

公告本

**發明專利說明書** FP13764D

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93134460

※ 申請日期：93.11.11

※IPC 分類：C08F4/651, 4/654, 19/02

**一、發明名稱：(中文/英文)**

乙烯(共)聚合用觸媒之經改良固體組分及其用法

IMPROVED SOLID COMPONENT OF CATALYST FOR THE (CO)POLYMERIZATION  
OF ETHYLENE AND PROCESS FOR ITS USE

**二、申請人：(共 1 人)**

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

波利麥里歐洲股份有限公司

POLIMERI EUROPA S.P.A.

代表人：(中文/英文)(簽章)

保羅西昂尼

CIONI, PAOLO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

義大利布林底希市伊里可菲米街 4 號

Via Enrico Fermi 4, Brindisi, Italy

國籍：(中文/英文)

義大利

Italy

### 三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 朱塞普康提 / CONTI, GIUSEPPE
2. 寇拉多艾德索 / ADESSO, CORRADO
3. 法蘭西斯寇孟康尼 / MENCONI, FRANCESCO
4. 法蘭西斯寇馬西 / MASI, FRANCESCO

國 籍：(中文/英文)

- 1.~4. 義大利  
Italy

### 四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 義大利； 2003.11.14； MI2003A 002206
2. 義大利； 2004.09.10； MI2004A 001722

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

### 三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 朱塞普康提 / CONTI, GIUSEPPE
2. 寇拉多艾德索 / ADESSO, CORRADO
3. 法蘭西斯寇孟康尼 / MENCONI, FRANCESCO
4. 法蘭西斯寇馬西 / MASI, FRANCESCO

國 籍：(中文/英文)

- 1.~4. 義大利  
Italy

### 四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 義大利； 2003.11.14； MI2003A 002206
2. 義大利； 2004.09.10； MI2004A 001722

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於乙烯(共)聚合用觸媒之經改良固體組分及使用該組分的(共)聚合方法。

### 【先前技術】

更明確地說，本發明係關於觸媒固體組分及利用彼製得的觸媒，該觸媒以鈦、鎂及氯為主，也可包含惰性固體，適用於引發乙烯的聚合與共聚合方法，特別是在氣相中，以製得線性聚乙烯，較佳為具有低至超低密度。

如習知，線性低密度聚乙烯(亦稱為 LLDPE)可形成許多實際應用中廣為使用的熱塑性聚合物群，由於其流變、機械及熱性質之良好組合，使其適於以熔融狀態加工，以供具良好可焊性、耐撕裂與貫穿性、可撓性及透明度的單與多層板及薄膜之製造。

這些聚乙烯由乙烯共聚物組成，該乙烯共聚物含有量介於 0.1 至 20 莫耳 % 之一或多種選自具 4 至 10 個碳原子的一級  $\alpha$ -烯烴之其他單體(共單體)，有時候也包含比該  $\alpha$ -烯烴遠更低量的丙烯。其係藉由經精確選擇的 Ziegler-Natta 聚合方法變化製得，使乙烯在含適當量所需共單體之混合物中聚合，所以，基於相對反應性比率及其他取決於觸媒特徵與加工條件的因素，將特定量之以上的  $\alpha$ -烯烴嵌入由乙烯單體單元構成的鏈中。基於嵌入的共單體之量與類型及其分布，通常都沒有完整的統計數字，製得具不同性質的 LLDPE。

由許多關於此主題的刊物可輕易地發現以上明示的方法

與進一步的細節，其中，舉例來說，可列舉由 John Wiley & Sons，第二版(1986 年)，第 6 卷，第 429 至 453 頁中的論文「Encyclopedia of Polymer Science and Engineering」。

適於形成具高分子量之實質上線性的乙烯共聚物之 Ziegler-Natta 觸媒一般都由固體組分組成，該固體組分包含週期表第 4 至 6 族元素，較佳為鈦、鈮或鉻，與烷基鋁或氯化烷基鋁接觸而成的化合物。頃已提出許多變化與替代案，其中由具複雜形態學之二氯化鎂組成的活性觸媒支撐物之導入特別地重要。

舉例來說，US 3,642,746 說明藉由過渡金屬化合物與利用電子供體處理的氯化鎂之接觸而製得觸媒組分。根據美國專利 4,421,674，藉由過渡金屬化合物與氯化鎂在乙醇中的溶液之噴霧乾燥產物之接觸而製得觸媒的固體組分。

根據專利 UK 1,401,708，藉由鹵化鎂、未經鹵化的過渡金屬化合物與鹵化鋁之交互作用而製得觸媒的固體組分。美國專利 3,901,863 與 4,292,200 說明藉著使未經鹵化的鎂化合物、未經鹵化的過渡金屬化合物及鹵化鋁彼此接觸而製得觸媒的固體組分。由此製得的產物係混合氯化物，其結晶結構具有適於作為乙烯與  $\alpha$ -烯烴的聚合活性中心之晶格缺陷。

美國專利 4,843,049 與歐洲專利申請案 EP-243,327，說明含鈦、鎂、鋁、氯及烷氧基的固體組分，該固體組分分別地透過懸浮技術在低壓力與溫度時，並且以容器或管狀反應器在高壓力與溫度時進行的乙烯(共)聚合法中具有高活性，這些固體組分一般都藉由噴霧乾燥氯化鎂的乙醇溶液

而獲得活性支撐物，該支撐物依序分別地與四烷氧化鈦或與四氯化鈦及氯化烷基鈦起反應。

在「Polymer」第34卷(16)、1993年，第3514至3519頁中刊載的論論顯示在氯化鎂上支撐Ti與Hf為主的固體聚合觸媒形成期間將特定量的質子性化合物加至共觸媒的效應。一般都會觀察到活性降低及製得的聚合物分子量增加。

觸媒在習知技藝中亦為已知，其中過渡金屬化合物係固定於固體載體，該固體載體為有機或無機本質，可視情況需要經物理及/或化學處理以獲得適當的形態學。這些固體載體的實施例為二價金屬經氧化的化合物(例如氧化物、經氧化與經羧酸化的無機鹽)，或二價金屬的羥基氯化物或氯化物，特別是氯化鎂。

此技藝中尤屬已知的是利用鹵化鋁使含鎂、鈦、鹵素、烷基及電子供體的錯合物活化而製得的觸媒固體組分。此類的錯合物皆可沈積在載體上，特別是多孔性載體，然後活化而得到特別適用於氣相乙烯的聚合或共聚合之觸媒固體組分。關於此習知技藝，必須參考專利US 4,293,673、US 4,302,565、US 4,302,566、US 4,303,771、US 4,354,009、US 4,359,561、US 4,370,456、US 4,379,758、US 4,383,095及US 5,290,745中說明與列舉的。

即使這些方法與觸媒能夠在氣相中進行聚合而可以良好的工業生產力製得粒狀的聚乙烯，但經證明就相關的微粒流變特徵而言並不完全適合，由於存在微細產物、顆粒的脆性及特定的殘餘膠黏性，所以傾向於產生結塊區域。再者，就每單位觸媒重量製得的聚合物量來看，冀望進一步

改良這些方法的生產力。

由某些聚乙烯(特別是線性密度聚乙烯(LLDPE))的殘餘膠黏性衍生而成的進一步問題與這些材料的運輸、儲存及後續處理有關，呈粒狀可能造成阻礙物及結塊之形成，而呈薄膜狀可能造成分離與展開成軸薄膜之困難。

當以上氣相方法用於製造具等於或低於 0.915 克/毫升，特別是介於 0.900 至 0.912 克/毫升之間之密度的線性聚乙烯時會遇到特別嚴重的缺點，該線性聚乙烯在薄膜領域中廣為使用。在此例中，事實上，不僅與細粒的殘餘膠黏度有關的問題增加，而且其傾向於變形且結塊，使得可能形成的結塊造成運輸、儲存及後續材料加工操作困難，或造成分離與展開成軸薄膜困難，而且要進行其聚合步驟有相當的困難，由於到可能崩塌之前，流體床的重量會一直增加，所以在密度低於 0.910 以下時幾乎無法以工業規模進行。為此，具低於 0.915 之密度的 LLDPE(也可稱為 VLDPE)之製造主要仍係利用懸浮液、溶液或高壓方法達成，但其中關於使用液體媒劑作為稀釋劑仍有缺點。

在低或極低的密度範圍內可製造聚乙烯的方法與觸媒，具有此特徵而可採取氣相方法，這無疑地代表相當大的改良。亦極度想要達到該方法的高度生產力，以增加產物量並且降低觸媒的殘餘不純物量。

現在已經發現可藉由簡單及習用方法製得在可溶於極性化合物的氯化鎂製備而成的載體上之 Ziegler-Natta 觸媒固體組分，該簡單及習用方法使得經製得具改良觸媒活性與選擇性的觸媒可得到即使經高達 50℃ 的長時期儲存之後，

仍具優異流變與機械性質及極低殘餘膠黏性的乙烯共聚物。特別是已經發現可獲得具等於或低於 0.950 克/毫升之密度的線性聚乙烯所需的顯著較低膠黏性，更甚者，已可藉由氣相方法製造低至 0.900 至 0.915 克/毫升的密度之聚乙烯。

### 【發明內容】

據此，本發明係關於乙烯(共)聚合用觸媒的固體組分，包含介以下範圍之內的鈦、鎂、氯、經有機氧化的質子性化合物  $D_p$  及中性電子供體的非質子性化合物  $D$ ：

$$Mg/Ti = 1.0 \text{ 至 } 50; \quad D/Ti = 1.0 \text{ 至 } 15;$$

$$Cl/Ti = 6.0 \text{ 至 } 100; \quad D_p/D = 0.05 \text{ 至 } 3;$$

該固體組分可藉由構成本發明第二個目的的方法有利地製得，該方法包含以下的連續步驟：

(a) 在該電子供體非質子性化合物  $D$  中形成氯化鎂與具下式(I)之鈦化合物的混合物及溶解：



式中  $R^3$  各自獨立地表示烴基或具 1 至 15 碳原子的醯基；  
 $X$  各自選自氯、溴或碘；

$v$  的值為 3 或 4，並表示鈦的氧化態，

$a$  係由 0 至  $v$  的數字，

而鎂與鈦的莫耳比介於 1/1 至 50/1；

(b) 自步驟(a)製備之該混合物部分分離化合物  $D$  直到獲得在室溫時為固體之殘餘物為止，其中  $D/Ti$  比率介於 1.5 至 40，

(c) 形成該固體殘餘物在液態烴媒劑中的懸浮液，



(d) 以  $D_p/D$  莫耳比率介於 0.1 至 1.2，較佳為 0.2 至 1.2，並保持該混合物直到想要的觸媒固體組分形成為止的量之經有機氧化的質子性化合物  $D_p$  加入該懸浮液。

根據較佳具體例，亦將適當粒狀的惰性固體 I 加至(a)中的溶液，該固體 I 具有載體的功能及/或有利於產生本發明固體組分的所需形態學。

根據本發明的固體組分使得可製得具極高活性的觸媒，特別是朝向形成具有可產生結合非常想要的性質，例如：優異的流變學，包括至少高於 20，較佳為介於 25 至 40 之根據 ASTM D1238-01 的剪切靈敏度；高機械耐性、耐撕裂性、抗張強度、耐貫穿性；低薄膜膠黏性之合成物的形態學、分子量分布及鏈中可能的共單體之乙烯聚合物與共聚物的方向選擇。為達此目的，必須在能夠形成想要的聚合觸媒之前，先以一或多個步驟與烷基鋁接觸且起反應，對該固體組分進行活化處理。

照慣例，根據本專利案，引述一群組中包括的元素、基團、取代基、化合物或其一部分時，亦包含引述該群組的元素相互彼此之混合物。

該固體組分較理想的特徵為構成成分之間具以下的莫耳比：

$$\text{Mg/Ti} = 1.5 \text{ 至 } 10; \quad \text{D/Ti} = 3.0 \text{ 至 } 8.0;$$

$$\text{Cl/Ti} = 10 \text{ 至 } 25; \quad \text{D}_p/D = 0.1 \text{ 至 } 2.0;$$

又更佳地，該  $D_p/D$  比率介於 0.2 至 1.0。

鈦可以氧化態 +3 或 +4 存在於固體組分中，或者也以此二種氧化態的化合物之混合物的形態。氧化態一般都取決於

所用的製備方法。

根據較佳具體例，固體組分的 10 至 90 重量%，較佳為 20 至 70 重量%可由該惰性固體組成，其餘的百分比為觸媒活性部分。習慣上該惰性固體可在該製備方法的步驟(a)期間依想要的比例添加而涵括於固體組分中。

非質子性電子供體化合物 D 可為任何有機化合物，在步驟(a)的加工條件之下為液體，由於具有選自第 15 與 16 族非金屬化合物的雜原子而具有配位能力，較佳為具 3 至 20 個碳原子的有機化合物，較佳為 4 至 10 個碳原子，更佳為包含至少一鏈結至碳原子的氧原子。化合物 D 為彼等屬於脂肪族或芳香族之線性或環狀的酮、醚、酯、胺、鹽胺、硫醚及原黃酸酯組群者。醚、酮及酯，特佳為環狀醚。典型的實施例為二丁醚、二己醚、甲乙酮、二異丁酮、四氫呋喃、二噁烷、醋酸乙酯、丁內酯或其混合物。

根據本發明，質子性之經有機氧化的化合物 D<sub>p</sub>係於中等至高鹼性情況之下可釋放酸質子的化合物，例如  $pK_a \leq 16$  的化合物。D<sub>p</sub>較佳為選自具以下式(II)的化合物：



式中：

R 為含 1 至 30 個碳原子之視情況經氟化的脂肪族、環脂族或芳香族基，

A 為選自具通式  $CR^1R^2$ 、CO、SCO 及 SO 的二價基團，較佳為 CO 或  $CR^1R^2$ ，其中  $R^1$  與  $R^2$  各自獨立地為氫或具 1 至 10 個碳原子的脂肪族或芳香族基團，更佳為 CO

m 為 0 或 1。

特別是該 D<sub>0</sub>係選自醇類與有機酸、脂肪族或芳香族，較佳為具 2 至 10 個碳原子的脂肪族。適於此目的的化合物之典型實施例為：乙醇、丁醇、己醇、異丁醇、戊醇、苯甲醇、酚、苯基丁醇、壬醇、新戊醇、環己醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二甘醇單甲醚、醋酸、丙酸、苯甲酸、己酸、2-乙基己酸、多用途酸(versatic acid)(酸混合物)、苯基丁酸、己二酸、丁二酸單乙酯或其混合物。

該觸媒固體組分的製法包含第一步驟(a)，在含電子供體化合物 D 的液體中製備具式(I)之鈦化合物與氯化鎂的混合物。鎂與鎂之間的原子比率與想要的固體組分實質上相同，亦即介於 1.0 至 50。供體化合物 D 以至少足以溶解以上步驟(a)期間的大部分化合物之量添加。一般較理想有至少 50%之該化合物被溶解，更佳為至少 80%，又更佳為全部的氯化鎂都被溶於溶液中。較佳為使用 D/Ti 莫耳比介於 5 至 100，更佳為 10 至 50。

適當地選擇用於製得本觸媒固體組分之具式(I)的鈦化合物以便於步驟(a)採用的加工條件之下，至少部分地溶於電子供體化合物 D 中。R<sup>3</sup>基團較佳為選自具 2 至 15 個碳原子的脂肪族烷基或鹽基，更佳為 3 至 10 個碳原子，X 較佳為氯。適當的鈦化合物為氯化物與溴化物，例如 TiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>3</sub>、TiBr<sub>4</sub>及醇鈦或羧酸鈦。適於此目的的四醇鈦為四正丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四異丙氧基鈦及四異丁氧基鈦。羧酸鹽的實施例為四丁酸鈦、四己酸鈦、多用途酸鈦及二氯二己酸鈦或三氯醋酸鈦等混合型化合物。

相對於 TiCl<sub>4</sub>，三氯化鈦係較不溶於供體化合物 D 的固體

組分，但已發現三氯化鈦仍然適於形成想要的固體組分，即使三氯化鈦無法完全地溶於步驟(a)中。

步驟(a)中添加的氯化鎂可為任何結晶形態，非晶形或混合型。較佳為使用無水氯化鎂。非晶形或半晶形  $MgCl_2$  可利用不同的習知方法製得，例如藉由在乙醇或丁醇等醇類中的溶液噴霧乾燥。由此製得的氯化鎂可能包含殘餘量醇，正常都少於 5 重量%，更快溶於供體 D 中。

根據特定的具體例，步驟(a)中添加的氯化鎂可在同一步驟(a)中至少部分地在原位形成，藉由金屬鎂與鈦+4化合物的反應，較佳為四氯化鈦，相應地還原成  $Ti^{+3}$ 。在此例中，反應混合物較佳為在步驟(a)中完成構成成分之添加之前先經過濾。舉例來說，以上的專利 US 5,290,745 中有說明此類的技術。

在步驟(a)的混合物之製備中組分的添加順序並沒有關係。 $Ti$  化合物與  $MgCl_2$  皆可視情況需要添加至呈適當化合物 D 中的溶液形態之混合物中，該化合物 D 也可以不同。必要時，供體化合物 D 也可與不同的惰性液體，例如，芳香族烴，混合，通常達 1/1 之體積比。

步驟(a)習慣上包含使如上形成的混合物保持在室溫至供體化合物 D 的沸點之間的溫度，一般為 50 至 120°C，歷經數分鐘至 24 小時，以便溶解最大量之該鈦與鎂化合物。

根據本發明之特佳形態，步驟(a)最終製得的混合物也可包含，在懸浮液中，一定量的粒狀惰性固體 I，該惰性固體 I 可能具有不同的功能，例如，改良觸媒微粒的機械性質、支撐觸媒固體以增加可有效利用的觸媒表面，或可作為觸

媒固體之製備的步驟(b)中之增稠劑。適於此目的的惰性固體為聚苯乙烯或聚酯等細粒或粉末狀的特定聚合物，該聚合物可根據習知技藝加以改質。較佳為以中性或合成氧化矽等無機固體的各種變化，也可為市售可得的氧化鈦、矽鋁酸鹽、碳酸鈣、氯化鎂(實質上不溶的形態)或其組合使用。該惰性固體 I 較佳為具介於 10 微米至 300 微米的平均顆粒尺寸及窄粒徑分布的粒狀。適於此目的的氧化矽一般都是具 BET 表面積介於 150 至 400 平方米/克，總多孔性等於或高於 80% 且平均孔隙半徑 50 至 200 埃的微球形氧化矽(大小 20 至 100 微米)。

加至(a)中的混合物之惰性固體量一般都由普通熟於此藝之士根據惰性固體在觸媒中或在其製備中的角色選定。習慣上都使用在製備結束時相對於固體組分的總重量，惰性產物的含量介於 10 至 90 重量%，較佳為 20 至 70 重量%之量。特別是主要地添加惰性固體作為增稠劑時，較佳為可獲得惰性產物最終含量為 25 至 50 重量%的量。若惰性固體主要地作為載體，在最終產物中的量較佳為介於 40 至 60 重量%。

將惰性固體 I 加入步驟(a)的混合物之步驟並不重要。該固體可在其他化合物之前，或在其他的化合物溶解及可能的溶液過濾之後加入供體 D。在較佳具體例中，將惰性固體，特別是氧化矽，加入在一部分化合物 D 的懸浮液中，並在加至含鈦與鎂化合物及餘量 D 的混合物之前，視情況需要地在攪拌的情況之下加熱數分鐘。

在步驟(a)的最終，藉由任何適於此目的的技術，例如藉

由添加過量烴化合物，如己烷或庚烷，而沈澱，或藉由蒸發，在步驟(b)中自大部分的電子供體化合物 D 分離出製得的混合物，直到獲得想要的 D/Ti 莫耳比為止。最終得到固態或具糊狀稠度的殘餘物。

任何蒸發技術皆可供用於此目的，例如驟蒸、蒸餾、流動蒸發、噴霧乾燥，較佳為後者。有一具體例中，藉由噴霧乾燥蒸發包含將混合物(溶液或懸浮液)加熱至接近沸點的溫度，並經由噴霧推送混合物至低於大氣壓力操作或鈍氣再循環處理室中。依此方法，製得具想要大小，一般都具有介於約 10 至約 200 微米直徑的細粒。

在該步驟(b)結束時製得的固體中，基本上所有的鈦都吸附且以物理的方式分散在氯化鎂上。

在後繼的步驟(c)中，將步驟(b)的殘餘物加至固體部分基本上不可溶的惰性液體中。適當的惰性液體一般都是烴類，可視情況需要經鹵化，例如經氟化，特別是像己烷、環己烷、庚烷、癸烷等等的脂肪族、環狀或線性烴類。

若步驟(a)中就已經添加過惰性液體，該惰性液體可與化合物 D 一起蒸發，或者，特別是當惰性液體的沸點比 D 更高時，惰性液體會部分地殘餘於含固體殘餘物的混合物中，由此直接地形成步驟(c)最終時得到的懸浮液。在步驟(c)中液體的量並不重要但是習慣上固體/液體比可介於 10 至 100 克/升。

已發現供體化合物 D 在常溫條件之下將穩定地黏附於以上的固體殘餘物，而且利用像步驟(c)的懸浮液用之惰性液體清洗時不會移除太多的量。

根據本發明的特定形態，以上步驟(b)中製得的固體殘餘物，或步驟(c)的惰性液體中的懸浮液也是一樣，可依專利 US 4,302,566、US 4,354,009 或 US 5,290,745 中說明的方式製得，本文中將其內容併入以供參考，特別是有關所謂「前驅物」的製備。

因此，根據本發明的固體組分也可根據該步驟(d)或依序地該步驟(c)與(d)改質固體觸媒前驅物而製得，該固體觸媒前驅物包含鈦、鎂、氯、非質子性電子供體化合物 D 及視情況需要地惰性固體化合物 I，其中構成成分按照以下的莫耳比：

$Mg/Ti = 1$  至  $50$ ； $D/Ti = 2.0$  至  $20$ ； $Cl/Ti = 6$  至  $100$ ；較佳為  $Mg/Ti = 1.5$  至  $10$ ； $D/Ti = 4.0$  至  $12$ ； $Cl/Ti = 10$  至  $30$ ；而且該惰性固體 I 的量相對於前驅物的總重量，係介於  $0$  至  $95$  重量%，較佳為  $20$  至  $60$  重量%。

在根據本發明方法的步驟(d)中，將以上定義之含至少一具酸或弱酸特性的氫原子之質子性化合物  $D_p$  加入根據步驟(c)製得的懸浮液。以該化合物  $D_p$  與電子供體化合物的莫耳比介於  $0.1$  至  $1.2$ ，較佳為  $0.2$  至  $1.2$ ，又更佳為  $0.3$  至  $0.7$  的量添加該化合物  $D_p$ 。

使經有機氧化的質子性化合物  $D_p$  與存在於懸浮液中部分地取代供體 D 的固體起反應直到達平衡為止，亦即當液體中的  $D_p/D$  比率保持固定。化合物  $D_p$  較佳為以等於或低於 D 有效地黏附於步驟(c)中製得的固體(或有時候黏附於固體前驅物)之莫耳量添加。習慣上將混合物加熱至介於  $40$  至  $100^\circ C$ ，更佳為  $60$  至  $80^\circ C$  的值，達  $5$  分鐘至  $5$  小時的時

間而進行反應。反應一般都在 60 分鐘以內達到平衡。

在較佳具體例中，在室溫時將質子性化合物 D<sub>1</sub> 加至懸浮液，然後在攪拌的情況之下，將懸浮液加熱至想要的溫度 20 至 40 分鐘。

該觸媒固體組分較佳為由至少 90 重量%(更佳為 95 重量%)之該組分鈦、鎂、氯、D、D<sub>1</sub> 及視情況需要地惰性固體組成。若在步驟(a)中加入的鈦與鎂組分基本上為氯化物，製得的該固體組分又更佳為實質上由該組分組成。另一方面，若步驟(a)中至少部分地使用羧酸鹽或醇鹽，由於與該羧酸鹽或醇鹽交換，所以最終產物中經氧化的質子性化合物 D<sub>1</sub> 也可表示不同於步驟(d)中添加具式(II)的化合物之化合物混合物。然而，有時候整體而言由於該經有機氧化的質子性化合物之存在而引發的有利效應並未得到改善。

習慣上在受控制且惰性的氣氛(例如氮或氬，端視烷基鋁與觸媒的固體組分對空氣與溼氣的靈敏度而定)中進行以上所有觸媒固體組分製備之操作。

本發明固體組分中含的鈦量較佳為不超過 10 重量%，更佳為介於 1 至 5 重量%。就觸媒活性的觀點來看，高於 10 重量%的鈦含量不會提供任何進一步的優點，假設由於額外的鈦係依非活性形態存在固體中，或者無法與要聚合的烯烴交互作用。

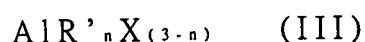
由此製得的觸媒固體組分可藉由適於此目的的習知液/固分離手段自液體分離出來，例如傾倒、過濾、離心或這些的組合，除了溶劑蒸發以外。之後利用烴溶劑清洗並視情況需要地乾燥，或保持在該溶劑的懸浮液中。



由此製得的固體組分將形成供 $\alpha$ -烯烴(共)聚合用的優異觸媒與適當活化劑及/或共觸媒的組合，該共觸媒由鋁的烷基有機金屬化合物，較佳為烷基鋁或鹵化烷基鋁，組成。

特別是在本發明的較佳具體例中，先使該固體組分與適當量的烷基鋁或鹵化烷基鋁接觸並起反應而活化，其後使經活化的固體組分與適當量的三烷基鋁接觸並起反應而形成最終的觸媒。

根據此較佳的具體例，以介於 0.1 至 1.5，較佳為 0.2 至 1.3，又更佳為 0.3 至 1.0 的  $Al/(D+D_p)$  比率添加使固體組分與以下通式(III)所示的烷基鋁或鹵化烷基鋁在適當惰性液體媒劑中接觸並起反應：



式中：

$R'$  為含 1 至 20 個碳原子的線性或分支烷基基， $X$  係選自  $H$  及  $Cl$ ，較佳為  $Cl$ ，且「 $n$ 」係介於 1 至 3，較佳為 2 至 3 的十進位數。

具式(III)的鹵化烷基鋁屬於習知並廣為使用於烯烴聚合領域。較佳的鹵化烷基鋁為具式(III)的化合物，其中  $R'$  為線性或分支脂肪族基，具 2 至 8 個碳原子。這些化合物的典型實施例為二鹵化乙基鋁、鹵化二乙基鋁、個半鹵化乙基鋁、二鹵化異丁基鋁、鹵化二辛基鋁。根據習知技藝可依適當比例混合鹵化鋁與三烷基鋁及/或具「 $n$ 」等於 1 與 2 之個別混合型烷基鹵而製得具非整十進位「 $n$ 」值的烷基鋁。

該式(III)中包含的烷基鋁亦屬習知，其中有許多為市售可得的產品。這些烷基鋁的典型實施例為三烷基鋁，例如

三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三丁基鋁、三己基鋁、三辛基鋁及如氫化二乙基鋁、氫化二丁基鋁、氫化二辛基鋁、二氫化丁基鋁等氫化烷基鋁。

具式(III)的鋁之有機金屬化合物可依其原來的形態，或依在選自室溫時為液體之烴類惰性有機溶劑，例如己烷、庚烷、甲苯，中的溶液形態，或者也可依在類似於以上固體 I 的惰性固體上之受支撐形式添加。

根據本發明的較佳形態，特別是在製造 LLDPE 的後續用途，可利用兩種不同之具式(III)的鋁之有機金屬化合物依二步驟有效地進行該固體組分相之活化。依全部莫耳比率  $Al/(D + D_p)$  介於 0.1 至 1.3，較佳為 0.4 至 1.1 的量，在第一步驟中以該固體組分相與三烷基鋁(式(III)中的  $n = 3$ )起反應，而第二步驟中以該固體組分相與氫化二烷基鋁(式(III)中的  $n = 2$ ， $X = Cl$ )。第一與第二步驟通常都不會將固體組分分離出來。還有在活化最終較理想為使經活化的組分留在可能含烷基鋁或未反應的烷基鹵之液體反應媒劑的懸浮液中。

另一個較佳的形態中，在該第一步驟中  $AlR_3/(D + D_p)$  比率介於 0.1 至 0.4，且在第二步驟中  $AlR_2Cl/(D + D_p)$  比率介於 0.2 至 0.7。

利用以上方法製得之經活化的觸媒組分包含相對於總鈦量，至少 20% 還原態的鈦(氧化態+3)。還原態的鈦較佳為總鈦量的 50%，更佳地 80%。鈦+3 的量一般都會隨著與固體組分起反應之具式(III)的烷基鋁量增加而增加，所以可根據熟於此藝之士的經驗加以調整。

呈活化態與非活化態的固體組分可藉著與適當共觸媒接觸並起反應而形成供 $\alpha$ -烯烴，明確地說乙烯，(共)聚合用觸媒。

可與如以上說明般活化的固體組分結合而使用的共觸媒為普通用於 Ziegler-Natta 觸媒製備技藝者，特別是包含選自鋁、鎂、鎳、鋅及鋰，較佳為鋁，更佳為各烷基中含 1 至 10，又更佳為 1 至 5 個碳原子之三烷基鋁的金屬之烴基化合物。這些之中，特佳為三甲基鋁、三乙基鋁、三正丁基鋁、三異丁基鋁。

在本發明的觸媒中，有關於所採用的聚合系統與加工參數，(共觸媒中的)金屬與(觸媒固體組分中的)鈦之間的原子比率介於 10:1 至 500:1，較佳為 50:1 至 200:1。若固體組分未經活化，較理想為使用至少 100 到 400 之金屬/Ti 比，而經活化的組分較佳為利用金屬/Ti 原子比率介於 50:1 至 200:1 處理。

根據習知的技術，藉由固體組分與共觸媒之間的接觸，藉由使該等組分依其原來的形態或在適當的液體媒劑，通常為烴，較佳為與在彼中製得經活化的固體組分之相同液體媒劑中起反應以免懸浮液與液體分離而形成該觸媒。液體媒劑中的共觸媒濃度介於 0.1 至 1.0 莫耳/升。製備觸媒的溫度並沒有特別的限定，較佳為介於 0°C 到觸媒在聚合方法中的操作溫度，亦即達 120°C 甚至更高的溫度。

觸媒的形成普通在室溫時就已經非常快速。該等組分之間的接觸通常都選自 5 秒至 30 分鐘，端視開始聚合之前的溫度而定。根據操作要求，可在聚合反應器原位地形成觸

媒，或在適當裝置中進行之後再填入反應器。特別是在氣相聚合的情況中，特別是利用流體床技術，較理想為經活化的固體組分與共觸媒溶液分開地填入反應器，直接在聚合環境中形成觸媒。在此例中，接觸時間由流體床的加工條件決定且介於數秒至將近 1 分鐘。

也可使用未經活化的固體組分，藉著與適量的共觸媒或以上指定的三烷基鋁接觸並起反應製備聚合觸媒。在此例中，活化與觸媒之形成同時發生，使用的是相同的烷基鋁，但發現事實上並不一定會製得具有與如以上說明的分兩個分開步驟製造的觸媒相同特性之觸媒，即使所用的組分相同也是一樣。已經發現的是無中間活化步驟製得的聚合觸媒，這相當於本發明之目的，特別適合懸浮液的聚合方法。

本發明的另一目的係關於乙烯的(共)聚合方法，亦即用於乙烯之聚合以得到線性聚乙烯並且用於乙烯與丙烯或其他 $\alpha$ -烯烴，較佳為 4 至 10 個碳原子的 $\alpha$ -烯烴之共聚合，該方法包含使乙烯與視情況需要之至少一 $\alpha$ -烯烴，在適當的聚合條件之下，較佳為在氣相中，在以上根據本發明的觸媒存在時起反應。觸媒的量一般都由熟於此領域之士選定以便使加工溫度得到控制，亦即使得聚合不會過度地放熱且不會造成聚合物細粒軟化及熔融。較佳為選擇加入反應器的觸媒量使鈦濃度相對於合併產物以重量計介於 1 至 5 ppm。

在以上提到的專利，特別是 US 4,302,566 與 US 4,293,673 中有引用不同的觸媒說明適於使用根據本發明的觸媒之氣相聚合加工條件的典型與非限定實施例。

根據本發明的氣相聚合方法習慣上都根據習知的流體床技術，根據要製得的(共)聚合物密度(通常 LLDPE 之範圍為 0.90 至 0.95)，在 70 至 115℃ 的溫度，並在 500 至 1000 千帕的壓力時，使單體氣流與足量的本發明觸媒接觸而進行。

經過分布板以便均勻地支撐，配合有效攪拌、懸浮觸媒及形成的聚合物微粒，將添加更高 30 至 50 倍體積的再循環氣之單體填料流送到反應器底部，該單體流有一部分，或第二種單體流較佳為具冷卻功能的液體形態，可能的話藉由低沸點惰性液體之存在，例如己烷，使流體床維持在想要的溫度。

較佳為經由惰性氣流將懸浮液之經活化的固體組分及共觸媒導入流體床，其中經活化的固體組分與來自反應器底部的單體接觸而在原位形成觸媒。聚合物顆粒將觸媒本身包在裡面並藉著與流體床的氣相中之單體接觸而長成想要的尺寸。

氫或其他適合作為鏈轉移劑的習知化合物也可分數次在反應器的適當高度之處加入觸媒流本身中，以便將平均分子量調整至想要的值。再者，根據目前使用中的氣相聚合技術，氣體混合物中也有為量 30 體積%的惰性氣體，通常為氮。

連續地移除在流體床下方區域之由此製得的聚合物並送到回收段。使觸媒去活化並藉由適當沖洗塔的氣流分離殘餘氣體與聚合物。大部分的未反應氣體將升至流體床上方的反應器段，然後被抽到壓縮機中並當作再循環產物送回

反應器。

根據以上詳述的內容，根據本發明的觸媒可偕同優異的結果而用於乙烯的普通工業聚合法以得到線性聚乙烯，以及用於乙烯與丙烯或更高碳數 $\alpha$ -烯烴，較佳為具 4 至 10 個碳原子的共聚合中以得到與特定聚合條件及 $\alpha$ -烯烴的量與結構有關之具不同特性的共聚物。可製得，例如，密度介於 0.890 至 0.970 克/立方公分，較佳為 0.900 至 0.950 克/立方公分，且重量平均分子量  $M_w$  介於 20,000 至 500,000 之線性聚乙烯。較佳為用於製造線性低或中密度聚乙烯(習知縮寫為 VLDPE 或 LLDPE)之乙烯共聚合中的 $\alpha$ -烯烴為 1-丁烯、1-己烯及 1-辛烯。一旦其他所有條件已經確定，根據共聚物中想要的共單體含量選擇 $\alpha$ -烯烴/乙烯莫耳比率，而且通常介於 0.005 至 2.0，較佳為 0.1 至 1.0，又更佳為，0.1 至 0.4。

由此製得的乙烯(共)聚物具有優異的機械與流變特性，可與具有相似組成和密度之最佳市售聚乙烯的特性相比擬或甚至更高，但具有遠更小的膠黏性，以膠黏力表示，通常低於 260 cN，較佳為介於 130 至 200 cN，而由僅含一類型電子供體化合物的固體組分製造之利用類似方法但在傳統觸媒存在時製得的聚乙烯具有高於 300 cN 的膠黏力值。

根據本發明的特定具體例，該乙烯共聚合方法可有利地用於在本發明的聚合觸媒存在的情況之下，在包括乙烯及至少一具 4 至 10 個碳原子的 $\alpha$ -烯烴之氣體混合物的氣相中聚合而製造具低至超低密度的線性聚乙烯，換言之在 0.915 克/毫升以下，較佳為介於 0.900 至 0.915 克/毫升，更佳為

0.905 至 0.915 克/毫升。較佳為，根據要製得的(共)聚合物密度，在介於 70 至 95℃ 之溫度，並在介於 300 至 3000 千帕的壓力，更佳為 500 至 1000 千帕時進行該聚合方法。較佳為用於此線性低或極低密度聚乙烯(表示為 LLDPE 及 VLDPE)之  $\alpha$ -烯烴為 1-丁烯、1-己烯及 1-辛烯及該共單體的混合物，例如莫耳比 2/1 的 1-己烯/1-丁烯。有時候，也可適當地以相對於乙烯之莫耳比介於 0.1 至 0.3 之聚丙烯進行反應。一旦其他所有條件都已經選定之後，就可由技術專家選擇  $\alpha$ -烯烴/乙烯莫耳比以製得最終在共聚物中的共單體含量，較佳為介於 0.1 至 0.80，更佳為 0.1 至 0.4。為了達到由此製得的聚乙烯之最佳性能，已發現使用隨著共聚物分子量增加而增加(介於上述範圍內)的  $\alpha$ -烯烴/乙烯比很方便。

根據本具體例，製得密度低於 0.915 克/毫升，重量平均分子量  $M_w$  介於 20,000 至 500,000 且 MWD 分布( $M_w/M_n$ )介於 2 至 7，較佳為 2.5 至 4 的線性聚乙烯。由於這些乙烯共聚物顯示鏈中的形態學、分子量分布及共單體分布情形如此而可提供合成物極為所欲的性質，例如：優異的流變學，包括至少高於 20，較佳為介於 25 至 40 之根據 ASTM D1238-01 的剪切靈敏度(通常簡稱 SS)；高機械耐性、耐撕裂性、抗張強度、耐貫穿性；低薄膜殘餘膠黏性及粒狀。具體而言降低的膠黏性可依此方法控制氣相加工以免流體床重量不想要的增加及崩塌的風險。

#### 【實施方式】

本發明特別地藉由以下僅為例示目的而提供的實施例舉

例說明許多的形態，應不得理解為限制發明本身的範圍。

#### 實施例

運用以下的分析與特徵化方法。

#### 熔融流動指數(MFI)

根據標準 ASTM-D 1238 E 技術測量與聚合物平均分子量有關的熔融流動指數。MFI 表示在 190℃ 時利用 2.16 公斤的重物測量，表示成 10 分鐘內熔融的聚合物克數(克/10 分鐘)。

#### 剪切靈敏度，(SS)

計算 2.16 公斤的 MFI 與 21.6 公斤的 MFI 之間的比率，二者皆根據以上的標準測量。已知此參數與分子量分布有關。

#### 密度

根據 ASTM D1505-98 的方法測定。

#### 殘餘膠黏性

根據 ASTM D5458-95 的膠黏力測量決定。

#### 撞擊

根據 ASTM D1709-01(試驗方法 B)的方法測定。

#### 耐貫穿性

根據 ASTM D5748-95 的方法測定。

#### 愛爾曼多(Elmendorf)撕裂力試驗

根據 ASTM D1922-00 的方法測定。

#### 試藥與材料

以下的試藥與材料係具體地用於以下實施例的實際具體例目的中。除非指明，否則以自供應商取得的形態使用該



等產品。

ALDRICH 的氯化鎂 ( $\text{MgCl}_2$ , 粉末, 純度 > 99.9%); ALDRICH 的三氯化鈦 ( $\text{TiCl}_3$ , 純度 > 99.9%); 由 BASF 製造的 2-乙基己酸 (純度 99.00%); ALDRICH 的 1-丁醇 (純度 99.8%); ALDRICH 的四氫呋喃 (THF) (純度 99.9%); 二乙基單氯化鋁 (DEAC) (純度 99.90%); 三正己基鋁 (純度 99.90%)、三乙基鋁 (純度 99.90%)、三甲基鋁 (純度 99.90%), CROMPTON 的產品由 Synthesis-(PR)製造, 名為 SYNTSOL LP 7, 藉著通過分子篩而純化的正庚烷。

#### 實施例 1

將根據美國專利 5,290,745 中說明的方法製備之 30 毫升含 1.0 克粉末狀固體前驅物的庚烷懸浮液, 其內容完整地涵括在本文中作為參考資料, 特別是其實施例 1, (a)與(b)段關於藉由噴霧乾燥技術製備固體前驅物的部分, 裝在設有機械攪拌並置於氮氣環境底下的 200 毫升玻璃容器中。該前驅物含有 660 毫克具觸媒活性的組分, 該組分包含 0.51 毫莫耳鈦、2.82 毫莫耳鎂、7.17 毫莫耳氯、4.34 毫莫耳四氫呋喃 (THF; 電子供體化合物 D) 及 340 毫克具以下特徵之氧化矽: 平均直徑 0.1 微米, 孔隙度 0.25 公撮/克, BET 表面積 25 平方米/克。

再添加 70 毫升庚烷及 0.2 毫升 1-丁醇 (2.19 毫莫耳), 室溫時使懸浮液保持在攪拌的情況之下 20 分鐘。然後升到 75 °C 時 25 分鐘, 接著再使混合物冷卻到室溫。

製得含 1025 毫克含以下構成成分的觸媒固體組分之懸浮液: 鈦 0.51 毫莫耳; 鎂 2.82 毫莫耳; 氯 7.17 毫莫耳; 氧

化矽 340 毫克；THF 2.01 毫莫耳；BuOH 1.65 毫莫耳，同時固體中的 BuOH/THF 比率等於 0.826。不從懸浮液分離出固體組分，而藉由以下實施例中說明的處理直接地進行活化。

#### 實施例 2

以兩個後續步驟與適當量的烷基鋁接觸並起反應而活化實施例 1 製得的固體組分。

將 1.3 毫升在庚烷中 1M 的三正己基鋁 (THA；1.3 毫莫耳)，稀釋在另一份約 10 毫升的庚烷中 (THA/(BuOH+THF) 比 = 0.355)，加入 100 毫升實施例 1 中製得之含 1000 毫克固體組分的懸浮液中，該懸浮液係於氮氣作用之下導入玻璃容器中。使全部混合物在室溫時保持在攪拌的情況之下約 60 分鐘，然後在相同溫度時添加 2.17 毫升在庚烷中 1M 的氯化二乙基鋁 (DEAC；2.17 毫莫耳；DEAC/(BuOH+THF) 比 = 0.593)，使混合物保持在攪拌的情況之下 60 分鐘。製得經活化的固體組分懸浮液，該懸浮液具有 4.5 毫莫耳/升的鈦濃度，係直接地導入聚合反應器供想要的聚乙烯之製備。

#### 實施例 3

精確地重複先前實施例 1 的步驟，但添加 0.35 毫升的純 2-乙基-己酸 (AEE；2.19 毫莫耳) 代替正丁醇，當作質子性化合物 D<sub>p</sub>。結束時，獲得在庚烷懸浮液中有 1064 毫克觸媒固體組分，該組分包含：0.50 毫莫耳鈦；2.82 毫莫耳鎂；7.17 毫莫耳氯；339.88 毫克氧化矽；3.39 毫莫耳 THF；0.92 毫莫耳 AEE，在固體上的莫耳比率 AEE/THF = 0.272。

#### 實施例 4

利用實施例 2 中說明的相同步驟活化先前實施例 3 中製

得的觸媒固體組分，但使用以下的試藥量：

以 1.3 毫升在庚烷中 1M 的三正己基鋁(1.3 毫莫耳)稀釋在約 10 毫升的庚烷中( $\text{THA}/(\text{AEE}+\text{THF})$ 比=0.302)，2.17 毫升 1M 的氯化二乙基鋁(DEAC; 2.17 毫莫耳;  $\text{DEAC}/(\text{AEE}+\text{THF})$ 比 = 0.503)。

結束時製得含鈦濃度等於 4.4 毫莫耳/升的懸浮液。

#### 實施例 5

精確地重複先前實施例 1 的步驟，使用相同量的相同試藥，唯一不同之處以 0.1 毫升丁醇(1.095 毫莫耳)加入固體前驅物懸浮液，而非 0.2 毫升。結束時，獲得在庚烷懸浮液中有 952 毫克觸媒固體組分，該組分包含：0.50 毫莫耳鈦；2.82 毫莫耳鎂；7.17 毫莫耳氮；340 毫克氧化矽；2.83 毫莫耳 THF；0.825 毫莫耳 BuOH，在固體物質中的莫耳比 BuOH/THF 等於 0.291。

#### 實施例 6

利用先前實施例 2 中指示的相同步驟活化如先前實施例 5 中說明般製得的觸媒固體組分。

將 0.87 毫升在庚烷中 1M 的三正己基鋁(0.87 毫莫耳)，稀釋在另一份 10 毫升的庚烷中( $\text{THA}/(\text{BuOH}+\text{THF})$ 比 = 0.238)，加入 100 毫升實施例 5 中製得之含 952 毫克固體組分的懸浮液中，該懸浮液係於氮氣作用之下導入玻璃容器中。使混合物在室溫時保持在攪拌的情況之下約 60 分鐘，在相同溫度時，添加 2.17 毫升在庚烷中 1M 的氯化二乙基鋁(DEAC; 2.17 毫莫耳;  $\text{DEAC}/(\text{BuOH}+\text{THF})$ 比 = 0.594)，保持在連續攪拌的情況之下 60 分鐘。製得經活化的固體組

分懸浮液，該懸浮液具有 4.5 毫莫耳/升的鈦濃度，以其原來的形態用於聚合反應中。

實施例 7 至 14：乙烯之製備。

在類似上述專利 US 4,302,565、US 4,302,566、US 4,303,771 中舉例說明並說明的反應器之總內容量 2.33 立方米，具有圓柱幾何形狀的氣相流體床中利用 1-己烯( $C_6$ )進行乙烯( $C_2$ )的不同共聚合試驗，其內容完整地併入本文中作為參考資料。在 84°C 的平均溫度時進行反應。藉由氣體表面速率約 0.50 米/秒的分布板自底下導入含乙烯與 1-己烯的氣流。各試驗依以下表 1 指示般固定乙烯/1-己烯的比率。表 1 亦指示流體床的條件(重量、高度及由 BTO 表示的滯留時間、床周轉率)。

將如先前實施例 2 或 4 中說明般製備之經活化的固體組分懸浮液連同由在己烷中的 5 重量%三甲基鋁(TMA)或三乙基鋁(TEA)組成之共觸媒溶液，以慮及根據表 1 指明的 Al/Ti 原子比率之流速由側面導入反應器。

藉由經活化的固體組分與共觸媒直接地在流體床中原位地形成最終經活化形態的觸媒。

在反應器下方部分連續地移除所製得之具表 1 所示的密度與平均直徑(APS)之概略呈球形微粒的聚合物，進行觸媒之去活化，分離未經反應的單體並送到押出造粒裝置以製得適於運輸與後續轉置的粒狀產物。表 1 指出各試驗的觸媒活性(以觸媒中每克鈦對應的聚合物公斤數)。

以一部分聚合物檢視流變性質(熔融指數 MI 與剪切應力 SS)與密度特徵。使用 UNION TR60 型中空押出裝置搭配

Bielloni 單層鑄型生產線進行成膜以製得適於測量機械性質(耐貫穿性、撞擊及愛爾曼多試驗(MD))的薄膜。測量一部分薄膜以根據 ASTM D5458-95 的方法測定與殘餘膠黏性有關的膠黏力。

#### 實施例 15 及 16(比較性)

利用相同反應器並在類似先前實施例 7 至 14 中說明的條件之下進行聚合試驗，使用根據以上專利 US 5,290,745 製備，但重複先前實施例 2 的方法而活化之未經改質的固體組分開始製得的觸媒。所採用的條件與聚合物的特性總結於以下表 1 與 2 中。

檢視表 2 中的資料時，相對於利用傳統觸媒為主的方法製得的聚乙烯特徵值 327 與 350 cN，根據本發明的所有實施例皆可立即看到聚乙烯的膠黏力有令人驚訝的降低(總是低於 190 cN)。相較之下，其他所有的特性皆與傳統聚乙烯的普通值一致。

表 1：聚合方法

| 實施例                                    | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15<br>(比較) | 16<br>(比較) |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|------------|
| 觸媒固體組分(實施例編號)                          | 2     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | 2     | 2     | -          | -          |
| 壓力(kPa)                                | 605   | 708   | 771   | 779   | 833   | 790   | 725   | 745   | 690        | 748        |
| 烷基鋁                                    | TMA   | TEA   | TEA   | TMA   | TMA   | TMA   | TMA   | TMA   | TEA        | TMA        |
| Al/Ti(原子/原子)                           | 91    | 95    | 85    | 79    | 110   | 46    | 75    | 73    | 141.2      | 93.5       |
| H <sub>2</sub> /乙烯(莫耳/莫耳)              | 0.225 | 0.199 | 0.172 | 0.182 | 0.184 | 0.202 | 0.196 | 0.184 | 0.185      | 0.22       |
| 己烯/乙烯(莫耳/莫耳)                           | 0.149 | 0.177 | 0.163 | 0.151 | 0.154 | 0.161 | 0.145 | 0.138 | 0.140      | 0.153      |
| 床總量(kg)                                | 58    | 56    | 55    | 54    | 53    | 52    | 54    | 54    | 57.6       | 54.1       |
| 床高(m)                                  | 2.1   | 2.2   | 2.2   | 2.2   | 2.3   | 2.1   | 2.1   | 2.0   | 2.1        | 1.99       |
| BTO(hr)                                | 3.0   | 3.0   | 3.1   | 3.2   | 2.8   | 2.8   | 3.0   | 3.0   | 2.5        | 2.7        |
| 生產力(kg/hr)                             | 19.1  | 19.0  | 17.7  | 17.0  | 17.0  | 19.0  | 19.0  | 18.0  | 22.7       | 20         |
| 活性(kg <sub>PE</sub> /g <sub>Ti</sub> ) | 1163  | 1170  | 1053  | 1015  | 1053  | 948   | 1068  | 1060  | 1290       | 910        |

表 2：聚 乙 烯 特 徵

| 實施例                      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     | 13     | 14     | 15<br>(比較) | 16<br>(比較) |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|------------|
| MI (g/10min)             | 2.55   | 2.67   | 2.56   | 2.63   | 2.46   | 2.48   | 2.60   | 2.55   | 2.83       | 2.51       |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> )   | 0.9171 | 0.9175 | 0.9181 | 0.9167 | 0.9177 | 0.9173 | 0.9171 | 0.9182 | 0.9192     | 0.9169     |
| S.S.                     | 31.0   | 29.6   | 30.6   | 30.0   | 31.2   | 29.7   | 30.5   | 30.0   | 31.0       | 29.0       |
| 總體密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 0.297  | 0.303  | 0.310  | 0.284  | 0.274  | 0.276  | 0.308  | 0.325  | 0.331      | 0.352      |
| APS (μm)                 | 566    | 620    | 617    | 651    | 643    | 670    | 536    | 540    | 513        | 563        |
| 膠黏力(cN)                  | 183    | 172    | 158    | 181    | 183    | 166    | 176    | 169    | 327        | 350        |
| 貫穿(N/mm)                 | 1461   | 1461   | 1356   | 1501   | 1776   | 1642   | 1450   | 1536   | 1387       | 1450       |
| 撞擊強度(J/mm)               | 35     | 43     | 41     | 50     | 33     | 50     | 44     | 42     | 33         | 37         |
| 愛爾曼多 MD (N/mm)           | 130    | 121    | 103    | 101    | 106    | 110    | 134    | 136    | 132        | 170        |

實施例 17 至 23：乙 烯 之 (共)聚 合

在先前實施例 7 中的相同氣相流體床中利用 1-己烯(C<sub>6</sub>)進行乙 烯(C<sub>2</sub>)的不同共聚合試驗。在 84℃ 的平均溫度時進行反應。藉由氣體表面速率約 0.50 米/秒的分布板自底下導入含乙 烯與 1-己烯的氣流。各試驗依以下表 3 指示般固定乙 烯/1-己烯的比率。表 3 亦指示流體床的條件(重量、高度及由 BTO 表示的滯留時間、床周轉率)。

將如先前實施例 2 或 6 中說明般製備之經活化的固體組分懸浮液連同由在己烷中的 5 重量%三甲基鋁(TMA)或三乙基鋁(TEA)組成之共觸媒溶液，以慮及根據表 1 指明的 Al/Ti 原子比率之流速由側面導入反應器。

藉由經活化的固體組分與共觸媒直接地在流體床中原位地形成最終經活化形態的觸媒。

在反應器下方部分連續地移除所製得之具表 3 所示的密度與平均直徑(APS)之概略呈球形微粒的聚合物，進行觸媒之去活化，分離未經反應的單體並送到押出造粒裝置以製得適於運輸與後續轉置的粒狀產物。表 3 指出各試驗的觸媒活性(以觸媒中每克鈦對應的聚合物公斤數)。

以一部分聚合物檢視流變性質(熔融指數 MI 與剪切應力 SS)與密度特徵。使用 UNION TR60 型中空押出裝置搭配 Bielloni 單層鑄型生產線進行成膜以製得適於測量機械性質(耐貫穿性及撞擊)的薄膜。

#### 實施例 24(比較性)

在相同反應器並在類似先前實施例 17 中說明的條件之下進行聚合試驗，使用根據以上專利 US 5,290,745 製備，並重複先前實施例 2 的方法而活化之未經改質的固體組分開始製得的觸媒。然而，由於漸增的床重而無法完成聚合試驗，生產數分鐘之後，氣流可能就無法再支撐流體床。此結果可歸咎於由此製得之共聚物過大的膠黏性，該共聚物傾向於聚合反應器本身中結塊且難以移除。因此可證明本發明的方法代表的是不同的技術發展。



表 3：聚合方法與產物之特徵化

| 實施例                                    | 17    | 18    | 19    | 20    | 21    | 22    | 23    | 24(比較) |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 經活化的固體組分(實施例編號)                        | 2     | 2     | 2     | 2     | 6     | 6     | 6     | ---    |
| 壓力(kPa)                                | 516   | 553   | 676   | 673   | 535   | 550   | 520   | 535    |
| 溫度(°C)                                 | 80    | 83    | 82    | 84    | 80    | 83    | 84    | 80     |
| TEA/Ti(莫耳/原子)                          | 61    | 61    | 70    | 60    | 48    | 47    | 45    | 63     |
| H <sub>2</sub> /乙烯(莫耳/莫耳)              | 0.102 | 0.135 | 0.205 | 0.216 | 0.108 | 0.225 | 0.170 | 0.112  |
| 1-己烯/乙烯(莫耳/莫耳)                         | -     | -     | 0.163 | 0.149 | -     | 0.145 | -     | -      |
| 1-丁烯/乙烯(莫耳/莫耳)                         | 0.227 | 0.186 | ---   | ---   | 0.215 | -     | 0.315 | 0.215  |
| 床總量(kg)                                | 49    | 50    | 48    | 52    | 54    | 56    | 56    | >60    |
| BTO(h)                                 | 2.3   | 2.4   | 2.3   | 2.4   | 2.6   | 2.7   | 2.6   | n.d.   |
| 生產力(kg/hr)                             | 20.8  | 20.8  | 21    | 21.5  | 20.6  | 20.4  | 20    | n.d.   |
| 活性(kg <sub>PE</sub> /g <sub>Ti</sub> ) | 1080  | 1138  | 1054  | 1043  | 953   | 919   | 940   | n.d.   |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> )                 | 0.908 | 0.913 | 0.913 | 0.914 | 0.909 | 0.913 | 0.913 | n.d.   |
| 表觀密度(g/cm <sup>3</sup> )               | 0.269 | 0.270 | 0.274 | 0.298 | 0.300 | 0.340 | 0.302 | n.d.   |
| MI (g/10min)                           | 1.0   | 1.17  | 2.97  | 3.43  | 0.98  | 3.08  | 1.3   | n.d.   |
| S.S.                                   | 29.1  | 30.2  | 31.4  | 32    | 30.1  | 28.7  | 29.9  | n.d.   |
| 貫穿(N/mm)                               | 1048  | 1342  | 1337  | 1298  | 1050  | 1320  | 1315  | n.d.   |
| 撞擊強度(J/mm)                             | 98    | 63    | 67    | 65    | 97    | 68    | 61    | n.d.   |

n.d.：未測定

## 五、中文發明摘要：

一種乙烯(共)聚合用觸媒之觸媒及固體組分，包含以下莫耳範圍的鈦、鎂、氯、經有機氧化的質子性化合物  $D_p$  及中性電子供體的非質子性化合物  $D$ ：

$$Mg/Ti = 1.0 \text{ 至 } 50; \quad D/Ti = 1.0 \text{ 至 } 15;$$

$$Cl/Ti = 6.0 \text{ 至 } 100; \quad D_p/D = 0.05 \text{ 至 } 3;$$

及用以製得該組分的方法，包含以下的連續步驟：

(a) 在該電子供體的非質子性化合物  $D$  中形成氯化鎂與具下式(II)之鈦化合物的混合物及溶解：



式中  $R^3$  各自獨立地表示烴基或具 1 至 15 碳原子的鹽基；  
 $X$  各自選自氯、溴或碘；

「 $v$ 」的值為 3 或 4，且「 $a$ 」係由 0 至「 $v$ 」的數字，

而鈦與鎂的莫耳比介於 1/1 至 50/1；

(b) 自步驟(a)製備之該混合物部分分離化合物  $D$  直到獲得在室溫時為固體之殘餘物為止，其中  $D/Ti$  比率介於 1.5 至 40，

(c) 形成該固體殘餘物在液態烴媒劑中的懸浮液，

(d) 以莫耳比  $D_p/D$  介於 0.1 至 1.2 並可保持該混合物直到達到平衡為止的量之該經有機氧化的質子性化合物  $D_p$  加入該懸浮液而形成想要的固體觸媒組分。

## 六、英文發明摘要：

Catalyst and solid component of catalyst for the (co)polymerization of ethylene, comprising titanium, magnesium, chlorine, a protic organo-oxygenated compound  $D_p$  and a neutral aprotic electron-donor compound  $D$ , in the following molar ranges:

$Mg/Ti = 1.0-50$ ;  $D/Ti = 1.0-15$ ;

$Cl/Ti = 6.0-100$ ;  $D_p/D = 0.05-3$ ;

and a process for obtaining said component comprising the following steps in succession:

(a) formation of a mixture and dissolution, in said electron-donor aprotic compound  $D$ , of a magnesium chloride and a titanium compound having formula II):



wherein each  $R_3$  independently represents a hydrocarbyl or acyl radical having from 1 to 15 carbon atoms; each  $X$  is selected from chlorine, bromine or iodine;

" $v$ " has the value of 3 or 4, and " $a$ " is a number varying from 0 to " $v$ ",

with a molar ratio between titanium and magnesium ranging from 1/1 to 50/1;

(b) partial separation of the compound  $D$  from said mixture prepared in step (a) until a residue is obtained, solid at room temperature, wherein the  $D/Ti$  ratio ranges from 1.5 to 40,

(c) formation of a suspension of said solid residue in a liquid hydrocarbon medium,

(d) addition to said suspension of said organo-oxygenated protic compound  $D_p$ , in such a quantity that the molar ratio  $D_p/D$  ranges from 0.1 to 1.2 and maintaining the mixture until equilibrium is reached, to form the desired solid component of catalyst.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 公告本

(10年9月30日修正本)

修正本

第 93134460 號「乙 烯 (共) 聚 合 用 觸 媒 之 經 改 良 固 體 組 分 及 其 用 法」專 利 案

(2011 年 9 月 30 日修正本)

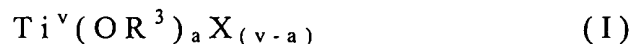
## 十、申請專利範圍：

1. 一種乙 烯 (共) 聚 合 用 觸 媒 之 固 體 組 分，包 含 以 下 莫 耳 比 範 圍 之 鈦、鎂、氯、經 有 機 氧 化 的 質 子 性 化 合 物  $D_p$  及 中 性 電 子 供 體 的 非 質 子 性 化 合 物  $D$ ：

$$Mg/Ti = 1.0 \text{ 至 } 50; \quad D/Ti = 1.0 \text{ 至 } 15;$$

$Cl/Ti = 6.0 \text{ 至 } 100$ ； $D_p/D = 0.05 \text{ 至 } 3$ ，及另包含相對於該固體組分的總重量，其含量介於 10 至 90 重量 % 之呈粒狀型式的惰性固體，其中該固體組分以包含以下的連續步驟的方法製備：

- (a) 在非質子性電子供體化合物  $D$  中形成氯化鎂與具式 (I) 之鈦化合物的混合物及溶解：



及加入粒狀型式的惰性固體；

式中  $R^3$  各自獨立地表示烴基或具 1 至 15 碳原子的醯基；

$X$  各自選自由氯、溴及碘所組成之群組；

$v$  為 3 或 4，並表示鈦的氧化態，

$a$  為 0 至  $v$  的數字，

而鎂與鈦的莫耳比介於 1/1 至 50/1；

- (b) 自步驟 (a) 製備之該混合物部分分離化合物  $D$  直到獲得在室溫時為固體之殘餘物為止，其中  $D/Ti$  比率介於 1.5 至 40，

- (c) 形成該固體殘餘物在液態烴媒劑中的懸浮液，

- (d) 以莫耳比  $D_p/D$  介於 0.1 至 1.2 之經有機氧化的質子性化合物  $D_p$  加入該懸浮液，並保持該混合物 5 分鐘至 5 小時之期間。
2. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該呈粒狀型式的惰性固體的量介於 25 至 50 重量 %。
  3. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該呈粒狀型式的惰性固體係選自下列組群：氧化矽、氧化鈦、矽鋁酸鹽、碳酸鈣、氯化鎂；該呈粒狀型式的惰性固體之平均尺寸為 10 微米至 300 微米。
  4. 如申請專利範圍第 3 項之固體組分，其中該呈粒狀型式的惰性固體包含具有平均直徑 20 至 100 微米、BET 表面積介於 150 至 400 平方米/克、加總孔隙度等於或高於 80% 且平均孔隙半徑為 50 至 200 埃的微球形氧化矽。
  5. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中莫耳比範圍為：  
 $Mg/Ti = 1.5$  至  $10$ ；  $D/Ti = 3.0$  至  $8.0$ ；  
 $Cl/Ti = 10$  至  $25$ ；  $D_p/D = 0.1$  至  $2.0$ 。
  6. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該  $D_p/D$  比率介於 0.2 至 1.0。
  7. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該經有機氧化的質子性化合物  $D_p$  包含具有以下式 (II) 的化合物：



式中：

R 為含 1 至 30 個碳原子之可選擇經氟化的脂肪族、環脂族或芳香族基，

A 為具通式  $CR^1R^2$ 、CO、SCO 及 SO 的二價基團之一，

其中  $R^1$  與  $R^2$  各自獨立地為氫或具 1 至 10 個碳原子的脂肪族或芳香族基團；

$m$  為 0 或 1。

8. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該經有機氧化的質子性化合物  $D_p$  係選自具 2 至 10 個碳原子的脂肪族或芳香族醇類及有機酸。
9. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該非質子性電子供體化合物  $D$  為具 3 至 20 個碳原子的配位有機化合物，該有機化合物包含至少一選自第 15 與 16 族非金屬化合物的雜原子。
10. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該電子供體化合物  $D$  係選自具 4 至 10 個碳原子之脂肪族或芳香族，線性或環狀的酮、醚、酯、胺、醯胺、硫醚及原黃酸酯組群之化合物。
11. 如申請專利範圍第 9 項之固體組分，其中該化合物  $D$  係選自二丁醚、二己醚、甲乙酮、二異丁酮、四氫呋喃、二噁烷、醋酸乙酯、丁內酯。
12. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該鈦存在的量介於 1 至 10 重量%。
13. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該呈粒狀型式的惰性固體係選自以下組成組群：氧化矽、氧化鈦、矽鋁酸鹽、碳酸鈣、氯化鎂；該呈粒狀型式的惰性固體之平均尺寸為 10 微米至 300 微米。
14. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該具式 (I) 的鈦化合物係選自鈦氯化物、溴化物、醇鹽及羧酸鹽。

15. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中在步驟 (a) 中，該具式 (I) 的鈦化合物為三氯化鈦。
16. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該氯化鎂係呈非晶形。
17. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中在該步驟 (a) 中，鎂與鈦之間的原子比率介於 1.0 至 50，且 (D 莫耳)/(Ti 莫耳) 比率介於 5 至 100。
18. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中步驟 (a) 係在室溫至供體化合物 D 的沸點之間的溫度進行，直到溶解至少 80% 之該鈦與鎂的化合物為止。
19. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該步驟 (b) 係藉由蒸發進行。
20. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中在該步驟 (d) 中， $D_p/D$  之莫耳比率介於 0.2 至 1.2。
21. 如申請專利範圍第 1 項之固體組分，其中該步驟 (d) 藉著將混合物加熱至介於 40 至 100°C 達 5 分鐘至 5 小時的時間而進行。
22. 如申請專利範圍第 21 項之固體組分，其中該步驟 (d) 中的反應混合物係加熱至介於 60 至 80°C 達 5 分鐘至 60 分鐘的時間。