



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201428014 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：102134996

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C08F4/654 (2006.01)

C08F10/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/28

日本

2012-215725

(71)申請人：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)；梅林秀年 UMEBAYASHI, HIDETOSHI (JP)；

菅野利彥 SUGANO, TOSHIHIKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

烯烴類聚合用固體觸媒成份，烯烴類聚合用觸媒及烯烴類聚合體之製造方法

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

(57)摘要

本發明提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其於用於烯烴類聚合用觸媒時，可於較高之聚合活性下使烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體。一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其特徵在於：其係使二烷氧基鎂(a)、與選自乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇中之至少 1 種醇(b)，以上述醇相對於上述二烷氧基鎂 100 質量份而合計為 0.5~1.5 質量份之方式懸浮於惰性有機溶劑中，繼而接觸內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)而成。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201428014 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：102134996

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日

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

C08F10/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/28 日本

2012-215725

(71)申請人：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)；梅林秀年 UMEBAYASHI, HIDETOSHI (JP)；

菅野利彥 SUGANO, TOSHIHIKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

烯烴類聚合用固體觸媒成份，烯烴類聚合用觸媒及烯烴類聚合體之製造方法

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

(57)摘要

本發明提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其於用於烯烴類聚合用觸媒時，可於較高之聚合活性下使烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體。一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其特徵在於：其係使二烷氧基鎂(a)、與選自乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇中之至少 1 種醇(b)，以上述醇相對於上述二烷氧基鎂 100 質量份而合計為 0.5~1.5 質量份之方式懸浮於惰性有機溶劑中，繼而接觸內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)而成。

發明摘要

※ 申請案號：102134996

※ 申請日：102/09/27

※IPC 分類：C08F 4/654 (2006.01)
10/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

烯烴類聚合用固體觸媒成份，烯烴類聚合用觸媒及烯烴類聚合體之製造方法

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

【中文】

本發明提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其於用於烯烴類聚合用觸媒時，可於較高之聚合活性下使烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體。

一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其特徵在於：其係使二烷氧基鎂(a)、與選自乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇中之至少1種醇(b)，以上述醇相對於上述二烷氧基鎂100質量份而合計為0.5~1.5質量份之方式懸浮於惰性有機溶劑中，繼而接觸內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)而成。

【英文】

A solid catalyst component for olefin polymerization is disclosed that causes an olefin to be polymerized with high polymerization activity when used for an olefin polymerization catalyst, and makes it possible to obtain an olefin polymer having a low fine powder content, a low coarse powder content, and a low volatile organic compound (VOC) content in high yield. The solid catalyst component for olefin polymerization is produced by suspending (a) a dialkoxymagnesium and (b) at least one alcohol selected from ethanol, n-propanol, n-butanol, isopropanol, isobutanol, and t-butanol in an inert organic solvent so that the total amount of the alcohol is 0.5 to 1.5 parts by mass based on 100 parts by mass of the dialkoxymagnesium, and bringing (c) an internal electron donor and (d) a titanium halide compound into contact with the suspension.

【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)

烯烴類聚合用固體觸媒成份，烯烴類聚合用觸媒及烯烴類聚合體之製造方法

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

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，烯烴類聚合用觸媒及烯烴類聚合體之製造方法。

【先前技術】

【0002】 先前，已知有將含有鎂、鈦、內部電子供體及鹵素作為必須成份之固體觸媒成份供給至丙烯等烯烴類之聚合的情況，且提出有於包含上述固體觸媒成份、有機鋁化合物及有機矽化合物之烯烴類聚合用觸媒之存在下，使烯烴類聚合或共聚合的多種方法。

【0003】 例如專利文獻 1(日本專利特開昭 55-149307 號公報)中揭示有使鎂二烷氧化物與相對於該鎂二烷氧化物為 0.1 倍莫耳量以上之醇進行接觸反應而獲得的乙烯聚合用固體觸媒成份。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻 1：日本專利特開昭 55-149307 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0005】 然而，於使用含有專利文獻 1 記載之固體觸媒成份的聚

合用觸媒進行烯烴聚合反應之情形時，上述固體觸媒成份所含之微粉量較多，又，聚合時因反應熱而發生粒子破壞，因此判斷其為導致所獲得之聚合體中含有大量微粉、所生成之聚合體於輸送時堵塞配管等製程故障的原因。為了使烯烴類之聚合順利地進行，期待可以較高之產率製造粒徑未滿 75 μm 之微粉或粒徑超過 2800 μm 之粗粉的量降低、且粒度分佈較窄之烯烴類聚合體的聚合用觸媒。

【0006】 又，於使用含有專利文獻 1 記載之固體觸媒成份的聚合用觸媒進行烯烴聚合反應之情形時，所獲得之聚合體中含有用作固體觸媒成份之分散介質的有機溶劑、或烯烴單體等揮發性有機成份(以下適當稱為「VOC」)，該等 VOC 存在如下情況：自反應容器脫氣，其後取出生成聚合體，於輸送至後處理系統時等揮發而釋放至惰性氣體循環系統或大氣中。

為了降低上述向大氣中之 VOC 之釋放量，而考慮如下對策：對生成 VOC 之反應容器進行加熱，預先自反應容器內使 VOC 揮發而將其去除後，取出生成聚合體等；但於所獲得之聚合體為丙烯-乙烯共聚合體等之情形時，若對反應容器進行加熱，則可判明共聚合體粒子之內部所含有之橡膠成份等會滲出至粒子外部而產生黏性，使所獲得之共聚合體之流動性降低。

【0007】 於上述狀況下，本發明之目的在於提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其於用於烯烴類聚合用觸媒時，可於較高之聚合活性下使烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體，並且提供使用該固體觸媒成份之烯烴類聚合用觸媒及烯烴類聚合體之製造方法。

(解決問題之技術手段)

【0008】為了解決上述技術課題，本發明者反覆進行努力研究，結果發現：藉由如下之烯烴類聚合用固體觸媒成份可解決上述技術課題，該烯烴類聚合用固體觸媒成份之特徵在於：其係使二烷氧基鎂(a)、與選自乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇中之至少1種醇(b)，以上述醇相對於上述二烷氧基鎂100質量份而合計為0.5~1.5質量份之方式懸浮於惰性有機溶劑中，繼而接觸內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)而成；基於該見解從而完成本發明。

【0009】即，本發明提供如下者：

(1)一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其特徵在於：其係使二烷氧基鎂(a)、與選自乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇中之至少1種醇(b)，以上述醇相對於上述二烷氧基鎂100質量份而合計為0.5~1.5質量份之方式懸浮於惰性有機溶劑，繼而接觸內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)而成；

(2)一種烯烴類聚合用觸媒，其特徵在於含有：

(α)上述(1)中記載之固體觸媒成份、

(β)下述通式(I)所表示之有機鋁化合物

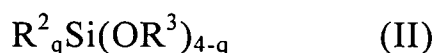


(式中， R^1 表示碳數1~6之烴基，於存在複數個 R^1 之情形時，各 R^1 可相同亦可不同，Q表示氫原子、碳數1~6之烴氧基、或鹵素原子，於存在複數個Q之情形時，各Q可相同亦可不同，p為 $0 < p \leq 3$ 之實數)、及

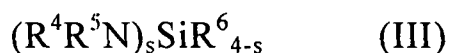
(γ)外部電子供應性化合物；

(3)如上述(2)之烯烴類聚合用觸媒，其中上述(γ)外部電子供應性化合物為選自下述通式(II)所示之有機矽化合物及下述通式(III)所示之胺

基矽烷化合物中之一種以上，



(式中， R^2 表示碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~12 之環烷基或環烯基、碳數 6~15 之芳香族烴基或碳數 6~15 之具有取代基之芳香族烴基，於存在複數個 R^2 之情形時，各 R^2 可相同亦可不同， R^3 表示碳數 1~4 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~6 之環烷基、碳數 6~12 之芳香族烴基、或具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基，於存在複數個 R^3 之情形時，各 R^3 可相同亦可不同， q 為 $0 \leq q \leq 3$ 之整數)

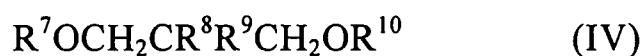


(式中， R^4 及 R^5 表示氫原子、碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~20 之烯基、碳數 3~20 之環烷基或環烯基、或碳數 6~20 之芳基，構成 $R^4 R^5 N$ 基之 R^4 及 R^5 相互可相同亦可不同，又，亦可相互鍵結而形成環；於存在複數個 $R^4 R^5 N$ 基之情形時，各 $R^4 R^5 N$ 基相互可相同亦可不同； R^6 表示碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 1~20 之烷氧基、乙烯氧基、碳數 3~20 之烯氧基、碳數 3~20 之環烷基或環烷基氧基或碳數 6~20 之芳基或芳氧基，於存在複數個 R^6 之情形時，各 R^6 可相同亦可不同； s 為 1~3 之整數)；

(4)如上述(3)之烯烴類聚合用觸媒，其中上述(γ)外部電子供應性化合物為苯基三甲氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、環戊基三甲氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、正丁基三乙氧基矽烷、環戊基三乙氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、第三丁基甲基二甲氧基矽烷、第三丁基乙基二甲氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異丁基二甲氧基矽烷、二異戊基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二

環戊基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、環己基環戊基二甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、第三丁基甲基雙(乙基胺基)矽烷、二環己基雙(乙基胺基)矽烷、二環戊基雙(乙基胺基)矽烷、雙(全氫異喹啉基)二甲氧基矽烷、二乙基胺基三甲氧基矽烷或二乙基胺基三乙氧基矽烷；

(5)如上述(2)之烯烴類聚合用觸媒，其中上述(γ)外部電子供應性化合物為選自下述通式(IV)所示之二醚化合物中之一種以上，



(式中， R^8 及 R^9 表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~12 之環烷基或環烯基、碳數 6~12 之芳香族烴基或經鹵素取代之芳香族烴基、具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基、碳數 1~12 之烷基胺基或碳數 2~12 之二烷基胺基，相互可相同亦可不同，亦可相互鍵結而形成環； R^7 及 R^{10} 表示碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~6 之環烷基、碳數 6~12 之芳香族烴基或經鹵素取代之芳香族烴基或具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基，相互可相同亦可不同)；

(6)如上述(5)之烯烴類聚合用觸媒，其中上述二醚化合物為 2-異丙基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷或 9,9-雙(甲氧基甲基)蒈；及

(7)一種烯烴類聚合體之製造方法，其特徵在於：其係於如上述(2)至(6)中任一項之烯烴類聚合用觸媒之存在下進行烯烴類之聚合。

(對照先前技術之功效)

【0010】 根據本發明，可提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其於用於烯烴類聚合用觸媒時，可於較高之聚合活性下使烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)

含量降低之烯烴類聚合體，並且可提供使用該固體觸媒成份之烯烴類聚合用觸媒及烯烴類聚合體之製造方法。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 首先，針對本發明之烯烴類聚合用固體觸媒成份(以下，適當地稱為固體觸媒成份)進行說明。

【0012】 本發明之固體觸媒成份之特徵在於：其係使二烷氧基鎂(a)與選自乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、正丁醇及第三丁醇中之至少1種醇(b)，以上述醇相對於上述二烷氧基鎂100質量份而合計為0.5～1.5質量份之方式懸浮於惰性有機溶劑，繼而接觸內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)而成。

本發明之固體觸媒成份係由上述特定之製造方法所規定者，因此，以下，基於對本發明之固體觸媒成份進行規定之製造方法進行詳細敘述。

【0013】 於本發明之固體觸媒成份中，作為二烷氧基鎂(a)，較佳為下述通式(V)所示之二烷氧基鎂，



(式中， R^{II} 為碳數 1～4 之直鏈烷基、異丙基或異丁基，兩個 R^{II} 可相同亦可不同)。

更具體而言，可列舉：二甲氧基鎂、二乙氧基鎂、二丙氧基鎂、甲氧基乙氧基鎂、乙氧基丙氧基鎂、乙氧基丁氧基鎂等。其中，較佳者可列舉甲氧基乙氧基鎂、二乙氧基鎂、乙氧基丙氧基鎂、二丙氧基鎂，較佳為二乙氧基鎂。

上述二烷氧基鎂可單獨使用，或併用 2 種以上。

該等二烷氧基鎂例如可藉由在鹵素或含鹵素之金屬化合物等之存在下使金屬鎂與醇發生反應而製作。

【0014】 二烷氧基鎂(a)通常為顆粒狀或粉末狀者，尤其可較佳地使用球狀、橢圓形狀或馬鈴薯形狀者。

上述二烷氧基鎂(a)中，長軸徑 l 與短軸徑 w 之比(l/w)之平均值(球形度)較佳為 2 以下，更佳為 1~2，進而較佳為 1~1.5。

作為二烷氧基鎂(a)，於使用球狀、橢圓形狀或馬鈴薯形狀之二烷氧基鎂之情形時，可獲得具有更良好之粒子形狀及較窄之粒度分佈之聚合體粉末，且可容易地提高聚合反應時之生成聚合體粉末之處理操作性。

【0015】 於本發明之固體觸媒成份中，二烷氧基鎂(a)之平均粒徑較佳為 10~100 μm ，更佳為 10~70 μm ，進而較佳為 20~60 μm 。

藉由使二烷氧基鎂(a)之平均粒徑處於上述範圍內，可提高所獲得之固體觸媒成份之流動性。

【0016】 於本發明之固體觸媒成份中，二烷氧基鎂(a)較佳為微粉及粗粉較少、且粒度分佈較窄者。具體而言，二烷氧基鎂(a)以體積統計值之粒度分佈(體積基準累積粒度分佈)計，粒徑為 5 μm 以下之粒子之合計數較佳為粒子全部之 20%以下，更佳為 10%以下，另一方面，粒徑超過 100 μm 之粒子之合計數較佳為粒子全部之 20%以下，更佳為 10%以下。

【0017】 再者，於本說明書中，二烷氧基鎂(a)之粒徑及粒度分佈係指：於氮氣環境氣體下，使用雷射光散射/繞射法粒度測定機(日機裝(股)製造、MICROTRAC HRA Model: 9320-X100)，於以脫水乙醇作為

分散介質使二烷氧基鎂(a)均勻地分散的狀態下，利用標準模式(0.12～704 μm ，100 ch)進行自動測定時，所獲得之體積統計值之粒度及粒度分佈(體積基準累積粒度及體積基準累積粒度分佈)；又，於本說明書中，二烷氧基鎂(a)之平均粒徑係指以由上述測定所獲得之體積基準累積粒度計為 50%之粒徑(D50)。

【0018】 於本發明之固體觸媒成份中，二烷氧基鎂(a)之比表面積較佳為 10 m^2/g 以上，更佳為 10～50 m^2/g ，進而較佳為 10～30 m^2/g 。

藉由二烷氧基鎂(a)之比表面積為 10 m^2/g 以上，可容易地控制固體觸媒成份之反應性。

【0019】 再者，於本說明書中，二烷氧基鎂(a)之比表面積係指：預先將測定試樣以 50°C 真空乾燥 2 小時，此後使用 Mountech 公司製造之 Automatic Surface Area Analyzer HM model-1230，於氮氣與氬氣之混合氣體之存在下，利用 BET 法(自動測定)測定的值。

【0020】 於本發明之固體觸媒成份中，二烷氧基鎂(a)之容積密度(bulk density)較佳為 0.1～0.6 g/ml ，更佳為 0.2～0.6 g/ml ，進而較佳為 0.2～0.5 g/ml ，進而更佳為 0.2～0.4 g/ml 。藉由二烷氧基鎂(a)之容積密度為上述範圍內，二烷氧基鎂(a)之粒子內可保持適度之細孔體積與細孔徑，因此，可順利地觸媒化，並且於將所獲得之觸媒供於聚合時，容易進行均勻之聚合反應，尤其是於進行丙烯及乙烯等之嵌段共聚合時，容易將所謂之橡膠成份保持於二烷氧基鎂(a)之粒子內部。

【0021】 二烷氧基鎂(a)可利用習知公知之方法進行製備，例如，可利用日本專利特開昭 58-41832 號公報、同 62-51633 號公報、特開平 3-74341 號公報、同 4-368391 號公報、同 8-73388 號公報等中記載之方法進行製作。

【0022】 本發明之固體觸媒成份首先係使二烷氧基鎂(a)以及選自乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇中之至少 1 種醇(b)懸浮於惰性有機溶劑中而成者。

作為上述醇，較佳為選自乙醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇中之至少一種。

【0023】 關於醇(b)，係以相對於二烷氧基鎂(a)100 質量份而合計為 0.5~1.5 質量份之方式使之懸浮於惰性有機溶劑中，較佳為以相對於二烷氧基鎂(a)100 質量份而合計為 0.7~1.5 質量份之方式使之懸浮於惰性有機溶劑中，更佳為以相對於二烷氧基鎂(a)100 質量份而合計為 1.0~1.5 質量份之方式使之懸浮於惰性有機溶劑中，進而較佳為以相對於二烷氧基鎂(a)100 質量份而合計為 1.0~1.3 質量份之方式使之懸浮於惰性有機溶劑中。

【0024】 藉由使醇(b)相對於二烷氧基鎂(a)100 質量份之懸浮量為上述範圍內，可提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其可於較高之聚合活性下使烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體。

再者，作為二烷氧基鎂試樣，亦存在除二烷氧基鎂(a)外少量含有選自乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇中之至少 1 種醇者，於使用如上所述之二烷氧基鎂試樣之情形時，以原本存在於試樣中之醇量與另外添加之醇量之合計成為上述範圍內之方式進行調整並使之懸浮於惰性有機溶劑中。

【0025】 於本發明之固體觸媒成份中，作為構成二烷氧基鎂(a)及醇(b)之懸浮液之惰性有機溶劑，較佳為烴化合物，具體而言，可列舉：己烷、庚烷、癸烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2,2-二甲

基己烷等脂肪族烴化合物，或環戊烷、環己烷、甲基環己烷等脂環式烴化合物，或甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烴化合物等，該等烴化合物中，較佳為沸點為 $70^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 之烴化合物，更佳為庚烷、癸烷、甲苯、二甲苯。

【0026】 於使二烷氧基鎂(a)及醇(b)懸浮於惰性有機溶劑中之情形時，惰性有機溶劑之使用量並無特別限制，較佳為平均每 1 g 二烷氧基鎂(a)為 1~100 ml，更佳為 1~50 ml，進而較佳為 3~50 ml，進而更佳為 3~10 ml，藉由惰性有機溶劑之使用量為上述範圍內，可降低懸浮液之黏度。

【0027】 於製備含有二烷氧基鎂(a)及醇(b)之懸浮液時，二烷氧基鎂(a)、醇(b)及惰性有機溶劑之接觸順序並無特別限制，例如，可列舉如下等接觸順序：

(i)使二烷氧基鎂(a)與醇(b)接觸，繼而使該等接觸惰性有機溶劑。

(ii)使二烷氧基鎂(a)與惰性有機溶劑接觸，繼而使該等接觸醇(b)。

(iii)使醇(b)與惰性有機溶劑接觸，繼而使該等接觸二烷氧基鎂(a)。

上述接觸順序(i)~(iii)中，接觸順序(ii)或(iii)可使醇(b)與二烷氧基鎂(a)均勻地接觸，因此較佳。

【0028】 關於製備上述懸浮液時之溫度，並無特別限定，於醇(b)及惰性有機溶劑之沸點以下之溫度下使該等接觸在抑制醇(b)及惰性有機溶劑之過度蒸發方面較佳，於 50°C 以下之溫度下使該等接觸，就可抑制二烷氧基鎂(a)之粒子之一部分崩解或變質方面而言較佳。

又，將接觸後所獲得之懸浮液維持於 20°C 以下之溫度亦較佳。

【0029】 本發明之固體觸媒成份係使上述二烷氧基鎂(a)與醇(b)懸浮於惰性有機溶劑中後，接觸內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)而

成者。

【0030】 於本發明之固體觸媒成份中，作為內部電子供體(c)，可列舉用於固體觸媒成份之公知者，例如可列舉選自酸酐、醯鹵、二醚化合物、醯胺類、腈類、醚碳酸酯化合物等、或單羧酸酯化合物、二羧酸酯化合物等酯類、或含有氧原子或氮原子之有機化合物等中的一種以上。

較佳為可列舉：二醚化合物、醚碳酸酯化合物、二羧酸酯化合物等。

【0031】 於上述內部電子供體(c)為二醚化合物之情形時，作為二醚化合物，可列舉：2-異丙基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-異丙基-2-異戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二環己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-雙(環己基甲基)1,3-二甲氧基丙烷、9,9-雙(甲氧基甲基)蒈等。

作為醚碳酸酯化合物，可列舉：(2-乙氧基乙基)甲基碳酸酯、(2-乙氧基乙基)乙基碳酸酯、(2-乙氧基乙基)苯基碳酸酯等。

作為酯類，可列舉：順丁烯二酸二酯、丙二酸二酯、經烷基取代之丙二酸二酯、經鹵素取代之丙二酸二酯、乙基環戊基丙二酸二甲酯、乙基環戊基丙二酸二乙酯、二異丁基丙二酸二甲酯、二異丁基丙二酸二乙酯等二烷基丙二酸二酯、及亞苳基丙二酸二甲酯、亞苳基丙二酸二乙酯等亞苳基丙二酸二酯、丁二酸二酯、經烷基取代之丁二酸二酯、經鹵素取代之丁二酸二酯、環烷烴二羧酸酯、環烯烴羧酸二酯、芳香族二羧酸二酯等。

作為環烷烴二羧酸酯，較佳為具有環烷烴二羧酸二酯結構之化合物，可列舉：環己烷二羧酸二正丁酯、環己烷二羧酸二異丁酯、環己

烷二羧酸二己酯、環己烷二羧酸二庚酯、環己烷二羧酸二辛酯、環己烷二羧酸二 2-乙基己酯、環戊烷二羧酸二異丁酯、環戊烷二羧酸二庚酯、環庚烷二羧酸二異丁酯及環庚烷二羧酸二庚酯等。

作為環烯烴羧酸二酯，可列舉：四氫酞酸二乙基酯、四氫酞酸二丙酯、四氫酞酸二異丙酯、四氫酞酸二丁酯、四氫酞酸二異丁酯等。

作為芳香族二羧酸二酯，可列舉：酞酸二酯、經烷基取代之酞酸二酯、經鹵素取代之酞酸二酯等芳香族二羧酸二酯。具體而言，可列舉：酞酸二乙酯、酞酸二正丙酯、酞酸二異丙酯、酞酸二正丁酯、酞酸二異丁酯、酞酸乙基正丙酯、酞酸乙基異丙酯、酞酸乙基正丁酯、酞酸乙基異丁酯等。

【0032】 於本發明之固體觸媒成份中，作為鹵化鈦化合物(d)，可列舉選自鈦鹵化物或烷氧基鈦鹵化物中之一種以上。具體而言，作為鈦鹵化物，可列舉：鈦四氯化物、鈦四溴化物、鈦四碘化物等鈦四鹵化物等。

作為烷氧基鈦鹵化物，可列舉：甲氧基鈦三氯化物、乙氧基鈦三氯化物、丙氧基鈦三氯化物、正丁氧基鈦三氯化物、二甲氧基鈦二氯化物、二乙氧基鈦二氯化物、二丙氧基鈦二氯化物、二正丁氧基鈦二氯化物、三甲氧基鈦氯化物、三乙氧基鈦氯化物、三丙氧基鈦氯化物、三正丁氧基鈦氯化物等。

【0033】 本發明之固體觸媒成份亦可進而含有聚矽氧烷(e)。

聚矽氧烷(e)為主鏈上具有矽氧烷鍵(-Si-O-Si-鍵)之亦總稱為矽油之聚合體，可列舉鏈狀、部分氫化、環狀或改質聚矽氧烷。

【0034】 作為鏈狀聚矽氧烷，可列舉：二甲基聚矽氧烷、甲基苯基聚矽氧烷等，作為部分氫化聚矽氧烷，可列舉氫化率 10~80%之甲

基氫聚矽氧烷，作為環狀聚矽氧烷，可列舉：六甲基環三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、2,4,6-三甲基環三矽氧烷、2,4,6,8-四甲基環四矽氧烷等，作為改質聚矽氧烷，可列舉：經高級脂肪酸基取代之二甲基矽氧烷、經環氧基取代之二甲基矽氧烷、經聚氧伸烷基取代之二甲基矽氧烷等。

該等聚矽氧烷(e)中，較佳為十甲基環五矽氧烷及二甲基聚矽氧烷，尤佳為十甲基環五矽氧烷。

【0035】聚矽氧烷(e)較佳為於常溫下為液狀或黏稠狀者，具體而言，25℃下之黏度較佳為 $0.02 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{s}$ (2 ~ 10000 厘司托克士，centistokes)，更佳為 $0.02 \sim 5 \text{ cm}^2/\text{s}$ (2 ~ 500 厘司托克士)，進而較佳為 $0.03 \sim 5 \text{ cm}^2/\text{s}$ (3 ~ 500 厘司托克士)。

【0036】藉由本發明之固體觸媒成份含有聚矽氧烷(e)，而用於烯烴類聚合用觸媒時，可提高所獲得之聚合體之立體規則性或結晶性，進而可降低所獲得之聚合體中所含之微粉。關於聚矽氧烷(e)，使其與內部電子供體(c)或鹵化鈦化合物(d)同時接觸上述懸浮液，或使其與內部電子供體(c)或鹵化鈦化合物(d)分別接觸上述懸浮液即可。

【0037】本發明之固體觸媒成份係使內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)接觸使二烷氧基鎂(a)與醇(b)懸浮於惰性有機溶劑而獲得之懸浮液而成者。

【0038】內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)對上述懸浮液之接觸較佳為於惰性氣體環境氣體下且於去除水分等之狀況下於具備攪拌機之容器中一面攪拌一面進行，進而，藉由使內部電子供體(c)或內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)複數次接觸，可提高固體觸媒成份之性能。

上述接觸較理想為於惰性有機溶劑之存在下進行。

【0039】 每 1 莫耳二烷氧基鎂(a)之內部電子供體(c)之接觸量較佳為 0.3 莫耳以下，更佳為 0.03~0.3 莫耳，進而較佳為 0.06~0.3 莫耳。

藉由每 1 莫耳二烷氧基鎂(a)之內部電子供體(c)之接觸量為上述範圍內，於使用本發明之固體觸媒成份使烯烴類聚合時，可提高固體觸媒之聚合活性與所獲得之聚合體之立體規則性的平衡。

【0040】 每 1 莫耳二烷氧基鎂(a)之鹵化鈦化合物(d)之接觸量較佳為 0.5~100 莫耳，更佳為 0.5~50 莫耳，進而較佳為 1~50 莫耳，進而更佳為 1~10 莫耳。

藉由每 1 莫耳二烷氧基鎂(a)之鹵化鈦化合物(d)之接觸量為上述範圍內，可使二烷氧基鎂之鹵化順利地進行，並且供給活性點形成所必需之有效之鈦，因此可獲得在用於烯烴類聚合用觸媒時可顯示較高之聚合活性的固體觸媒成份。

【0041】 又，使內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)接觸上述懸浮液時之溫度並無特別限制，於僅使該等接觸並進行攪拌混合之情形時，或於使該等分散或懸浮並進行改質處理之情形時，可為接近室溫之相對低溫區域之溫度，於接觸後使各成份反應而獲得生成物之情形時，較佳為 40~130℃，更佳為 60~130℃，進而較佳為 60~120℃，進而更佳為 80~120℃。

藉由接觸時之溫度為 40~130℃，可充分地進行反應，並且可抑制溶劑之過度蒸發。

使內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)接觸上述懸浮液之時間較佳為 1 分鐘以上，更佳為 10 分鐘以上，進而較佳為 30 分鐘以上。

【0042】 本發明之固體觸媒成份較佳為含有鈦原子 0.1~20 質量%者，更佳為含有 0.1~10 質量%者，進而較佳為含有 1.0~10 質量%者。

本發明之固體觸媒成份較佳為含有鎂原子 10~25 質量%者，更佳為含有 15~25 質量%者，進而較佳為含有 20~25 質量%者。

本發明之固體觸媒成份較佳為含有鹵素原子 20~75 質量%者，更佳為含有 30~75 質量%者，進而較佳為含有 40~75 質量%者，尤佳為含有 45~75 質量%者。本發明之固體觸媒成份較佳為含有內部電子供體(c)0.5~30 質量%者，更佳為含有 1~30 質量%者，進而較佳為含有 1~25 質量%者，進而更佳為含有 2~25 質量%者，進而更佳為含有 2~20 質量%者。

【0043】 再者，於本說明書中，固體觸媒成份中之鈦原子之含有率及鎂原子之含有率係指依據 JIS 8311-1997「鈦礦石中之鈦定量方法」中記載之方法(氧化還原滴定)所測定的值，鹵素原子之含有率係指將固體觸媒成份以硫酸與純水之混合溶液進行處理而製成水溶液後，分取既定量，並利用以硝酸銀標準溶液對鹵素原子進行滴定之硝酸銀滴定法所測定的值，內部電子供體之含有率係指使固體觸媒水解後，使用芳香族溶劑提取內部電子供體，並利用氣相層析法--FID(Flame Ionization Detector，氫焰離子化偵檢器)方法測定該溶液所得之值。

【0044】 本發明之固體觸媒成份係由上述特定之製造方法所規定者。本發明之固體觸媒成份可藉由上述特定之製造方法而較佳地製作。

【0045】 本發明之固體觸媒成份可提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其於用於烯烴類聚合用觸媒時，可於較高之聚合活性下使

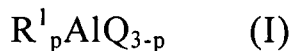
烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體。

再者，於本說明書中，聚合用觸媒之觸媒活性、所獲得之聚合體之包括微粉含量及粗粉含量之粒度分佈、或所獲得之聚合體之揮發性有機成份(VOC)含量係指藉由後述方法所測定之值。

【0046】 繼而，針對本發明之烯烴類聚合用觸媒進行說明。本發明之烯烴類聚合用觸媒之特徵在於含有：

(α)本發明之固體觸媒成份、

(β)下述通式(I)所示之有機鋁化合物、

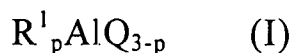


(式中， R^1 表示碳數 1~6 之烴基，於存在複數個 R^1 之情形時，各 R^1 可相同亦可不同，Q 表示氫原子、碳數 1~6 之烴氧基、或鹵素原子，於存在複數個 Q 之情形時，各 Q 可相同亦可不同，p 為 $0 < p \leq 3$ 之實數)及

(γ)外部電子供應性化合物。

【0047】 於本發明之烯烴類聚合用觸媒中，(α)本發明之固體觸媒成份之詳細情況係如上所述。

【0048】 本發明之烯烴類聚合用觸媒含有(β)下述通式(I)所示之有機鋁化合物，



(式中， R^1 表示碳數 1~6 之烴基，於存在複數個 R^1 之情形時，各 R^1 可相同亦可不同，Q 表示氫原子、碳數 1~6 之烴氧基、或鹵素原子，於存在複數個 Q 之情形時，各 Q 可相同亦可不同，p 為 $0 < p \leq 3$ 之實數)。

【0049】 於通式(I)所表示之有機鋁化合物中，作為 R^1 ，較佳為乙基、異丁基等，作為 Q ，較佳為氫原子、氯原子、溴原子、乙氧基、苯氧基， p 較佳為 2、2.5 或 3，尤佳為 3。

【0050】 作為如上所述之有機鋁化合物，具體例可列舉：三乙基鋁、三異丙基鋁、三正丁基鋁、三異丁基鋁等三烷基鋁，氯化二乙基鋁、溴化二乙基鋁等鹵化烷基鋁，氫化二乙基鋁、氫化二異丁基鋁等氫化烷基鋁，乙氧基二乙基鋁、苯氧基二乙基鋁等烷氧基烷基鋁，其中較佳為氯化二乙基鋁等鹵化烷基鋁、或三乙基鋁、三正丁基鋁、三異丁基鋁等三烷基鋁，更佳為三乙基鋁及三異丁基鋁。該等鋁化合物可使用一種以上。

【0051】 本發明之烯烴類聚合用觸媒藉由含有通式(I)所表示之有機鋁化合物，而提取內部電子供體之一部分，容易插入外部電子供應性化合物，並且可使固體觸媒成份預活性化。

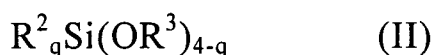
【0052】 本發明之烯烴類聚合用觸媒中，除(α)本發明之固體觸媒成份、(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物外，亦含有(γ)外部電子供應性化合物。

【0053】 於本發明之烯烴類聚合用觸媒中，作為(γ)外部電子供應性化合物，可列舉含有氧原子或氮原子之有機化合物，例如可列舉選自醇類、酚類、醚類、酯類、酮類、醯鹵類、醛類、胺類、醯胺類、腈類、異氰酸酯類、有機矽化合物、尤其是具有 Si-O-C 鍵之有機矽化合物或具有 Si-N-C 鍵之胺基矽烷化合物等、二醚類中之一種以上。

【0054】 作為上述(γ)外部電子供應性化合物，較佳為苯甲酸乙酯、對甲氧基苯甲酸乙酯、對乙氧基苯甲酸乙酯、對甲苯甲酸甲酯、對甲苯甲酸乙酯、對甲氧基苯甲酸甲酯、對甲氧基苯甲酸乙酯等酯類，含

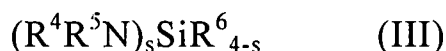
有 Si-O-C 鍵之有機矽化合物、含有 Si-N-C 鍵之胺基矽烷化合物、2 位具有取代基之 1,3-二醚化合物，尤佳為選自具有 Si-O-C 鍵之有機矽化合物、具有 Si-N-C 鍵之胺基矽烷化合物、2 位具有取代基之 1,3-二醚化合物中之至少一種。

【0055】 作為具有 Si-O-C 鍵之有機矽化合物，可列舉下述通式(II)所示之有機矽化合物，



(式中， R^2 表示碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~12 之環烷基或環烯基、碳數 6~15 之芳香族烴基或具有碳數 6~15 之取代基之芳香族烴基，於存在複數個 R^2 之情形時，各 R^2 可相同亦可不同， R^3 表示碳數 1~4 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~6 之環烷基、碳數 6~12 之芳香族烴基、或具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基，於存在複數個 R^3 之情形時，各 R^3 可相同亦可不同， q 為 $0 \leq q \leq 3$ 之整數)

【0056】 作為具有 Si-N-C 鍵之胺基矽烷化合物，可列舉下述通式(III)所示之胺基矽烷化合物，



(式中， R^4 及 R^5 表示氫原子、碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~20 之烯基、碳數 3~20 之環烷基或環烯基或碳數 6~20 之芳基，構成 $R^4 R^5 N$ 基之 R^4 及 R^5 相互可相同亦可不同，又亦可相互鍵結而形成環。於存在複數個 $R^4 R^5 N$ 基之情形時，各 $R^4 R^5 N$ 基相互可相同亦可不同。 R^6 表示碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 1~20 之烷氧基、乙烯氧基、碳數 3~20 之烯氧基、碳數 3~20 之環烷基或環烷基氧基或碳數 6~20 之芳基或芳氧基，於存在複數個 R^6 之情

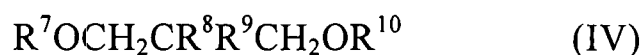
形時，各 R^6 可相同亦可不同。 s 為 1~3 之整數)。

【0057】 作為上述有機矽化合物及胺基矽烷化合物，具體而言可列舉：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、烷基(環烷基)烷氧基矽烷、(烷基胺基)烷氧基矽烷、烷基(烷基胺基)烷氧基矽烷、環烷基(烷基胺基)烷氧基矽烷、四烷氧基矽烷、四(烷基胺基)矽烷、烷基三(烷基胺基)矽烷、二烷基雙(烷基胺基)矽烷、三烷基(烷基胺基)矽烷等，具體而言可列舉：苯基三甲氧基矽烷、第三丁基三甲氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、異丙基異丁基二甲氧基矽烷、二異戊基二甲氧基矽烷、雙(2-乙基己基)二甲氧基矽烷、第三丁基甲基二甲氧基矽烷、第三丁基乙基二甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、二環己基二甲氧基矽烷、環己基環戊基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、雙(乙基胺基)甲基乙基矽烷、第三丁基甲基雙(乙基胺基)矽烷、雙(乙基胺基)二環己基矽烷、二環戊基雙(乙基胺基)矽烷、雙(甲基胺基)(甲基環戊基胺基)甲基矽烷、二乙基胺基三乙氧基矽烷、雙(環己基胺基)二甲氧基矽烷、雙(全氫異喹啉基)二甲氧基矽烷、雙(全氫喹啉基)二甲氧基矽烷、乙基(異喹啉基)二甲氧基矽烷、二乙基胺基三甲氧基矽烷、二乙基胺基三乙氧基矽烷、三甲基矽烷基三甲氧基矽烷、或三甲基矽烷基三乙氧基矽烷等，其中，可較佳地使用苯基三甲氧基矽烷、第三丁基甲基二甲氧基矽烷、第三丁基乙基二甲氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、異丙基異丁基二甲氧基矽烷、二異戊基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、第三丁基甲基雙(乙基胺基)矽烷、雙(乙基胺基)二環己基矽烷、二環戊基雙(乙基胺基)矽烷、雙(全氫異喹啉基)二甲氧基

矽烷、二乙基胺基三甲氧基矽烷、或二乙基胺基三乙氧基矽烷等。

【0058】 又，該有機矽化合物亦可為自通式(II)所表示之有機矽化合物及通式(III)所表示之胺基矽烷化合物中分別選擇之二種以上。

【0059】 又，作為 2 位具有取代基之 1,3-二醚化合物，較佳為選自下述通式(IV)所示之二醚化合物中之一種以上，



(式中， R^8 及 R^9 表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~12 之環烷基或環烯基、碳數 6~12 之芳香族烴基或經鹵素取代之芳香族烴基、具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基、碳數 1~12 之烷基胺基或碳數 2~12 之二烷基胺基，相互可相同亦可不同，亦可相互鍵結而形成環。 R^7 及 R^{10} 表示碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~6 之環烷基、碳數 6~12 之芳香族烴基或經鹵素取代之芳香族烴基或具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基，相互可相同亦可不同)。

【0060】 具體而言，可列舉：2-異丙基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-異丙基-2-異戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二環己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-雙(環己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、9,9-雙(甲氧基甲基)芡等，其中可列舉 2-異丙基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷、9,9-雙(甲氧基甲基)芡等。

【0061】 本發明之烯烴類聚合用觸媒亦可組合含有上述通式(II)所表示之有機矽化合物、通式(III)所表示之有機矽化合物及上述通式(IV)所表示之二醚化合物中的 2 種以上。

【0062】 於本發明之烯烴類聚合用觸媒中，(α)本發明之固體觸媒成份、(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物及(γ)外部電子供應性化合物

的含有比率並無特別限制，通常每 1 莫耳(α)本發明之固體觸媒成份較佳為含有(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物 1~2000 莫耳，更佳為含有 50~2000 莫耳，進而較佳為含有 50~1000 莫耳，進而更佳為含有 10~1000 莫耳。又，於本發明之烯烴類聚合用觸媒中，每 1 莫耳(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物較佳為含有(γ)外部電子供應性化合物 0.002~10 莫耳，更佳為含有 0.002~2 莫耳，進而較佳為含有 0.01~2 莫耳，進而更佳為含有 0.01~0.5 莫耳。

【0063】 本發明之烯烴類聚合用觸媒可為(α)本發明之固體觸媒成份、(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物及(γ)外部電子供應性化合物預先按所需比率混合而成者，亦可為(α)本發明之固體觸媒成份、(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物及(γ)外部電子供應性化合物於使用時經混合而成者。

【0064】 本發明之烯烴類聚合用觸媒藉由按上述比率含有(α)本發明之固體觸媒成份、(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物及(γ)外部電子供應性化合物，可獲得聚合活性與立體規則性之平衡優異之聚合體。

【0065】 本發明之烯烴類聚合用觸媒藉由按所需比率混合(α)本發明之固體觸媒成份、(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物及(γ)外部電子供應性化合物，可容易地進行製備。

【0066】 根據本發明，可提供一種烯烴類聚合用觸媒，其可於較高之聚合活性下使烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體，並且可提供使用該固體觸媒成份之烯烴類聚合用觸媒及烯烴類聚合體之製造方法。

【0067】 繼而，對本發明之烯烴類聚合體之製造方法進行說明。

本發明之烯烴類聚合體之製造方法的特徵在於：於本發明之烯烴

聚合用觸媒之存在下進行烯烴類之聚合。

【0068】 於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，本發明之烯烴類聚合用觸媒之詳細情況如上所述。

於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，作為供於聚合之烯烴類，例如可列舉選自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基環己烷等中之 1 種以上，較佳為乙烯、丙烯及 1-丁烯，更佳為丙烯。

於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，可使用複數種烯烴類獲得共聚合體，於該情形時，作為烯烴類，可列舉丙烯與選自乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基環己烷等中之 1 種以上。作為上述烯烴類，較佳為丙烯與選自乙烯及 1-丁烯中之一種以上的組合。

【0069】 於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，較佳為，於含有作為聚合對象之烯烴類之聚合系內，首先，添加所需量之(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物，此後添加所需量之(γ)外部電子供應性化合物，最後添加所需量之(α)本發明之固體觸媒成份。

【0070】 於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，烯烴類之聚合於有機溶劑之存在下或不存在下均可進行，又，丙烯等烯烴類可以氣體及液體之任一狀態使用。

【0071】 於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，聚合溫度較佳為 200℃ 以下，更佳為 100℃ 以下，聚合壓力較佳為 10 MPa 以下，更佳為 5 MPa 以下。

作為聚合方法，可為連續法，亦可為批次式，進而聚合反應可以 1 段進行，亦可以 2 段以上進行。

【0072】 又，於本發明之烯烴類聚合體之製造方法中，於使用含

有(α)本發明之固體觸媒成份、(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物及(γ)外部電子供應性化合物之聚合用觸媒使烯烴類聚合(正式聚合)時，可使用構成本發明之烯烴類聚合用觸媒之成份之一部分或全部使烯烴類預聚合。

【0073】 於進行上述預聚合之情形時，作為成為聚合對象之烯烴類，可為用於正式聚合時之烯烴類之一部分亦可為全部。

【0074】 於進行上述預聚合之情形時，聚合用觸媒之構成成份及烯烴類之接觸順序並無特別限制，較佳為，於設定於惰性氣體環境氣體或烯烴氣體環境氣體中之預聚合系內，首先添加(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物，繼而添加(α)本發明之固體觸媒成份，此後添加 1 種以上丙烯等烯烴類並使該等接觸。於上述預聚合中，於使用(γ)外部電子供應性化合物之情形時，較佳為，於設定於惰性氣體環境氣體或烯烴氣體環境氣體中之預聚合系內，首先添加(β)上述通式(I)所示之有機鋁化合物，繼而添加(γ)外部電子供應性化合物，此後進而添加(α)本發明之固體觸媒成份，此後添加 1 種以上丙烯等烯烴類並使該等接觸。

【0075】 藉由進行上述預聚合，可容易地提高觸媒活性，且容易地獲得立體規則性及粒子性狀優異之聚合體。

【0076】 又，於製造丙烯嵌段共聚合體等嵌段共聚合體之情形時，可藉由進行 2 階段以上之多段聚合而製作，通常，藉由在第 1 段中於聚合用觸媒之存在下使丙烯等烯烴類聚合，並於第 2 段中使乙烯及丙烯等其他烯烴類共聚合而製作。

【0077】 例如，於在第 1 段中使丙烯等烯烴類聚合之情形時，於第 2 段或此後之聚合時可使丙烯以外之 α -烯烴共存或單獨而聚合，作為上述 α -烯烴之例，可列舉：乙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基

環己烷、1-己烯、1-辛烯等。

具體而言，較佳為，於第 1 段中以聚丙烯部之比率成為 20~80 質量%之方式調整聚合溫度及聚合時間而進行聚合，繼而於第 2 段中，導入乙烯及丙烯或其他 α -烯烴，以乙烯-丙烯橡膠(EPR)等橡膠部比率成為 20~80 質量%之方式進行聚合。

【0078】 於嵌段共聚合體之製造時，第 1 段及第 2 段中之聚合溫度較佳為均為 200℃ 以下，更佳為 100℃ 以下。又，於嵌段共聚合體之製造時，聚合壓力較佳為 10 MPa 以下，更佳為 5 MPa 以下。又，各聚合階段之聚合時間(連續聚合之情形時為滯留時間)通常較佳為 1 分鐘~5 小時。

【0079】 作為聚合方法，可列舉：使用環己烷、庚烷等惰性烴化合物溶劑之漿體聚合法、使用液化丙烯等溶劑之塊狀聚合法、實質上不使用溶劑之氣相聚合法。作為聚合方法，較佳為塊狀聚合法或氣相聚合法。

【0080】 本發明之烯烴類聚合體之製造方法係使用含有本發明之固體觸媒成份之烯烴類聚合用觸媒者，故而可於較高之聚合活性下使烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體。

[實施例]

【0081】 以下，一面對比本發明之實施例及比較例一面具體地進行說明，但本發明並不受以下之實施例及比較例之限制。

【0082】

(實施例 1)

(1)固體觸媒成份之製備

向經氮氣充分地取代、具備攪拌機之容量 500 ml 之圓底燒瓶中裝入四氯化鈦 70 ml、甲苯 50 ml 而形成混合溶液，並將液溫保持於 -10°C 。繼而，對經氮氣充分地取代、具備攪拌機之容量 200 ml 之圓底燒瓶裝入二乙氧基鎂(平均粒徑 $57\ \mu\text{m}$ 、容積密度 $0.33\ \text{g/ml}$ 、乙醇含有比率 0 質量%)20 g、甲苯 70 ml、乙醇 0.25 ml(相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 1.0 質量份)而形成懸浮液，進而添加酞酸二正丁酯 26.3 毫莫耳(7.0 ml)。將該懸浮液全部添加於預先保持於液溫 -10°C 之上述混合溶液中，此後使燒杯內溫自 -10°C 升溫至 110°C ，並於 110°C 下一面攪拌 3 小時一面使之反應。反應結束後，以 100°C 之甲苯 167 ml 將所獲得之固體生成物清洗 4 次。此後，新添加常溫之甲苯 123 ml、四氯化鈦 20 ml 並升溫至 110°C ，並一面攪拌 2 小時一面使之反應，反應結束後去除上清液，此後以 40°C 之正庚烷 125 ml 清洗 8 次，藉此獲得目標之固體觸媒成份。

於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.8 質量%，鎂原子之含有率為 18.4 質量%，鹵素原子之含有率為 61.4 質量%，內部電子供體之合計含有率為 13.0 質量%。

【0083】再者，於本實施例及以下所示之實施例、比較例中，二乙氧基鎂中之乙醇含量係指利用以下方法所測定之值。

<二乙氧基鎂中之乙醇含量測定>

向預先進行氮氣取代、測定空質量完畢之 100 ml 茄型燒杯中於氮氣環境氣體下分取二乙氧基鎂約 10 g，並記錄稱量值 $M(\text{g})$ 。繼而，使用真空泵(ULVAC(股)製造、型號 G-100D)於常溫下進行 1 小時減壓乾燥，此後進而升溫至 50°C ，並於 50°C 下進行 2 小時減壓乾燥。冷卻至常溫後，利用氮氣使茄型燒杯內部恢復至常壓後測定所獲得之減壓乾

燥物之稱量值 $N(g)$ ，並根據下述式算出二乙氧基鎂之醇含量。二乙氧基鎂中之醇含量(質量%) = $\{[M(g) - N(g)] / M(g)\} \times 100$

【0084】

(2) 烯烴類聚合用觸媒 1a 之製備

向經氫氣完全取代之內容積 2.0 升之附攪拌機的高壓釜中，裝入三乙基鋁 1.32 毫莫耳、環己基甲基二甲氧基矽烷 0.13 毫莫耳、及上述(1)中獲得之以鈦原子換算計為 0.0026 毫莫耳之固體觸媒成份，製備烯烴類聚合用觸媒 1a。

【0085】

(3) 聚丙烯之製造

對含有上述(2)中製備之烯烴類聚合用觸媒 1a 之附攪拌機的高壓釜，裝入氫氣 2.0 升及液化丙烯 1.4 升，於 20℃ 下進行 5 分鐘預聚合後進行升溫，並於 70℃ 下進行 1 小時聚合反應，藉此製造聚合體(聚丙烯)。對於所獲得之聚合體，利用以下方法測定平均 1 g 固體觸媒成份之聚合活性、所獲得之聚合體之二甲苯可溶組分(XS)、所獲得之聚合體之 MFR(Melt Flow Rate, MFR, 熔融流動速率)、平均粒徑、微粉量、粗粉量、粒度分佈指數(SPAN)、容積密度。將結果示於表 1。

【0086】

< 平均 1 g 固體觸媒成份之聚合活性 >

平均 1 g 固體觸媒成份之聚合活性係藉由下述計算而求得。

聚合活性(g-pp/g-觸媒) = 所獲得之聚合體之質量(g) / 烯烴類聚合用觸媒中所含之固體觸媒成份之質量(g)

【0087】

< 聚合體之二甲苯可溶組分(XS：質量%) >

向具備攪拌裝置之燒杯內裝入 4.0 g 聚合體及 200 ml 對二甲苯，藉由使外部溫度成為二甲苯之沸點以上(約 150℃)，而將燒杯內部之對二甲苯之溫度維持於沸點下(137~138℃)，並且歷時 2 小時使聚合體溶解。此後冷卻至 23℃，將不溶解成份與溶解成份過濾分離。採取上述溶解成份之溶液，將利用加熱減壓乾燥蒸餾去除對二甲苯所獲得的殘留物作為二甲苯可溶組分(XS)，根據其質量求出相對於聚合體(聚丙烯)之相對值(質量(wt)%)。

【0088】

<聚合體之熔融流動速率(MFR)>

顯示聚合體之熔融流動性之熔融流動速率(MFR)係基於 ASTM D 1238、JIS K 7210 進行測定。

【0089】

<聚合體之粒度分佈、微粉量、粗粉量、平均粒徑及粒度分佈指數>

使用數位影像解析式粒徑分佈測定裝置(CAMSIZER、堀場製作所(股)製)，於下述測定條件下進行聚合體之體積基準累積粒度分佈的自動測定，獲得粒徑未滿 75 μm 之微粉量(質量(wt)%)、粒徑超過 2800 μm 之粗粉量(質量(wt)%)及粒度分佈指數(SPAN)的測定值。

(測定條件)

漏斗位置：6 mm

相機之覆蓋區域：基礎相機未滿 3%、變焦相機未滿 10%

目標覆蓋區域：0.5%

進料槽寬度：40 mm

進料槽控制等級：57、40 秒

測定開始等級：47

最大控制等級：80

控制之基準：20

影像率：50%(1：2)

粒徑定義：對每 1 個粒子測定 n 次所得之馬丁直徑的最小值

SPHT(球形性)擬合：1

組限值：於 32 μm ~4000 μm 之範圍內選擇 50 處作為對數尺標

【0090】再者，粒度分佈指數(SPAN)係藉由以下計算式算出。

粒度分佈指數(SPAN)=(以體積基準累積粒度計為 90%之粒徑－以體積基準累積粒度計為 10%之粒徑)/(以體積基準累積粒度計為 50%之粒徑)

【0091】

<容積密度(BD)>

聚合體之容積密度(BD)係依據 JIS K 6721 進行測定。

【0092】

(4)烯烴類聚合用觸媒(乙烯-丙烯共聚合觸媒)1b 之製備

向經氮氣完全取代之內容積 2.0 升之附攪拌機的高壓釜中裝入三乙基鋁 2.4 毫莫耳、環己基甲基二甲氧基矽烷 0.24 毫莫耳及以鈦原子換算計為 0.003 毫莫耳之上述(1)中所獲得之固體觸媒成份，製備烯烴類聚合用觸媒(乙烯-丙烯共聚合觸媒)1b。

【0093】

(5)乙烯-丙烯共聚合體之製造

對含有上述(4)中製備之烯烴類聚合用觸媒 1b 之附攪拌機的高壓釜中裝入液化丙烯 15 莫耳與氫氣 0.20 MPa(分壓)，於 20℃下進行 5 分鐘預聚合後進行升溫，於 70℃下進行 75 分鐘第 1 段之均聚丙烯(均聚

PP)聚合反應，此後回覆至常壓，繼而將反應器內進行氮氣取代後進行高壓釜之計量，減去高壓釜之皮重而算出均聚段(第 1 段)之聚合活性。

再者，作為聚合性能評價及均聚段聚合物性能(MFR、BD)評價用，分取生成之一部分聚合物。再者，該聚合物之 MFR 為 30(g/10 分鐘)，BD 為 0.39。

繼而，將乙烯/丙烯/氫氣以莫耳比為 1.0/1.0/0.043 之方式分別投入反應器內，此後升溫至 70℃，將乙烯/丙烯/氫氣以升/分鐘為 2/2/0.086 之比率之方式分別導入，並且於 1.2 MPa、70℃、1 小時之條件下使該等反應，藉此獲得乙烯-丙烯共聚合。

關於所獲得之乙烯-丙烯共聚合體，利用以下方法測定共聚合(ICP)活性(g-ICP/(g-cat · 小時))、嵌段率(質量%)、VOC 含量(質量 ppm)。將結果示於表 2。

【0094】

< 乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(g-ICP/(g-cat · 小時)) >

乙烯-丙烯嵌段共聚合體形成時之共聚合(ICP)活性及所獲得之共聚合體之嵌段率係根據以下式算出。

共聚合(ICP)活性(g-ICP/(g-cat · 小時)) = ((I(g) - G(g))/烯烴類聚合用觸媒所含之固體觸媒成份之質量(g))/1.0(小時)

此處，I 為共聚合反應結束後之高壓釜質量(g)，G 為均聚 PP 聚合結束後去除未反應單體後的高壓釜質量(g)。

【0095】

< 嵌段率(質量%) >

嵌段率(質量%) = {(I(g) - G(g))/(I(g) - F(g))} × 100

此處，I 為共聚合反應結束後之高壓釜質量(g)，G 為均聚 PP 聚合

結束後去除未反應單體後之高壓釜質量(g)，F 為高壓釜質量(g)。

【0096】

<VOC 含量之測定>

將由上述共聚合反應所獲得之共聚合體於室溫下進行 12 小時風乾後分取 200 g，裝入內容積 2 升之高壓釜中，利用真空泵(ULVAC(股)製、型號 G-100D、極限真空度 10^{-3} Torr)進行 70°C、2 小時之減壓乾燥。繼而，將以丙烯氣體將高壓釜內加壓至 0.5 MPa、減壓至 0.1 MPa 的操作重複進行合計 3 次後，以丙烯氣體將高壓釜內加壓至 0.8 MPa，升溫至 70°C 並保持 1 小時。此後，以 3 分鐘減壓至大氣壓後，於 5 分鐘以內將聚合體全部回收至燒杯中，測定含有 VOC 成份之聚合體之質量 P(g)。

一面將上述燒杯加溫至 70°C，一面使用旋轉式蒸發器進行乾燥，每隔 3 小時測定燒杯質量，於燒杯質量到達恆量時記錄經乾燥之聚合體之質量 S(g)。

每 1 g 聚合體之 VOC 含量係根據以下式算出。

$$\text{每 1 g 聚合體之 VOC 含量 (質量 ppm)} = [\{P(g) - S(g)\} / 200(g)] \times 1000000$$

【0097】

(實施例 2)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，使用酞酸二正丙酯 6.1 ml(26.3 毫莫耳)代替酞酸二正丁酯 7.0 ml，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.5 質量%，鎂原子之含有率為 19.1 質量%，鹵素原子之含有率為 62.8 質量%，內部電子供體之合計含有率為 12.2 質量%。

除了使用上述固體觸媒成份以外，以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，並測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0098】

(實施例 3)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將乙醇之添加量變更為 0.33 ml(相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 1.3 質量份)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 3.2 質量%，鎂原子之含有率為 19.0 質量%，鹵素原子之含有率為 62.6 質量%，內部電子供體之合計含有率為 12.3 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0099】

(實施例 4)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將乙醇之添加量變更為 0.13 ml(相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 0.5 質量份)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.8 質量%，鎂原子之含有率為 18.8 質量%，鹵素原子之含有率為 60.0 質量%，內部電子供體之合計含有率為 13.0 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0100】

(實施例 5)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將酞酸二正丁酯 7.0 ml 變更為酞酸二乙酯 5.4 ml(26.3 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.8 質量%，鎂原子之含有率為 18.8 質量%，鹵素原子之含有率為 60.4 質量%，內部電子供體之合計含有率為 13.9 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0101】

(實施例 6)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將酞酸二正丁酯 7.0 ml 變更為二異丁基丙二酸二甲酯 6.4 ml(26.3 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 3.0 質量%，鎂原子之含有率為 17.9 質量%，鹵素原子之含有率為 60.9 質量%，內部電子供體之合計含有率為 14.9 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0102】

(實施例 7)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將酞酸二正丁酯 7.0 ml 變更為二異丁基丙二酸二乙酯 7.5 ml(26.3 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦

原子之含有率為 3.2 質量%，鎂原子之含有率為 17.8 質量%，鹵素原子之含有率為 61.2 質量%，內部電子供體之含有率為合計 14.5 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0103】

(實施例 8)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將酞酸二正丁酯 7.0 ml 變更為酞酸二異丁酯 7.1 ml(26.3 毫莫耳)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.8 質量%，鎂原子之含有率為 18.3 質量%，鹵素原子之含有率為 61.2 質量%，內部電子供體之合計含有率為 12.9 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0104】

(實施例 9)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將乙醇 0.25 ml 變更為異丙醇 0.26 ml(相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 1.0 質量份)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.7 質量%，鎂原子之含有率為 19.0 質量%，鹵素原子之含有率為 62.1 質量%，內部電子供體之合計含有率為 12.2 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用

觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0105】

(實施例 10)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將乙醇 0.25 ml 變更為異丁醇 0.25 ml(相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 1.0 質量份)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 3.1 質量%，鎂原子之含有率為 18.3 質量%，鹵素原子之含有率為 61.7 質量%，內部電子供體之合計含有率為 13.0 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0106】

(實施例 11)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將二乙氧基鎂 20 g 變更為乙醇含量為 0.30 質量%之二乙氧基鎂(平均粒徑 54 μm ，容積密度 0.32 g/ml)20 g，並將甲苯 50 ml 變更為甲苯 70 ml，而製備懸浮液(此時，該懸浮液含有相對於二乙氧基鎂 100 質量份合計為 1.3 質量%之乙醇)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.5 質量%，鎂原子之含有率為 19.3 質量%，鹵素原子之含有率為 62.3 質量%，內部電子供體之合計含有率為 12.0 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用

觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0107】

(實施例 12)

利用以下方法代替實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」，而製備固體觸媒成份。

即，向經氮氣充分地取代、具備攪拌機之容量 500 ml 之圓底燒瓶中裝入四氯化鈦 70 ml、甲苯 50 ml 而形成混合溶液，並將液溫保持於 -10℃。繼而，向經氮氣充分地取代、具備攪拌機之容量 200 ml 之圓底燒瓶中裝入乙醇含量為 0 質量%之二乙氧基鎂(平均粒徑 43 μm ，容積密度 0.32 g/ml)20 g 及含有乙醇 0.36 體積%之甲苯 70 ml 而形成懸浮液(此時，該懸浮液含有相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 1.0 質量份的乙醇)。將該懸浮液全部添加於預先保持於液溫-10℃之上述混合溶液中，此後將燒杯內溫自-10℃升溫至 110℃，並於 110℃下添加酞酸二正丙酯 26.3 毫莫耳(6.1 ml)，此後維持 110℃並且一面攪拌 3 小時一面使之反應。反應結束後，利用傾析法去除上清液，並以 100℃之甲苯 200 ml 將所獲得之固體生成物清洗 4 次。此後，新添加甲苯 120 ml 及四氯化鈦 20 ml，維持 110℃並且一面攪拌 2 小時一面使之反應。反應結束後，利用傾析法去除上清液，以 40℃之正庚烷 125 ml 清洗 8 次，並進行減壓乾燥，藉此獲得目標之固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.9 質量%，鎂原子之含有率為 18.4 質量%，鹵素原子之含有率為 61.0 質量%，內部電子供體之合計含有率為 12.2 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合

體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0108】

(實施例 13)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將乙醇之添加量變更為 0.18 ml(相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 0.7 質量份)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.7 質量%，鎂原子之含有率為 18.9 質量%，鹵素原子之含有率為 62.5 質量%，內部電子供體之合計含有率為 12.7 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0109】

(比較例 1)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將乙醇之添加量變更為 0.76 ml(相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 3.0 質量份)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 3.6 質量%，鎂原子之含有率為 18.7 質量%，鹵素原子之含有率為 63.6 質量%，內部電子供體之合計含有率為 11.8 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性，所獲得之聚合體均形成塊狀之凝集體，無法進行粒度分佈及 VOC 含量之測定。將結果示於表 1 及表 2。

【0110】

(比較例 2)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將乙醇之添加量變更為 0.40 ml(相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 1.6 質量份)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 3.2 質量%，鎂原子之含有率為 18.9 質量%，鹵素原子之含有率為 63.2 質量%，內部電子供體之合計含有率為 12.1 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0111】

(比較例 3)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，將乙醇之添加量變更為 0.05 ml(相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 0.2 質量份)，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.8 質量%，鎂原子之含有率為 18.6 質量%，鹵素原子之含有率為 62.4 質量%，內部電子供體之合計含有率為 12.2 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0112】

(比較例 4)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，不添加乙醇，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.7 質量%，鎂原子之含有率為 18.7 質量%，鹵素原子之含有率為 62.2 質量%，內部電子供體之合計含有率為 12.4

質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

•
:
:
•
【0113】

(實施例 14)

於實施例 1 之「(2)烯烴類聚合用觸媒 1a 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.13 毫莫耳變更為二乙基胺基三乙氧基矽烷 0.13 毫莫耳，且於實施例 1 之「(4)烯烴類聚合用觸媒 1b 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.24 毫莫耳變更為二乙基胺基三乙氧基矽烷 0.24 毫莫耳，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0114】

(實施例 15)

於實施例 1 之「(2)烯烴類聚合用觸媒 1a 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.13 毫莫耳變更為二環戊基雙(乙基胺基)矽烷 0.26 毫莫耳，且於實施例 1 之「(4)烯烴類聚合用觸媒 1b 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.24 毫莫耳變更為二環戊基雙(乙基胺基)矽烷 0.48 毫莫耳，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0115】

(實施例 16)

於實施例 1 之「(2)烯烴類聚合用觸媒 1a 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.13 毫莫耳變更為 2-異丙基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷 0.13 毫莫耳，且於實施例 1 之「(4)烯烴類聚合用觸媒 1B 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.24 毫莫耳變更為 2-異丙基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷 0.24 毫莫耳，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0116】

(實施例 17)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，變更為亞苺基丙二酸二乙酯 5.9 ml(26.3 毫莫耳)代替酞酸二正丁酯 7.0 ml，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.6 質量%，鎂原子之含有率為 19.0 質量%，鹵素原子之含有率為 61.7 質量%，內部電子供體之含有率為合計 13.4 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0117】

(實施例 18)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，變更為碳酸(2-乙氧基乙基)乙酯 2.1 ml(13.1 毫莫耳)及 3,3-雙(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷 3.4 ml(13.2 毫莫耳)代替酞酸二正丁酯 7.0 ml，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.1 質量%，鎂原子之含有率為 18.8 質量%，鹵素原子之含有率為

62.7 質量%，內部電子供體之含有率為合計 12.4 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0118】

(實施例 19)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，變更為四氫酞酸二乙酯 5.3 ml(26.3 毫莫耳)代替酞酸二正丁酯 7.0 ml，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.8 質量%，鎂原子之含有率為 18.0 質量%，鹵素原子之含有率為 61.5 質量%，內部電子供體之含有率為合計 13.4 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0119】 [表 1]

	醇量 (質量份*)	均聚活性 (g - PP/g-cat)	MFR (g/10 分鐘)	XS (wt%)	微粉 (wt%)	粗粉 (wt%)	SPAN	BD (g/cm ³)
實施例 1	1.0	54,000	4.8	1.4	0.3	0.6	0.56	0.42
實施例 2	1.0	52,800	4.5	1.1	0.3	0.5	0.51	0.40
實施例 3	1.3	54,600	5.6	1.4	0.5	0.7	0.58	0.39
實施例 4	0.5	52,800	5.3	1.3	0.6	0.3	0.46	0.41
實施例 5	1.0	49,100	4.0	1.4	0.4	0.7	0.59	0.40
實施例 6	1.0	48,900	17	2.0	0.1	0.2	0.44	0.40
實施例 7	1.0	50,800	12	2.8	0.1	0.3	0.47	0.40
實施例 8	1.0	55,300	6.0	1.6	0.4	0.5	0.52	0.40
實施例 9	1.0	50,700	5.9	1.3	0.4	0.6	0.59	0.40
實施例 10	1.0	49,500	5.5	1.4	0.5	0.6	0.61	0.39
實施例 11	1.3	53,100	6.0	1.4	0.5	0.5	0.58	0.38
實施例 12	1.0	52,200	5.8	1.3	0.4	0.4	0.49	0.40
實施例 13	0.7	50,600	5.8	1.3	0.4	0.4	0.52	0.41
比較例 1	3.0	30,800	9.7	3.1	無法測定	同左	同左	0.31
比較例 2	1.6	43,400	6.9	1.9	2.1	0.9	1.09	0.35
比較例 3	0.2	53,300	4.5	1.1	0.8	0.3	0.48	0.42
比較例 4	0	52,200	5.1	1.2	0.7	0.3	0.50	0.42
實施例 14	1.0	47,100	18	1.4	0.5	0.5	0.52	0.40
實施例 15	1.0	50,600	22	1.5	0.4	0.5	0.50	0.40
實施例 16	1.0	49,000	16	1.4	0.4	0.7	0.55	0.39
實施例 17	1.0	52,100	4.1	1.8	0.3	0.5	0.54	0.40
實施例 18	1.0	46,600	5.2	1.0	0.6	0.7	0.59	0.39
實施例 19	1.0	48,400	4.4	1.3	0.7	0.7	0.61	0.39

*)相對於二烷氧基鎂 100 質量份之質量份

【0120】 [表 2]

	醇量 (質量份 [*])	ICP 活性 (g-ICP/g-cat·小時)	嵌段率 (質量%)	VOC 量 (質量 ppm)
實施例 1	1.0	16,200	20	2420
實施例 2	1.0	16,800	24	1980
實施例 3	1.3	16,000	23	2060
實施例 4	0.5	14,900	24	2880
實施例 5	1.0	14,400	23	2100
實施例 6	1.0	14,200	20	2030
實施例 7	1.0	15,400	21	2130
實施例 8	1.0	15,900	20	2200
實施例 9	1.0	13,200	20	2510
實施例 10	1.0	14,400	21	2340
實施例 11	1.3	15,000	22	2090
實施例 12	1.0	12,900	20	1810
實施例 13	0.7	13,400	22	2260
比較例 1	3.0	8,300	29	無資料
比較例 2	1.6	12,300	18	1430
比較例 3	0.2	15,100	23	4060
比較例 4	0	14,100	24	4850
實施例 14	1.0	11,000	18	2120
實施例 15	1.0	17,200	28	2200
實施例 16	1.0	16,700	22	2170
實施例 17	1.0	14,200	22	2030
實施例 18	1.0	13,700	23	2110
實施例 19	1.0	14,900	23	2240

*)相對於二烷氧基鎂 100 質量份之質量份

【0121】 根據表 1 及表 2 之結果可知，實施例 1～實施例 19 中所獲得之固體觸媒成份，係使二烷氧基鎂於存在特定量特定之醇之條件下懸浮於惰性有機溶劑中製備而成者，因此，於將其用於烯烴類聚合用觸媒時，可於較高之聚合活性下使烯烴類共聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體。

【0122】 相對於此，如表 1 及表 2 所示般可知，比較例 1 及比較例 2 中所獲得之固體觸媒成份係固體觸媒製備時之醇添加量較多為相對於二烷氧基鎂 100 質量份為 3.0 質量份或 1.6 質量份，因此，於比較

例 1 中，僅獲得聚合活性(均聚活性及 ICP 活性)較低、MFR 及 XS 較高、無法進行粒度分佈及 VOC 含量之測定的塊狀聚合體，於比較例 2 中，僅獲得微粉及粗粉之含有比率較高、SPAN 較大之聚合體。

【0123】 又，如表 1 及表 2 所示般可知，比較例 3 及比較例 4 中所獲得之固體觸媒成份係固體觸媒製備時之醇添加量較少，且為相對於二烷氧基鎂 100 質量份為 0.2 質量份或 0 質量份，因此，所獲得之聚合體之 VOC 含量變高。

(產業上之可利用性)

【0124】 根據本發明，可提供一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其於用於烯烴類聚合用觸媒時，可於較高之聚合活性下使烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體，並且可提供使用該固體觸媒成份之烯烴類聚合用觸媒及烯烴類聚合體之製造方法。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種烯烴類聚合用固體觸媒成份，其特徵在於：其係使二烷氧基鎂 (a)與選自乙醇、正丙醇、正丁醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇中之至少 1 種醇(b)，以上述醇相對於上述二烷氧基鎂 100 質量份而合計為 0.5~1.5 質量份之方式懸浮於惰性有機溶劑中，繼而接觸內部電子供體(c)及鹵化鈦化合物(d)而成。

2. 一種烯烴類聚合用觸媒，其特徵在於含有：

(α)申請專利範圍第 1 項之固體觸媒成份、

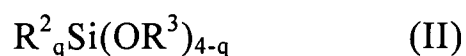
(β)下述通式(I)所表示之有機鋁化合物



(式中， R^1 表示碳數 1~6 之烴基，於存在複數個 R^1 之情形時，各 R^1 可相同亦可不同，Q 表示氫原子、碳數 1~6 之烴氧基、或鹵素原子，於存在複數個 Q 之情形時，各 Q 可相同亦可不同，p 為 $0 < p \leq 3$ 之實數)、及

(γ)外部電子供應性化合物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之烯烴類聚合用觸媒，其中，上述(γ)外部電子供應性化合物為選自下述通式(II)所示之有機矽化合物及下述通式(III)所示之胺基矽烷化合物中之一種以上，



(式中， R^2 表示碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~12 之環烷基或環烯基、碳數 6~15 之芳香族烴基或碳數 6~15 之具有取代基之芳香族烴基，於存在複數個 R^2 之情形時，各 R^2 可相同亦可不同， R^3 表示碳數 1~4 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~6 之環烷基、碳數 6~12 之芳香族烴基、或具有取

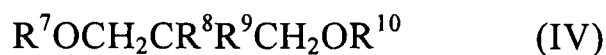
代基之碳數 7~12 之芳香族烴基，於存在複數個 R^3 之情形時，各 R^3 可相同亦可不同， q 為 $0 \leq q \leq 3$ 之整數)



(式中， R^4 及 R^5 表示氫原子、碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~20 之烯基、碳數 3~20 之環烷基或環烯基、或碳數 6~20 之芳基，構成 R^4R^5N 基之 R^4 及 R^5 相互可相同亦可不同，又，亦可相互鍵結而形成環；於存在複數個 R^4R^5N 基之情形時，各 R^4R^5N 基相互可相同亦可不同； R^6 表示碳數 1~20 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 1~20 之烷氧基、乙烯氧基、碳數 3~20 之烯氧基、碳數 3~20 之環烷基或環烷基氧基或碳數 6~20 之芳基或芳氧基，於存在複數個 R^6 之情形時，各 R^6 可相同亦可不同； s 為 1~3 之整數)。

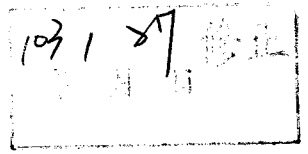
4. 如申請專利範圍第 3 項之烯烴類聚合用觸媒，其中，上述(γ)外部電子供應性化合物為苯基三甲氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、環戊基三甲氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、正丁基三乙氧基矽烷、環戊基三乙氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、第三丁基甲基二甲氧基矽烷、第三丁基乙基二甲氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異丁基二甲氧基矽烷、二異戊基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、環己基環戊基二甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、第三丁基甲基雙(乙基胺基)矽烷、二環己基雙(乙基胺基)矽烷、二環戊基雙(乙基胺基)矽烷、雙(全氫異喹啉基)二甲氧基矽烷、二乙基胺基三甲氧基矽烷或二乙基胺基三乙氧基矽烷。
5. 如申請專利範圍第 2 項之烯烴類聚合用觸媒，其中，上述(γ)外部電子供應性化合物為選自下述通式(IV)所示之二醚化合物中之一種以

上，



(式中， R^8 及 R^9 表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~12 之環烷基或環烯基、碳數 6~12 之芳香族烴基或經鹵素取代之芳香族烴基、具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基、碳數 1~12 之烷基胺基或碳數 2~12 之二烷基胺基，相互可相同亦可不同，亦可相互鍵結而形成環； R^7 及 R^{10} 表示碳數 1~12 之烷基、乙烯基、碳數 3~12 之烯基、碳數 3~6 之環烷基、碳數 6~12 之芳香族烴基或經鹵素取代之芳香族烴基或具有取代基之碳數 7~12 之芳香族烴基，相互可相同亦可不同)。

6. 如申請專利範圍第 5 項之烯烴類聚合用觸媒，其中，上述二醚化合物為 2-異丙基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷或 9,9-雙(甲氧基甲基)蒎。
7. 一種烯烴類聚合體之製造方法，其特徵在於：其係於申請專利範圍第 2 至 6 項中任一項之烯烴類聚合用觸媒之存在下進行烯烴類之聚合。



環己烷、1-己烯、1-辛烯等。

具體而言，較佳為，於第 1 段中以聚丙烯部之比率成為 20~80 質量%之方式調整聚合溫度及聚合時間而進行聚合，繼而於第 2 段中，導入乙烯及丙烯或其他 α -烯烴，以乙烯-丙烯橡膠(EPR)等橡膠部比率成為 20~80 質量%之方式進行聚合。

【0078】 於嵌段共聚合體之製造時，第 1 段及第 2 段中之聚合溫度較佳為均為 200℃ 以下，更佳為 100℃ 以下。又，於嵌段共聚合體之製造時，聚合壓力較佳為 10 MPa 以下，更佳為 5 MPa 以下。又，各聚合階段之聚合時間(連續聚合之情形時為滯留時間)通常較佳為 1 分鐘~5 小時。

【0079】 作為聚合方法，可列舉：使用環己烷、庚烷等惰性烴化合物溶劑之漿體聚合法、使用液化丙烯等溶劑之塊狀聚合法、實質上不使用溶劑之氣相聚合法。作為聚合方法，較佳為塊狀聚合法或氣相聚合法。

【0080】 本發明之烯烴類聚合體之製造方法係使用含有本發明之固體觸媒成份之烯烴類聚合用觸媒者，故而可於較高之聚合活性下使烯烴類聚合，且可以高產率獲得微粉含量、粗粉含量及揮發性有機成份(VOC)含量降低之烯烴類聚合體。

[實施例]

【0081】 以下，一面對比本發明之實施例及比較例一面具體地進行說明，但本發明並不受以下之實施例及比較例之限制。

【0082】

(實施例 1)

(1)固體觸媒成份之製備

向經氮氣充分地取代、具備攪拌機之容量 500 ml 之圓底燒瓶中裝入四氯化鈦 70 ml、甲苯 50 ml 而形成混合溶液，並將液溫保持於 -10°C 。繼而，對經氮氣充分地取代、具備攪拌機之容量 200 ml 之圓底燒瓶裝入二乙氧基鎂(平均粒徑 $57\text{ }\mu\text{m}$ 、容積密度 0.33 g/ml 、乙醇含有比率 0 質量%)20 g、甲苯 70 ml、乙醇 0.25 ml(相對於二乙氧基鎂 100 質量份為 1.0 質量份)而形成懸浮液，進而添加酞酸二正丁酯 26.3 毫莫耳(7.0 ml)。將該懸浮液全部添加於預先保持於液溫 -10°C 之上述混合溶液中，此後使燒杯內溫自 -10°C 升溫至 110°C ，並於 110°C 下一面攪拌 3 小時一面使之反應。反應結束後，以 100°C 之甲苯 167 ml 將所獲得之固體生成物清洗 4 次。此後，新添加常溫之甲苯 123 ml、四氯化鈦 20 ml 並升溫至 110°C ，並一面攪拌 2 小時一面使之反應，反應結束後去除上清液，此後以 40°C 之正庚烷 125 ml 清洗 8 次，藉此獲得目標之固體觸媒成份。

於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.8 質量%，鎂原子之含有率為 18.4 質量%，鹵素原子之含有率為 61.4 質量%，內部電子供體之合計含有率為 13.0 質量%。

【0083】再者，於本實施例及以下所示之實施例、比較例中，二乙氧基鎂中之醇含量係指利用以下方法所測定之值。

<二乙氧基鎂中之醇含量測定>

向預先進行氮氣取代、測定空質量完畢之 100 ml 茄型燒杯中於氮氣環境氣體下分取二乙氧基鎂約 10 g，並記錄稱量值 $M(\text{g})$ 。繼而，使用真空泵(ULVAC(股)製造、型號 G-100D)於常溫下進行 1 小時減壓乾燥，此後進而升溫至 50°C ，並於 50°C 下進行 2 小時減壓乾燥。冷卻至常溫後，利用氮氣使茄型燒杯內部恢復至常壓後測定所獲得之減壓乾

最大控制等級：80

控制之基準：20

影像率：50%(1：2)

粒徑定義：對每 1 個粒子測定 n 次所得之馬丁直徑的最小值

SPHT(球形性)擬合：1

組限值：於 32 μm ~4000 μm 之範圍內選擇 50 處作為對數尺標

【0090】 再者，粒度分佈指數(SPAN)係藉由以下計算式算出。

粒度分佈指數(SPAN)=(以體積基準累積粒度計為 90%之粒徑－以體積基準累積粒度計為 10%之粒徑)/(以體積基準累積粒度計為 50%之粒徑)

【0091】

<容積密度(BD)>

聚合體之容積密度(BD)係依據 JIS K 6721 進行測定。

【0092】

(4)烯烴類聚合用觸媒(乙烯-丙烯共聚合觸媒)1b 之製備

向經氫氣完全取代之內容積 2.0 升之附攪拌機的高壓釜中裝入三乙基鋁 2.4 毫莫耳、環己基甲基二甲氧基矽烷 0.24 毫莫耳及以鈦原子換算計為 0.003 毫莫耳之上述(1)中所獲得之固體觸媒成份，製備烯烴類聚合用觸媒(乙烯-丙烯共聚合觸媒)1b。

【0093】

(5)乙烯-丙烯共聚合體之製造

對含有上述(4)中製備之烯烴類聚合用觸媒 1b 之附攪拌機的高壓釜中裝入液化丙烯 15 莫耳與氫氣 0.20 MPa(分壓)，於 20℃ 下進行 5 分鐘預聚合後進行升溫，於 70℃ 下進行 75 分鐘第 1 段之均聚丙烯(均聚

PP)聚合反應，此後回覆至常壓，繼而將反應器內進行氦氣取代後進行高壓釜之計量，減去高壓釜之皮重而算出均聚段(第 1 段)之聚合活性。

再者，作為聚合性能評價及均聚段聚合物性能(MFR、BD)評價用，分取生成之一部分聚合物。再者，該聚合物之 MFR 為 30(g/10 分鐘)，BD 為 0.39。

繼而，將乙烯/丙烯/氫氣以莫耳比為 1.0/1.0/0.043 之方式分別投入反應器內，此後升溫至 70℃，將乙烯/丙烯/氫氣以升/分鐘為 2/2/0.086 之比率之方式分別導入，並且於 1.2 MPa、70℃、1 小時之條件下使該等反應，藉此獲得乙烯-丙烯共聚合體。

關於所獲得之乙烯-丙烯共聚合體，利用以下方法測定共聚合(ICP)活性(g-ICP/(g-cat · 小時))、嵌段率(質量%)、VOC 含量(質量 ppm)。將結果示於表 2。

【0094】

< 乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(g-ICP/(g-cat · 小時)) >

乙烯-丙烯嵌段共聚合體形成時之共聚合(ICP)活性及所獲得之共聚合體之嵌段率係根據以下式算出。

共聚合(ICP)活性(g-ICP/(g-cat · 小時)) = ((I(g) - G(g))/烯烴類聚合用觸媒所含之固體觸媒成份之質量(g))/1.0(小時)

此處，I 為共聚合反應結束後之高壓釜質量(g)，G 為均聚 PP 聚合結束後去除未反應單體後的高壓釜質量(g)。

【0095】

< 嵌段率(質量%) >

嵌段率(質量%) = {(I(g) - G(g))/(I(g) - F(g))} × 100

此處，I 為共聚合反應結束後之高壓釜質量(g)，G 為均聚 PP 聚合

質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0113】

(實施例 14)

於實施例 1 之「(2)烯烴類聚合用觸媒 1a 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.13 毫莫耳變更為二乙基胺基三乙氧基矽烷 0.13 毫莫耳，且於實施例 1 之「(4)烯烴類聚合用觸媒 1b 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.24 毫莫耳變更為二乙基胺基三乙氧基矽烷 0.24 毫莫耳，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0114】

(實施例 15)

於實施例 1 之「(2)烯烴類聚合用觸媒 1a 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.13 毫莫耳變更為二環戊基雙(乙基胺基)矽烷 0.26 毫莫耳，且於實施例 1 之「(4)烯烴類聚合用觸媒 1b 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.24 毫莫耳變更為二環戊基雙(乙基胺基)矽烷 0.48 毫莫耳，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0115】

(實施例 16)

於實施例 1 之「(2)烯烴類聚合用觸媒 1a 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.13 毫莫耳變更為 2-異丙基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷 0.13 毫莫耳，且於實施例 1 之「(4)烯烴類聚合用觸媒 1b 之製備」中，將環己基甲基二甲氧基矽烷 0.24 毫莫耳變更為 2-異丙基-2-異丁基-1,3-二甲氧基丙烷 0.24 毫莫耳，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0116】

(實施例 17)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，變更為亞苄基丙二酸二乙酯 5.9 ml(26.3 毫莫耳)代替酞酸二正丁酯 7.0 ml，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.6 質量%，鎂原子之含有率為 19.0 質量%，鹵素原子之含有率為 61.7 質量%，內部電子供體之含有率為合計 13.4 質量%。

使用上述固體觸媒成份以與實施例 1 同樣之方式製備 2 種聚合用觸媒，並以與實施例 1 同樣之方式分別製造聚丙烯及乙烯-丙烯共聚合體，測定各種物性。將結果示於表 1 及表 2。

【0117】

(實施例 18)

於實施例 1 之「(1)固體觸媒成份之製備」中，變更為碳酸(2-乙氧基乙基)乙酯 2.1 ml(13.1 毫莫耳)及 3,3-雙(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷 3.4 ml(13.2 毫莫耳)代替酞酸二正丁酯 7.0 ml，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式製備固體觸媒成份。於該固體觸媒成份中，鈦原子之含有率為 2.1 質量%，鎂原子之含有率為 18.8 質量%，鹵素原子之含有率為