其他合適之酮類可含有未飽和之其他官能基，如烯丙基甲基酮。這些化合物中每一個都符合化學式 $R(C=O)R'$ ，其中分子之羰基碳原子是鍵結到兩個其他碳原子上。

有效用之酯類包括任一具有化學式 $R(C=O)OR'$ 之化合物，在此類化合物中，羰基之碳原子有一鍵結是連接到碳原子，另一鍵結則連接到氧原子。 R 及 R' 可各別地選自經取代或未取代之烴基，並可相同或各異。在某些具體實施例中，酯類包括脂族及芳族羧酸之烷酯。環狀酯、飽和酯、及鹵化酯也可涵蓋在此組群中。實例性，但不受限制之酯類包括醋酸甲酯、醋酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、及苯甲酸乙酯。再次地，特別列舉之化合物只是意圖做為合適之化合物的實例形態。任何符合化學式 $R(C=O)OR'$ 官能度之化合物都是可預見的。

一般而言，溶劑是以相對於鎂的第一個配位環境，以過量提供。在某些具體實施例中，溶劑對鎂的比率係約 100 比 1；在其他具體實施例中，該比率可更大些。在尚有其他之具體實施例中，溶劑是在至少約 1.0、至少約 2.0、至少約 5.0、至少約 10、或至少約 20 莫耳溶劑每莫耳鎂的比率下存在。在某些具體實施例中，可使用二或多個溶劑。

鹵化鎂與任何合適溶劑之接觸係藉由直接使鹵化鎂與溶劑混合而完成。在某些具體實施例中，鹵化鎂是氯化鎂；然而溴化鎂及碘化鎂也可使用。此類鹵化物的可用來源有鹵化鎂，如 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MgI_2 ，或是混合型鹵化鎂，如 MgClI 、 MgClBr 、及 MgBrI 。在某些具體實施例中，鹵化鎂是以無水形式加入於溶劑中。

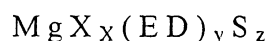
電子給予體化合物是以任何合適之方式加入於溶劑與鹵化鎂的混合物中。較佳地，電子給予體化合物係直接加入於此混合物中。在某些具體實施例中，電子給予體化合物是為醇、硫醇、弱給予之胺、或弱給予之膦。該醇可為任一具有通式 ROH 之化學化合物。R 表示經取代或未取代之烴基。在某些具體實施例中，該醇是具有約 1 至約 25 個碳原子之脂族醇。在某些具體實施例中，該醇是單配位基之醇。如本文所用，"單配位基醇"一詞係表示其中 R 配價至溶液中之鎂原子時不會產生具有一個以上羥基 (OH) 官能度之取代的醇。此類醇的實例包括甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、及丁醇。含有較長鏈脂族基之醇，如 2-乙基己醇或 1-十二烷醇，也可形成溶液，其中鹵化鎂之溶解度是隨溫度而增加的溶液。具有更多碳原子之醇也可使用。該醇可為環狀醇，如環己醇，或芳族醇如酚。

在某些具體實施例中，電子給予體化合物對鎂鹵化鎂之比率是小於或等於 1.9。在某些具體實施例中，醇對鎂之莫耳比係小於約 1.75，小於 1.5，小於 1.0，小於 0.75，小於 0.5，小於約 0.4，或小於約 0.25。在尚有之其他

(12)

具體實施例中，電子給予體對鎂之莫耳比係約 0.1。在其他具體實施例中，該莫耳比可高於 1.9，例如約 2.0，約 2.1，約 2.2，約 2.5，以及約 3.0。

將電子給予體化合物(而非溶劑)小量添加到含有溶劑與鹵化鎂之混合物中，可產生溶解度會隨著溫度而增高之含鎂組成物，且其在溶劑沸點下之溶解度也相對地高於沒有電子給予體化合物存在的鹵化鎂/電子給予體加成物。同時，該溶解度也高於具有額外種類之電子給予體化合物的比較性鹵化鎂/電子給予體加成物。頃相信，在鹵化鎂存在下將電子給予體小量添加到溶劑中可抑制可溶物質轉化為聚合加成物。在某些具體實施例中，該可溶物質具有如下化學式



其中 x 通常表示為 2，以滿足鎂的氧化態，而 y 是小於 4，且 $x+y+z$ 係小於或等於 6。在某些具體實施例中，y 是約 0.5、0.75、1、1.5、1.75、1.9、或更少。在某些其他具體實施例中，y 是約 0.1、0.25、0.3、或 0.4。通常此類物質在溶劑中之溶解度會隨著高至溶劑沸點的溫度而增高。若溶劑是 THF 時，鹵化鎂在溶液中之濃度將比缺少電子給予體化合物(特別是當電子給予體化合物是醇的情況)之比較性溶液還高，且可高至 5 倍。

圖 1 係解說鹵化鎂溶液之溶解度輪廓是四氫呋喃之溫

度及醇的函數。如圖 1 所述，不含醇之組成物通常其鹵化鎂之溶解度在 30℃ 下可從約 0.5 莫耳鎂每公升增高至小於約 0.65 莫耳鎂每公升的最大值。超過 30℃ 時，溶解度會逐漸減低直至溶劑沸點到達為止。對照下，有醇(如乙醇)加入之混合物其鹵化鎂之溶解度不會因溫度上升到溶劑沸點而減少。舉例之，具有醇對鎂之比率約 0.5 的混合物在 15℃ 下其鎂之溶解度是約 0.75 莫耳/公升。氯化鎂溶解度將隨著溫度高至約 30℃ 而增加，其溶液中之鎂濃度則約 1.75 莫耳/公升。當溫度上升超過 30℃ 直到溶劑沸點達到為止時，溶解度幾乎維持不變。

同時，圖 1 也說明了具有醇對鎂之比率約 1 的混合物之溶解度行為。在 25℃ 下，存在於溶液中之鎂濃度係約 0.5 莫耳/公升。然而，隨著溫度到達約 55℃ 時，濃度增高至約 2 莫耳/公升，並且高至溶劑沸點時，也還幾乎維持不變。具有兩莫耳醇對鎂之比率的試樣也展現出，鎂溶解度將隨著高至溶劑沸點之溫度函數而增加，該值是約 1.75 莫耳鎂每公升。

圖 2 係解說數個含有不同添加量之醇的混合物之溶解度輪廓。圖 2 中每一點之數據係藉由添加欲達成所需濃度之氯化鎂量，且所有氯化鎂都溶解於 THF 時而產生。然後，再加入一部份的醇以達到所需之醇：鎂比率，並加熱混合物直到組成物溶解為止。接著緩慢冷卻此溶液直到沉澱開始產生。沉澱開始產生時的溫度將記錄成圖 2 中的 y 軸。因此，圖 2 顯現了在醇存在下製備不同濃度之氯化鎂

溶液所需的溫度。舉例之，數據組 210 係說明在不同之乙醇濃度下溶劑為 THF 時欲達成約 0.75M 氯化鎂溶液所需之溫度。在以醇對鎂比率為 0.25 所製備之混合物中，只有 5°C 時溶液中鎂濃度就約為 0.75M。醇對氯化鎂比率為 0.5 所製備之混合物則在約 15°C 下可達到 0.75M 的鎂濃度，而具有 1.0 比率之混合物在約 33°C 下可達到 0.75M。若此混合物欲製備成具有 1.5 或 2.0 莫耳醇對氯化鎂時，在分別為約 47°C 及 53°C 時溶液之濃度約 0.75M。因此，數據組 210 顯示出較高之醇：鎂比率的混合物將易趨於不可溶。

因此，圖 2 是解說了較小的醇對氯化鎂比率可產生具有較高鎂濃度之溶液。隨著 ROH/MgCl₂ 比率增加而減低之溶解度則暗示了添加少量的 ROH 可防止聚合之 MgCl₂(THF)₂ 的生成，然而添加大量的 ROH，或額外的醇將迫使溶液趨向含有更多 ROH 的較不可溶加成物。所用之 ROH/Mg 比率可決定欲達成之最大值溶解度及所需溫度。圖 2 中，數據組 210-260 顯示了一定之醇：鎂比率時，溫度增高將使可溶之鎂量增多。舉例之，具有醇：鎂莫耳比 0.5 之溶液其鎂濃度在約 15°C 時是約 0.75M，而在約 20°C 時溶液中之鎂濃度可達到 1.0M。線 230 則顯現出，在約 23°C 下相同之溶液可溶解約 1.25 莫耳/公升之氯化鎂。圖 2 也顯示出，溫度超過約 30°C 時氯化鎂於此類溶液中之溶解度會增高。舉例說明之，具有醇對鎂之莫耳比為 1 之溶液在約 35°C 之溫度下呈現了氯化鎂的溶解度約

0.75M，而在約 41℃ 時溶解度將增加至 1M。線 230-260 之數據顯現了當 THF 沸點接近時溶解度將持續增高。具有較高比率之醇：鎂的溶液也展現出類似的行為。

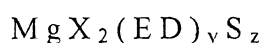
溶液中物質之特性可藉由各種表徵方法來說明。NMR 研究可顯示在 THF 溶液中配位到 MgCl_2 的電子給予體係在快速平衡中，並且沒有各別的長壽命物質存在。在含有 MgCl_2 及 2 當量乙醇 (EtOH) 每鎂當量之 THF 溶液上方的氣相中，比不含 MgCl_2 之相同 EtOH/THF 溶液上方的氣相，顯著地包含較小之醇。此乃暗示乙醇會被溶液中之 MgCl_2 分子多價螯合。顯而易見地在溶液相中醇官能度將配價至 MgCl_2 中心。在中間之醇： MgCl_2 比率下的最大值溶解度乃暗示了數個物質係在溶液中，其濃度端視醇之特性、特定之醇： MgCl_2 比率、及溶液溫度而定。

圖 3 係解說分離成固體之實例性觸媒組份的 x-射線單晶結構。如圖 3 所述，此組份含有鎂為中心之分子。在此具體實施例中，前驅物具有兩個 THF 溶劑分子鍵結至鎂，兩個氯形式之鹵化物及兩個醇配位基。因此，此組份具有化學式 $\text{MgCl}_2\text{ROH}_2\text{THF}_2$ ，其中 ROH 表示異丙醇。若 ROH 表示乙醇之類似化合物也可分離出。在此特殊具體實施例中，圖示之結構通常乃稱之為反式-八面體鎂為中心之結構，因為相同形態之配位基都與鎂原子上的對稱中心相關。然而，此一結構並不是該觸媒組份之任何具體實施例中所想要的。在其他具體實施例中，前驅物可為二或多個各別化合物之混合物。舉例之，在具體實施例之一中

(16)

，該組份可包含 $\text{MgCl}_2\text{ROH}_1\text{THF}_3$ 與 $\text{MgCl}_2\text{ROH}_2\text{THF}_2$ 。
只要此混合物整體上滿足化學式 $\text{MgX}_x(\text{ED})_y\text{S}_z$ 且 y 小於或等於 1.9，則任何數目的各別化合物都是可預見的。

在其他具體實施例中，鹵化鎂觸媒組份具有如下之化學式



其中 $y+z$ 是小於或等於 4，且 y 係小於或等於 1.9。在這些 $y+z$ 小於 4 的具體實施例中，觸媒組份可視為缺乏溶劑的。同時這些組成物也可表示為非化學計量組成物。這些組成物可藉由加熱、減壓或二者之組合而以固態形式從完全配位之 $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_2(\text{THF})_2$ 或其他 $\text{MgX}_x(\text{ED})_y\text{S}_z$ 組成物中獲得。

圖 4 係解說顯現 $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_2(\text{THF})_2$ 行為之熱解重量分析 (TGA)。TGA 測量是在沒有重量損失期間以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之加熱速率進行。在試樣正損失質量時，溫度斜面即消除直至無進一步的重量損失被測量到為止。如圖 4 所示，大部份的溶劑及醇可經由使組成物加熱至 $50-200^\circ\text{C}$ 而汽提出，先失去一個 THF 分子，接著是 ROH 與 THF 此二者。適於形成多孔性觸媒組份之各種含多孔 MgCl_2 的組成物都可依此方式生成。因此，在某些具體實施例中，觸媒組份可具有配位上的不飽和及聚合物的結構，而非單體結構。

在另一方向，則是說明一可供製備上述觸媒組份之方法。此觸媒組份之製法包括提供一溶劑，使鹵化鎂與該溶劑接觸，以及加入一電子給予體化合物以形成聚合用觸媒組份。在某些具體實施例中，電子給予體化合物對鎂之莫耳比係小於或等於 1.9。在其他具體實施例中，特別是電子給予體化合物是醇的情況，醇對鎂之比率可大於 1.9，如約 2.0、約 2.1、約 2.2、約 2.5、或約 3.0。在某些具體實施例中，該方法也可包括分離該聚合用觸媒組份。同時，此方法之具體實施例也可包括從已分離之聚合用觸媒組份中除去一部份溶劑或醇。在某些具體實施例中，溶劑或醇之去除可藉由施加熱、真空、或二者之組合而完成。

典型地，鹵化鎂與溶劑之接觸是藉由物理混合鹵化鎂固體與電子給予體化合物或彼之溶液而進行。此接觸包括攪拌、或其他機械攪動。在某些具體實施例中，可藉由將超音波頻率施加到所得之混合物中以促進混合。鹵化鎂可為任一上文所列舉之鹵化鎂化合物，並且可製備成固體或淤漿。

在某些具體實施例中，電子給予體化合物之添加是以直接加入為之。在其他具體實施例中，電子給予體係以溶液供應。可用做為電子給予體化合物之醇包括上述所定義之任一具有化學式 ROH 之醇。加入溶液中之醇總量是由鎂的量決定。在某些具體實施例中，醇對鎂之比率其範圍可從大於 0 至小於或等於 1.9。在其他具體實施例中，該比率可大於 1.9。在還有之具體實施例中，該比率範圍係

(18)

在約 0.1 至約 1.75。在其他具體實施例中，該比率是約 0.25、0.3、0.4、或約 0.5 至 1。

當各組份組合好欲形成聚合用觸媒前驅物時，可以任何方法進行。在某些具體實施例中，係在約 -10℃ 至約 200℃ 之溫度範圍下將各組份組合一起。在其他具體實施例中，彼等可在 0℃ 至約 160℃ 下接觸。較佳地，溫度應低於溶劑沸點。在某些具體實施例中，可使溶劑、鹵化鎂及醇反應約 5 分鐘至約 3 天。在其他具體實施例中，30 分鐘至 5 小時則足以在溶液中達成所需之鎂濃度。

在某些具體實施例中，低濃度的醇可使先前溶液中存在之不能利用的鹵化鎂濃度形成溶液。已溶解之鹵化鎂濃度的增加可使更多需要之聚合用觸媒沉澱，此乃因為有更多的鹵化鎂摻入觸媒內之故。

有效用之觸媒前驅物可藉使觸媒組份與一過渡金屬化合物反應而生成。合適之過渡金屬化合物包括 III-VI 族過渡金屬之化合物。在某些具體實施例中，過渡金屬是鈦、鋇或鉛。在其他具體實施例中，該金屬有釩、鈮、或鉭。在某些具體實施例中，其他之過渡金屬，如更後面的過渡金屬及鑰系也很合適。

過渡金屬可以各種組成物供應。某些具體實施例是使用具有鈦為 +4 形式氧化態之鈦化合物。可用於製備觸媒組份之鈦(IV) 化合物有鹵化鈦及根據化學式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ 之鹵基醇化物，其中 R 各別地表示具有 1 至約 25 個碳原子之經取代或未取代烴基，例如甲氧基、乙氧基、丁氧基

、己氧基、苯氧基、癸氧基、萘氧基、或十二烷氧基；X 表示鹵化物；以及 a 係在 0 至 4 範圍內。若需要時，可使用鈦化合物之混合物。

在某些具體實施例中，過渡金屬化合物係選自鈦化合物、鹵化物、及具有 1 至 8 個碳原子每烴氧基之鹵基醇化物。此類化合物之實例包括 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}-(\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3\text{Br}$ 、及 $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3\text{Cl}$ 。

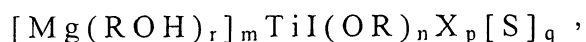
在其他具體實施例中，鈦化合物是一還原鹵化鈦。有用之還原鹵化鈦具有化學式 TiCl_x ，其中 x 的範圍是大於 0 至小於 4。在某些具體實施例中，此還原鹵化鈦係 TiCl_3 、 TiBr_3 、或 TiI_3 。

在觸媒前驅物之製備中，過渡金屬化合物或過渡金屬化合物之混合物的使用量將視所需之觸媒形式而有寬廣的變化。在某些具體實施例中，鎂對過渡金屬化合物之比率可高到約 56，較佳地約 20 至約 30。在其他具體實施例中，鎂對過渡金屬化合物之比率則可低至約 0.5。一般而言，鎂對過渡金屬化合物之莫耳比係約 3 至約 6，且過渡金屬以鈦為較佳。

在某些具體實施例中，觸媒前驅物可藉由物理混合鹵化鎂組份與過渡金屬組份而形成。此類技巧之一係球磨方

式。在某些具體實施例中，鹵化鎂組份之溶液將與過渡金屬化合物組合。在其他具體實施例中，兩個組份是以物理混合技巧組合，例如(但不限制於)球磨。在某些具體實施例中，鹵化鎂組份與過渡金屬組份之組合物可生成反應產物，其可含有各種物質，包括有鹵化鎂組份及過渡金屬化合物。鹵化鎂組份與過渡金屬化合物之反應可在任一合適溫度下進行。在某些具體實施例中，溫度範圍係從約 -70°C 至約 100°C 。在其他具體實施例中，溫度可為約 -50°C 至約 50°C 。在引發反應後，溫度可提高並使反應在 25°C 至約 150°C 下持續進行 30 分鐘至約 5 小時。當然，應避免會引起任一組份分解的溫度。

在某些具體實施例中，觸媒前驅物包含如下化學式之組成物



其中 ROH 包括具有 1 至約 25 個碳原子之單官能基、直鏈或支鏈醇；R 表示 R' 或 COR'，且其中 R' 乃各別地表示具有 1 至約 14 個碳原子之脂族烴基或芳族烴基；X 各別地表示 Cl、Br、或 I；S 係選自脂族及芳族羧酸之烷酯、脂族醚、環狀醚、及脂族酮；m 係在 0.5 至 56 範圍內；n 表示 0、1、或 2；p 係在 4 至 116 範圍內；q 係在 2 至 85 範圍，以及 r 係在 0.1 至 1.9 範圍內。

在某些具體實施例中，觸媒前驅物可與路易士酸處理

(21)

。通常，有效用之路易士酸化合物具有結構如 R_gAlX_{3-g} 或 R_gBX_{3-g} ，其中 R 表示 R' 、 COR' 或 NR'_2 ，其中 R' 表示具有 1 至約 14 個碳原子之脂族烴基，或含有 6 至 14 個碳原子之芳族烴基；X 係選自 Cl、Br、或 I，及彼等之混合物；以及在每一情況中之 g 係 0-3。

合適之路易士酸化合物包括，但不受限於，三-正-己基鋁、三乙基鋁、氯化二乙基鋁、三甲基鋁、氯化二甲基鋁、二氯化甲基鋁、三異丁基鋁、三-正-丁基鋁、氯化二異丁基鋁、二氯化異丁基鋁、 $(C_2H_5)AlCl_2$ 、 $(C_2H_5O)AlCl_2$ 、 $(C_6H_5)AlCl_2$ 、 $(C_6H_5O)AlCl_2$ 、 $(C_6H_{13}O)AlCl_2$ 、以及相對應之溴和碘化合物。

合適之鹵化硼化合物包括，但不受限於， BCl_3 、 BBr_3 、 $B(C_2H_5)Cl_2$ 、 $B(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $B(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $B(C_6H_5)Cl_2$ 、 $B(OC_6H_5)Cl_2$ 、 $B(C_6H_{13})Cl_2$ 、 $B(OC_6H_{13})Cl_2$ 、及 $B(OC_6H_{13})_2Cl$ 。上列化合物之含溴和碘的同類物質也可使用。路易士酸可各別地或以組合方式使用。

可應用於本發明目的之相關路易士酸的進一步資訊係揭示於美國專利第 4,354,009 和 4,379,758 案號中，其全部內容可併入本文供參考。

在某些具體實施例中，觸媒也可用輔觸媒處理。可使用一或多個烷基鋁化合物。在此類具體實施例中，應使用足夠的活化劑以提供觸媒帶有活化劑化合物/Ti 莫耳比為 10:1、8:1、或 4:1。此局部活化反應可在烴溶劑中進行，接著在約 20°C 至 80°C 之溫度下乾燥所得之混合物以

除去溶劑。在某些具體實施例中，此局部活化反應可在約 50℃ 至 70℃ 之溫度下進行。除此之外，也可用活化劑化合物處理觸媒之礦物油淤漿，再將所得之淤漿觸媒送進反應器內。另一替代性局部活化步驟係揭示於美國專利第 6,187,866 案號中，其全部內容可併入本文供參考，其中該局部活化步驟是以連續方式發生。該所得之產物係一可快速送進聚合反應器內之自由流動的固體微粒子組成物，或是一油狀淤漿，而反應器內之活化反應是配合額外的活化劑化合物(可為相同或不同之化合物)而完成。

，雖然，在某些具體實施例中活化作用可在聚合反應器外進行，但改質之觸媒的活化作用通常係在聚合反應器內進行。當活化作用是在聚合反應器內進行時，活化劑化合物及觸媒係經由不同的進料管線送入。其他進入反應器中之液體或氣體進料可用來分散反應器內之額外的活化劑化合物。化合物如乙烯、氮氣、及共聚用單體股流都可使用。此溶液可含有約 2、5、15、20、25、或 30 重量百分比之活化劑化合物。

在其他具體實施例中，觸媒可藉以活化劑處理而進一步活化並可在無溶劑存在下加入。額外之活化劑化合物也可依此一數量，即可使總 Al/Ti 莫耳比在約 10 至約 400 之量加入於未活化或局部活化之觸媒中。在某些具體實施例中，已活化之觸媒中的 Al: Ti 比是在約 15 至約 60 範圍，或約 30 至約 100，或約 70 至約 200。

活化劑化合物可各別地或以組合方式使用，其包括化

(23)

合物如 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 及 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 。

本文所述之鹵化鎂組份、觸媒前驅物、或觸媒皆具備特有之尺寸分布。如本文所用，“ D_{10} ”、“ D_{50} ”及“ D_{90} ”一詞係表示正常粒子大小分布的對數之各別百分位，而正常之粒子大小分布則是藉由 Malvern 2600® 粒子大小分析器並使用庚烷做為淤漿化試劑而測量。因此，具有 D_{50} 為 $12\mu\text{m}$ 的粒子是表示中值粒子大小為 $12\mu\text{m}$ 之。 D_{90} 為 $18\mu\text{m}$ 則表示有 90% 的粒子具有小於 $18\mu\text{m}$ 之粒子大小，而 D_{10} 為 $8\mu\text{m}$ 時是表示 10% 的粒子其具有小於 $8\mu\text{m}$ 之粒子大小。粒子大小分布之寬度或窄度可藉由其跨距而假定。此跨距乃定義為 $(D_{90} - D_{10}) / (D_{50})$ 。

在某些具體實施例中，這些粒子具有中值粒子大小範圍在約 $30\mu\text{m}$ 至約 5 微米。在某些具體實施例中，中值粒子大小可為約 $7\mu\text{m}$ 、約 $8\mu\text{m}$ 、約 $9\mu\text{m}$ 、或約 $10\mu\text{m}$ 。在其他具體實施例中，中值粒子大小可為約 $11\mu\text{m}$ 、約 $12\mu\text{m}$ 、或約 $13\mu\text{m}$ 。在還有之其他具體實施例中，中值粒子大小可為約 $15\mu\text{m}$ 、約 $18\mu\text{m}$ 、約 $20\mu\text{m}$ 、或約 $25\mu\text{m}$ 。在某些具體實施例中，中值粒子大小在粒子分析器內測量期間會減低。本文所述之前驅物的某些具體實施例具有範圍在約 1.5 至約 4.0 的跨距。在某些具體實施例中，跨距可大於或小於這些值。某些粒子將具有約 1.6、約 1.8、或約 2.0 的跨距。其他具體實施例具有約 2.2、約 2.4、約 2.6、約

2.8、或約 3.0 的跨距。在其他具體實施例中，粒子具有約 3.1、約 3.2、約 3.3、約 3.4、約 3.5、或約 3.7 的跨距。

尚有之其他具體實施例可提供藉由上文所述之觸媒以製造聚合物的方法。在此類具體實施例中，係在一包含鎂、鹵化物、溶劑、及醇，以及鈦之觸媒存在下使有至少一個烯烴單體聚合；其中該觸媒幾乎不含其他醇類，且醇對鎂之莫耳比是小於或等於 1.9。觸媒之使用量將視聚合技巧之選擇、反應器大小、欲聚合之單體、及其他熟諳此藝者已知之因素而變化，並且可以下文出現之實施例為基礎而做決定。

聚合過程應在能確保合理之聚合速率及避免過長之反應器逗留時間的相當高溫度下進行，但也不可高到產生因溫度過高所致之粘稠聚合物。一般言之，溫度範圍係在約 0°C 至約 120°C，或 20°C 至約 110°C。在某些具體實施例中，聚合反應係在約 50°C 至約 110°C 之溫度範圍下進行。

α -烯烴聚合作用是在單體壓力約為大氣壓或高過大氣壓下進行。通常，單體壓力的範圍為約 20 至約 600psi。

在批次過程中觸媒逗留時間經常係在約數分鐘至數小時範圍內。在壓熱器形式之反應中，範圍約 1 至約 4 小時的聚合時間是典型的。在淤漿過程中，聚合時間可隨需要而調整。在連續性淤漿過程中，聚合時間在約數分鐘至數小時通常便足夠了。一般而言，氣相逗留時間和淤漿反應是相同的。

適用於淤漿聚合過程之稀釋劑包括烷類及環烷類，如戊烷、己烷、庚烷、正-辛烷、異辛烷、環己烷、及甲基環己烷；烷基芳族化合物，如甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙基苯、乙基甲苯、正-丙基-苯、二乙基苯、以及單-和二-烷基萘；鹵化及氫化芳族化合物，如氯苯、氯萘、鄰-二氯苯、四氫萘、及十氫萘；高分子量液態烷烴或彼之混合物；以及其他已知之稀釋劑。通常，較為人需要的是，在使用前純化聚合介質，例如藉由蒸餾、經分子篩瀝濾、與能除去微量雜質之烷基鋁化合物接觸、或是藉由其他合適方式。可使用如本發明具體實施例之觸媒的氣相聚合過程之實施例係揭示於美國專利第 3,957,448；3,965,083；3,971,768；3,972,611；4,129,701；4,101,289；3,652,527 及 4,003,712 案號中，彼等將併入本文供參考。

聚合反應是在排除氧氣、水及其他將作用為觸媒毒藥之化合物的條件下進行。在某些具體實施例中，聚合反應可在能控制聚合物分子量的添加劑存在下操作。典型地，氫可依任何合適方式而用於此一目的上。

一旦完成聚合時，或是想要終止聚合或使觸媒減活化時，可依任一合適方式將觸媒與水、醇類、丙酮、或其他適合之觸媒減活化劑接觸。

聚合物之分子量可藉使用熔化物流動測量而方便地顯示。此類測量之一是熔化物指數(MI)，其係根據 ASTM D-1238，條件 E，在 190℃ 下施以 2.16 公斤(Kg)負重來測量，並依每 10 分鐘之克數報告。藉使用如本文所揭示之某

些觸媒所製備的聚合物具有範圍從約 0.01 至約 10,000 公克/10 分鐘之 MI 值。熔化物流動速率係另一可表現聚合物特色之方法，其是根據 ASTM D-1238，條件 F，使用上述之熔化物指數試驗中所用重量的 10 倍重量來測量。熔化物流動速率將與聚合物之分子量成反比例。因此，雖然彼等之關係並非線性，但較高的分子量會有較低的熔化物流動速率。熔化物流動比 (MFR) 是熔化物流動速率對熔化物指數之比率。此將與產物聚合物的分子量分布相互關聯。較低之 MFRs 顯示較窄的分子量分布。使用如本文所揭示之某些觸媒所製備的聚合物具有 MFR 值從約 20 至約 40。

同時，聚合物也可以密度為其特徵。本文之聚合物可具有約 0.85 至約 0.98 公克/立方公分之密度，其是根據 ASTM D-792 測量，其中需製做一金屬板並在 100℃ 下調濕 1 小時以便接近平衡結晶性。接著在密度梯度柱內進行密度之測量。

在某些具體實施例中，聚合物產量相對於所用之觸媒量是十分地高，以致於有用之產物無需分離殘留物即可獲得。在本發明觸媒存在下所製得之聚合產物可藉由擠壓、注模、及其他常用之技巧而製成有用之物件。

實施例

下列之實施例乃欲於解說本發明之各種具體實施例。彼等不應推斷為限制本發明，而在別方面乃如本文所說明

及主張。所有的數值都是近似值。

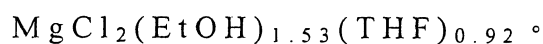
溶解度之研究

在 N_2 氣下將 5.09 公克 (25 毫莫耳) 固體之 $[MgCl_2 \cdot 1.5 THF]$ 各別地加入於 6 個裝備有磁旋轉棒的 100 毫升側臂燒瓶中。將不同量之 THF 加入於每一燒瓶中以便獲得鎂濃度在 0.5M 至 2.0M 的所需溶液，並使此淤漿攪拌 5 分鐘。然後，加入 12.5 毫莫耳 (1.45 毫升) 乙醇以得到 0.5 之 EtOH : Mg 比。在 $60^\circ C$ 油浴中加熱混合物，若可行時，保持在此溫度下 2 小時以溶解所有 $MgCl_2$ 。然後，讓試樣冷卻至室溫。使沉澱之化合物再形成淤漿並逐步加熱。記錄下加熱過程期間組成物溶解時的溫度。讓溶液或淤漿冷卻至室溫，並加入下一個增量的乙醇。然後，在較高之 EtOH : Mg 比率下重複此一過程。以其他醇類進行這些類似的實驗。

$MgCl_2(EtOH)_1(THF)_x$ 之研究

在 N_2 氣及 $22^\circ C$ 之水浴下，於一具有磁攪拌棒之 100 毫升 Schlenk 燒瓶中將 8.14 公克固體之 $MgCl_2(EtOH)_{1.5}$ (40 毫莫耳) 溶於 THF 內以形成淤漿。如此就可獲得一攪拌著之淤漿。將 2.3 毫升 (40 毫莫耳) 無水乙醇加入於此淤漿中以提供 1 : 1 之 ROH : Mg 比率。淤漿會增稠，但懸浮之固體物並沒有溶解。一旦使淤漿加熱至 $60^\circ C$ 時，所有固體物會溶解形成 2M 之 $MgCl_2$ 溶液且其醇

: Mg 比率為 1 : 1。緩慢冷卻此溶液。在 45℃ 下，溶液變成雲霧狀，但無任何沉澱。無需攪拌地讓燒瓶及其內容物冷卻至室溫，並以 2.5 天使結晶長成。在一池溶液中可得到一團白色固體。通過一介質玻璃料過濾淤漿並用 10 毫升冰冷的 THF 快速清洗 3 次，可留下針狀物及粒狀物質。在室溫下用 N₂ 清洗使該固體物乾燥至過夜。產量：1.55 公克。分析值：9.2%Mg、25.2%THF、26.75%乙醇。分析值中之 FW：231.8。來自熱解重量分析之 FW(重量減少至純 MgCl₂)：220。總組成物為：



分離之物質係一溶劑化之 MgCl₂/ THF 物質的混合物。高解析 TGA 掃描顯示在 50℃ -250℃ 溫度範圍內有 6 個主要之重量損失，其似乎是 MgCl₂/ THF 與真實之 MgCl₂(EtOH)₂(THF)₂ 其 TGA 的重疊。同樣地，該物質之 x-射線粉末型式含有 MgCl₂ (THF)₂、MgCl₂(THF)_{1.5}、及 MgCl₂(EtOH)₂(THF)₂ 之峰。沒有任何具 1 : 1 之 ROH/ MgCl₂ 的純物質會從溶液中沉澱下來；相反地，只獲得了全體上高於預期之 1 : 1 化學計量之 ROH/ MgCl₂ 的固體混合物。

MgCl₂(EtOH)₂(THF)₂ 之沉澱

MgCl₂(EtOH)₂(THF)₂--在氮氣氛及 27℃ 之水浴下，於一裝配有攪拌槳和溫度計之 500 毫升 3 頸瓶中使 45 公克 (225 毫莫耳)[MgCl₂*1.5THF]溶於 130 毫升之 THF 內以形

(29)

成淤漿。然後，加入 225 毫莫耳 EtOH(13.2 毫升)達 10 分鐘之久。此淤漿會從結晶轉變成不透明之淤泥，且內部溫度會增加 10℃。一旦使淤漿加熱至 60℃ 時，所有固體物會溶解。此時溶液經計算後，在 1:1 之 EtOH/ MgCl₂ 莫耳比下 Mg 有 1.75 莫耳。在添加另一 225 毫莫耳 EtOH(13.2 毫升)期間，濃稠白色之泥渣會開始沉澱。此時，EtOH/ MgCl₂ 比是 2:1。將混合物冷卻至 25℃ 並攪拌 30 分鐘。使用粗糙玻璃料過濾第一次收成之固體物，並在室溫下於氮氣流中乾燥。如此可回收 36 公克產物。經 TGA 及濕分析法鑑別產物。分析值：式量(TGA)：Req:331.2，實際值：344.9。

Req:Mg: 7.34% 實際值 7.89% ; Req. THF: 43.48% 實際值 46.3% ; Req. EtOH 27.78% 實際值 23.8%。

MgCl₂(EtOH)₂(THF)₂ 之熱老化

在 70℃ 及溫和之氮氣清洗下加熱一批次的未乾固體物。分析此未乾組成物之金屬及配位基，可得到整體組成份為 30.1%THF、30.8%EtOH；進一步乾燥該等試樣可產生具有 20.5%THF、316.0%EtOH 之組成物。TGA 顯示分子量相當於化合物之重量損失。

MgCl₂(IPA)₂(THF)₂

類似於上述之含乙醇化合物般，使用異丙醇替代乙醇作為醇類以製備化合物。經 TGA 及濕分析法鑑別產物。

(30)

分析值：式量(TGA) Req:359.2 實際值：362.7；Req.:Mg
：6.77% 實際值 5.5%；Req. Cl：19.74% 實際值 20.0%
；Req. THF：40.99% 實際值 39.8%。

MgCl₂ 與 十二烷醇 或 2-乙基己醇 之反應

在 60℃ 下，以這些醇將 MgCl₂ 於 THF 之溶解度提高至 1-2M 範圍內。蒸發 THF，即可獲得含有 THF 和醇二者與 MgCl₂ 錯合之油狀殘留物。

MgCl₂ 與 1,4-環己二醇 之反應

在 60℃ 下，以該二醇處理 0.4M 之 MgCl₂ 於 THF 溶液，在最初之數滴二醇加入後，立刻會形成白色沉澱物。此沉澱物含有比溶液中之醇/Mg 比率還高的醇/Mg 莫耳比。一旦添加 0.25 莫耳二醇每莫耳鎂後，即可得到具有近似組成物為 0.5 二醇/Mg 之沉澱物。當更多二醇加入時會繼續沉澱。加完總量 0.5 莫耳二醇每莫耳 Mg(或 1：1 醇/Mg 時，就可形成一近似組成物為 MgCl₂(1,4-環己二醇)₁(THF)₂ 之加濃化合物。Req.:Mg 6.84%，Cl 19.95%，THF 40.5%；實際值 Mg 6.19%，Cl 20.0%，THF 39.3%。

MgCl₂ 與 1,10-十二烷二醇 之反應

在 60℃ 下，以該醇類處理 0.4M 之 MgCl₂ 於 THF 溶液，在最初之數滴二醇加入後，立刻會形成白色沉澱物。此沉澱物只含有少量的 THF。

(31)

5 : 1 之 $\text{MgCl}_2\text{TiCl}_3\text{EtOH}/\text{THF}$ 溶液的特性

將 10.2 公升 THF、10.7 莫耳無水乙醇 (492 公克，625 毫升)、及 4.86 莫耳 MgCl_2 (463 公克) 加入於 40 公升之不銹鋼混合容器內。加熱此淤漿至 55°C 並攪拌至過夜。然後加入 0.85 莫耳 (168.9 公克) TiCl_3AA ，再攪拌此混合物達 4 小時。如此即可獲得一由具 2.2 : 1 $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2$ 比率之 5 : 1 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_3$ 所組成的溶液。一旦冷卻至室溫後，就會有白色結晶沉澱下來，其係由具微量污染物 (來自鈦) 之 $\text{MgCl}_2/\text{THF}/\text{EtOH}$ 加成物所組成。將此溶液全部蒸發後便可獲得粉末狀固體，彼是由各別之白色和綠灰色粒子以及各別之 MgCl_2 和 TiCl_3 溶劑化物化合物所組成。在 TiCl_3 與 MgCl_2 組份之間並沒有任何錯合物形成。

5 : 1 之 $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2(\text{THF})_2/\text{TiCl}_3$ 觸媒前驅物之球磨

爲了促進各組份之交互作用，可在氮氣下，於一瓷器廣口瓶內以球磨方式並在 5 : 1 之 Mg/Ti 比率下混合各別之固體物 $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2(\text{THF})_2$ (31.0 公克，93.6 毫莫耳) 與鋁還原之 TiCl_3 (3.724 公克，18.72 毫莫耳) 達 24 小時。則可獲得在顯微鏡下可折射光之粉紅色固體。於粒子大小分析器中攪拌 5 分鐘後，幾乎不會改變已球磨之粒子的粒子大小分布。平均大小是 $27\mu\text{m}$ ，而跨距是等於 1.6。所得之粉末狀 Mg/Ti 組成物在礦物油中是淤漿狀，其可供隨後之聚合反應用 (0.025 毫莫耳 $\text{Ti}/\text{公克}$ 淤漿)。

(32)

5 : 1 之 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1.5}/\text{TiCl}_3$ 觸媒前驅物之球磨

爲了促進各組份之交互作用，可在 5 : 1 之 Mg/Ti 莫耳比下，混合各別之固體物 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ (30.5 公克，150 毫莫耳)及鋁還原之 TiCl_3 (6.033 公克，30 毫莫耳)。並在氮氣下於一瓷器廣口瓶內使此混合物球磨 24 小時。即可獲得磚色無定形粉末。於粒子大小分析器中攪拌 5 分鐘時，所得粒子之粒子大小分布將顯著地減低。平均粒子大小從 $20\mu\text{m}$ 減少至 $12\mu\text{m}$ ，而跨距則從 3.1 增加減少至 3.8，此反映出寬廣的粒子大小分布並顯示了較弱之連接附聚物。所得之粉末狀 Mg/Ti 組成物在礦物油中是淤漿狀，其可供隨後之聚合試驗(0.025 毫莫耳 $\text{Ti}/\text{公克}$ 淤漿)。

在淤漿反應器內之乙烯聚合過程

每一實驗室規格之聚合試驗乃如下列般進行。在氮氣下，將 1.25 毫莫耳三乙基鋁($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$) 加入於在 1 : 1 淤漿壓熱器內之 500 毫升己烷中，接著加入含有 0.0075 毫莫耳 Ti 之觸媒前驅物的礦物油淤漿。使用氫氣將反應器加壓至 40psig，然後以乙烯進一步加壓至總量 200 psig。在 85°C 溫度下進行聚合反應半小時。

表 1

使用球磨之齊格勒觸媒的 HDPE 聚合反應資料

試樣#	毫莫耳 Ti	產量(公克)	活性 ^c	MI(dg/分鐘)	MFR
對照組 ^a	0.0075	84.5	14,500	1.9	28
1 ^b	0.0075	78.1	13,400	1.6	28

a) 前驅物 5:1 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1.5}/\text{TiCl}_3$ b) 前驅物 5:1 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2(\text{EtOH})_2/\text{TiCl}_3$

c) 在公克 PE/莫耳 Ti-hr-100psi 之乙烯。

因此，表 1 之資料顯示出含鹵化鎂之觸媒組份可有效地形成活性催化物質。而且，這些資料也證實了某些鹵化鎂組份之較高溶解度利益並不會有害地影響該所得觸媒之聚合特性。

如上所證明，本發明之具體實施例可提供增加溶液中鹵化鎂溶解度之方法。這些具體實施例也提供新穎之觸媒前驅物及此類前驅物之製法。其他具體實施例則提供了觸媒、觸媒之製法、以及聚合物之製法。本發明之具體實施例可具有一或多項下列之利益。首先，鹵化鎂溶解度增加可使此類觸媒及觸媒前驅物製備時減少反應器內因鎂化合物沉澱而引起之積垢或結渣阻塞。溶液中有較高之鎂溶解度也可使觸媒前驅物及觸媒之製備具有比先前還高之鎂含量。因此，每反應容器有更多觸媒變得可行，其可減低與觸媒製造及小批次規格有關之成本。當在聚合反應中使用這些觸媒時，彼等顯現了滿意的高活性值。因此，彼等觸

媒可提供有別於既存之鎂-鈦觸媒的成本效益。再者，有些觸媒之活性是可與目前使用之觸媒相比較的。因此，本文所揭示之某些觸媒可用於現存的商業方法中，且對目前通用之方法參數無需昂貴的再設計工程，即本文所說明之鹵化鎂組份也可用來形成，如 2002 年 7 月 15 日申請，標題為 "Supported Polymerization Catalyst"，Burkhard E. Wagner 等人之同在申請中的申請案(其將併入本文供參考)所揭示之載體承載的聚合觸媒。前驅物及觸媒也可用來形成，如 2002 年 7 月 15 日申請之 "Spray-Dried Polymerization Catalyst and Polymerization Processes Employing Same" 所揭示的噴霧乾燥觸媒(其將併入本文供參考)。這些利益有部份係因可用組成物的寬廣範圍及鎂在粒子中的更均一分布。其他之優點及特性對熟諳此藝者而言是顯而易見的。

雖然，本發明已藉由有限數目之具體實施例說明，但這些特定之具體實施例並不意圖限制本發明之範圍，而在別方面乃如本文所說明及主張。再者，依此之變異及修正也可存在。舉例之，本文未涵蓋之不同添加劑也可用來進一步提升觸媒及觸媒前驅物組成物以及依此製得之聚合物的一或多個特性。舉例之，須明瞭的是聚合方法之參數可隨溫度、壓力、單體濃度、聚合物濃度、氫分壓等而變化。所以，無法執行在一組反應條件下之選舉判據的觸媒仍然可使用於在另一組反應條件下的本發明具體實施例。雖然所有具體實施例都是以單一觸媒為參考而說明，但決不

排除在具有類似或不同之分子量容量及/或共聚用單體摻入的單一反應器內同時使用二、三、四、五、或更多個觸媒。在某些具體實施例中，觸媒可包含其他未特別列舉之添加劑或改質劑。在其他具體實施例中，觸媒並沒有包括、或幾乎沒有任何本文未列舉之化合物。應認知的是，本文所述之方法可用來製造也摻有一或多個額外之共聚用單體的聚合物。額外之共聚用單體的摻入可產生不適用於均聚物或共聚物的有利特性。雖然，該方法揭示出可包括一或多個步驟，但應明瞭的是，除非有所指示，否則這些步驟可依任何次序或順序來實施。這些步驟可組合一起或分開。最後，任何本文所述之數值不管在描述該數值時是否使用”約”或”近似”之字眼，皆應推定為平均近似值。最後但並非最不important地，該申請專利範圍之組成物並不受本文所述之方法限制。彼等可依任一合適之方法製備。隨附之申請專利範圍乃意於涵蓋所有落在本發明範圍內之變異及修正。

【圖式簡單說明】

圖 1 係解說本發明之三個具體實施例中，溶於 THF 中之溶解度行為是屬於醇含量及溶液溫度的函數。

圖 2 係解說本發明之數個具體實施例的溶解度輪廓是屬於溫度、 $MgCl_2$ 濃度以及醇：Mg 比率 THF 之函數。

圖 3 係解說實例性含鹵化鎂之觸媒組份的結構。

圖 4 係解說本發明觸媒組份之具體實施例的熱解重量

I290932

(36)

分析 (TGA) 行爲。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：溶解度增高的鹵化鎂，含彼之觸媒及使用該觸媒之聚合方法

本發明係揭示一種使鹵化鎂之溶解度增高的方法，彼包括提供一電子給予體溶劑，使鹵化鎂與該溶劑接觸；及提供一電子給予體化合物以形成鹵化鎂組成物。該組成物之特徵為，在電子給予體溶劑中之溶解度不會因高至溶劑沸點而減低。本發明也係揭示一種聚合用觸媒前驅物組成物，彼包含將該鹵化鎂組成物與過渡金屬化合物混合之產物。同時，本發明也係揭示一種由此前驅物製備之活性觸媒以及一種藉用該觸媒之聚合方法。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：Enhanced solubility of magnesium halides and catalysts and polymerization processes using same

A method for increasing the solubility of a magnesium halide includes providing an electron donating solvent, contacting a magnesium halide with the solvent; and providing an electron donor compound to form a magnesium halide composition. The composition is characterized by a solubility in the electron donor solvent that does not decrease up to the boiling point of the solvent. A polymerization catalyst precursor composition comprises the product of mixing the magnesium halide composition with a transition metal compound. Active catalysts prepared from such precursors and a methods of polymerization using such catalysts are also disclosed.

圖1

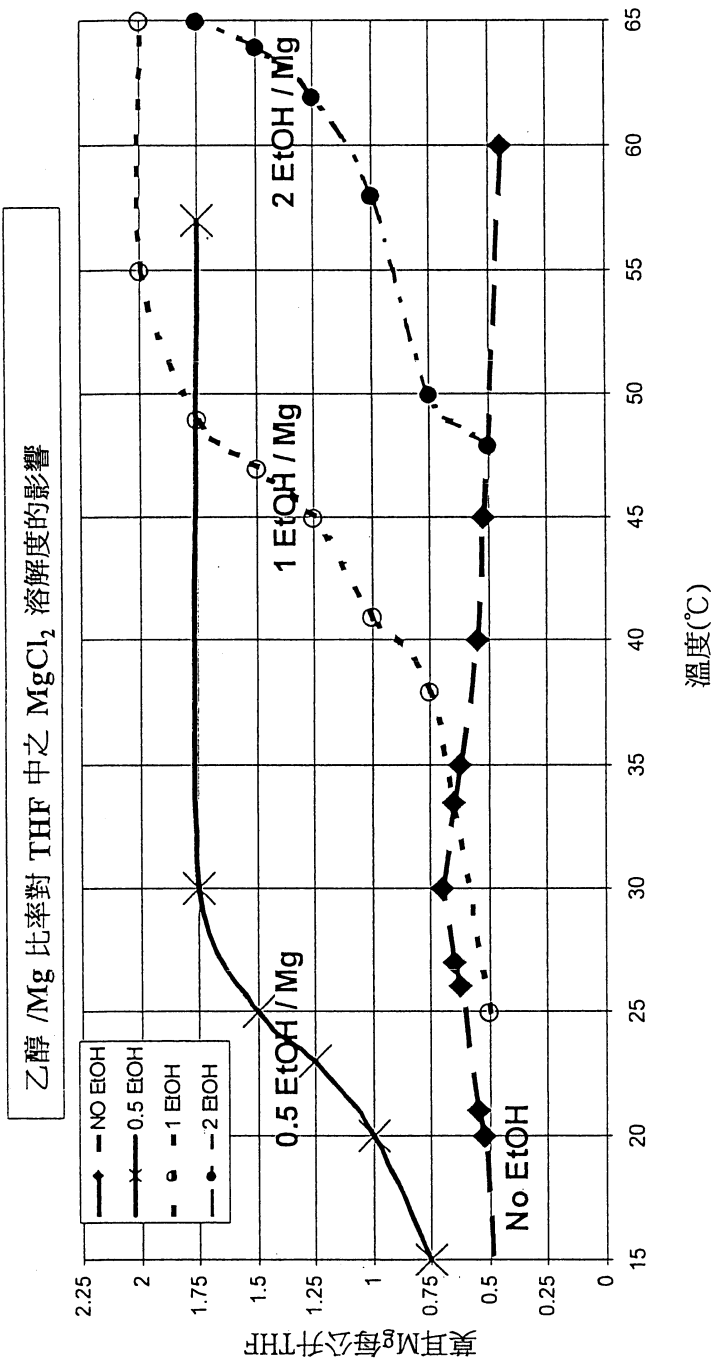


圖2

THE中經EtOH改質之 $MgCl_2$ 的溶解度輪廓

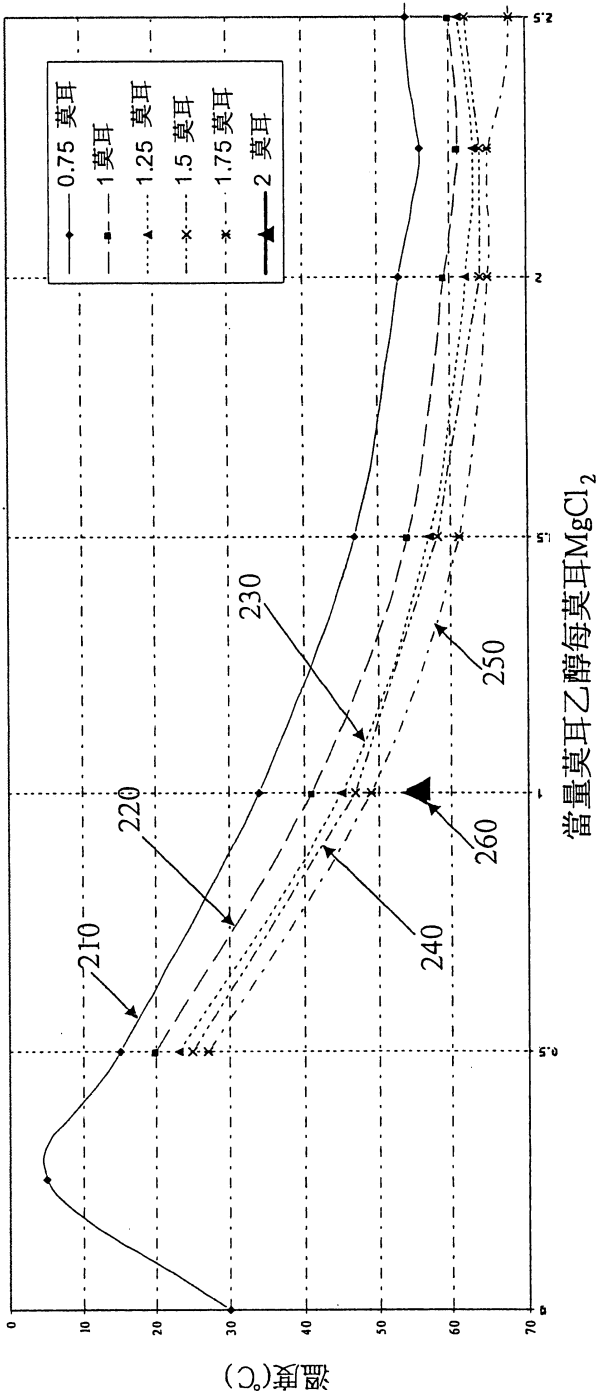


圖 3

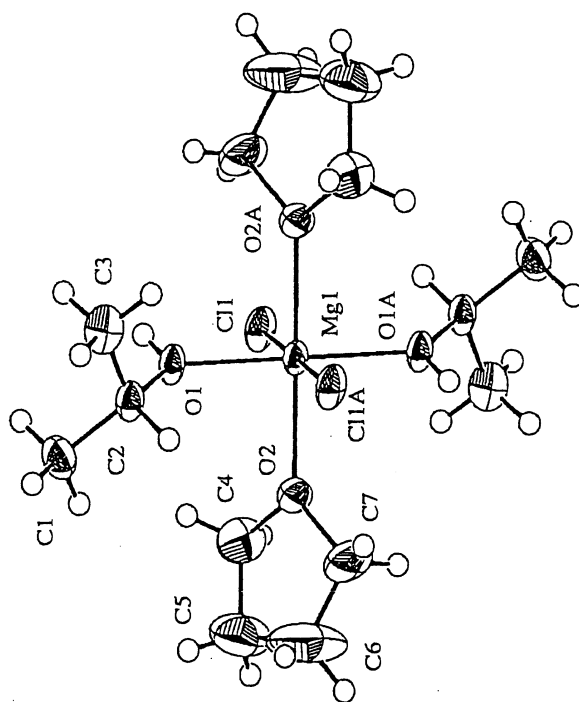
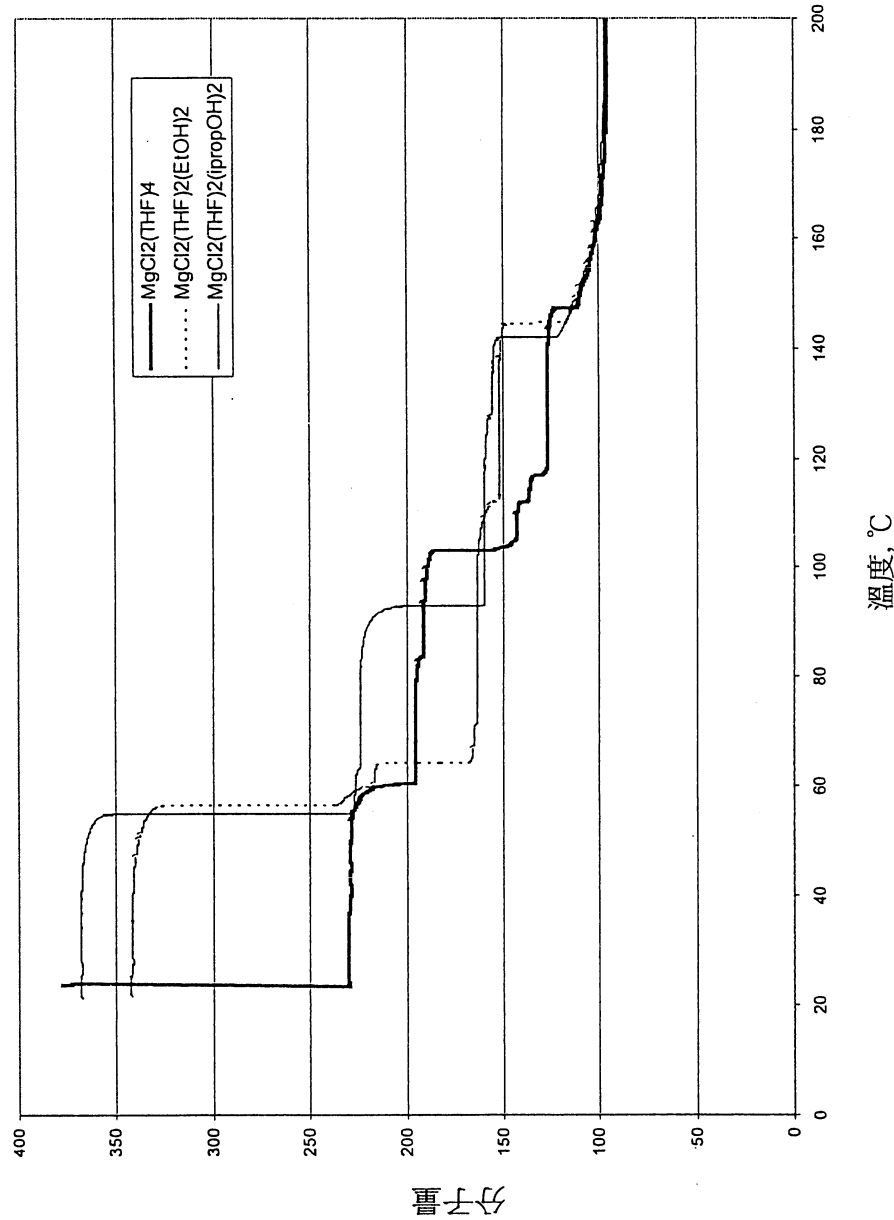


圖4

MgCl₂ED加成物之比較性TGA



- 柒、（一）、本案指定代表圖為：第 1 圖
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

拾、申請專利範圍

附件 2A：第 92119445 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 96 年 9 月 3 日修正

1. 一種含鎂之組成物，彼包含
 - a) 鹵化鎂；
 - b) 適於作為電子給予體之溶劑；以及
 - c) 電子給予體化合物，

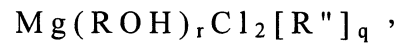
其中該鹵化鎂之特徵是，其在該電子給予體溶劑中之溶解度不會隨著高至該電子給予體溶劑之沸點的溫度函數而降低，且該鹵化鎂在該溶劑中之溶解度係大於 0.7 莫耳/公升；電子給予體化合物對鹵化鎂之莫耳比是小於或等於 1.9；且溶劑對鎂的比率係約 1 至 100。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 (i) 該鹵化鎂係氯化鎂、溴化鎂、碘化鎂、或彼等之組合物，(ii) 該電子給予體包含一具有 1 至約 25 個碳原子之直鏈或支鏈醇，(iii) 該適於作為電子給予體之溶劑係選自脂族及芳族羧酸之烷酯、脂族醚、環狀醚、及脂族酮，以及 (iv) 醇對鹵化鎂之比率係在 0.1 至小於約 1.9 的範圍內。

3. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該鹵化鎂是氯化鎂，該醇為乙醇或異丙醇，該醇對鎂之莫耳比係約 0.1 至約 1.1，且鹵化鎂於該溶劑中之溶解度在約 0.8 與 2.5 莫耳/公升之間。

(2)

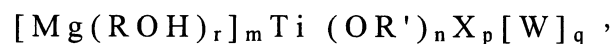
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物包含如下化學式之組成物



其中 ROH 係具有 1 至 25 個碳原子之醇，R"係選自脂族及芳族羧酸之烷酯、脂族醚、環狀醚、及脂族酮，r 係大於 0 且小於 1.9，而 q 是大於 0 且小於 4。

5. 一種組成物，彼包含了如申請專利範圍第 1 項之組成物與含有選自鈦、鋯、鉛、釩、鉍、鉭、及彼等組合物之過渡金屬的第二個組份之混合物，其中鎂對過渡金屬化合物之莫耳比率是約 0.5 至 56。

6. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該組成物含有如下化學式之組成物



其中

ROH 包含括具有 1 至 25 個碳原子之直鏈或支鏈醇，

R'係 R"或 COR"，其中每個 R"個別地為具有 1 至 14 個碳原子之脂族烴基團或具有 1 至 14 個碳原子之芳族烴基團；

X 個別地表示 Cl、Br、或 I，

W 係選自脂族及芳族羧酸之烷酯、脂族醚、環狀醚、

(3)

及脂族酮，

m 係在 0.5 至 56 範圍內；

n 表示 0、1、或 2；

p 係在 4 至 116 範圍內；

q 係在 2 至 85 範圍；以及

r 係在 0.1 至 1.9 範圍內。

7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該電子給予體化合物包含一經取代或未取代之具有 1 至 25 個碳原子的脂族或芳族醇。

8. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該醇係選自甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、2-乙基己醇、1-十二烷醇、環己醇、及二-第三-丁基酚。

9. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該溶劑係選自脂族及芳族羧酸之烷酯、醚類、及脂族酮。

10. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該烷酯係選自醋酸甲酯、醋酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、苯甲酸乙酯、及彼等之組合物。

11. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該醚類係選自乙醚、二異丙醚、二-正-丁醚、乙基異丙基醚、甲基丁基醚、甲基烯丙基醚、乙基乙烯基醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃及彼等之組合物。

12. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該酮類係選自丙酮、甲基乙基酮、環己酮、環戊基甲基酮、3-溴基-4-庚酮、2-氯基環戊酮、烯丙基甲基酮、及彼等之組

(4)

合物。

13. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該混合物可進一步包含第二個溶劑，其可選自脂族及芳族羧酸之烷酯、脂族醚、環狀醚、及脂族酮。