



(21)申請案號：107129815 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 27 日
 (51)Int. Cl. : C08F4/654 (2006.01) C08F110/06 (2006.01)
 C08F210/16 (2006.01) C08F297/08 (2006.01)
 (30)優先權：2017/09/29 日本 2017-190716
 (71)申請人：日商東邦鈦股份有限公司 (日本) TOHO TITANIUM CO., LTD. (JP)
 日本
 (72)發明人：保坂元基 HOSAKA, MOTOKI (JP) ; 菅野利彥 SUGANO, TOSHIHIKO (JP)
 (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：4 項 圖式數：0 共 70 頁

(54)名稱

烯烴類聚合用觸媒、烯烴類聚合用觸媒之製造方法、烯烴類聚合體之製造方法及丙烯- α -烯烴共聚合體

CATALYST FOR POLYMERIZATION OF OLEFINS, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, METHOD FOR MANUFACTURING OLEFIN POLYMER, AND PROPYLENE-A-OLEFIN COPOLYMER

(57)摘要

本發明所提供的烯烴類聚合用觸媒，係可適當地製造當 α -烯烴類進行時，聚合活性持續性優異、立體規則性與MFR高、成形性良好之 α -烯烴(共)聚合體。

本發明的烯烴類聚合用觸媒，其特徵係含有：含鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物的固態觸媒成分；有機鋁化合物；以及分別具有一般式(I)與一般式(II)所示特定構造的二種烷氧基矽烷化合物所構成外部供電子性化合物；且相對於二外部供電子性化合物的合計量，一般式(I)所示外部供電子性化合物係含有51~99莫耳%，一般式(II)所示外部供電子性化合物係含有1~49莫耳%。

In polymerization of α -olefins, catalyst for polymerization of olefins is provided that has high sustainability of polymerization activity, high stereoregularity, and high MFR, and that is capable of suitably manufacturing α -olefin (co) polymer having favorable formability.

The catalyst for polymerization of olefins includes: a solid catalyst component containing magnesium, titanium, halogen, and an internal electron-donating compound; an organoaluminum compound; and an external electron-donating compound mainly composed of two types of alkoxysilane compounds having respective specific structures specified with general formula (I) and general formula (II), and with respect to the total amount of both external electron-donating compounds, the catalyst for polymerization of olefins including 51 to 99 mol% the external electron-donating compound specified with the general formula (I) and 1 to 49 mol% the external electron-donating compound specified with the general formula (II).

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)

烯烴類聚合用觸媒、烯烴類聚合用觸媒之製造方法、烯烴類聚合體之製造方法及丙烯- α -烯烴共聚合體

Catalyst for polymerization of olefins, method for manufacturing the same, method for manufacturing olefin polymer, and propylene- α -olefin copolymer

【技術領域】

【0001】

本發明係關於烯烴類聚合用觸媒、烯烴類聚合用觸媒之製造方法、烯烴類聚合體之製造方法、及丙烯- α -烯烴共聚合體。

【先前技術】

【0002】

聚烯烴製汽車零件、家電製品、容器或薄膜等，係將由烯烴聚合所獲得(共)聚合體粉末施行熔融、顆粒化後，再利用各種成形機施行成形而製造。此時，特別係當利用射出成形製造大型成形品時，要求熔融聚合物的高流動性(熔體流動速率、MFR)。

另一方面，針對所製造成形品要求製品強度，且亦針對大型成形品用途的聚合物要求成形安定性。

【0003】

所以，在所獲得聚合體的 MFR 高的同時，為能獲得立體規則性高、分子量分佈、且高 MFR 的烯烴類聚合體，已有多數研究被提出。

【0004】

例如專利文獻 1(日本專利特開平 3-174112 號公報)揭示有：藉由使用含有：以鎂、鈦、鹵及電子予體為必要成分的固態觸媒成分、輔助觸媒成分(有機金屬化合物)、以及烷基三烷氧基矽烷化合物(外部電子予體)的丙烯聚合用觸媒系，而製造具有非常高熔融流動性之丙烯聚合體的方法。

然而，即便有上述發明，雖能換得帶來高 MFR 的氫反應高度，仍造成聚合活性持續性降低，因而就與乙烯等除丙烯以外單體的共聚合性能之觀點而言，尚有獲改善的空間。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本專利特開平 3-174112 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0006】

在此種狀況下，本發明目的在於提供：能適當地製造聚合活性持續性優異、立體規則性與 MFR 高、成形性良好之 α -烯烴(共)聚合體的烯烴類聚合用觸媒，且提供烯烴類聚合用觸媒之製造方法、烯烴類聚合體之製造方法、及丙烯- α -烯烴共聚合體。

(解決問題之技術手段)

【0007】

為解決上述技術課題，本發明者等經深入鑽研，結果發現利用依特定量比含有具特定構造之 2 種烷氧基矽烷化合物的烯烴聚合用觸媒，便可解決上述技術課題，遂根據此項發現完成本發明。

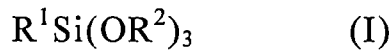
【0008】

即，本發明提供下述：

(1)一種烯烴類聚合用觸媒，其特徵係含有：

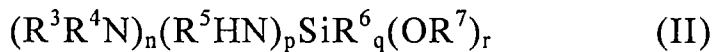
固態觸媒成分，其係含有鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物；
有機鋁化合物；

下述一般式(I)所示外部供電子性化合物：



(式中， R^1 基係碳數 6~12 之直鏈或分支鏈烷基、或碳數 6~12 之環烷基； R^2 係碳數 2~4 之直鏈烷基)；以及

下述一般式(II)所示外部供電子性化合物：



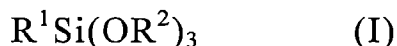
(式中， R^3 、 R^4 及 R^5 基係碳數 1~12 之直鏈烷基、碳數 3~12 之分支鏈烷基或碳數 3~12 之環烷基，且 R^3 、 R^4 及 R^5 基彼此可為相同、亦可為相異； R^6 基係碳數 1~10 之直鏈烷基、碳數 3~10 之分支鏈烷基、或碳數 3~12 之環烷基； R^7 基係甲基或乙基； n 係 0~2 之實數、 p 係 0~2 之實數、 q 係 0~3 之實數、 r 係 0~4 之實數，且 $n+p+q+r=4$ ；當 R^3R^4N 基係複數存在時，各 R^3R^4N 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^5HN 基係複數存在時，各 R^5HN 基彼此可為相同、亦可為互異；當 R^6 基係複數存在時，各 R^6 基彼此可為相同、亦可為相異；當 OR^7 基係複數存在時，各 OR^7 基彼此可為相同、亦可為相異)；

其中，相對於上述一般式(I)所示外部供電子性化合物與上述一般式(II)所示外部供電子性化合物的合計量，上述一般式(I)所示外部供電子性化合物係含有 51~99 莫耳%，上述一般式(II)所示外部供

電子性化合物係含有 1~49 莫耳%。

(2)一種烯烴類聚合用觸媒之製造方法，係上述(1)所記載烯烴類聚合用觸媒的製造方法，其特徵係使：

含有鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物的固態觸媒成分；有機鋁化合物；下述一般式(I)所示外部供電子性化合物：



(式中， R^1 基係碳數 6~12 之直鏈或分支鏈烷基、或碳數 6~12 之環烷基； R^2 係碳數 2~4 之直鏈烷基)；以及

下述一般式(II)所示外部供電子性化合物：



(式中， R^3 、 R^4 及 R^5 基係碳數 1~12 之直鏈烷基、碳數 3~12 之分支鏈烷基或碳數 3~12 之環烷基，且 R^3 、 R^4 及 R^5 基彼此可為相同、亦可為相異； R^6 基係碳數 1~10 之直鏈烷基、碳數 3~10 之分支鏈烷基、或碳數 3~12 之環烷基； R^7 基係甲基或乙基； n 係 0~2 之實數、 p 係 0~2 之實數、 q 係 0~3 之實數、 r 係 0~4 之實數，且 $n+p+q+r=4$ ；當 R^3R^4N 基係複數存在時，各 R^3R^4N 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^5HN 基係複數存在時，各 R^5HN 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^6 基係複數存在時，各 R^6 基彼此可為相同、亦可為相異；當 OR^7 基係複數存在時，各 OR^7 基彼此可為相同、亦可為相異)，

依相對於上述一般式(I)所示外部供電子性化合物與上述一般式(II)所示外部供電子性化合物的合計量，上述一般式(I)所示外部供電子性化合物成為 51~99 莫耳%、上述一般式(II)所示外部供電子性化合物成為 1~49 莫耳%的方式相互接觸。

(3)一種烯烴類聚合體之製造方法，其特徵係在上述(1)所記載的烯烴類聚合用觸媒的存在下，施行丙烯、與除丙烯以外的 α -烯烴之共聚合。

(4)一種丙烯- α -烯烴共聚合體，其特徵係在上述(1)所記載的烯烴類聚合用觸媒的存在下，由丙烯、與除丙烯以外的 α -烯烴之共聚合反應物構成。

(對照先前技術之功效)

【0009】

根據本發明，可提供能適當地製造當 α -烯烴類聚合時，聚合活性持續性優異、立體規則性與 MFR 高、成形性良好之 α -烯烴(共)聚合體的烯烴類聚合用觸媒，且提供烯烴類聚合用觸媒之製造方法、烯烴類聚合體之製造方法、及丙烯- α -烯烴共聚合體。

【圖式簡單說明】

無

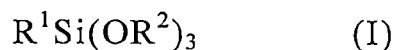
【實施方式】

【0010】

首先，針對本發明的烯烴類聚合用觸媒進行說明。本發明的烯烴類聚合用觸媒其特徵係含有：

固態觸媒成分，其係含有鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物；
有機鋁化合物；

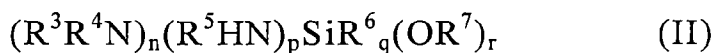
下述一般式(I)所示外部供電子性化合物(以下有時稱「第一外部供電子性化合物」)：



(式中， R^1 基係碳數 6~12 之直鏈或分支鏈烷基、或碳數 6~12

之環烷基； R^2 係碳數 2~4 之直鏈烷基)；以及

下述一般式(II)所示外部供電子性化合物(以下有時稱「第二外部供電子性化合物」)：



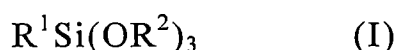
(式中， R^3 、 R^4 及 R^5 基係碳數 1~12 之直鏈烷基、碳數 3~12 之分支鏈烷基或碳數 3~12 之環烷基，且 R^3 、 R^4 及 R^5 基彼此可為相同、亦可為相異； R^6 基係碳數 1~10 之直鏈烷基、碳數 3~10 之分支鏈烷基、或碳數 3~12 之環烷基； R^7 基係甲基或乙基； n 係 0~2 之實數、 p 係 0~2 之實數、 q 係 0~3 之實數、 r 係 0~4 之實數，且 $n+p+q+r=4$ ；當 R^3R^4N 基係複數存在時，各 R^3R^4N 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^5HN 基係複數存在時，各 R^5HN 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^6 基係複數存在時，各 R^6 基彼此可為相同、亦可為相異；當 OR^7 基係複數存在時，各 OR^7 基彼此可為相同、亦可為相異)；

其中，相對於上述一般式(I)所示外部供電子性化合物與上述一般式(II)所示外部供電子性化合物的合計量，上述一般式(I)所示外部供電子性化合物係含有 51~99 莫耳%，上述一般式(II)所示外部供電子性化合物係含有 1~49 莫耳%。

【0011】

(外部供電子性化合物)

本發明的烯烴類聚合用觸媒係含有下述一般式(I)：



(式中， R^1 基係碳數 6~12 之直鏈或分支鏈烷基、或碳數 6~12 之環烷基； R^2 基係碳數 2~4 之直鏈烷基。)

所示外部供電子性化合物。

【0012】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^1 基係碳數 6~12 之直鏈或分支鏈烷基或碳數 6~12 之環烷基。

【0013】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，當 R^1 基係直鏈烷基的情況，直鏈烷基較佳係碳數 6~11 之直鏈烷基、更佳係碳數 6~10 之直鏈烷基、特佳係碳數 6~9 之直鏈烷基。

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，當 R^1 基係分支鏈烷基的情況，分支鏈烷基較佳係碳數 6~11 之分支鏈烷基、更佳係碳數 6~10 之分支鏈烷基、特佳係碳數 6~9 之分支鏈烷基。

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，當 R^1 基係環烷基的情況，環烷基較佳係碳數 6~11 之環烷基、更佳係碳數 6~10 之環烷基、特佳係碳數 6~9 之環烷基。

【0014】

再者， R^1 基較佳係具有上述碳數的直鏈烷基或分支鏈烷基、更佳係直鏈烷基。

【0015】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^2 基係碳數 2~4 之直鏈烷基，較佳係乙基或丙基。

【0016】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物係可舉例如：正己基三乙氧基矽烷、正庚基三乙氧基矽烷、或正

辛基三乙氧基矽烷等。

一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物係可從上述化合物中適當選擇一種或二種以上。

【0017】

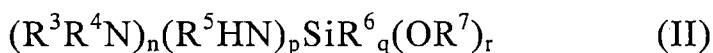
本發明的烯烴類聚合用觸媒係相對於上述一般式(I)所示外部供電子性化合物與後述一般式(II)所示外部供電子性化合物的合計量，上述一般式(I)所示外部供電子性化合物係含有 51~99 莫耳%、較佳係含有 55~99 莫耳%、更佳係含有 60~99 莫耳%、特佳係含有 75~99 莫耳%。

【0018】

本發明的烯烴類聚合用觸媒係藉由依上述比例含有上述一般式(I)所示外部供電子性化合物，便可輕易獲得較高的共聚合活性持續性，且所獲得聚合體的 MFR 與嵌段率高，當使乙烯與丙烯進行聚合時，可輕易發揮共聚合體中的 EPR 含量高之優異技術性效果。

【0019】

本發明的烯烴類聚合用觸媒係含有下述一般式(II)：



(式中， R^3 、 R^4 及 R^5 基係碳數 1~12 之直鏈烷基、碳數 3~12 之分支鏈烷基或碳數 3~12 之環烷基，且 R^3 、 R^4 及 R^5 基彼此可為相同、亦可為相異； R^6 基係碳數 1~10 之直鏈烷基、碳數 3~10 之分支鏈烷基、或碳數 3~12 之環烷基； R^7 基係甲基或乙基； n 係 0~2 之實數、 p 係 0~2 之實數、 q 係 0~3 之實數、 r 係 0~4 之實數，且 $n+p+q+r=4$ ；當 R^3R^4N 基係複數存在時，各 R^3R^4N 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^5HN 基係複數存在時，各 R^5HN 基彼此可為相同、

亦可為相異；當 R^6 基係複數存在時，各 R^6 基彼此可為相同、亦可為相異；當 OR^7 基係複數存在時，各 OR^7 基彼此可為相同、亦可為相異。)

所示的外部供電子性化合物。

【0020】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^3 、 R^4 及 R^5 基，係碳數 1~12 之直鏈烷基、碳數 3~12 之分支鏈烷基、或碳數 3~12 之環烷基。

【0021】

當一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^3 、 R^4 或 R^5 基係直鏈烷基時，直鏈烷基較佳係碳數 1~10 之直鏈烷基、更佳係碳數 1~6 之直鏈烷基、特佳係碳數 2~4 之直鏈烷基。

當一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^3 、 R^4 或 R^5 基係分支鏈烷基時，分支鏈烷基較佳係碳數 3~9 之分支鏈烷基、更佳係碳數 3~6 之分支鏈烷基。

當一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^3 、 R^4 或 R^5 基係環烷基時，環烷基較佳係碳數 3~10 之環烷基、更佳係碳數 4~8 之環烷基、特佳係碳數 4~6 之環烷基。

【0022】

R^3 、 R^4 或 R^5 基具體而言可舉例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、環戊基、正己基、異己基、環己基、正庚基、異庚基、正辛基、異辛基等。

【0023】

一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中， R^3 、 R^4 及 R^5 基彼此可為

相同、亦可為相異。

【0024】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^6 基，係碳數 1~10 之直鏈烷基、碳數 3~10 之分支鏈烷基或碳數 3~12 之環烷基。

【0025】

當一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^6 基係直鏈烷基時，直鏈烷基較佳係碳數 1~8 之直鏈烷基、更佳係碳數 1~7 之直鏈烷基、特佳係碳數 1~6 之直鏈烷基。

當一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^6 基係分支鏈烷基時，分支鏈烷基較佳係碳數 3~10 之分支鏈烷基、更佳係碳數 3~8 之分支鏈烷基。

當一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^6 基係環烷基時，環烷基係表示碳數 4~10 之環烷基、更佳係碳數 4~6 之環烷基、特佳係碳數 5~6 之環烷基。

【0026】

如後述，當 R^6 基係複數存在時，各 R^6 基彼此可為相同、亦可為相異，且複數 R^6 基的碳數合計較佳係 5 以上、更佳係 5~15、特佳係 5~12、最佳係 5~10。

【0027】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 R^7 基係甲基或乙基。

【0028】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(II)所示烷氧基矽烷化

合物中的 n 係 0~2 之實數、較適宜係 0 或 2、更適宜係 0。

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 p 係 0~2 之實數、較適宜係 0 或 2、更適宜係 0。

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 q 係 0~3 之實數、較佳係 1~3 之實數、更佳係 2~3 之實數，具體而言較適宜係 2。

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 r 係 0~4 之實數、較佳係 1~3 之實數、更佳係 2~3 之實數，具體而言較適宜係 2。

【0029】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中的 n 、 p 、 q 及 r 之合計($n+p+q+r$)係 4。

【0030】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，當一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物中 R^3R^4N 基係複數存在的情況，各 R^3R^4N 基彼此可為相同、亦可為相異，當 R^5HN 基係複數存在的情況，各 R^5HN 基彼此可為相同、亦可為相異，當 R^6 基係複數存在的情況，各 R^6 基彼此可為相同、亦可為相異，當 OR^7 基係複數存在的情況，各 OR^7 基彼此可為相同、亦可為相異。

【0031】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物係可舉例如：環己基甲基二甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、第三丁基甲基二甲氧基矽烷、或二異丙基二甲氧基矽烷等。

一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物係可從上述化合物中適當選

擇一種或二種以上。

【0032】

本發明的烯烴類聚合用觸媒，相對於上述一般式(I)所示外部供電子性化合物與後述一般式(II)所示外部供電子性化合物的合計量，上述一般式(II)所示外部供電子性化合物係含有 1~49 莫耳%、較佳係含有 1~45 莫耳%、更佳係含有 1~40 莫耳%、特佳係含有 1~25 莫耳%。

【0033】

本發明的烯烴類聚合用觸媒係藉由依上述比例含有上述一般式(II)所示外部供電子性化合物，則所獲得聚合體的立體規則性、MFR 及嵌段率均較高，且分子量分佈廣，又當使乙烯與丙烯進行聚合時，可輕易發揮共聚合體中的 EPR 含量高之優異技術性效果。

【0034】

本發明的烯烴類聚合用觸媒係藉由依特定比例含有上述一般式(I)與一般式(II)所示特定的外部供電子性化合物，當 α -烯烴類進行聚合時，可適地製造聚合活性持續性優異、立體規則性與 MFR 高、成形性良好的 α -烯烴(共)聚合體。

【0035】

(固態觸媒成分)

本發明的烯烴類聚合用固態觸媒成分，係包括：含有鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物的固態觸媒成分。

含有鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物的烯烴類聚合用固態觸媒成分，係可舉例如鎂化合物、四價鈦鹵化合物、及內部供電子性化合物的接觸反應物。

【0036】

上述鎂化合物係可舉例如從二烷氧基鎂、二鹵化鎂及烷氧基鹵化鎂等之中選擇一種以上。

上述鎂化合物中，較佳係二烷氧基鎂或二鹵化鎂，具體而言可舉例如：二甲氧基鎂、二乙氧基鎂、二丙氧基鎂、二丁氧基鎂、乙氧基甲氧基鎂、乙氧基丙氧基鎂、丁氧基乙氧基鎂、二氯化鎂、二溴化鎂、二碘化鎂等，更佳係二乙氧基鎂及二氯化鎂。

【0037】

上述鎂化合物中，二烷氧基鎂亦可係使金屬鎂，在鹵或含鹵金屬化合物等的存在下，與醇進行反應而獲得者。

【0038】

上述二烷氧基鎂較佳係顆粒狀或粉末狀，可使用其形狀係不定形或球狀者。

【0039】

當二烷氧基鎂係使用球狀者的情況，可獲得具有更良好粒子形狀(更球狀)的窄粒度分佈之聚合體粉末，能提升聚合操作時所生成聚合體粉末的處置操作性，並可抑制因所生成聚合體粉末中含有的微粉造成之阻塞等發生的情形。

【0040】

上述球狀二烷氧基鎂未必一定要正球狀，亦可使用橢圓形狀或馬鈴薯形狀者。具體而言，其粒子的圓形度較佳係 3 以下、更佳係 1~2、特佳係 1~1.5。

另外，本案說明書中，所謂「二烷氧基鎂粒子的圓形度」係指利用掃描式電子顯微鏡拍攝 500 個以上的二烷氧基鎂粒子，再將所

拍攝粒子利用影像解析處理軟體施行處理，求取各粒子的面積 S 與周長 L ，再依下式計算出各二烷氧基鎂粒子的圓形度時之算術平均值：

$$\text{各二烷氧基鎂粒子的圓形度} = L^2 \div (4\pi \times S)$$

，粒子形狀越接近正圓，則圓形度呈現越接近 1 的值。

【0041】

再者，上述二烷氧基鎂的平均粒徑係使用雷射光散射繞射法粒度測定機進行時，平均粒徑 $D50$ (體積積分粒度分佈中，積分粒度 50%的粒徑)較佳係 1~200 μm 、更佳係 5~150 μm 。

二烷氧基鎂為球狀的情況，上述平均粒徑較佳係 1~100 μm 、更佳係 5~60 μm 、特佳係 10~50 μm 。

【0042】

再者，關於二烷氧基鎂的粒度，較佳係微粉及粗粉少、且粒度分佈狹窄者。

具體而言，二烷氧基鎂係使用雷射光散射繞射法粒度測定機進行測定時，5 μm 以下的粒子較佳係 20%以下、更佳係 10%以下。另一方面，使用雷射光散射繞射法粒度測定機測定時，100 μm 以上的粒子較佳係 10%以下、更佳係 5%以下。

再者，其粒度分佈係依 $\ln(D90/D10)$ (其中， $D90$ 係體積積分粒度分佈的積分粒度 90%之粒徑， $D10$ 係體積積分粒度分佈的積分粒度 10%之粒徑)表示時，較佳係 3 以下、更佳係 2 以下。

【0043】

上述球狀二烷氧基鎂的製造方法係可例示如：日本專利特開昭 58-41832 號公報、特開昭 62-51633 號公報、特開平 3-74341 號公報、

特開平 4-368391 號公報、特開平 8-73388 號公報等。

【0044】

上述鎂化合物較佳係反應時呈溶液狀或懸浮液狀，藉由呈溶液狀或懸浮液狀，便可使反應適當地進行。

【0045】

當上述鎂化合物係固態的情況，藉由溶解於具鎂化合物可溶化能力的溶劑中，便可成為溶液狀鎂化合物，或者藉由懸浮於未具鎂化合物可溶化能力的溶劑中，便可成為鎂化合物懸浮液。

另外，當鎂化合物係液體狀的情況，可直接使用作為溶液狀鎂化合物，亦可更進一步溶解於具鎂化合物可溶化能力的溶劑中，使用作為溶液狀鎂化合物。

【0046】

可溶化固態鎂化合物的化合物係可舉例如從醇、醚及酯所構成群組中選擇至少 1 種的化合物，較佳係乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇等醇，更佳係 2-乙基己醇。

另一方面，針對固態鎂化合物未具可溶化能力的介質，係可舉例如從不會溶解鎂化合物的飽和烴溶劑或不飽和烴溶劑中選擇一種以上。

【0047】

構成固態觸媒成分的四價鈦鹵化合物並無特別的限制，較適宜係從下述一般式(III)：



(式中， R^8 係表示碳數 1~4 之烷基；X 係表示氯原子、溴原子、碘原子等鹵原子；r 係 0 或 1~3 之整數。)

所示鹵化鈦或烷氧基鹵化鈦所構成群組中選擇化合物一種以上。

【0048】

鹵化鈦係可舉例如：四氯化鈦、四溴化鈦、四碘化鈦等四鹵化鈦。

再者，烷氧基鹵化鈦係可舉例如從甲氧基三氯化鈦、乙氧基三氯化鈦、丙氧基三氯化鈦、正丁氧基三氯化鈦、二甲氧基二氯化鈦、二乙氧基二氯化鈦、二丙氧基二氯化鈦、二正丁氧基二氯化鈦、三甲氧基氯化鈦、三乙氧基氯化鈦、三丙氧基氯化鈦、三正丁氧基氯化鈦等之中選擇一種以上。

四價鈦鹵化合物較佳係四鹵化鈦、更佳係四氯化鈦。

該等鈦化合物係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0049】

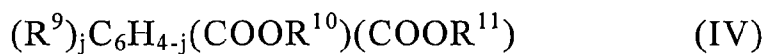
構成固態觸媒成分的內部供電子性化合物並無特別的限制，較佳係含有氧原子或氮原子的有機化合物，可舉例如從醇類、酚類、醚類、酯類、酮類、醯鹵類、醛類、胺類、醯胺類、腈類、異氰酸酯類、以及含 Si-O-C 鍵或 Si-N-C 鍵的有機矽化合物等之中選擇一種以上。

【0050】

內部供電子性化合物更佳係單醚類、二醚類、醚碳酸酯類等醚化合物；或單羧酸酯類、聚羧酸酯類等酯類，特佳係從芳香族二羧酸二酯等芳香族聚羧酸酯類、脂肪族聚羧酸酯類、脂環族聚羧酸酯類、二醚類、及醚碳酸酯類之中選擇一種以上。

【0051】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，芳香族二羧酸二酯係可舉例如下述一般式(IV)：



(式中， R^9 係表示碳數 1~8 之烷基或鹵原子； R^{10} 及 R^{11} 係碳數 1~12 之烷基，可為相同、亦可為不同，又取代基 R^9 的個數 j 係 0、1 或 2，當 j 係 2 時，各 R^9 係可為相同、亦可為不同)所示化合物。

【0052】

一般式(IV)所示芳香族二羧酸二酯中， R^9 係鹵原子、或碳數 1~8 之烷基。

【0053】

當 R^9 係鹵原子的情況，鹵原子係可舉例如從氟原子、氯原子、溴原子、碘原子中選擇一種以上的原子。

【0054】

當 R^9 係碳數 1~8 之烷基的情況，碳數 1~8 之烷基係可舉例如從甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、異己基、2,2-二甲基丁基、2,2-二甲基戊基、異辛基、2,2-二甲基己基中選擇一種以上。

【0055】

R^9 較佳係甲基、溴原子、氟原子，更佳係甲基、溴原子。

【0056】

一般式(IV)所示芳香族二羧酸二酯中， R^{10} 及 R^{11} 係碳數 1~12 之烷基，且 R^{10} 及 R^{11} 彼此可為相同、亦可為相異。

【0057】

碳數 1~12 之烷基係可舉例如：乙基、正丁基、異丁基、第三

丁基、新戊基、異己基、異辛基，較佳係乙基、正丙基、正丁基、異丁基、或新戊基。

【0058】

一般式(IV)所示芳香族二羧酸二酯中，取代基 R^9 的個數 j 係 0、1 或 2，當 j 為 2 時，各 R^9 (2 個 R^9) 係可為相同、亦可為不同。

當 j 為 0 時，一般式(IV)所示化合物便為酞酸二酯，當 j 為 1 或 2 時，一般式(IV)所示化合物便為取代酞酸二酯。

當 j 為 1 時，一般式(IV)所示芳香族二羧酸二酯中， R^9 較佳係取代苯環的 3 位、4 位或 5 位位置處之氫原子。

當 j 為 2 時，一般式(IV)所示芳香族二羧酸二酯中， R^9 較佳係取代苯環的 4 位與 5 位位置處之氫原子。

【0059】

一般式(IV)所示芳香族二羧酸二酯的具體例，係可舉例如：酞酸二甲酯、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、酞酸二正戊酯、酞酸二異戊酯、酞酸二新戊酯、酞酸二正己酯、酞酸二己酯、酞酸甲基乙酯、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、酞酸乙基正戊酯、酞酸乙基異戊酯、酞酸乙基新戊酯、酞酸乙基正己酯等酞酸二酯；4-氯酞酸二乙酯、4-氯酞酸二正丙酯、4-氯酞酸二異丙酯、4-氯酞酸二正丁酯、4-氯酞酸二異丁酯、4-溴酞酸二乙酯、4-溴酞酸二正丙酯、4-溴酞酸二異丙酯、4-溴酞酸二正丁酯、4-溴酞酸二異丁酯等鹵取代酞酸二酯；4-甲基酞酸二乙酯、4-甲基酞酸二正丙酯、4-甲基酞酸二異丙酯、4-甲基酞酸二正丁酯或 4-甲基酞酸二異丁酯等烷基取代酞酸二酯等。

【0060】

當內部供電子性化合物係使用脂肪族聚羧酸酯類時，脂肪族聚羧酸酯類係可舉例如：飽和脂肪族聚羧酸酯、或不飽和脂肪族聚羧酸酯。

上述飽和脂肪族聚羧酸酯係可舉例如：丙二酸二酯類、琥珀酸二酯類、反丁烯二酸二酯類、己二酸二酯類、戊二酸二酯類等。較佳係從丙二酸二酯、烷基取代丙二酸二酯、伸烷基取代丙二酸二酯、琥珀酸二酯中選擇 1 種或 2 種以上。

再者，上述不飽和脂肪族聚羧酸酯係可舉例如順丁烯二酸二酯等，較佳係從順丁烯二酸二酯或烷基取代順丁烯二酸二酯中選擇 1 種或 2 種以上。

【0061】

當內部供電子性化合物係使用琥珀酸二酯時，琥珀酸二酯係可舉例如：琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯等，較佳係琥珀酸二乙酯或 2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯。

【0062】

當內部供電子性化合物係使用順丁烯二酸二酯時，順丁烯二酸二酯係可例示如：順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二正丙酯、順丁烯二酸二異丙酯、順丁烯二酸二正丁酯、順丁烯二酸二異丁酯、順丁烯二酸二正戊酯、順丁烯二酸二新戊酯、順丁烯二酸二己酯、順丁烯二酸二辛酯等，該等之中較佳係順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二正丁酯、及順丁烯二酸二異丁酯。

【0063】

當內部供電子性化合物係使用烷基取代順丁烯二酸二酯時，烷基取代順丁烯二酸二酯係可例示如：異丙基溴順丁烯二酸二乙酯、丁基溴順丁烯二酸二乙酯、異丁基溴順丁烯二酸二乙酯、二異丙基順丁烯二酸二乙酯、二丁基順丁烯二酸二乙酯、二異丁基順丁烯二酸二乙酯、二異戊基順丁烯二酸二乙酯、異丙基異丁基順丁烯二酸二乙酯、異丙基異戊基順丁烯二酸二甲酯、(3-氯-正丙基)順丁烯二酸二乙酯、雙(3-溴-正丙基)順丁烯二酸二乙酯、二甲基順丁烯二酸二丁酯、二乙基順丁烯二酸二丁酯等，該等之中較佳係二甲基順丁烯二酸二丁酯、二乙基順丁烯二酸二丁酯及二異丁基順丁烯二酸二乙酯。

【0064】

當內部供電子性化合物係使用丙二酸二酯時，丙二酸二酯係可舉例如：丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二正丙酯、丙二酸二異丙酯、丙二酸二正丁酯、丙二酸二異丁酯、丙二酸二新戊酯等，該等之中較佳係丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯或丙二酸二異丁酯。

再者，內部供電子性化合物較適宜係取代丙二酸二酯。

【0065】

當內部供電子性化合物係使用取代丙二酸二酯時，取代丙二酸二酯係可舉例如：烷基取代丙二酸二酯、鹵取代丙二酸二酯、鹵化烷基取代丙二酸二酯等，上述之中較佳係烷基取代丙二酸二酯及鹵取代丙二酸二酯，更佳係烷基取代丙二酸二酯。

【0066】

上述烷基取代丙二酸二酯較佳係二烷基丙二酸二酯或亞烷基丙二酸二酯，更佳係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；苯亞甲基丙二酸二甲酯或苯亞甲基丙二酸二乙酯等亞烷基丙二酸二酯。

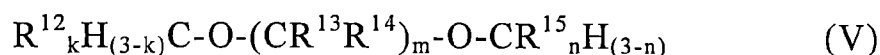
【0067】

再者，脂環族聚羧酸酯係可舉例如：飽和脂環族聚羧酸酯及不飽和脂環族聚羧酸酯。具體而言可舉例如：環烷烴二羧酸二酯或環烯烴二羧酸二酯等。

當內部供電子性化合物係使用環烷烴二羧酸二酯時，環烷烴二羧酸二酯係可舉例如：環戊烷-1,2-二羧酸二酯、環戊烷-1,3-二羧酸二酯、環己烷-1,2-二羧酸二酯、環己烷-1,3-二羧酸二酯、環庚烷-1,2-二羧酸二酯、環庚烷-1,2-二羧酸二酯、環辛烷-1,2-二羧酸二酯、環辛烷-1,3-二羧酸二酯、環壬烷-1,2-二羧酸二酯、環壬烷-1,3-二羧酸二酯、環癸烷-1,2-二羧酸二酯、環癸烷-1,3-二羧酸二酯等。

【0068】

若內部供電子性化合物係使用二醚類時，二醚類係可使用下述一般式(V)：



(一般式(V)中， R^{12} 與 R^{15} 係鹵原子或碳數 1~20 之有機基，彼此可為相同、亦可為相異； R^{13} 與 R^{14} 係氫原子、氧原子、硫原子、鹵原子或碳數 1~20 之有機基，彼此可為相同、亦可為相異。碳數 1~20 之有機基係可含有從氧原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氮原子、硫原子、磷原子、及硼原子中選擇之至少 1 種原子，當碳數 1~20 之有機基係複數存在時，複數有機基係可彼此鍵結形成環； k 係 0~3 之整數，當 k 係 2 以上的整數時，複數個存在的 R^{12}

彼此可為相同、亦可為相異； m 係 1~10 之整數，當 m 係 2 以上的整數時，複數個存在的 R^{13} 與 R^{14} 係分別可為相同亦可為不同； n 係 0~3 之整數，當 n 係 2 以上的整數時，複數個存在的 R^{15} 彼此可為相同、亦可為相異。)

所示化合物。

【0069】

一般式(V)所示化合物中，當 R^{12} 或 R^{15} 係鹵原子時，可舉例如：氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，較佳係氟原子、氯原子或溴原子。

再者，當 R^{12} 或 R^{15} 係碳數 1~20 之有機基時，可舉例如：甲基、乙基、異丙基、異丁基、正丙基、正丁基、第三丁基、己基、辛基、環戊基、環己基、苯基，較佳係甲基、乙基。

【0070】

一般式(V)所示化合物中，當碳數 1~20 之有機基係複數存在時，複數有機基係可彼此鍵結形成環。此情況，構成環的複數有機基係可舉例如：(1) R^{12} 彼此間(k 為 2 以上的情況)、(2) R^{15} 彼此間(n 為 2 以上的情況)、(3) R^{12} 彼此間(m 為 2 以上的情況)、(4) R^{14} 彼此間(m 為 2 以上的情況)、(5) R^{12} 與 R^{13} 、(6) R^{12} 與 R^{14} 、(7) R^{12} 與 R^{15} 、(8) R^{13} 與 R^{14} 、(9) R^{13} 與 R^{15} 、(10) R^{14} 與 R^{15} 的組合，其中，較佳係 (8) R^{13} 與 R^{14} 的組合，更佳係 R^{13} 與 R^{14} 彼此鍵結形成萸環等。

【0071】

一般式(V)所示化合物，具體而言可舉例如從 2,2-二異丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-異丙基-2-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、3,3-雙(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷、

9,9-雙(甲氧基甲基)萘等之中選擇一種以上；較佳係從 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、3,3-雙(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷、9,9-雙(甲氧基甲基)萘之中選擇一種以上；更佳係從 2-異丙基-2-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、9,9-雙(甲氧基甲基)萘之中選擇一種以上。

【0072】

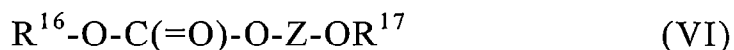
一般式(V)所示化合物中， k 係 0~3 之整數、較佳係 0~2 之整數、更佳係 0 或 1。當 k 係 2 以上的整數時，複數個存在的 R^{12} 彼此可為相同、亦可為相異。

一般式(V)所示化合物中， m 係 1~10 之整數、較佳係 1~8 之整數、更佳係 1~6。當 m 係 2 以上的整數時，複數個存在的 R^{13} 與 R^{14} 彼此可為相同、亦可為相異。

一般式(V)所示化合物中， n 係 0~3 之整數、較佳係 0~2 之整數、更佳係 0 或 1。當 n 係 2 以上的整數時，複數個存在的 R^{15} 彼此可為相同、亦可為相異。

【0073】

當內部供電子性化合物係使用醚碳酸酯類時，醚碳酸酯類係可使用下述一般式(VI)：



(一般式(VI)中， R^{16} 與 R^{17} 係碳數 1~20 之直鏈狀烷基、碳數 3~20 之分支烷基、乙烯基、碳數 3~20 之直鏈狀烯基或分支烯基、碳數 1~20 之直鏈狀鹵取代烷基、碳數 3~20 之分支鹵取代烷基、碳數 2~20 之直鏈狀鹵取代烯基、碳數 3~20 之分支鹵取代烯基、碳數 3~20 之

環烷基、碳數 3~20 之環烯基、碳數 3~20 之鹵取代環烷基、碳數 3~20 之鹵取代環烯基、碳數 6~24 之芳香族烴基、碳數 6~24 之鹵取代芳香族烴基、鍵結末端為碳原子且碳數 2~24 之含氮原子的烴基(其中，鍵結末端為 C=N 基者除外)、鍵結末端為碳原子且碳數 2~24 之含氧原子的烴基(其中，鍵結末端為羰基者除外)、或鍵結末端為碳原子且碳數 2~24 之含磷的烴基(其中，鍵結末端為 C=P 基者除外)， R^{16} 與 R^{17} 係可為相同、亦可為不同；Z 係表示經由碳原子或碳鏈鍵結的鍵結性基)所示化合物。

【0074】

一般式(VI)所示化合物中，當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 1~20 之直鏈狀烷基時，可舉例如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等，較佳係可舉例如碳數 1~12 之直鏈狀烷基。

【0075】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 3~20 之分支烷基時，可舉例如：異丙基、異丁基、第三丁基、異戊基、新戊基等具二級碳或三級碳的烷基，較佳係碳數 3~12 之分支烷基。

【0076】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 3~20 之直鏈狀烯基時，可舉例如：烯丙基、3-丁烯基、4-己烯基、5-己烯基、7-辛烯基、10-十二碳烯基等，較佳係碳數 3~12 之直鏈狀烯基。

【0077】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 3~20 之分支烯基時，可舉例如：異丙烯基、異丁烯基、異戊烯基、2-乙基-3-己烯基等，較佳係可舉例如：碳數

3~12 之分支烯基。

【0078】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 1~20 之直鏈狀鹵取代烷基時，可舉例如：鹵化甲基、鹵化乙基、鹵化正丙基、鹵化正丁基、鹵化正戊基、鹵化正己基、鹵化正庚基、鹵化正辛基、鹵化壬基、鹵化癸基、鹵取代十一烷基、鹵取代十二烷基等，較佳係可舉例如：碳數 1~12 之直鏈狀鹵取代烷基。

【0079】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 3~20 之分支鹵取代烷基時，可舉例如：鹵化異丙基、鹵化異丁基、鹵化 2-乙基己基、鹵化新戊基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之分支鹵取代烷基。

【0080】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 2~20 之直鏈狀鹵取代烯基時，可舉例如：2-鹵化乙烯基、3-鹵化烯丙基、3-鹵化-2-丁烯基、4-鹵化-3-丁烯基、全鹵化-2-丁烯基、6-鹵化-4-己烯基、3-三鹵化甲基-2-丙烯基等，較佳係可舉例如：碳數 2~12 之鹵取代烯基。

【0081】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 3~20 之分支鹵取代烯基時，可舉例如：3-三鹵化-2-丁烯基、2-五鹵化乙基-3-己烯基、6-鹵化-3-乙基-4-己烯基、3-鹵化異丁烯基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之分支鹵取代烯基。

【0082】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 3~20 之環烷基時，可舉例如：環丙基、環丁基、環戊基、四甲基環戊基、環己基、甲基環己基、環庚基、環

辛基、環壬基、環癸基、丁基環戊基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之環烷基。

【0083】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 3~20 之環烯基時，可舉例如：環丙烯基、環戊烯基、環己烯基、環辛烯基、降萘烯基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之環烯基。

【0084】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 3~20 之鹵取代環烷基時，可舉例如：鹵取代環丙基、鹵取代環丁基、鹵取代環戊基、鹵取代三甲基環戊基、鹵取代環己基、鹵取代甲基環己基、鹵取代環庚基、鹵取代環辛基、鹵取代環壬基、鹵取代環癸基、鹵取代丁基環戊基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之鹵取代環烷基。

【0085】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 3~20 之鹵取代環烯基時，可舉例如：鹵取代環丙烯基、鹵取代環丁烯基、鹵取代環戊烯基、鹵取代三甲基環戊烯基、鹵取代環己烯基、鹵取代甲基環己烯基、鹵取代環庚烯基、鹵取代環辛烯基、鹵取代環壬烯基、鹵取代環癸烯基、鹵取代丁基環戊烯基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之鹵取代環烯基。

【0086】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 6~24 之芳香族烴基時，可舉例如：苯基、甲基苯基、二甲基苯基、乙基苯基、苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、2-苯基丙基、1-苯基丁基、4-苯基丁基、2-苯基庚基、甲苯基、二甲苯基、萘基、1,8-二甲基萘基等，較佳係可舉例如：碳數 6~12 之芳香族烴基。

【0087】

當 R^{16} 或 R^{17} 係碳數 6~24 之鹵取代芳香族烴基時，可舉例如：鹵化苯基、鹵化甲基苯基、三鹵化甲基苯基、全鹵化苄基、全鹵化苯基、2-苯基-2-鹵化乙基、全鹵化萘基、4-苯基-2,3-二鹵化丁基等，較佳係可舉例如：碳數 6~12 之鹵取代芳香族烴基。

【0088】

另外，上述一般式(VI)所示化合物中，當 R^{16} 或 R^{17} 係含鹵原子之基時，鹵原子係可舉例如：氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，較佳係可舉例如：氟原子、氯原子或溴原子。

【0089】

再者，當 R^{16} 或 R^{17} 係鍵結末端為碳原子且碳數 2~24 之含磷的烴基(其中，鍵結末端為 $C=P$ 基者除外)時，可舉例如：二甲磷基甲基、二丁基磷基甲基、二環己基磷基甲基、二甲磷基乙基、二丁基磷基乙基、二環己基磷基乙基等二烷基磷基烷基；二苯基磷基甲基、二甲苯基磷基甲基等二芳基磷基烷基；二甲基磷基苯基、二乙基磷基苯基等磷基取代芳基等，較佳係可舉例如：碳數 2~12 之含磷的烴基。

【0090】

另外， R^{16} 或 R^{17} 的「鍵結末端」係指一般式(VI)所示化合物中， R^{16} 或 R^{17} 所鍵結之氧原子側末端的原子或基。

【0091】

R^{16} 較佳係：碳數 1~12 之直鏈狀烷基、碳數 3~12 之分支烷基、乙烯基、碳數 3~12 之直鏈狀烯基或分支烯基、碳數 1~12 之直鏈狀鹵取代烷基、碳數 3~12 之分支鹵取代烷基、碳數 3~12 之直鏈狀鹵

取代烯基或分支鹵取代烯基、碳數 3~12 之環烷基、碳數 3~12 之環烯基、碳數 3~12 之鹵取代環烷基、碳數 3~12 之鹵取代環烯基、或碳數 6~12 之芳香族烴基；更佳係：碳數 1~12 之直鏈狀烷基、碳數 3~12 之分支烷基、乙烯基、碳數 3~12 之直鏈狀烯基或分支烯基、碳數 1~12 之直鏈狀鹵取代烷基、碳數 3~12 之分支鹵取代烷基、碳數 3~12 之環烷基、碳數 3~12 之環烯基、或碳數 6~12 之芳香族烴基；特佳係：碳數 1~12 之直鏈狀烷基、碳數 3~12 之分支烷基、及碳數 6~12 之芳香族烴基。

【0092】

R^{17} 較佳係：碳數 1~12 之直鏈狀烷基、鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 3~12 之分支烷基、鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 3~12 之分支烯基、鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 1~12 之直鏈狀鹵取代烷基、鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 3~12 之分支鹵取代烷基、鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 3~12 之分支鹵取代烯基、鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 4~12 之環烷基、鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 4~12 之環烯基、鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 4~12 之鹵取代環烷基、鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 4~12 之鹵取代環烯基、或鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 7~12 之芳香族基烴基；更佳係：碳數 1~12 之直鏈狀烴基、鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 3~12 之分支烷基、或鏈結末端為 $-CH_2-$ 且碳數 7~12 之芳香族基烴基。

【0093】

另外， R^{17} 的「鏈結末端」係指一般式(VI)所示化合物中， R^{17} 所鏈結之氧原子側末端。

【0094】

R^{16} 與 R^{17} 的組合係就上述各基中，可舉例如較佳者彼此間的組

合，較佳係更佳者彼此間的組合。

【0095】

一般式(VI)所示化合物中，Z 係將碳酸酯基與醚基(OR¹⁷ 基)予以鍵結的二價鍵結性基，經由碳原子或碳鏈鍵結的鍵結性基，可舉例如 Z 所鍵結的 2 個氧原子間利用碳鏈鍵結的鍵結性基，較佳係該碳鏈由 2 個碳原子構成的鍵結性基。

【0096】

Z 較佳係：碳數 1~20 之直鏈狀伸烷基、碳數 3~20 之分支伸烷基、伸乙烯基、碳數 3~20 之直鏈狀伸烯基或分支伸烯基、碳數 1~20 之直鏈狀鹵取代伸烷基、碳數 3~20 之分支鹵取代伸烷基、碳數 3~20 之直鏈狀鹵取代伸烯基或分支鹵取代伸烯基、碳數 3~20 之環伸烷基、碳數 3~20 之環伸烯基、碳數 3~20 之鹵取代環伸烷基、碳數 3~20 之鹵取代環伸烯基、碳數 6~24 之芳香族烴基、碳數 6~24 之鹵取代芳香族烴基、碳數 1~24 之含氮原子的烴基、碳數 1~24 之含氧原子的烴基、或碳數 1~24 之含磷的烴基。

【0097】

Z 更佳係：碳數 2 之伸乙基、碳數 3~12 之分支伸烷基、伸乙烯基、碳數 3~12 之直鏈狀伸烯基或分支伸烯基、碳數 2~12 之直鏈狀鹵取代伸烷基、碳數 3~12 之分支鹵取代伸烷基、碳數 3~12 之直鏈狀鹵取代伸烯基或分支鹵取代伸烯基、碳數 3~12 之環伸烷基、碳數 3~12 之環伸烯基、碳數 3~12 之鹵取代環伸烷基、碳數 3~12 之鹵取代環伸烯基、碳數 6~12 之芳香族烴基、碳數 6~12 之鹵取代芳香族烴基、碳數 2~12 之含氮原子的烴基、碳數 2~12 之含氧原子的烴基、或碳數 2~12 之含磷的烴基；特佳的基係從碳數 2 之伸乙

基、及碳數 3~12 之分支伸烷基之中選擇的雙牙團鍵結性基(另外，所謂「雙牙團鍵結性基」係指 Z 所鍵結的 2 個氧原子間利用碳鏈鍵結，且該碳鏈係由 2 個碳原子構成)。

【0098】

當 Z 係碳數 1~20 之直鏈狀伸烷基時，可舉例如：伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、伸辛基、伸壬基、十亞甲基、十一亞甲基、十二亞甲基、十三亞甲基、十四亞甲基等，較佳係碳數 2~12 之直鏈狀伸烷基。更佳係可舉例如：伸乙基。

【0099】

當 Z 係碳數 3~20 之分支伸烷基時，可舉例如：1-甲基伸乙基、2-甲基三亞甲基、2-甲基四亞甲基、2-甲基五亞甲基、3-甲基六亞甲基、4-甲基七亞甲基、4-甲基伸辛基、5-甲基伸壬基、5-甲基十亞甲基、6-甲基十一亞甲基、7-甲基十二亞甲基、7-甲基十三亞甲基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之分支伸烷基，更佳係可舉例如：1-甲基伸乙基、2-甲基伸乙基、1-乙基伸乙基。

【0100】

當 Z 係碳數 3~20 之直鏈狀伸烯基時，可舉例如：伸丙烯基、伸丁烯基、伸己烯基、伸辛烯基、伸十八碳烯基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之直鏈狀伸烯基。

【0101】

當 Z 係碳數 3~20 之分支伸烯基時，可舉例如：異伸丙烯基、1-乙基伸乙烯基、2-甲基伸丙烯基、2,2-二甲基伸丁烯基、3-甲基-2-伸丁烯基、3-乙基-2-伸丁烯基、2-甲基伸辛烯基、2,4-二甲基-2-伸

丁烯基等，較佳係可舉例如：連結部為伸乙烯基的碳數 3~12 之分支伸烯基，更佳係可舉例如：異伸丙烯基、1-乙基伸乙烯基。

【0102】

當 Z 係碳數 1~20 之直鏈狀鹵取代伸烷基時，可舉例如：二氯亞甲基、氯亞甲基、二氯亞甲基、四氯伸乙基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之直鏈狀鹵取代伸烷基，更佳係可舉例如：氯伸乙基、氟伸乙基、二氯伸乙基、二氟伸乙基、四氯伸乙基。

【0103】

當 Z 係碳數 1~20 之分支鹵取代伸烷基時，可舉例如：1,2-雙氯甲基伸乙基、2,2-雙(氯甲基)伸丙基、1,2-雙二氯甲基伸乙基、1,2-雙(三氯甲基)伸乙基、2,2-二氯伸丙基、1,1,2,2-四氯伸乙基、1-三氟甲基伸乙基、1-五氟苯基伸乙基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之分支鹵取代伸烷基，更佳係可舉例如：1-氯乙基伸乙基、1-三氟甲基伸乙基、1,2-雙(氯甲基)伸乙基。

【0104】

當 Z 係碳數 1~20 之直鏈狀鹵取代伸烯基時，可舉例如：二氯伸乙烯基、二氟伸乙烯基、3,3-二氯伸丙烯基、1,2-二氟伸丙烯基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之直鏈狀鹵取代伸烯基，更佳係可舉例如：二氯伸乙烯基、二氟伸乙烯基。

【0105】

當 Z 係碳數 1~20 之分支鹵取代伸烷基時，可舉例如：3,4-二氯-1,2-伸丁基、2,2-二氯-1,3-伸丁基、1,2-二氟-1,2-伸丙基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之分支鹵取代伸烷基，更佳係可舉例如：氯甲基伸乙烯基、三氟甲基伸乙烯基、3,4-二氯-1,2-伸丁烯基。

【0106】

當 Z 係碳數 3~20 之環伸烷基時，可舉例如：伸環戊基、伸環己基、環伸丙基、2-甲基環伸丙基、環伸丁基、2,2-二甲基環伸丁基、2,3-二甲基伸環戊基、1,3,3-三甲基伸環己基、伸環辛基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之環伸烷基，更佳係可舉例如：1,2-環伸烷基、或烴基取代-1,2-環伸烷基。

【0107】

當 Z 係碳數 3~20 之環伸烯基時，可舉例如：伸環戊烯基、2,4-環戊伸二烯基、環伸己烯基、1,4-環己伸二烯基、伸環庚烯基、甲基伸環戊烯基、甲基環伸己烯基、甲基伸環庚烯基、二伸環癸基、三伸環癸基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之環伸烯基，特佳係可舉例如：1,2-環伸烯基、或烴基取代-1,2-環伸烯基。

【0108】

當 Z 係碳數 3~20 之鹵取代環伸烷基時，可舉例如：3-氯-1,2-伸環戊基、3,4,5,6-四氯-1,2-伸環己基、3,3-二氯-1,2-環伸丙基、2-氯甲基環伸丙基、3,4-二氯-1,2-環伸丁基、3,3-雙(二氯甲基)-1,2-環伸丁基、2,3-雙(二氯甲基)伸環戊基、1,3,3-參(氯甲基)-1,2-伸環己基、3-三氯甲基-1,2-伸環辛基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之鹵取代環伸烷基。

【0109】

當 Z 係碳數 3~20 之鹵取代環伸烯基時，可舉例如：5-氯-1,2-環-4-伸己烯基、3,3,4,4-四氟-1,2-環-6-伸辛烯基等，較佳係可舉例如：碳數 3~12 之鹵取代環伸烯基。

【0110】

當 Z 係碳數 6~24 之芳香族烴基時，可舉例如：1,2-伸苯基、3-甲基-1,2-伸苯基、3,6-二甲基-1,2-伸苯基、1,2-伸萘基、2,3-伸萘基、5-甲基-1,2-伸萘基、9,10-伸菲基、1,2-伸蔥基等，較佳係可舉例如：碳數 6~12 之芳香族烴基。

【0111】

當 Z 係碳數 6~24 之鹵取代芳香族烴基時，可舉例如：3-氯-1,2-伸苯基、3-氯甲基-1,2-伸苯基、3,6-二氯-1,2-伸苯基、3,6-二氯-4,5-二甲基-1,2-伸苯基、3-氯-1,2-伸萘基、3-氟-1,2-伸萘基、3,6-二氯-1,2-伸苯基、3,6-二氟-1,2-伸苯基、3,6-二溴-1,2-伸苯基、1-氯-2,3-伸萘基、5-氯-1,2-伸萘基、2,6-二氯-9,10-伸菲基、5,6-二氯-1,2-伸蔥基、5,6-二氟-1,2-伸蔥基等，較佳係可舉例如：碳數 6~12 之鹵取代芳香族烴基。

【0112】

當 Z 係碳數 1~24 之含氮原子的烴基時，可舉例如：1-二甲胺基伸乙基、1,2-雙二甲胺基伸乙基、1-二乙胺基伸乙基、2-二乙胺基-1,3-伸丙基、2-乙胺基-1,3-伸丙基、4-二甲胺基-1,2-伸苯基、4,5-雙(二甲胺基)伸苯基等，較佳係可舉例如：碳數 2~12 之含氮原子的烴基。

【0113】

當 Z 係碳數 1~24 之含氧原子的烴基時，可舉例如：1-甲氧基伸乙基、2,2-二甲氧基-1,3-伸丙烯基、2-乙氧基-1,3-伸丙烯基、2-第三丁氧基-1,3-伸丙烯基、2,3-二甲氧基-2,3-伸丁基、4-甲氧基-1,2-伸苯基等，較佳係可舉例如：碳數 2~12 之含氧原子的烴基。

【0114】

當 Z 係碳數 1~24 之含磷的烴基時，可舉例如：1-二甲基磷基伸乙基、2,2-雙(二甲基磷基)-1,3-伸丙烯基、2-二乙基磷基-1,3-伸丙烯基、2-第三丁氧基甲基磷基-1,3-伸丙烯基、2,3-雙(二苯基磷基)-2,3-伸丁基、4-甲基磷酸酯-1,2-伸苯基等，較佳係可舉例如：碳數 1~12 之含磷的烴基。

【0115】

另外，當 Z 係環伸烷基、環伸烯基、鹵取代環伸烷基、鹵取代環伸烯基、芳香族烴基或鹵取代芳香族烴基等環狀基時，Z 所鍵結的 2 個氧原子間係利用碳鏈鍵結，且該碳鏈係由 2 個碳原子構成的鍵結性基，係指構成環狀的碳鏈中鄰接的 2 個碳鏈，係位於該 Z 所鍵結之 2 個氧原子間的碳鏈。

【0116】

一般式(VI)所示化合物的具體例，特佳係碳酸(2-乙氧基乙基)甲酯、碳酸(2-乙氧基乙基)乙酯、碳酸(2-乙氧基乙基)苯酯。

【0117】

內部供電子性化合物特佳係從酞酸二正丁酯、酞酸二正丙酯、酞酸二乙酯、順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二丁酯、二甲基順丁烯二酸二丁酯、二乙基順丁烯二酸二丁酯、二異丁基順丁烯二酸二乙酯、琥珀酸二乙酯、甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯、丙二酸二正丁酯、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、2-異丙基-2-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、9,9-雙(甲氧基甲基)蒾、碳酸(2-乙氧基乙基)乙酯、碳酸(2-乙氧基乙基)苯酯、苯亞甲基丙二酸二甲酯、苯亞甲基丙二酸二乙酯、及苯亞甲基丙二酸二丁酯之中選擇

一種以上。

【0118】

上述固態觸媒成分係由鎂化合物、四價鈦鹵化合物、及內部供電子性化合物的接觸反應物構成。

【0119】

上述鎂化合物、四價鈦鹵化合物及內部供電子性化合物的接觸、反應，亦可在第三成分之聚矽氧烷存在下進行。

【0120】

所謂「聚矽氧烷」係指主鏈具有矽氧烷鍵(-Si-O-鍵)的聚合體，亦總稱為「聚矽氧油」，具有 25℃ 時之黏度係 0.02~100cm²/s(2~10000 厘司)、更佳係 0.03~5cm²/s(3~500 厘司)，且常溫下呈液狀或黏稠狀的鏈狀、部分氫化、環狀或改質聚矽氧烷。

【0121】

鏈狀聚矽氧烷就二矽氧烷係可例示：六甲基二矽氧烷、六乙基二矽氧烷、六丙基二矽氧烷、六苯基二矽氧烷、1,3-二乙烷基四甲基二矽氧烷、1,3-二氯四甲基二矽氧烷、1,3-二溴四甲基二矽氧烷、氯甲基五甲基二矽氧烷、1,3-雙(氯甲基)四甲基二矽氧烷；就二矽氧烷以外的聚矽氧烷係可例示：二甲基聚矽氧烷、甲基苯基聚矽氧烷；就部分氫化聚矽氧烷係可例示：氫化率 10~80%的甲基氫聚矽氧烷；就環狀聚矽氧烷係可例示：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；就改質聚矽氧烷係可例示：高級脂肪酸基取代二甲基矽氧烷、環氧基取代二甲基矽氧烷、聚氧伸烷基取代二甲基矽氧烷。該等之中，較佳係十甲基環五矽氧烷、及二甲基聚矽氧烷，

更佳係十甲基環五矽氧烷。

【0122】

使上述鎂化合物、四價鈦鹵化合物、及內部供電子性化合物(以及視情況所需的聚矽氧烷)接觸，並進行反應的處理，較佳係在惰性有機溶劑存在下實施。

上述惰性有機溶劑較佳係常溫(20°C)下呈液態，且沸點 50~150°C，更佳係常溫下呈液態，且沸點 50~150°C 的芳香族烴化合物或飽和烴化合物。

上述惰性有機溶劑具體而言可舉例如從己烷、庚烷、癸烷等直鏈脂肪族烴化合物；甲基庚烷等分支狀脂肪族烴化合物；環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷等脂環式烴化合物；甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烴化合物等之中選擇一種以上。

上述惰性有機溶劑中，常溫下呈液態、且沸點 50~150°C 的芳香族烴化合物，可提升所獲得固態觸媒成分的活性、並可提升所獲得聚合體的立體規則性，故較適宜。

【0123】

鎂化合物、四價鈦鹵化合物及內部供電子性化合物，係藉由在適當惰性有機溶劑存在下進行混合，便可進行接觸、反應。

【0124】

上述反應時的溫度較佳係 0~130°C、更佳係 40~130°C、特佳係 30~120°C、最佳係 80~120°C。又，反應時間較佳係 1 分鐘以上、更佳係 10 分鐘以上、再更佳係 30 分鐘~6 小時、特佳係 30 分鐘~5 小時、最佳係 1~4 小時。

【0125】

在上述反應之前亦可施行低溫熟成。

【0126】

低溫熟成係依較反應時的溫度更低溫使各成分接觸之預反應，低溫熟成時的溫度較佳係 $-20\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、更佳係 $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、特佳係 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。又，低溫熟成時間較佳係1分鐘~6小時、更佳係5分鐘~4小時、特佳係30分鐘~3小時。

【0127】

使鎂化合物、四價鈦鹵化合物及內部供電子性化合物類進行接觸、反應時，四價鈦鹵化合物相對於鎂化合物1莫耳的使用量，較佳係0.5~100莫耳、更佳係1~50莫耳、特佳係1~10莫耳。

【0128】

使鎂化合物、四價鈦鹵化合物及內部供電子性化合物進行接觸、反應時，內部供電子性化合物相對於鎂化合物1莫耳的使用量，較佳係0.01~10莫耳、更佳係0.01~1莫耳、特佳係0.02~0.6莫耳。

再者，當使用惰性有機溶劑時，相對於鎂化合物1莫耳，惰性有機溶劑的使用量較佳係0.001~500莫耳、更佳係0.5~100莫耳、特佳係1.0~20莫耳。

【0129】

各成分的接觸較佳係在惰性氣體環境下、已除去水分等的狀況下，在具備有攪拌機的容器中一邊攪拌一邊進行。

待上述反應結束後，反應生成物較佳係靜置反應液，再適當地除去上澄液而形成濕狀(漿狀)，或者更進一步利用熱風乾燥等形成乾燥狀態，然後再施行洗淨處理。

【0130】

待上述反應結束後，靜置反應液，適當除去上澄液，然後再對所獲得反應生成物施行洗淨處理。

上述洗淨處理通常係使用洗淨液實施。

洗淨液係可舉例如與上述惰性有機溶劑同樣者，較佳係從：己烷、庚烷、癸烷等常溫下呈液態、且沸點 50~150°C 的直鏈脂肪族烴化合物；甲基環己烷、乙基環己烷等常溫下呈液態、且沸點 50~150°C 的環式脂肪族烴化合物；甲苯、二甲苯、乙苯、鄰二氯苯等常溫下呈液態、且沸點 50~150°C 的芳香族烴化合物等之中選擇一種以上。

藉由使用上述洗淨液，便可從反應物中輕易地溶解並除去副產物或雜質。

【0131】

上述洗淨處理較佳係在 0~120°C 溫度下實施、更佳係在 0~110°C 溫度下實施、再更佳係在 30~110°C 溫度下實施、特佳係在 50~110°C 溫度下實施、最佳係在 50~100°C 溫度下實施。

【0132】

洗淨處理較佳係對反應生成物添加所需量的洗淨液並攪拌後，再利用過濾法(filtration method)或高速離心法除去液相而實施。

再者，如後述，當洗淨次數係複數次(2 次以上)時，對反應生成物最後添加的洗淨液，亦可在未被除去的狀態下，提供至下一步驟的反應。

【0133】

使上述各成分進行接觸、反應後，藉由施行洗淨處理，便可除去反應生成物中殘留的未反應原料成分或反應副產物(烷氧基鹵化

鈦或四氯化鈦-羧酸錯合物等)之雜質。

【0134】

經上述洗淨處理後亦可施行適當的後處理。

當施行上述後處理時，可舉例如：使經上述反應結束後所獲得的反應物、經上述洗淨處理後所獲得的洗淨物，更進一步接觸四價鈦鹵化化合物的態樣；或使更進一步接觸四價鈦鹵化合物後再施行洗淨的態樣。上述後處理時的洗淨係可施行與上述反應生成物洗淨同樣的處理。

【0135】

上述各成分的接觸反應物通常係呈懸浮液狀，該懸浮液狀的生成物係靜置，經除去上澄液而形成濕狀(漿狀)，或者更進一步利用熱風乾燥等施行乾燥便可獲得固態觸媒成分。

【0136】

上述固態觸媒成分中，鎂原子的含有量較佳係 10~70 質量%、更佳係 10~50 質量%、特佳係 15~40 質量%、最佳係 15~25 質量%。

上述固態觸媒成分中，鈦原子的含有量較佳係 0.5~8.0 質量%、更佳係 0.5~5.0 質量%、特佳係 0.5~3.5 質量%。

上述固態觸媒成分中，鹵原子的含有量較佳係 20~88 質量%、更佳係 30~85 質量%、特佳係 40~80 質量%、最佳係 45~75 質量%。

【0137】

本發明的烯烴聚合用觸媒中，內部供電子性化合物的含有比例較佳係 1.5~30 質量%、更佳係 3.0~25 質量%、特佳係 6.0~25 質量%。

【0138】

本案說明書中，固態觸媒成分中的鎂原子含有量係指利用鹽酸溶液溶解固態觸媒成分，再利用使用 EDTA 溶液進行滴定的 EDTA 滴定方法所測定的值。

本案說明書中，固態觸媒成份中的鈦原子含有量係指根據 JIS 8311-1997「鈦礦石中之鈦定量方法」所記載方法(氧化還原滴定)測定之值。

本案說明書中，固態觸媒成份中的鹵原子含有量係指固態觸媒成份經利用硫酸與純水的混合溶液施行處理而形成水溶液後，再分取既定量，並利用硝酸銀標準溶液滴定鹵原子的硝酸銀滴定法所測定之值。

本案說明書中，固態觸媒成份中的內部供電子性化合物含有量，係指使用氣相色層分析儀(島津製作所(股)製、GC-14B)，依照下述條件進行測定時，使用根據預先已知濃度所測定的檢量線而求取之結果。

< 測定條件 >

管柱：填充柱(ϕ 2.6×2.1m，Silicone SE-30 10%、Chromosorb WAWDMCS 80/100、GL Sciences(股)公司製)

檢測器：FID(Flame Ionization Detector，氫焰離子化式檢測器)

載氣：氮、流量 40ml/分

測定溫度：氣化室 280℃、管柱 225℃、檢測器 280℃，或氣化室 265℃、管柱 180℃、檢測器 265℃

【0139】

(有機鋁化合物)

本發明的烯烴類聚合用觸媒係包含：含上述一般式(I)所示烷氧

基矽烷化合物、一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物、鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物的固態觸媒成分；以及有機鋁化合物。

【0140】

上述有機鋁化合物係可舉例如下述一般式(VII)：



(式中， R^{18} 係碳數 1~6 之烷基；Q 係氫原子或鹵原子；p 係 $0 < p \leq 3$ 之實數)所示的有機鋁化合物。

【0141】

一般式(VII)所示有機鋁化合物中， R^{18} 係碳數 1~6 之烷基，具體而言可舉例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基等。

【0142】

上述一般式(VII)所示有機鋁化合物中，Q 係表示氫原子或鹵原子，當 Q 係鹵原子時，可舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

【0143】

上述一般式(VII)所示有機鋁化合物，具體而言可例舉如從三乙鋁、二乙基氯化鋁、三異丁基鋁、二乙基溴化鋁、二乙基氫化鋁之中選擇一種以上，較佳係三乙鋁、三異丁基鋁。

【0144】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，外部供電子性化合物亦可含有除一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物及一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物以外的化合物。

此種外部供電子性化合物係可舉例如含有氧原子或氮原子的

有機化合物，具體而言可舉例如：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、以及具有 Si-O-C 鍵的有機矽化合物等。

【0145】

上述外部供電子性化合物中，較佳係苯甲酸乙酯、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、大茴香酸甲酯、大茴香酸乙酯等酯類；1,3-二醚類、含 Si-O-C 鍵的有機矽化合物，更佳係具 Si-O-C 鍵的有機矽化合物。

【0146】

本發明的烯烴類聚合用觸媒中，固態觸媒成分、有機鋁化合物、一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物、及一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物的含有比例，係可在能獲得本發明效果之範圍內任意選定，並無特別的限定。

本發明的烯烴類聚合用觸媒係固態觸媒成分中的鈦原子每 1 莫耳，有機鋁化合物較佳係含有 1~2000 莫耳、更佳係含有 50~1000 莫耳。

再者，本發明的烯烴類聚合用觸媒係烯烴類聚合用觸媒中所含固態觸媒成分中的鈦原子每 1 莫耳，上述一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物與上述一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物合計，較佳係含有 1~200 莫耳、更佳係含有 2~150 莫耳、特佳係含有 5~100 莫耳。

再者，本發明的烯烴類聚合用觸媒係相對於烯烴類聚合用觸媒中所含有機鋁化合物每 1 莫耳，一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物與一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物合計，較佳係含有 0.001~10 莫耳、更佳係含有 0.002~2 莫耳、特佳係含有 0.002~0.5 莫耳。

【0147】

根據本發明，可提供當 α -烯烴類進行聚合時，可適當地製造聚合活性持續性優異、立體規則性與 MFR 均高、成形性良好之 α -烯烴(共)聚合體的烯烴類聚合用觸媒。

【0148】

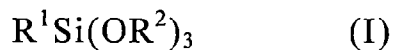
其次，針對本發明烯烴類聚合用觸媒之製造方法進行說明。

本發明烯烴類聚合用觸媒之製造方法係製造本發明烯烴類聚合用觸媒的方法，其特徵係使

含有鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物的固態觸媒成分、

有機鋁化合物、

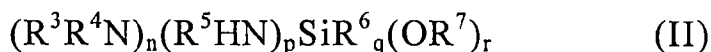
下述一般式(I)：



(式中， R^1 基係碳數 6~12 之直鏈或分支鏈烷基、或碳數 6~12 之環烷基； R^2 係碳數 2~4 之直鏈烷基。)

所示外部供電子性化合物、以及

下述一般式(II)



(式中， R^3 、 R^4 及 R^5 基係碳數 1~12 之直鏈烷基、碳數 3~12 之分支鏈烷基或碳數 3~12 之環烷基，且 R^3 、 R^4 及 R^5 基彼此可為相同、亦可為相異； R^6 基係碳數 1~10 之直鏈烷基、碳數 3~10 之分支鏈烷基、或碳數 3~12 之環烷基； R^7 基係甲基或乙基； n 係 0~2 之實數、 p 係 0~2 之實數、 q 係 0~3 之實數、 r 係 0~4 之實數，且 $n+p+q+r=4$ ；當 R^3R^4N 基係複數存在時，各 R^3R^4N 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^5HN 基係複數存在時，各 R^5HN 基彼此可為相同、

亦可為相異；當 R^6 基係複數存在時，各 R^6 基彼此可為相同、亦可為相異；當 OR^7 基係複數存在時，各 OR^7 基彼此可為相同、亦可為相異。)

所示外部供電子性化合物，

依相對於上述一般式(I)所示外部供電子性化合物與上述一般式(II)所示外部供電子性化合物的合計量，上述一般式(I)所示外部供電子性化合物成為 51~99 莫耳%、上述一般式(II)所示外部供電子性化合物成為 1~49 莫耳%的方式相互接觸。

【0149】

本發明的烯烴類聚合用觸媒之製造方法中，關於含有鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物的固態觸媒成分之詳細內容；有機鋁化合物之詳細內容；以及一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物、一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物的詳細內容，均係與上述內容同樣。

再者，關於各成分的接觸比例，較佳係使上述烯烴類聚合用觸媒構成成分的含有比例之對應量進行接觸。

【0150】

本發明的烯烴類聚合用觸媒之製造方法中，使上述各成份進行接觸的順序係可為任意，可例示如以下的接觸順序：

(i)(α)固態觸媒成分→(γ)含有一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物與一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物的外部供電子性化合物→(β)有機鋁化合物

(ii)(β)有機鋁化合物→(γ)含有一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物與一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物的外部供電子性化合物→(α)固態觸媒成分

(iii)(γ)含有一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物與一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物的外部供電子性化合物 \rightarrow (α)固態觸媒成分 \rightarrow (β)有機鋁化合物

(iv)(γ)含有一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物與一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物的外部供電子性化合物 \rightarrow (β)有機鋁化合物 \rightarrow (α)固態觸媒成分

上述接觸例(i)~(iv)中，較適宜係接觸例(ii)。

另外，上述接觸例(i)~(iv)中，「 \rightarrow 」係指接觸順序，例如「(α)烯烴類聚合用固體觸媒成分 \rightarrow (β)有機鋁化合物 \rightarrow (γ)含有一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物與一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物的外部供電子性化合物」，係指在(α)固態觸媒成分中，添加(β)有機鋁化合物而使接觸後，再添加(γ)含有一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物與一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物的外部供電子性化合物而使接觸。

【0151】

本發明的烯烴類聚合用觸媒之製造方法中，亦可使固態觸媒成分、有機鋁化合物、一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物及一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物，在烯烴類不存在下進行接觸，亦可在烯烴類存在下(聚合系統內)進行接觸。

【0152】

上述固態觸媒成分、有機鋁化合物、一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物及一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物的接觸，為能防止固態觸媒成分或製備後的烯烴類聚合用觸媒發生劣化之情形，較佳係在氬或氮等惰性氣體環境下、或者丙烯等單體環境下進行。

再者，若考慮操作的容易性，則較佳係在惰性溶劑等分散介質

的存在下進行，惰性溶劑係可使用例如：己烷、庚烷、環己烷等脂肪族烴化合物；苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烴化合物等等，更佳係脂肪族烴，其中更佳係己烷、庚烷及環己烷。

【0153】

使上述各成分接觸時的接觸溫度較佳係 -10°C ~ 100°C 、更佳係 0°C ~ 90°C 、特佳係 20°C ~ 80°C 。接觸時間較佳係1分鐘~10小時、更佳係10分鐘~5小時、特佳係30分鐘~2小時。

藉由接觸溫度與接觸時間設在上述範圍內，便可輕易提升烯烴類聚合用觸媒的聚合活性、或所獲得聚合體的立體規則性，結果可輕易提升所獲得烯烴類聚合體的機械物性、加工性、生產性。

【0154】

根據本發明，可提供能適當地製造當 α -烯烴類進行聚合時，聚合活性持續性優異、立體規則性與MFR均高、且成形性良好之 α -烯烴(共)聚合體的烯烴類聚合用觸媒之簡便製造方法。

【0155】

其次，針對本發明的烯烴類聚合體之製造方法進行說明。

本發明的烯烴類聚合體之製造方法係在本發明的烯烴類聚合觸媒存在下，施行丙烯、與除丙烯以外的 α -烯烴的共聚合。

【0156】

當丙烯、與其他 α -烯烴類的單體進行共聚合時，具有代表性的係：將丙烯與少量乙烯形成共單體，再依1段式進行聚合的無規共聚合；以及先利用第一階段(第一聚合槽)進行丙烯的單獨聚合，再利用第二階段(第二聚合槽)或其以上的多階段(多段聚合槽)，進行丙烯、與乙烯等其他 α -烯烴的共聚合，即所謂的「丙烯-乙烯嵌段

共聚合」，較佳係丙烯與其他 α -烯烴的嵌段共聚合。

【0157】

利用嵌段共聚合所獲得的嵌段共聚合體，係含有 2 種以上單體組成呈連續變化之鏈段的聚合體，且單體種類、共單體種類、共單體組成、共單體含量、共單體排列、立體規則性等聚合物一次結構不同的聚合物鏈(鏈段)在 1 分子鏈中呈連繫 2 種以上的形態。

【0158】

所共聚合的烯烴類較佳係碳數 2~20 之 α -烯烴(碳數 3 之丙烯除外)，具體而言可舉例如：乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙基環己烷等，該等烯烴類係可併用一種以上。所共聚合的烯烴類較適宜係乙烯或 1-丁烯、更適宜係乙烯。

【0159】

本發明的烯烴類聚合體之製造方法中，烯烴類的聚合係可在有機溶劑存在下、或不存在下進行。

再者，成為聚合對象的烯烴類係可使用氣態及液態之任一狀態。

【0160】

烯烴類的聚合係例如在熱壓鍋等反應爐內，於本發明烯烴類聚合用觸媒存在下導入烯烴類，再於加熱、加壓狀態下實施。

【0161】

本發明的烯烴類聚合體之製造方法中，聚合溫度通常係 200℃ 以下、較佳係 100℃ 以下，從提升活性或立體規則性的觀點，更佳係 60~100℃、特佳係 70~90℃、最佳係 75~80℃。本發明的烯烴類聚合體之製造方法中，聚合壓力較佳係 10MPa 以下、更佳係 6MPa

以下、特佳係 5MPa 以下。

【0162】

本發明的烯烴類聚合體之製造方法中，在上述聚合溫度範圍內，即便在較高溫下進行同元聚合時，仍可在高生產性下製作氫活性優異、具高立體規則性與 MFR 的聚合體，且即便在高溫下進行共聚合時，仍可製造達成優異的氫活性與共聚合活性、耐衝擊性優異的共聚合體。

再者，亦可為連續聚合法、批次式聚合法之任一方法。又，聚合反應係可依一段式實施、亦可依二段式以上實施。

【0163】

本發明的烯烴類聚合體之製造方法中，丙烯與其他 α -烯烴類的嵌段共聚合反應，通常係在本發明烯烴類聚合用觸媒存在下，於前段使單獨接觸丙烯、或接觸丙烯與少量 α -烯烴(乙烯等)，接著再於後段使接觸丙烯與 α -烯烴(乙烯等)便可實施。另外，上述前段的聚合反應亦可複數次重複實施，上述後段的聚合反應亦可利用複數次重複的多段式反應實施。

【0164】

丙烯與其他 α -烯烴類的嵌段共聚合反應，具體而言較佳係在前段依(在最終所獲得共聚合體中所佔的)聚丙烯部的比例，成為 20~90 質量%之方式調整聚合溫度及時間後再施行聚合，接著於後段中導入丙烯及乙烯或其他 α -烯烴，依(在最終所獲得共聚合體中所佔的)乙烯-丙烯橡膠(EPR)等橡膠部比例成為 10~80 質量%的方式進行聚合。

前段及後段中的聚合溫度均較佳係 200℃ 以下、更佳係 100℃

以下、特佳係 75~80°C，聚合壓力較佳係 10MPa 以下、更佳係 6MPa 以下、特佳係 5MPa 以下。

上述共聚合反應中，可採用連續聚合法、批次式聚合法之任一聚合法，聚合反應係可依 1 段式實施，亦可依 2 段式以上實施。

再者，聚合時間(反應爐內的滯留時間)係在前段或後段各聚合階段的各自聚合階段、或者施行連續聚合時，均較佳係 1 分鐘~5 小時。

聚合方法係可舉例如：使用環己烷、庚烷等惰性烴化合物溶劑的漿液聚合法、使用液化丙烯等溶劑的塊狀聚合法、實質未使用溶劑的氣相聚合法，較適宜係塊狀聚合法或氣相聚合法，後段反應一般在抑制從 EPR 之 PP 粒子的溶出之目的下，較佳係氣相聚合反應。

【0165】

本發明的烯烴類聚合體之製造方法中，在烯烴類進行聚合(以下適當稱為「主聚合」)時，亦可藉由使成為聚合對象的烯烴類接觸本發明烯烴類聚合用觸媒的構成成分之一部分或全部，而施行預備性聚合(以下適當稱為「預聚合」)。

【0166】

施行預聚合時，本發明烯烴類聚合用觸媒的構成成分、及烯烴類的接觸順序係任意，但較佳係在設定為惰性氣體環境或烯烴氣體環境的預聚合系統內先裝入有機鋁化合物，接著使接觸固態觸媒成分後，再使接觸一種以上的丙烯等烯烴類。或者，較佳係在設定為惰性氣體環境或烯烴氣體環境的預聚合系統內先裝入有機鋁化合物，接著使接觸含有一般式(I)所示烷氧基矽烷化合物與一般式(II)所示烷氧基矽烷化合物的外部供電子性化合物，再使接觸固態觸媒

成分後，再使接觸一種以上的丙烯等烯烴類。

預聚合時，可使用與主聚合同樣的烯烴類、或苯乙烯等單體，且預聚合條件亦是與上述聚合條件同樣。

【0167】

藉由施行上述預聚合，可提升觸媒活性，更輕易改善所獲得聚合體的立體規則性及粒子性狀等。

【0168】

根據本發明的烯烴類聚合體之製造方法，可由丙烯等 α -烯烴類，簡便製造立體規則性與 MFR 均高、且成形性良好的 α -烯烴(共)聚合體。

【0169】

其次，針對本發明的丙烯- α -烯烴共聚合體進行說明。

本發明的丙烯- α -烯烴共聚合體之特徵係在本發明烯烴聚合用觸媒存在下，由丙烯、與除丙烯以外之 α -烯烴的共聚合反應物構成。

【0170】

本發明的丙烯- α -烯烴共聚合體係利用上述本發明的烯烴類聚合體之製造方法，便可製造。

【0171】

本發明的丙烯- α -烯烴共聚合體係依高含有率含有 EPR(乙炔-丙烯橡膠)等橡膠部，且嵌段率亦高，因而可輕易發揮優異的耐衝擊性。

[實施例]

【0172】

其次，舉實施例針對本發明進行更具體說明，惟其僅止於例示

而已，並非限制本發明。

【0173】

(製造例 1)

<固態觸媒成分(A-1)之製造>

在具備有攪拌裝置、且內部經氮氣充分取代的內容積 500ml 燒瓶中，裝入四氯化鈦 30ml 及甲苯 20ml，形成混合溶液。接著，將使用平均粒徑 32 μ m 的球狀二乙氧基鎂(圓形度 1.10)10.0g(87.4 毫莫耳)、甲苯 50ml、及酞酸二正丁酯 3.6ml 所形成的懸浮液，添加於保持 10 $^{\circ}$ C 液溫的上述混合溶液中。

然後，將液溫從 10 $^{\circ}$ C 升溫至 90 $^{\circ}$ C，於 90 $^{\circ}$ C 下一邊攪拌 2 小時，一邊進行反應。待反應結束後，所獲得固體生成物利用 90 $^{\circ}$ C 甲苯 100ml 洗淨 4 次，重新添加四氯化鈦 30ml 及甲苯 70ml，升溫至 110 $^{\circ}$ C，於 110 $^{\circ}$ C 下一邊攪拌 2 小時，一邊進行反應。

待反應結束後，利用 40 $^{\circ}$ C 正庚烷 100ml 洗淨 10 次，獲得固態觸媒成分(A-1)。經測定所獲得固態觸媒成分中的鈦含有率，結果為 2.7 重量%。

【0174】

(製造例 2)

<固態觸媒成分(A-2)之製造>

除將製造例 1 的內部供電子性化合物，由酞酸二正丁酯 3.6ml(13.6 毫莫耳)變更為 2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯 3.6ml(13.6 毫莫耳)之外，其餘均與製造例 1 同樣地製備固態觸媒成分(A-2)。

另外，所獲得固態觸媒成分的鈦含有率係 3.2 質量%。

【0175】

(實施例 1)

< 聚合觸媒之製備及丙烯聚合 >

在經氫氣完全取代且內容積 2.0 公升之具攪拌機的熱壓鍋中，裝入：三乙鋁 1.32 毫莫耳、作為第一外部供電子性化合物之正己基三乙氧基矽烷(NHTES)0.125 毫莫耳、及作為第二外部供電子性化合物之二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMS)0.007 毫莫耳後，依鈦原子換算裝入上述固態觸媒成分(A-1)0.00264 毫莫耳，而形成烯烴聚合用觸媒。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物之合計量的比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

接著，將氫氣 4.0 公升與液化丙烯 1.4 公升裝入熱壓鍋中，依 20°C 施行 5 分鐘預聚合後，升溫至 70°C，依 70°C 施行 1 小時聚合反應，獲得丙烯聚合體。

另外，依照下述式，固態觸媒成分每 1g 的聚合活性係 50,600(g-pp/g-cat)。

再者，針對所獲得丙烯聚合體，測定聚合體熔融流動性(MFR)、及聚合體的對二甲苯可溶份比例(XS)。結果示於表 1。

< 丙烯聚合活性 >

丙烯聚合活性(g-pp/g-觸媒)=聚丙烯質量(g)/烯烴類聚合用觸媒中的固態觸媒成分質量(g)

< 聚合體的熔融流動性(MFR) >

表示聚合體熔融流動性的熔體流動速率(MFR)(g/10 分鐘)，係根據 ASTM D 1238、JIS K 7210 進行測定。

<聚合體的對二甲苯可溶份比例(XS)>

在具備有攪拌裝置的燒瓶內，裝入 4.0g 聚合體(聚丙烯)、與 200ml 對二甲苯，將外部溫度設為二甲苯的沸點以上(約 150℃)，藉此在將燒瓶內部的對二甲苯溫度維持於沸點下(137~138℃)的狀態，歷時 2 小時溶解聚合體。然後，將液溫歷時 1 小時冷卻至 23℃，再將不溶解成分與溶解成分予以過濾分開。採取上述溶解成分的溶液，利用加熱減壓乾燥而餾除對二甲苯，求取所獲得殘留物的重量，計算出相對於所生成聚合體(聚丙烯)的相對比例(質量%)，設為二甲苯可溶份(XS)。

【0176】

(實施例 2)

除將屬於第一外部供電子性化合物的正己基三乙氧基矽烷(NHTES)，變更為同莫耳的正辛基三乙氧基矽烷(NOTES)之外，其餘均與實施例 1 同樣地，施行聚合觸媒的形成、丙烯聚合、以及所獲得丙烯聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

結果示於表 1。

【0177】

(比較例 1)

除將屬於第一外部供電子性化合物的正己基三乙氧基矽烷(NHTES)使用量，從 0.118 毫莫耳變更為 0.131 毫莫耳，且未添加屬於第二外部供電子性化合物的二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMS)

之外，其餘均與實施例 1 同樣地，施行聚合觸媒的形成、丙烯聚合、以及所獲得丙烯聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 100 莫耳%與 0 莫耳%。

結果示於表 1。

【0178】

(比較例 2)

除將屬於第一外部供電子性化合物的正己基三乙氧基矽烷(NHTES)0.118 毫莫耳，變更為同莫耳的丙基三乙氧基矽烷(PTES)之外，其餘均與實施例 1 同樣地，施行聚合觸媒的形成、丙烯聚合、以及所獲得丙烯聚合體的評價。

此時，PTES 與 DCPDMS 的量相對於 PTES 與 DCPDMS 的合計量比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

結果示於表 1。

【0179】

(實施例 3)

除取代固態觸媒成分(A-1)，改為使用同量的固態觸媒成分(A-2)之外，其餘均與實施例 1 同樣地，施行聚合觸媒的形成、丙烯聚合、以及所獲得丙烯聚合體的評價。

結果示於表 1。

【0180】

(比較例 3)

除取代固態觸媒成分(A-1)，改為使用同量的固態觸媒成分(A-2)

之外，其餘均與比較例 1 同樣地，施行聚合觸媒的形成、丙烯聚合、以及所獲得丙烯聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 100 莫耳%與 0 莫耳%。

結果示於表 1。

【0181】

(實施例 4)

除將屬於第一外部供電子性化合物的正己基三乙氧基矽烷(NHTES)使用量，從 0.125 毫莫耳變更為 0.188 毫莫耳，且將屬於第二外部供電子性化合物的二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMS)使用量，從 0.007 毫莫耳變更為 0.010 毫莫耳之外，其餘均與實施例 1 同樣地，施行聚合觸媒的形成、丙烯聚合、以及所獲得丙烯聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

結果示於表 1。

【0182】

(實施例 5)

除將屬於第一外部供電子性化合物的正己基三乙氧基矽烷(NHTES)，從 0.127 毫莫耳變更為 0.188 毫莫耳，且將屬於第二外部供電子性化合物的二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMS)0.007 毫莫耳，變更為二異丙基二甲氧基矽烷(DIPDMS)0.010 毫莫耳之外，其

餘均與實施例 1 同樣地，施行聚合觸媒的形成、丙烯聚合、以及所獲得丙烯聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

結果示於表 1。

【0183】

(實施例 6)

除將屬於第一外部供電子性化合物的正己基三乙氧基矽烷(NHTES)0.125 毫莫耳，變更為正辛基三乙氧基矽烷(NOTES)0.188 毫莫耳，且將屬於第二外部供電子性化合物的二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMS)使用量，從 0.007 毫莫耳變更為 0.010 毫莫耳之外，其餘均與實施例 1 同樣地，施行聚合觸媒的形成、丙烯聚合、以及所獲得丙烯聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

結果示於表 1。

【0184】

[表 1]

試驗例	丙烯聚合活性	MFR	XS
	(g-pp/g-cat)	(g/10min.)	(質量%)
實施例1	50,600	83	1.4
實施例2	53,100	89	1.5
比較例1	48,000	230	2.2
比較例2	48,600	63	1.9
實施例3	48,700	76	1.5
比較例3	44,300	200	2.4
實施例4	53,900	86	1.2
實施例5	49,200	110	1.6
實施例6	51,500	120	1.7

【0185】

由表 1 得知，實施例 1~實施例 6 中，藉由使用依特定量比含有具特定構造的 2 種烷氧基矽烷化合物之烯烴聚合用觸媒，則所獲得聚合體的 MFR 高，且 XS 低、並維持高立體規則性，因而可獲得熔融成形性優異、機械強度良好的成形品。

另一方面，由表 1 得知，比較例 1~比較例 3 中，因為烯烴聚合用觸媒並非依特定量比含有具特定構造的 2 種烷氧基矽烷化合物者(比較例 1 與比較例 3)，或含有未具特定構造的烷氧基矽烷化合物者(比較例 2)，因而所獲得聚合體的 MFR 低(比較例 2)，或者 XS 高、且立體規則性或結晶性差(比較例 1)。

【0186】

(實施例 7)

< 聚合觸媒之製備及乙烯-丙烯共聚合 >

在經氫氣完全取代且內容積 2.0 公升之具攪拌機的熱壓鍋中，裝入：三乙鋁 2.4 毫莫耳、作為第一外部供電子性化合物之正己基三乙氧基矽烷(NHTES)0.228 毫莫耳、作為第二外部供電子性化合

物之二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMS)0.012 毫莫耳、以及依上述所獲得固態觸媒成分(A-1)6mg，製備得烯烴類聚合用觸媒(乙烯-丙烯共聚合觸媒)。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

對含有依上述所製備烯烴類聚合用觸媒(乙烯-丙烯共聚合觸媒)、且具攪拌機的熱壓鍋，裝入液化丙烯 15 莫耳(1.2 公升)與氫氣 0.20MPa(分壓)，依 20°C 進行 5 分鐘預聚合後升溫，依 70°C 進行第 1 階段的丙烯聚合反應(同元階段)75 分鐘後，返回常壓，接著將熱壓鍋內(反應器內)施行氫取代後，進行熱壓鍋計量，分取所生成之一部分的聚合物，第 1 階段聚合(同元階段)的聚合活性(同元活性)(g-PP/g-cat)，係將從計量後的熱壓鍋重量扣減掉熱壓鍋空瓶質量的值(g)，除以所使用固態觸媒分量(g)而計算出，又，測定部分分取的聚合物之 MFR。

其次，在經計量後的熱壓鍋上連接配管，將乙烯與丙烯依乙烯/丙烯莫耳比成為 1.0/1.0 的方式丟入上述熱壓鍋內(反應器內)之後，升溫至 70°C，將乙烯/丙烯/氫分別依每 1 分鐘的氣體供給量(公升/分)成為 2/2/0.086 比例之方式導入，再藉由依 1.2MPa、70°C、60 分鐘的條件進行反應，而獲得乙烯-丙烯共聚合體。

針對所獲得乙烯-丙烯共聚合體，依照以下方法測定乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(ICP 活性)、MFR、嵌段率(CV)、EPR 含有率、及乙烯含有量(EPR 成分中、二甲苯不溶份中)。

結果示於表 2。

【0187】

< 乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(ICP 活性)(g-ICP/(g-cat)) >

固態觸媒成分每 1g 在乙烯-丙烯嵌段共聚合時的乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(ICP 活性)，係依照下式計算出：

ICP 活性(g-ICP/g-cat)=(I+J-F)/(乙烯-丙烯共聚合用觸媒所含固態觸媒成分的質量(g))

(其中，F 係熱壓鍋質量(g)；I 係共聚合反應結束後的熱壓鍋質量(g)；J 係同元聚合後經脫除一部分後的聚合物量(g))

【0188】

< 嵌段率(CV) >

乙烯-丙烯共聚合體的嵌段率係依下述式求取。

嵌段率(質量%)={ (I-G+J) ÷ (I-F) } × 100

(其中，F 係熱壓鍋質量(g)；G 係第 1 階段聚合(同元階段的聚合)結束後，經除去未反應單體後的熱壓鍋質量(g)；I 係共聚合反應結束後的熱壓鍋質量(g)；J 係同元聚合後經脫除一部分後的聚合物量(g))

【0189】

< EPR 含有率(乙烯-丙烯嵌段共聚合體中的二甲苯可溶份量) >

在具備有攪拌裝置的燒瓶內，裝入：5.0g 共聚合體(乙烯-丙烯嵌段共聚合體)、與 250ml 對二甲苯，藉由將外部溫度設為二甲苯的沸點以上(約 150°C)，藉此在將燒瓶內部的對二甲苯溫度維持於沸點下(137~138°C)的狀態，歷時 2 小時溶解聚合體。然後，將液溫歷時 1 小時冷卻至 23°C，再將二甲苯可溶份(EPR)與二甲苯不溶份(XI)予以過濾分開。

依各溶液採取上述可溶份，利用加熱減壓乾燥而餾除對二甲苯，求取所獲得殘留物的重量，計算出相對於所生成聚合體(乙烯-丙烯嵌段共聚合體)的相對比例(質量%)，設為 EPR 含有率。

【0190】

< 乙烯含有率(在二甲苯可溶份(EPR)中及二甲苯不溶份(XI)中) >

EPR 中的乙烯含有率係在上述 EPR 含有率測定操作中，少量取樣萃取二甲苯所獲得的二甲苯可溶份(EPR)，利用熱壓成形為薄膜狀之後，從薄膜厚度、及使用傅立葉轉換紅外光譜裝置(FT-IR)(Thermonicolet 公司製、Avatar)所測定的吸光度，再由複數已知含量的樣品所製成檢量線進行計算。

二甲苯不溶份(XI)中的乙烯含有率係在上述 EPR 含有率測定操作中，少量取樣萃取二甲苯所獲得的二甲苯不溶份(XI)，利用熱壓成形為薄膜狀之後，依照與上述 EPR 中的乙烯含有率同樣的方式計算出。

【0191】

(實施例 8)

除將正己基三乙氧基矽烷(NHTES)的使用量，從 0.228 毫莫耳變更為 0.342 毫莫耳，且將二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMS)的使用量，從 0.012 毫莫耳變更為 0.018 毫莫耳之外，其餘均與實施例 7 同樣地，施行乙烯-丙烯共聚合觸媒的形成、乙烯-丙烯共聚合、及所獲得乙烯-丙烯共聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

結果示於表 2。

【0192】

(實施例 9)

除將第二外部供電子性化合物由二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMS)，變更為同莫耳的二異丙基二甲氧基矽烷(DIPDMS)之外，其餘均與實施例 7 同樣地，施行乙烯-丙烯共聚合觸媒的形成、乙烯-丙烯共聚合、及所獲得乙烯-丙烯共聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

結果示於表 2。

【0193】

(實施例 10)

除將第一外部供電子性化合物由正己基三乙氧基矽烷(NHTES)，變更為同莫耳的正辛基三乙氧基矽烷(NOTES)之外，其餘均與實施例 7 同樣地，施行乙烯-丙烯共聚合觸媒的形成、乙烯-丙烯共聚合、及所獲得乙烯-丙烯共聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

結果示於表 2。

【0194】

(實施例 11)

除取代固態觸媒成分(A-1)6mg，改為使用同量的固態觸媒成分

(A-2)之外，其餘均與實施例 7 同樣地，施行乙烯-丙烯共聚合觸媒的形成、乙烯-丙烯共聚合、及所獲得乙烯-丙烯共聚合體的評價。

結果示於表 2。

【0195】

(比較例 4)

除將正己基三乙氧基矽烷(NHTES)的使用量，從 0.216 毫莫耳變更為 0.240 毫莫耳，且未添加屬於第二外部供電子性化合物的二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMS)之外，其餘均與實施例 7 同樣地，施行乙烯-丙烯共聚合觸媒的形成、乙烯-丙烯共聚合、及所獲得乙烯-丙烯共聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 100 莫耳%與 0 莫耳%。

結果示於表 2。

【0196】

(比較例 5)

除未添加第一外部供電子性化合物，且將二環戊基二甲氧基矽烷(DCPDMS)的使用量，從 0.024 毫莫耳變更為 0.240 毫莫耳之外，其餘均與實施例 7 同樣地，施行乙烯-丙烯共聚合觸媒的形成、乙烯-丙烯共聚合、及所獲得乙烯-丙烯共聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 0 莫耳%與 100 莫耳%。

結果示於表 2。

【0197】

(比較例 6)

除將第一外部供電子性化合物從正己基三乙氧基矽烷(NHTES)0.216 毫莫耳，變更為同莫耳的丙基三乙氧基矽烷(PTES)之外，其餘均與實施例 7 同樣地，施行乙烯-丙烯共聚合觸媒的形成、乙烯-丙烯共聚合、及所獲得乙烯-丙烯共聚合體的評價。

此時，第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物的量，相對於第一外部供電子性化合物與第二外部供電子性化合物合計量的比，分別係 95 莫耳%與 5 莫耳%。

結果示於表 2。

另外，表 2 中，將同元階段聚合活性與乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(ICP 活性)的和，合併計為「總聚合活性」。

【0198】

[表 2]

	同元階段 聚合活性 (g-PP/g-cat)	同元階段 MFR (g/10min.)	ICP活性 (g-ICP/g-cat)	共聚合體 MFR (g/10min.)	總聚合活性 (g-PP/g-cat)+ (g-ICP/g-cat)	嵌段率 (wt%)	EPR (wt%)	乙烯含有率	
								EPR中 (wt%)	XI中 (wt%)
實施例7	58,800	43	9,900	18	68,700	14.4	13.0	44.6	4.8
實施例8	56,100	71	10,100	24	66,200	15.3	12.4	45.1	4.7
實施例9	54,600	84	11,500	30	66,100	17.4	13.5	46.6	4.6
實施例10	53,300	73	12,000	33	65,300	18.4	14.3	44.2	3.8
實施例11	46,500	45	9,900	14	56,400	17.6	14.4	40.4	3.8
比較例4	43,200	250	7,300	49	50,500	14.5	12.7	48.4	5.3
比較例5	76,200	10	21,300	3.3	97,500	21.9	18.4	38.5	3.7
比較例6	49,700	34	7,800	13	57,500	13.6	10.7	41.8	4.4

【0199】

由表 2 得知，實施例 7~實施例 11 中，藉由使用依特定量比含有具特定構造的 2 種烷氧基矽烷化合物之烯烴共聚合用觸媒，則同元聚合時及共聚合時的聚合活性均較高，且總聚合活性亦高，因而

聚合反應時的聚合活性及聚合活性持續性均優異，且所獲得共聚合體的 MFR 高，乙烯含有量及嵌段率均高，因而得知可獲得熔融成形性優異、且機械強度良好的成形品。

另一方面，由表 2 得知，比較例 4~比較例 6 中，因為烯烴聚合用觸媒並非依特定量比含有具特定構造的 2 種烷氧基矽烷化合物者(比較例 4 與比較例 5)，或含有未具特定構造的烷氧基矽烷化合物者(比較例 6)，因而同元聚合時及共聚合時的聚合活性均偏低，且總聚合活性亦低，所以聚合時的聚合活性與聚合活性持續性均差(比較例 4 與比較例 6)，所獲得聚合體的 MFR 較低(比較例 5)。

(產業上之可利用性)

【0200】

根據本發明，可提供能適當地製造當 α -烯烴類進行聚合時，聚合活性持續性優異、立體規則性與 MFR 均高、成形性良好之 α -烯烴(共)聚合體的烯烴類聚合用觸媒，以及烯烴類聚合用觸媒之製造方法、烯烴類聚合體之製造方法、暨丙烯- α -烯烴共聚合體。

【符號說明】

無

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

烯烴類聚合用觸媒、烯烴類聚合用觸媒之製造方法、烯烴類聚合體之製造方法及丙烯- α -烯烴共聚合體

Catalyst for polymerization of olefins, method for manufacturing the same, method for manufacturing olefin polymer, and propylene- α -olefin copolymer

【中文】

本發明所提供的烯烴類聚合用觸媒，係可適當地製造當 α -烯烴類進行時，聚合活性持續性優異、立體規則性與 MFR 高、成形性良好之 α -烯烴(共)聚合體。

本發明的烯烴類聚合用觸媒，其特徵係含有：含鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物的固態觸媒成分；有機鋁化合物；以及分別具有一般式(I)與一般式(II)所示特定構造的二種烷氧基矽烷化合物所構成外部供電子性化合物；且相對於二外部供電子性化合物的合計量，一般式(I)所示外部供電子性化合物係含有 51~99 莫耳%，一般式(II)所示外部供電子性化合物係含有 1~49 莫耳%。

【英文】

In polymerization of α -olefins, catalyst for polymerization of olefins is provided that has high sustainability of polymerization activity, high stereoregularity, and high MFR, and that is capable of suitably manufacturing α -olefin (co) polymer having favorable formability.

The catalyst for polymerization of olefins includes : a solid catalyst component containing magnesium, titanium, halogen, and an internal electron-donating compound ; an organoaluminum compound ; and an external electron-donating compound mainly composed of two types of alkoxysilane compounds having respective specific structures specified with general formula (I) and general formula (II), and with respect to the total amount of both external electron-donating compounds, the catalyst for polymerization of olefins including 51 to 99 mol% the external electron-donating compound specified with the general formula (I) and 1 to 49 mol% the external electron-donating compound specified with the general formula (II).

【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

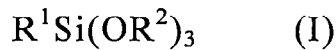
申請專利範圍

1. 一種烯烴類聚合用觸媒，其特徵係含有：

固態觸媒成分，其係含有鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物；

有機鋁化合物；

下述一般式(I)所示外部供電子性化合物：



(式中， R^1 基係碳數 6~12 之直鏈或分支鏈烷基、或碳數 6~12 之環烷基； R^2 係碳數 2~4 之直鏈烷基)；以及

下述一般式(II)所示外部供電子性化合物：



(式中， R^3 、 R^4 及 R^5 基係碳數 1~12 之直鏈烷基、碳數 3~12 之分支鏈烷基或碳數 3~12 之環烷基，且 R^3 、 R^4 及 R^5 基彼此可為相同、亦可為相異； R^6 基係碳數 1~10 之直鏈烷基、碳數 3~10 之分支鏈烷基、或碳數 3~12 之環烷基； R^7 基係甲基或乙基； n 係 0~2 之實數、 p 係 0~2 之實數、 q 係 0~3 之實數、 r 係 0~4 之實數，且 $n+p+q+r=4$ ；當 R^3R^4N 基係複數存在時，各 R^3R^4N 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^5HN 基係複數存在時，各 R^5HN 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^6 基係複數存在時，各 R^6 基彼此可為相同、亦可為相異；當 OR^7 基係複數存在時，各 OR^7 基彼此可為相同、亦可為相異)；

其中，相對於上述一般式(I)所示外部供電子性化合物與上述一般式(II)所示外部供電子性化合物的合計量，上述一般式(I)所示外部供電子性化合物係含有 51~99 莫耳%，上述一般式(II)所示外部供電子性化合物係含有 1~49 莫耳%。

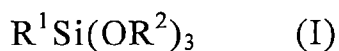
2. 一種烯烴類聚合用觸媒之製造方法，係請求項 1 之烯烴類聚合

用觸媒的製造方法，其特徵係使：

含有鎂、鈦、鹵及內部供電子性化合物的固態觸媒成分；

有機鋁化合物；

依下述一般式(I)所示外部供電子性化合物：



(式中， R^1 基係碳數 6~12 之直鏈或分支鏈烷基、或碳數 6~12 之環烷基； R^2 係碳數 2~4 之直鏈烷基)；以及

下述一般式(II)所示外部供電子性化合物：



(式中， R^3 、 R^4 及 R^5 基係碳數 1~12 之直鏈烷基、碳數 3~12 之分支鏈烷基或碳數 3~12 之環烷基，且 R^3 、 R^4 及 R^5 基彼此可為相同、亦可為相異； R^6 基係碳數 1~10 之直鏈烷基、碳數 3~10 之分支鏈烷基、或碳數 3~12 之環烷基； R^7 基係甲基或乙基； n 係 0~2 之實數、 p 係 0~2 之實數、 q 係 0~3 之實數、 r 係 0~4 之實數，且 $n+p+q+r=4$ ；當 R^3R^4N 基係複數存在時，各 R^3R^4N 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^5HN 基係複數存在時，各 R^5HN 基彼此可為相同、亦可為相異；當 R^6 基係複數存在時，各 R^6 基彼此可為相同、亦可為相異；當 OR^7 基係複數存在時，各 OR^7 基彼此可為相同、亦可為相異)，

依相對於上述一般式(I)所示外部供電子性化合物與上述一般式(II)所示外部供電子性化合物的合計量，上述一般式(I)所示外部供電子性化合物成為 51~99 莫耳%、上述一般式(II)所示外部供電子性化合物成為 1~49 莫耳%的方式相互接觸。

3. 一種烯烴類聚合體之製造方法，其特徵係在請求項 1 之烯烴類聚合用觸媒的存在下，施行丙烯、與除丙烯以外的 α -烯烴之共聚合。

4. 一種丙烯- α -烯烴共聚合體，其特徵係在請求項 1 之烯烴聚合用觸媒的存在下，由丙烯、與除丙烯以外的 α -烯烴之共聚合反應物構成。