299336

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

美　國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，□有　□無主張優先權

1993.11.15　　08/151664

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（3 ）

本發明有關一種用於乙烯聚合及共聚合反應之催化劑組成物。特別是，用於雙態分子量分佈之高密度及線性低密度乙烯聚合物及共聚物。

商業生產之聚乙烯係藉催化作用於無溶劑存在下及於漿液中以氣相進行反應。欲使用於商業化氣相流體床方法中，該催化劑必須展現高活性並附帶高催化劑產量，因氣相方法系統不包括催化劑殘餘物除去步驟之故。因此，殘留在聚合物產物中之催化劑必須少至其殘留在聚合物內而對於製造及/或最終消費者不引起任何不當的問題。最後，致專利文獻充斥新催化劑，具高活性相當於高生產價值之催化劑的開發。

其中之一係使用過渡金屬之芳環烯金屬衍生物（metallocene）作為乙烯聚合及共聚合反應之催化劑，芳環烯金屬衍生物可以實驗式$Cp_xMA_yB_z$來表示，此等化合物與甲基鋁氧烷（MAO）化合物之組合已被用來製造烯烴聚合物及共聚物，如乙烯及丙烯均聚物、乙烯-丁烯及乙烯-己烯共聚物，例如參見US-A-4542199；US-A-4404344。

近來，如例示於US-A-5032562，已開發出一含有第二過渡金屬如鈦之芳環烯金屬衍生物催化劑，其可產生雙態分子量分佈產物，具有高分子量成分及相當低分子量成分。可於單一反應槽中產生雙態產物之催化劑的開發本身很有意義。其開發亦提供商業上另一些方法，其需要兩反應槽以產生雙態產物，即於第1反應槽產生一分子量成分，再移轉該成分至第2反應槽並完成聚合反應而生成另一不

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（4）

同分子量成分。

鋁氧烷例如甲基鋁氧烷（MAO）被用作為芳環烯金屬衍生物之輔催化劑。鋁氧烷之分類包含寡聚物之線性及/或環狀烷基鋁氧烷，即如下式所示：對寡聚物之線性鋁氧烷為R-(Al(R)-O)n-AlR2及對寡聚物之環狀鋁氧烷為(-Al(R)-O-)m，其中n為1～40，以10～20為佳，m為3～40，以3～20為佳，及R為C1-C8烷基，以甲基為佳。

一般係以三甲基鋁與水或與水合無機塩如CuSO4·5H2O或Al2(SO4)3·5H2O反應而製造甲基鋁氧烷。甲基鋁氧烷亦可於聚合反應槽中當場藉由加入三甲基鋁及水或含水無機塩類至反應槽中而產生。MAO為一具有非常寬分子量分佈之寡聚物的混合物，通常具有平均分子量約1200。典型上，MAO乃保存於甲苯溶液內。而該MAO溶液在流體床反應槽溫度下仍為液體，在室溫下MAO本身為固體。

文獻中所報導之大部分實驗係有關於漿液中或溶液方法中採取甲基鋁氧烷與芳環烯金屬衍生物催化劑作為輔催化劑，而不是於氣相流體床反應槽方法中。

當MAO溶液直接以非常充分量供給入氣相反應槽中而提供催化劑之芳環烯金屬衍生物成分與液體接觸時，反應槽會有阻塞結果。該阻塞發生係因MAO溶液於反應槽之內壁面形成液膜之故，當催化劑與此液膜產生接觸時會被活化，經活化之催化劑與乙烯進行反應而形成一漸增大之聚合物塗層，直到該反應槽遭阻塞。而且，因實質上所有之活化作用均發生在壁面，故MAO不均勻分佈於催化劑粒子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

附件三

五、發明說明（5 ）

。所得到之非均質聚合作用賦予低催化活性及不佳產物性質。

依據本發明，可提供一種用以製備具雙態分子量分佈之高密度及線性低密度乙烯聚合物及共聚物之催化劑組成物，包括：

(a)含鋁烷基非氧之活化劑；及，

(b)含乾燥無水擔體之組成物，而該組成物包括過渡金屬之活化芳環烯金屬衍生物化合物及被該鋁烷基活化劑活化之非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬；

其中，該擔體係下述之反應產物：

(1)具有OH基且被$R_mMgR'_n$含浸之氧化矽，其中R_m及R'_n分別為含1至12個碳原子之烷基，m及n分別為0，1或2，但m+n等於Mg之價數，且$R_mMgR'_n$存在之量為可提供$R_mMgR'_n$與OH之莫耳比為0.5:1至4:1；及

(2)可提供具有式R"O-之烷氧基的有機醇試劑，其中R"為含有1至12個碳原子之烷基，該烷氧基可有效地取代該$R_mMgR'_n$之R_m及R'_n，所使用之該試劑的量可有效地提供醇與Mg之莫耳比為0.5至2.0。

於一具體例中，該烷基鋁活化劑可活化該非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬。

較佳具體例中，反應產物係由如下所形成的：

(i)提供非極性溶劑與具有-OH基之固態多孔氧化矽之漿液；

(ii)以該$R_mMgR'_n$含浸該氧化矽以形成中間體(ii)，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（6）

其中該Mg：-OH基比率小於2，其中該RmMgR'n可溶於該非極性溶劑中；

（iii）以某量之R"OH處理得自步驟（ii）之中間體，該量可有效地提供R"OH：RmMgR'n之莫耳比為0.5至2。

較佳此具體例包括在步驟（iii）之後之其他步驟，即包括：

（iv）以$TiCl_4$處理步驟（iii）之產物以形成含鈦之中間體；及，

（v）結合該含鈦之中間體與該活化劑。

如上述說明，該催化劑包括至少兩個於擔體上之過渡金屬成分；兩過渡金屬成分其中之一為芳環烯金屬衍生物的形式。支撐之過渡金屬係以鋁化合物，無水且寡聚合及聚合之含氧的鋁化合物活化。聚合反應產物包括兩不同分子量的成分，其一成分之分子量高於另一成分。薄膜產品在高莖桿押出中可顯現優異之落下投射衝擊（DDI）及優異之氣泡安定性。

本發明係有關一種催化劑及其使用於可於一反應槽中製備雙態分子量分佈之乙烯聚合物及共聚物之用途。此催化劑包括至少兩過渡金屬成分於擔體上，其中之一過渡金屬成分為芳環烯金屬衍生物形式。經支撐之過渡金屬以非含氧之鋁化合物活化。依據本發明，以芳環烯金屬衍生物提供之過渡金屬的活化作用不需將鋁氧烷（例如甲基鋁氧烷）供給至反應槽（漿液或氣相流體床）中。

含有至少兩過渡金屬之催化劑（其一過渡金屬為芳環

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（7）

烯金屬衍生物形式，另一過渡金屬為非芳環烯金屬衍生物形式）具有至少約1000克聚合物/克催化劑或約200公斤聚合物/克各過渡金屬之活性。

本發明之催化劑包括一輔催化劑，其包括鋁烷基化合物，例如三烷基鋁，無鋁氧烷及無水，或含氧之寡聚合與聚合的鋁烷基化合物；及，一催化劑先驅物，其包括載體、鋁氧烷及至少一種芳環烯金屬衍生物。於一具體例中，該催化劑又包括非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬源。

載體材料可為固體、粒狀、多孔，較佳係無機材料例如矽及/或鋁之氧化物。該載體材料可使用具有平均粒徑約1至約500微米，且較佳約10微米至250微米之乾燥粉末形式。載體之表面積可為至少約3m^2/g，較佳係至少約50m^2/g至約350m^2/g。該載體材料應被乾燥，亦即，無吸收之水份。乾燥載體材料可以在約100℃至1000℃下，較好在約600℃下加熱來實施。當載體為氧化矽時，加熱至至少200℃，較佳係200℃～850℃且最佳係約600℃。載體材料必須具有至少某些活性羥基（OH）以製造本發明之催化劑組成物。

於最佳具體例中，載體為氧化矽，其在使用此於第1催化劑合成步驟之前，已藉氮氣流及在600℃下加熱16小時流體化而完成除水以達到表面羥基濃度約0.7mmols/g。最佳具體例之氧化矽為高表面積之非晶形矽（表面積=300m^2/g；孔體積約1.65cm^3/g），又，其為一種商標名Davison 952或Davison 955之市售材料，由Davison

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（8 ）

Chemical Division of W.R. Grace and Company所製。此氧化矽為球狀粒子的形式，例如，由噴霧乾燥過程所得者。至於採購者，此等氧化矽並未經煅燒，且必須如上述般去水。

催化劑合成是在惰性條件、無水份及氧下進行，載體係分散於溶劑中而形成漿液。

具有該(OH)基之載體材料，可被分散於非極性溶劑中，所得到之漿液與至少一種具有如下實驗式之有機鎂化合物接觸。載體材料於溶劑中之漿液的製備，可將載體導入溶劑中，較佳係一面攪拌一面加熱該混合物至約25～70℃，以40～60℃為佳。對於其後所添加之非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬，此處溫度乃很重要的，在此漿液中溫度約為90℃會導致其後所添加之過渡金屬失去活性。因此，所有催化劑先驅物合成步驟較佳係於90℃以下實施。該漿液然後與上述之有機鎂化合物接觸，同時如上述般持續加熱。

有機鎂化合物具有實驗式

$$R_mMgR'_n$$

其中R及R'為相同或相異之C_1～C_{12}烷基，以C_2～C_{12}烷基為佳，更佳係C_4～C_{10}烷基，再佳係C_4～C_8正烷基，最佳係R及R'均為正丁基；m及n分別為0，1，或2，但m+n等於Mg之價數。

適當之非極性溶劑為本文所有可使用之反應物，亦即，有機鎂化合物、及過渡金屬化合物為至少可部份溶解且

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(9)

在反應溫度下為液體之物質。較佳之非極性溶劑為烷類，如異戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷及癸烷，但，亦可使用其他各種物質包含環烷類如環己烷、芳香族如苯、甲苯及乙基苯。最佳非極性溶劑為異戊烷。使用之前，非極性溶劑應被純化，例如藉由通過矽膠及/或分子篩過濾以除去殘餘水分、氧、極性化合物及其他可能影響催化劑活性之物質。

最佳具體例之本發明催化劑的合成，僅加入會物理性或化學性沈積於擔體上之量之有機鎂化合物是很重要的，因溶液中任何過多之有機鎂化合物可與其化合成化學品反應並沈澱在擔體外部。載體乾燥溫度會影響可供有機鎂化合物利用之載體上的空位數目，乾燥溫度愈高空位數目愈少。因此，有機鎂化合物對羥基之正確莫耳比將不同，且必須依各種不同情況來決定，以確信僅加入可沈積於擔體上而不於溶液中殘留過剩的有機鎂化合物之量之有機鎂化合物至溶液中。更且，據知沈積附著於擔體上之有機鎂化合物之莫耳量乃大於擔體上羥基之莫耳含量。因此，以下所給予之莫耳比僅作為大概的指標且在此具體例中有機鎂化合物的正確量必須被上述論及之官能基限定所控制，亦即，較佳係不大於可沈積於擔體者。若過多的量加入溶劑時，過量者可與非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬化合物反應，而在擔體之外部形成沈澱，其有害於本發明催化劑之合成：此通常不是所希望的。不大於沈積於擔體上之有機鎂化合物的量可以任何習知的方法來決定，例如，可將有

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（10）

機鎂化合物加入載體於溶劑中之漿液，同時並攪拌該漿液，直到有機鎂化合物測出成為於溶劑中之溶液為止。

例如，就在約600℃加熱之氧化矽載體而言，加入於漿液之有機鎂化合物的量乃Mg對固體載體上之羥基（OH）的莫耳比約為0.5:1至約4:1，較佳約為0.8:1至3:1，更佳約為0.9:1至2:1，最佳約為1:1。有機鎂化合物溶解於非極性溶劑以形成溶液，由其中有機鎂化合物沈積於載體上。

亦可加入超過沈積於擔體上之量之有機鎂化合物，然後去除之，例如，藉由過濾及洗淨任何過量之有機鎂化合物。但，此方法較遜於上述最佳之具體例。

經有機鎂處理之擔體與含RO-基之有機醇試劑（ROH）接觸，該RO-基具反應性或可取代鎂上之烷基者，而此有機醇試劑之有效量係提供ROH: Mg為0.5至2.0，較佳係0.8至1.5者。

擔持鎂化合物之氧化矽與有機醇試劑接觸可於漿液中實施，實施接觸之溫度從25℃至80℃，較佳係40℃至70℃。

在有機醇試劑中之烷基可含有1至12個碳原子，較佳係1至8個，在以下具體例中，其為含2至4個碳原子之烷基，特別是4個碳原子者（丁基）。在本發明之催化劑合成中包含醇試劑之步驟可製得催化劑，其相對於無此步驟，為更具活性，需要更少非過渡金屬（例如鈦），且，對於以芳環烯金屬衍生物之過渡金屬成分製得之產物成分乃更具活性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（11）

在完成有機醇試劑添加至漿液之後，漿液與無經取代或未經取代之環戊二烯基之非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬化合物接觸。漿液溫度較佳係維持在約25至70℃，更佳係約40至60℃。如上述般，在此漿液中之溫度約80℃或更高會導致非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬去活化。此處所使用較適當的非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬化合物為元素週期表之4A及5A族之金屬化合物，如Chemical and Engineering news, 63(5), 27, 1985出版，但此化合物需可溶於非極性溶劑中。此化合物之非限定例子為鈦及釩鹵化物，例如四氯化鈦（$TiCl_4$）、四氯化釩（VCl_4）、氧三氯化釩（$VOCl_3$）、鈦及釩烷氧化物，其中烷氧部分具有1至約20個碳原子之分枝或未分枝烷基，較佳係1至約6個碳原子。較佳之過渡金屬化合物為鈦化合物，宜為四價鈦化合物，最佳之鈦化合物為四氯化鈦。鈦或釩之量於非芳環烯金屬衍生物中宜形成Ti: Mg之莫耳比為0.3至1.0，較佳係0.50至0.80之範圍。

亦可使用此非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬化合物之混合物，通常可包括之過渡金屬化合物並無任何限制。任何可單獨使用之過渡金屬化合物亦可與其他過渡金屬化合物併合使用。

在完成添加非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬化合物之後，可藉蒸發或過濾除去漿液溶劑而得到自由流動之粉末，其次，可進行芳環烯金屬衍生物之混入，再以鋁氧烷活化芳環烯金屬衍生物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（12）

芳環烯金屬衍生物具有化學式CpxMAyBz，其中Cp為未經取代或經取代之環戊二烯基，M為鋯或鉿，且A及B為包括鹵原子、氫、或烷基之基。在芳環烯金屬化合物之上式中，較佳之過渡金屬原子M為鋯。在芳環烯金屬化合物之上式中，Cp基為未經取代、單-或多-取代之環戊二烯基：且x至少為1。環戊二烯基上之取代基較佳為直鏈C_1～C_6烷基。環戊二烯基亦可為雙環或三環之一部分，例如茚基、四氫茚基、芴基或部份氫化之芴基，且可為經取代之雙環或三環之一部分。當芳環烯金屬化合物之上式中之x等於2時，環戊二烯基亦可以聚亞甲基或二烷基矽烷基架橋，例如$-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-$、-CR'R"-及-CR'R"-CR'R"-，其中R'及R"為短的烷基或氫，$-Si(CH_3)_2-$、$Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)-$、及類似的架橋基。若芳環烯金屬化合物之上式中之A及B取代基為鹵原子時，其則屬於氟、氯、溴或碘之基；又y+z為3或更小，但x+y+z等於M之價數。若芳環烯金屬化合物之上式之取代基A及B為烷基，則其較佳為直鏈或分枝的C_1～C_8烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、正戊基、正己基或正辛基。

適宜的芳環烯金屬化合物包括雙（環戊二烯基）金屬二鹵化物，雙（環戊二烯基）金屬氫鹵化物、雙（環戊二烯基）金屬單烷基單鹵化物、雙（環戊二烯基）金屬二烷基及雙（茚基）金屬二鹵化物，其中該金屬為鋯或鉿，鹵化物較佳為氯化物，且烷基為C_1～C_6烷基。例示，但並非用來限制之芳環烯金屬衍生物之例，包括雙（環戊二烯基）鋯二氯化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（13）

物、雙（環戊二烯基）鉿二氯化物、雙（環戊二烯基）鋯二甲基、雙（環戊二烯基）鉿二甲基、雙（環戊二烯基）鋯氫氯化物、雙（環戊二烯基）鉿氫氯化物、雙（正丁基環戊二烯基）鋯二氯化物、雙（正丁基環戊二烯基）鉿二氯化物、雙（正丁基環戊二烯）鋯二甲基、雙（正丁基環戊二烯基）鉿二甲基、雙（正丁基環戊二烯基）鋯氫氯化物、雙（正丁基環戊二烯基）鉿氫氯化物、雙（五甲基環戊二烯基）鋯二氯化物、雙（五甲基環戊二烯基）鉿二氯化物、雙（正丁基環戊二烯基）鋯二氯化物、環戊二烯基鋯三氯化物、雙（茚基）鋯二氯化物、雙（4,5,6,7-四氫-1-茚基）鋯二氯化物、及乙烯-[雙（4,5,6,7-四氫-1-茚基）]鋯二氯化物。在此技術中之具體例所使用的芳環烯金屬化合物可以採用結晶固體，於芳香烴之溶液或被擔持的形式。

鋁氧烷可在催化劑製備過程之任何階段被含浸入載體內，在此具體例中，以鋁氧烷所提供之Al的量，為足以提供Al：過渡金屬（以芳環烯金屬衍生物提供）之莫耳比範圍從50至500，較佳係75至300者。

鋁氧烷之分類包含寡聚物線性及/或環狀烷基鋁氧烷，即以下式表示者：

對寡聚物線性鋁氧烷為$R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$，及對寡聚物環狀鋁氧烷為$(-Al(R)-O-)_m$，其中n為1～40，較佳為10～20，m為3～40，較佳為3～20，及R為C_1～C_8烷基，較佳為甲基。MAO為具有非常廣範圍分子量分佈之寡聚物的混合物且通常平均分子量約1200。MAO一般係保持於甲苯溶液

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（14）

中，該MAO溶液在流體床反應槽溫度下仍保持液態。

活性化之芳環烯金屬衍生物成分合併在載體上可以各種方法達成，任一或兩者該鋁氧烷之合併入自添加非芳環烯金屬衍生物過渡金屬（亦即在添加之後）所得的漿液中。

另一方面，依據鋁氧烷滲入載體孔洞之獨特方法，係在非芳環烯金屬衍生物過渡金屬化合物添加後，除去載體漿液之溶劑，以形成自由流動的粉末。然後該自由流動的粉末可被含浸以決定載體孔體積並提供相等或小於載體孔體積之鋁氧烷（或芳環烯金屬衍生物-鋁氧烷）溶液，且回收乾燥催化劑先驅物。所得到之自由流動的粉末（此處表示催化劑先驅物）係與活化劑（有時表示輔催化劑）結合。

包括固態鋁氧烷及其溶劑之溶液之體積可改變。在鋁氧烷併入載體之較佳具體例中，鋁氧烷併入載體材料催化劑合成之控制因素之一為氧化矽的孔體積。在此較佳具體例中，含浸載體材料之方法係以鋁氧烷溶液滲入，而不須在鋁氧烷溶液中形成載體材料（如氧化矽）之漿液。鋁氧烷溶液之體積乃足夠填充載體材料之孔洞而不須形成，其中溶液體積超過氧化矽的孔體積之漿液。因此較好鋁氧烷溶液之最大體積為（不超過）載體材料樣品之全部孔體積。鋁氧烷溶液之最大體積可確保不形成氧化矽漿液。因此，若載體材料之孔體積為1.65cm^3/g，則鋁氧烷之體積相等於或少於載體材料之1.65cm^3/g。此條件之結果，含浸之載體材料在含浸後立即呈現乾燥，儘管載體之孔洞被特別之溶劑填充。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（15）

藉由加熱及/或在惰性氣體如氮氣之正壓力下可從含浸於載體材料孔洞之鋁氧烷除去溶劑。若被使用，在此步驟該條件乃被控制至降低（若未消除）含浸之載體粒子的結塊及/或鋁氧烷之交聯。在此步驟，溶劑可藉由在高約40℃且低於約50℃之相當低加熱溫度下進行蒸發而除去，以消除消化劑粒子之結塊及鋁氧烷之交聯。儘管溶劑可在比所界定之40℃以上且50℃以下之溫度高之相當高溫下藉蒸發除去，但必須利用非常短暫加熱時間以消除催化劑粒子之結塊及鋁氧烷之交聯。

在較佳具體例中，芳環烯金屬衍生物係在以該溶液含浸載體之前加入鋁氧烷溶液。又，如上所述，亦包含該芳環烯金屬衍生物鋁氧烷溶液之最大體積係載體材料樣品之全部孔體積。以鋁氧烷提供之鋁（以Al表示）對芳環烯金屬衍生物之金屬（以M表示，例如Zr）之莫耳比，較佳係50～500的範圍、更佳係75～300、最佳係100～200。本發明之另一優點在於Al：Zr之比例可直接控制。在較佳具體例中，鋁氧烷及芳環烯金屬化合物係在約20～80℃之溫度下混合0.1～60小時，且係使用於滲入步驟之前。芳環烯金屬衍生物及鋁氧烷用之溶劑可為適當的溶劑，如芳香烴、鹵化芳香烴、醚、環狀醚或酯、較佳為甲苯。

由有機鎂化合物、非芳環烯金屬衍生物過渡金屬及經活化的芳環烯金屬衍生物所構成之催化劑先驅物成分現在必以輔催化劑活化，該輔催化劑為烷基鋁化合物且無水、無含氧之寡聚物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（16）

輔催化劑可為三烷基鋁且不含鋁氧烷，較好三甲基鋁（TMA）為輔催化劑或活化劑。TMA活化劑之量較佳係足夠給予Al：Ti莫耳比約為10：1至1000：1，更佳約為15：1至300：1，又，最佳係20：1至100：1。該催化劑經長期間仍可顯現高活性，並呈現少許去活化作用。

本發明之催化劑先驅物包括芳環烯金屬化合物及可飼入特定形式乙烯之氣相聚合反應及共聚合反應之流體床反應槽之鋁氧烷。更且，依據本發明，輔催化劑或活化劑乃在無鋁氧烷溶液下飼入乙烯之聚合及共聚合反應之流體床反應槽中。

使用本發明催化劑產生之聚合反應產物包含兩種不同分子量之成分，其一種MW成分具相當高分子量而另一則否，雙態分子量分佈產物之相當高分子量成份具有相當窄分子量分佈。此等樹脂比其他催化劑生成之樹脂（其中高MW成分之MWD相當寬）顯現出更佳氣泡安定性，在商業可接受率［在薄量規（＜1 mil（25m）下10～20 lb/hr英吋（0.18至0.36 Kg/hr・cm）］下操作高莖幹押出薄膜設備中，氣泡安定性為使用樹脂產物之必要條件。

該產物以ASTM D 1709測定顯現優異之落下投射衝擊（DDI），該產物對於1 mil（25μ）量規薄片表現落下投射衝擊（DDI）在150至800g的範圍，較佳係300至800g，又，最佳係400至800g。

依據本發明可製得乙烯聚合物以及乙烯與一或多種C_3～C_{10}α-烯烴之共聚物，因此可能具有兩單體單元之共

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（17）

聚物以及具有三單體單元之三聚物，此種聚合物特例包含乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物及乙烯/4-甲基-1-戊烯共聚物。

在本發明之聚合反應中可使用氫作為鏈轉移劑，於氣相中所利用之氫/乙烯的比率每莫耳乙烯約0～2.0莫耳氫。在氣體流中亦可存在任何對催化劑及反應物無活性的氣體。

乙烯/1-丁烯及乙烯/1-己烯共聚物係以本發明之催化劑及方法所聚合之最佳共聚物，依據本發明製得之乙烯共聚物較佳含有至少約80重量%之乙烯單元。亦可使用本發明之輔催化劑與本發明之催化劑先驅物以聚合丙烯及其他α-烯烴，及進行共聚合之。

在本發明之另一具體例中，本發明之催化劑顯現聚合乙烯及高級α-烯烴之高活性，並合成具有廣範圍分子量分佈且通常在樹脂混合物中為具有一相當高分子量成分及一相當低分子量成分之雙態分子量分佈之乙烯聚合物及共聚物。雙態樹脂之分子量分佈（以MFR表示）約為70至200。

參考圖示說明如下：

圖1係實施例4產物之凝膠滲透色層分析圖；

圖2係實施例3產物之凝膠滲透色層分析圖；

圖3係雙態分子量分佈樹脂產物之凝膠滲透色層分析圖，其中樹脂之一成分係在一組聚合條件下製得者，且另一成分係在第二組條件下產生的；又，

圖4係氣相聚合（及共聚合）反應用之流體床反應槽的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（18）

概略圖。

參考圖4，反應槽10乃由反應區域12、減速區域14、及分配板20所構成。雖然在所有的冷却區域（反應槽中溫度低於任何成分在氣相反應槽中為液體而非氣體之溫度的區域）可能發生污塞，但分配板污塞最易被檢測出，因其導致通過該分配板之壓降迅速增加，此乃由於流動限制之故。如此流動限制亦導致改變流體形態且助於反應槽壁污塞。反應槽迴路之最低溫度B在分配板下面之反應槽入口處，流體床反應槽系統中代表最冷區間的其他區域包含冷却器及位於冷却器及底部頂點之間的管路。

反應區域12包括聚合物粒子成長床及少量催化劑粒子（其已被可聚合且改質之氣體成分的連續流動流體化）。為維持可用的流體化床，通過該床之大量氣體流速必須高於流體化所需之最小流動，較佳係約1.5至10倍Gmf，更佳係約3至6倍Gmf。Gmf係以可接受的形式以完成流動化所需最低量氣體流動的縮寫使用，C. Y. Wen及Y. H. Yu, "Mechanics of Fluidization", Chemical Engineering Progress Symposium Series, 第62卷，第100-111頁（1966）。分配板20之目的在於使再循環氣體以足以維持該床基底之流體化之速率擴散通過該床流體化係藉高速率氣體再循環至通過該床而達成，典型上約為組成氣體供給速率之50倍。統一供給組成氣體而下降進入該床、通過旋風器22、過濾器24（視需要）、且於壓縮器25中壓縮，再通過熱交換器26而回到該床。分配板20之目的在於使再循環氣體以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（19）

足以維持流體化之速率擴散通過該床。該板可為金屬網、溝槽平板、穿孔平板、氣泡蓋型平板等。平板之構件可為全部靜止的、或可移動式平板如揭示於US-A-3298792。

通常，在低於聚合物粒子燒結溫度下操作流體床反應槽是很重要的。在本發明方法中產生乙烯共聚物較佳之操作溫度約為30至115℃，最佳係約75°～95℃之溫度。使用75℃至90℃之溫度製備具有密度0.91至0.92g/cm³之產物，使用80℃至100℃之溫度製備具有密度0.92至0.94g/cm3之產物，使用約90℃至115℃之溫度製備具有密度約0.94至0.96g/cm³之產物。

流體床係在壓力達約1000psi(6.9Ma)下操作，較佳係在約150至350psi(1.0至2.4MPa)之壓力下操作，在此範圍內之較高壓力下操作，則利於熱轉換，因壓力增加，氣體之單立容積熱容量亦增加之故。

將局部或完全活化之催化劑以相等於其消耗速率從分配板之上方之點注射入該床，因在本發明之實施上所使用的催化劑具有高活性，將完全活化催化劑注入分配板以下的區域可在該處開始引起聚合反應且最後引起分配板之阻塞。注入該床有助於將催化劑分配於整個床，且可阻止局部區域高催化劑濃度之形成。

藉由催化劑注射之速率可控制床內聚合物之生成速率，因催化劑注射速率之任何變化會改變反應熱之產生速率，故調整再循環氣體之溫度以適應熱生成速率之改變。當然，必須完成流體化床及再循環氣體冷却系統之儀錶安裝

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（20）

而測定床中任何溫度改變，以使操作者能夠適當地調整再循環氣體的溫度。

因熱生成速率與產物生成直接相關，故測量通過反應槽之昇高溫度之測量（入口處氣體溫度與出口處氣體溫之間的差）係在固定氣體速率下粒狀聚合物生成速率之決定因素。

在一給予之操作條件下，當產物之速率相當於粒狀聚合物產物之生成速率，則可藉抽出一部分之床以維持流體化之床基本上在一固定高度。

〔實施例〕

(I)催化劑製備

首先，製備催化劑之鈦成分並分離成為自由流動的粉末，使用上述之"乾燥"含浸方法製備催化劑之錯成分。

實施例1

(A)鈦催化劑成分的製備：

秤取Davison級955-[600℃燒結溫度]氧化矽541克放入兩加侖(0.008m³)不銹鋼壓力鍋（含攪拌翼）中，其次，將約4.8升乾燥異戊烷加入壓力鍋內並以100rpm速率攪拌，化矽/異戊烷漿液之溫度為54～58℃，然後，將二丁基鎂(0.713 mmol/ml)546 cm³加入漿液內，攪拌壓力鍋之內容物約60分鐘。繼而，加入純1-丁醇35.6cm³並持續攪拌約1小時，最後，將四氯化鈦21.4cm³加入壓力鍋內並攪拌60分鐘。此後，在氮氣氛下藉蒸發除去所有溶劑，褐色自由流動粉末催化劑之產率為496g，Ti佔1.48 wt%，Mg佔

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(21)

1.48 wt%。

(B)小量催化劑的製備：

將溶液(A)：0.0850克$(BuCp)_2ZrCl_2$轉移至30cm^3漿液瓶中，並加入4.5 cm^3之甲基鋁氧烷4.67莫耳溶液(13.7 wt%Al)，搖晃該瓶子約1分鐘以形成黃色溶液而立即使用於下。

在惰性氣體下，加入2.508g之上述含鈦的催化劑[(A)鈦催化劑成分製劑]至300 cm^3梨形瓶，瓶中含有磁石攪拌棒可用來劇烈擾動催化劑粉末。然後在室溫下，將上述溶液(A)3.76 cm^3經12分鐘逐滴加入燒瓶內，所使用溶液(A)之全部體積在整個添加時間內，含鈦之催化劑常呈現乾燥。然而，在這段添加時間內，微褐色含鈦之催化劑轉變成棕黑色，最後，將梨形瓶置於55～60℃之油浴中，以氮氣吹拂從溶液(A)除去殘餘的甲苯而得到乾燥、黃褐色、自由流動之粉末。

實施例2

大量催化劑製備：將溶液B：$(BuCp)_2ZrCl_2$ 12.95克轉移至1升燒瓶內並加入甲基鋁氧烷之4.67莫耳溶液(13.7 wt% Al)687ml。搖晃燒瓶約1分鐘以形成黃色溶液，將此溶液轉移至1.5升不銹鋼鋼瓶內並立即如下使用之。

在惰性氣體中，將上述含鈦之催化劑[(A)鈦催化劑成分製劑]465克加至2加侖(0.008m^3)玻璃反應槽，其內含螺旋攪拌器以擾動催化劑粉末並將溫度套設定於約30℃，攪拌器設定於125rpm。然後，將鋼瓶之內容物(溶液B)經45

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

五、發明說明（22）

分鐘以每30～60秒約5～10cm³添加至含鈦的催化劑中。所使用溶液(B)之全部體積在整個添加時間內，含鈦之催化劑常呈乾燥。然而，在這段添加時間，微褐色含鈦之催化劑會轉變成棕黑色。在完成溶液(B)之添加後，套組溫度設定於45℃並以氮氣吹拂除去殘餘甲苯耗時約5小時，在此時間後，催化劑為棕黑色自由流動粉末。分析結果：Mg：0.99 wt%、Ti：0.96 wt%、Al：11.09 wt%、及Zr：0.43 wt%。

實施例3

聚合反應-漿液

以實施例2之雙金屬(Ti/Zr)組成物製備乙烯/1-己烯共聚物以製得具有相當高分子量的HDPE。

將0.75升之乾燥己烷在約47℃裝填入1.6升不銹鋼壓力鍋內，並在緩慢氮氣下吹拂下添加0.030升乾燥1-己烯及4.0毫莫耳之三甲基鋁(TMA)。關閉反應槽，攪拌速率設定於900rpm，內部溫度提昇至85℃並以氫氣使內部壓力從7psi升至13psi(48至90KPa)。導入乙烯以維持反應槽壓力在約200psi。其次，將實施例2之催化劑組成物0.0244克導入反應槽內，使乙烯過壓並提高溫度及保持於95℃。持續聚合反應約60分鐘，然後停止供給乙烯，再使反應槽冷却至室溫。得到聚乙烯36.6克，聚合物HLMI為顯示相當高分子量之4.3，且GPC色層分析圖示於圖2中。

實施例4

聚合反應-氣相流體床反應槽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（23）

在如下之條件下將實施例2之催化劑加入流體床氣相反應槽：

乙　烯	185psi(1.28MPa)
H_2/C_2	0.009
己烯/乙烯	0.013
反應槽溫度	90℃
輔催化劑	TMA(三甲基鋁) 300ppm相對於乙烯餵料

實施例5

產物-高山式薄膜線

實施例4製得之聚合物（具有5.9之HLMI、128之MFR，其所得到之GPC色層分析圖如示於圖1具有64.2/35.8之HMW/LMW比率），製成0.5及1.0密耳（13及25μ）之HDPE薄膜，衝擊數據如示於下：

樹脂	FI/MFR*	1.0密耳落下投射（25μ）	0.5密耳落下投射（13μ）
本文之實施例4	5/111	752	415
縱排	7/110	275	395

*將安定劑整批添加至粒狀樹脂後所得到之顆粒之值。

從氣相反應槽（實施例4）及漿液反應槽（實施例3）所產生之聚合物的分子量分佈（MWD）經凝膠滲透色層分析儀（GPC）檢測，結果明顯顯示出兩者均為具有雙態MWD（圖1及2）之聚合物。圖3係表示一自縱排氣相反應槽製備HDPE聚合物之GPC色層分析圖。GPC色層分析圖之比較顯示於單一

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(24)

反應槽（氣相或漿液）中以本發明之催化劑製備之聚合物具有類似於自縱排反應槽所製備之聚合物的雙態MWD。

目前，具有雙態MWD之HDPE的市售樣品為以縱排反應槽方法所產生者。於如此之方法中，催化劑係曝露於以非常低濃度H_2作為鏈轉移劑下之反應槽中，然後，以相當大量H_2轉移至第2反應槽內。第1反應槽產生高分子量成分，而第2反應槽產生低分子量成分。

薄膜韌性（如以落下投射衝擊（DDI）所測定），顯示於單一反應槽中以雙金屬催化劑製備之樹脂比自縱排氣相反應槽所產生之樹脂還具有明顯更佳之性質。本發明之聚合物亦顯現良好之薄膜氣泡安定性而不須於薄膜形成過程之前在押出機內修飾該樹脂。

圖式簡要說明

圖1係實施例4產物之凝膠滲透色層分析圖；

圖2係實施例3產物之凝膠滲透色層分析圖；

圖3係雙態分子量分佈樹脂產物之凝膠滲透色層分析圖，其中樹脂之一成分係在一組聚合條件下製得者，且另一成分係在第二組條件下產生的；又，

圖4係氣相聚合（及共聚合）反應用之流體床反應槽的概略圖。

符號之說明

10 反應槽	12 反應區域
14 減速區域	16 氣體分析儀
18 再循環氣體及補充氣體返回	
20 分配板	22 旋風器
24 過濾器	25 壓縮器
26 熱交換器	27 活化劑分配器
27a 至再循環之饋料線	30 活化先驅質注入點
34 微粒聚合物產品抽出	
36 一對計時閥中的一個［與38一起］：用以抽出之一對計時閥	
38 用以抽出產品之對閥中的另一個閥	
40 分離區域	

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：用以製備具雙態分子量分佈之高密度及線性低密度乙烯聚合物及共聚物之催化劑組成物

一種乙烯聚合反應催化劑，包括在一擔體上具有兩過渡金屬成分，兩過渡金屬其中之一係呈芳環烯金屬衍生物形式，亦提出一種用於芳環烯金屬衍生物過渡金屬成分之鋁烷基活化劑；該擔體為一無水物質係由(i)以烷基鎂含浸之含矽烷醇的氧化矽與(ii)醇反應而製備者；該催化劑係在單一反應槽中產生具有雙態分子量分佈之乙烯共聚物。

英文發明摘要（發明之名稱：CATALYST COMPOSITION FOR PRODUCING BIMODAL MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION HIGH DENSITY AND LINEAR LOW DENSITY POLYMERS AND COPOLYMERS OF ETHYLENE)

An ethylene polymerization catalyst comprising two transition metal components on a support with one of the two transition metals in the form of a metallocene. An aluminum alkyl activator for the non-metallocene transition metal component is also present. The support is an anhydrous material prepared by reacting (i) a silanol-containing silica impregnated with a magnesium alkyl with (ii) an alcohol. The catalyst produces ethylene copolymers in a single reactor, with a bimodal molecular weight distribution.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

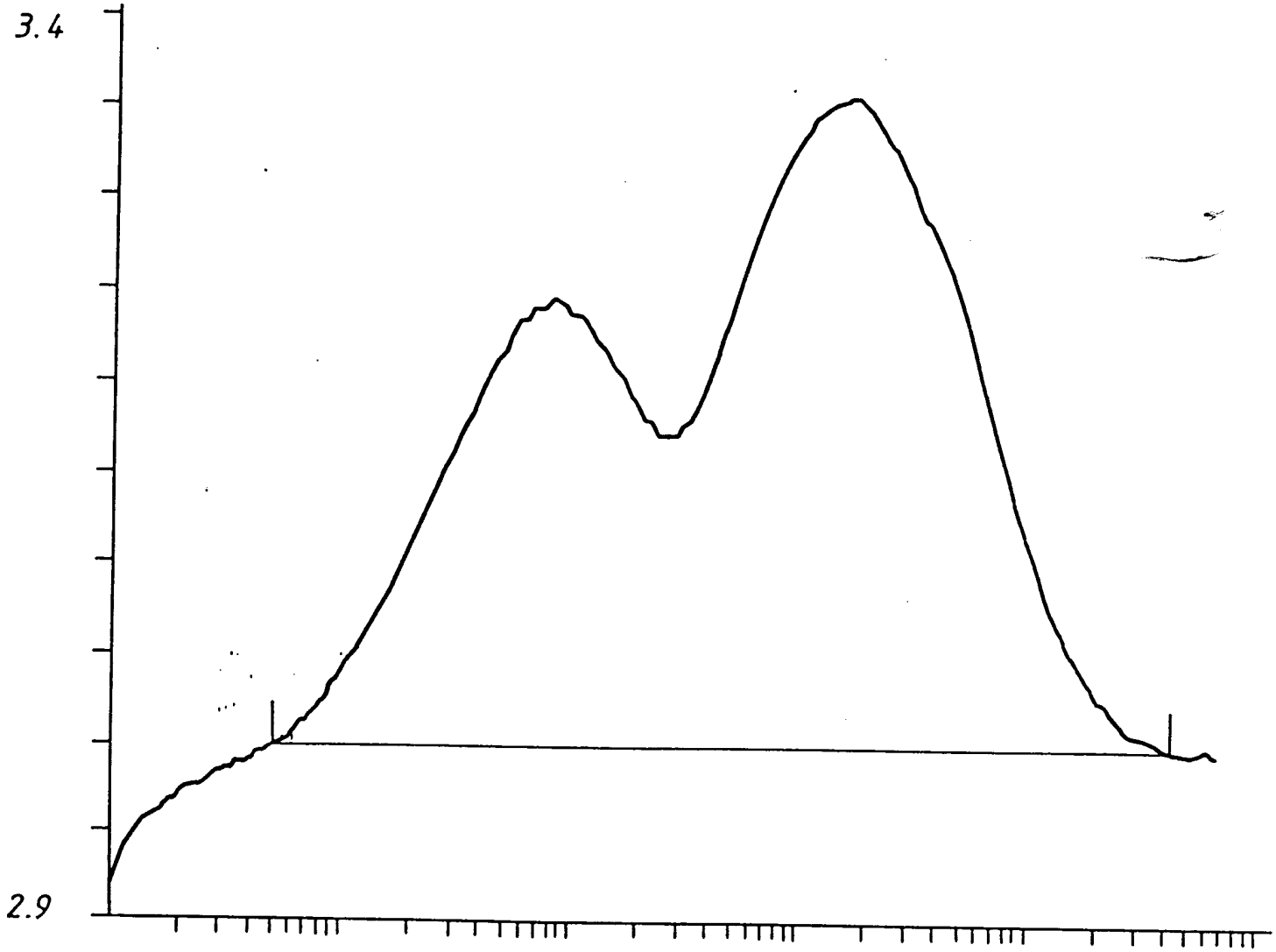
訂

線

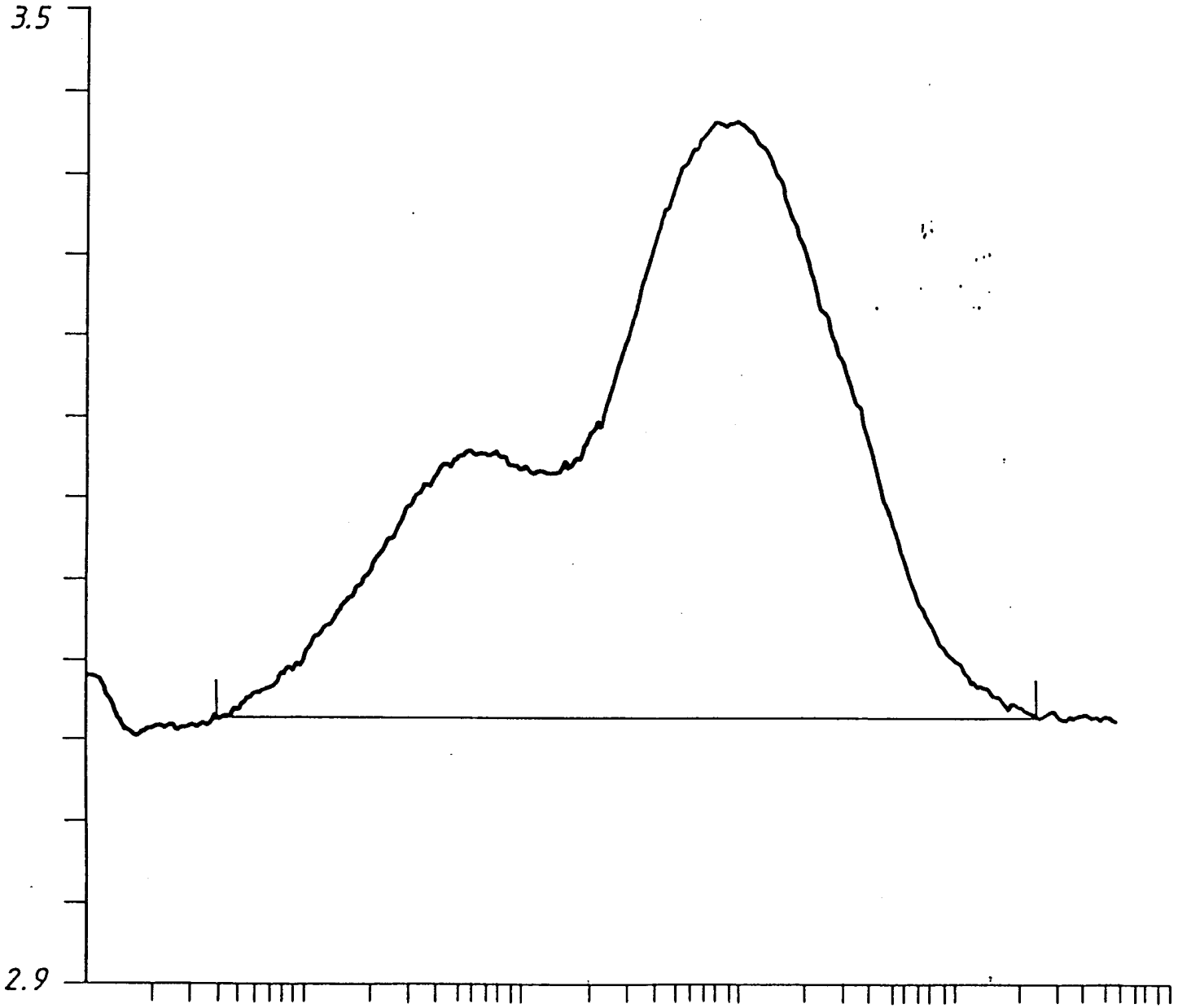
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

公告本

871120S8



第 1 圖



第 2 圖

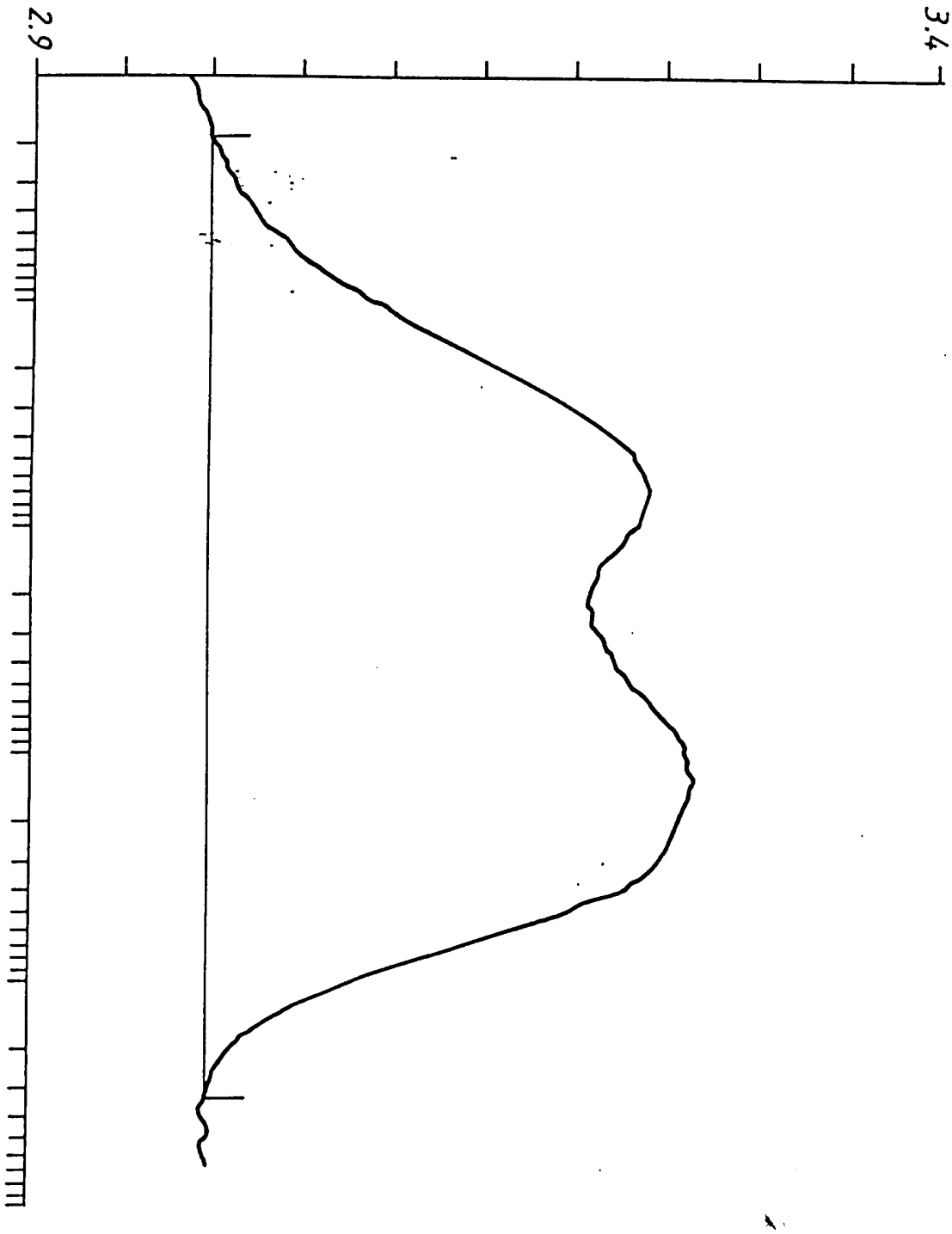
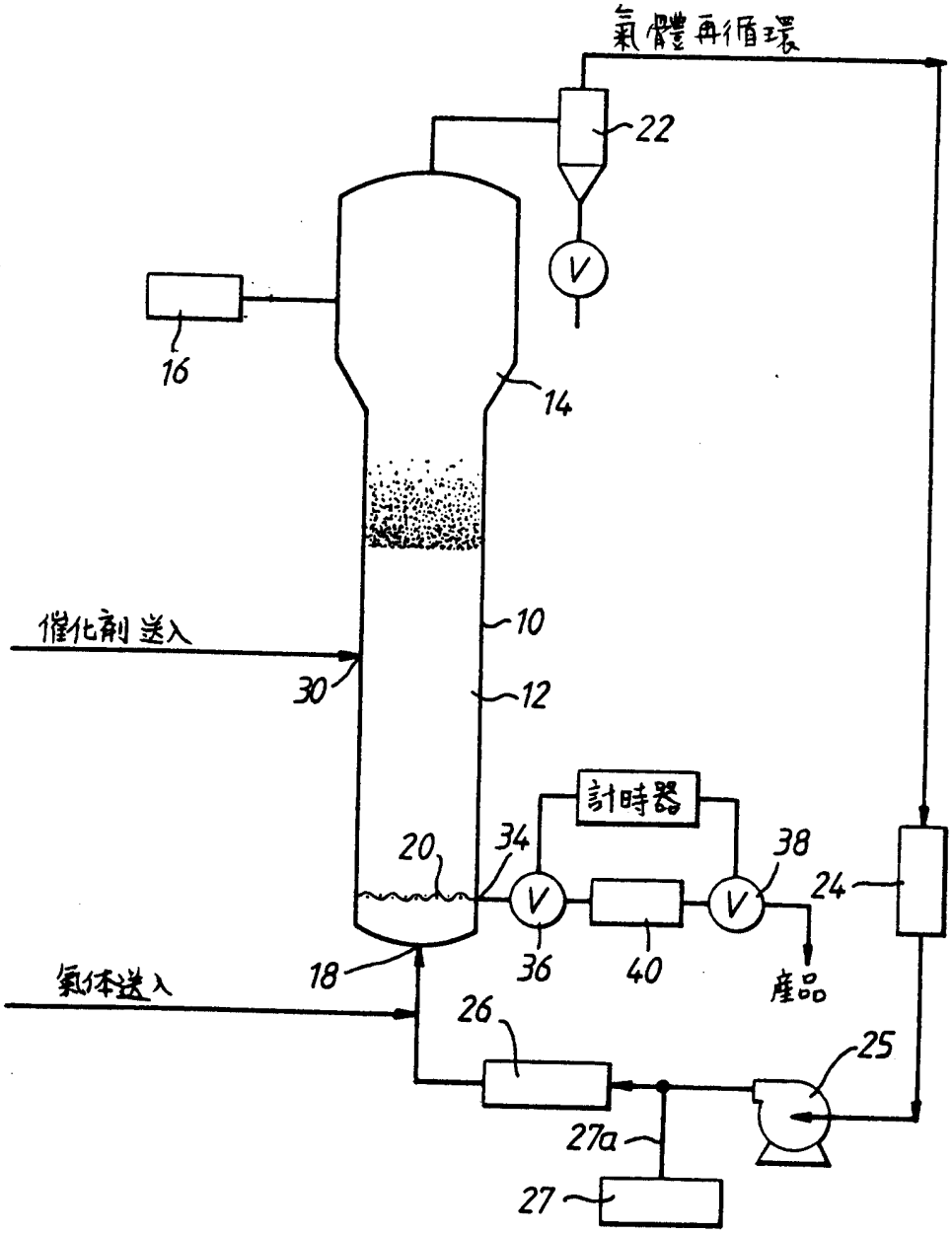


圖 3

299336

附件五



第 4 圖(修正圖)

公告本

85.6.-6 年月日 修正 補充

299336

申請日期	83.12.22
案號	83112058
類別	[illegible]

Int.·Cl[6]

A4
C4

299336

（以上各欄由本局填註）

附件三

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	用以製備具雙態分子量分佈之高密度及線性低密度乙烯聚合物及共聚物之催化劑組成物
	英文	CATALYST COMPOSITION FOR PRODUCING BIMODAL MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION HIGH DENSITY AND LINEAR LOW DENSITY POLYMERS AND COPOLYMERS OF ETHYLENE
二、發明 創作 人	姓名	(1)弗雷德瑞克・伊-卡愛・羅 (2)湯瑪斯・愛德華・瑙林 (3)聖德拉・丹尼士・斯卡瑞根佰格 (4)浦瑞迪・潘杜拉・席若卡 (5)葛麗絲・翁琪・查恩
	國籍	美國
	住、居所	(1)美國・紐澤西州・艾迪生・郵政信箱752號 (2)美國・紐澤西州・坎百利・皮爾萊路7號 (3)美國・紐澤西州・那雪尼克・荷浦巷5號 (4)美國・紐澤西州・蘇門雪・瓊生路52號 (5)美國・紐澤西州・可羅尼・艾曼街78號
三、申請人	姓名（名稱）	美商・美孚石油公司
	國籍	美國
	住、居所（事務所）	美國・維吉尼亞州22037・飛爾費克司・蓋洛斯路3225號
	代表人姓名	愛德華H・華倫斯

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

91054

299336 本

附件一

第83112058號專利申請案

申請專利範圍修正本

（85年11月6日）

1. 一種用以製備具雙態分子量分佈之高密度及線性低密度乙烯聚合物及共聚物之催化劑組成物，包括：

(a)含鋁烷基非氧之活化劑，及，

(b)含乾燥無水擔體之組成物，而該組成物包含過渡金屬之活化芳環烯金屬化合物及被該鋁烷基活化劑活化之非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬；

其中，該擔體係由下述所形成之反應產物：

(i)提供非極性溶劑與具有-OH基之固態多孔氧化矽之漿液；

(ii)用$R_mMgR'_n$含浸該氧化矽以形成中間體(ii)，其中R_m及R'_n分別為含1至12個碳原子之烷基，m及n分別為0，1或2，但m+n等於Mg之價數，且$R_mMgR'_n$存在之量為可提供$R_mMgR'_n$：OH之莫耳比為0.5:1至4:1且可溶於該非極性溶液；

(iii)以具有式R"OH之有機醇試劑處理來自步驟(ii)之中間體，其中R"為含有1至12個碳原子之烷基及R"O-係可有效地取代該$R_mMgR'_n$之R_m及R'_n之烷氧基，且該試劑用量為可有效地提供R"OH:$R_mMgR'_n$之莫耳比為0.5至2.0者；及

其中該芳環烯金屬衍生物之過渡金屬係以具有式$CpxMA_yB_z$之化合物提供，其中Cp為未被取代或被1至6個碳原子之烷基或伸烷基取代之環戊二

經濟部中央標準局員工福利委員會印製

烯基，x至少為1，A及B分別為鹵素或1至8個碳原子之烷基，且y加z為3或小於3，但，x+y+z等於M之價數；且M係選自鈦或鋯或鉿；及

該芳環烯金屬化合物係以甲基鋁氧烷溶液活化；其中氧化矽具有孔體積在1.0cm³/g至4.0cm³/g的範圍；且其中該溶液之體積等於全部孔體積。

2. 如申請專利範圍第1項之催化劑組成物，其中Rm及R'n分別為含4至10個碳原子之烷基。

3. 如申請專利範圍第2項之催化劑組成物，其中Rm及R'n分別為丁基。

4. 如申請專利範圍第2項之催化劑組成物，其中Rm及R'n分別為正丁基。

5. 如申請專利範圍第1至4項任一項之催化劑組成物，其中R"為含1至8個碳原子之烷基。

6. 如申請專利範圍第1至4項任一項之催化劑組成物，其在(iii)之後更包括如下步驟：

(iv)以$TiCl_4$處理步驟(iii)之產物而形成含鈦之中間體；及，

(v) 結合含鈦之中間體及該活化劑。

7. 如申請專利範圍第1至4項任一項之催化劑組成物，其中該非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬為鈦。

8. 如申請專利範圍第7項之催化劑組成物，其中該非芳環烯金屬衍生物之過渡金屬為四氯化鈦。

9. 如申請專利範圍第1至4項任一項之催化劑組成物，其

經濟部中央標準局員工福利委員會印製

中該活化劑為三甲基鋁。

10.如申請專利範圍第1至4項任一項之催化劑組成物，其中該芳環烯金屬化合物係選自雙（環戊二烯基）鋯二氯化物及雙（正丁基環戊二烯基）鋯二氯化物。

11.一種製備具雙態分子量分佈之高密度及線性低密度乙烯聚合物及共聚物的方法，包括：於單一反應槽中在申請專利範圍第1至4項任一項定義之催化劑組成物存在下聚合乙烯，以製得具雙態分子量分佈之該乙烯之高密度及線性低密度聚合物。

12.如申請專利範圍第11項之方法，其中該乙烯係與C_3～C_8之α-烯煙共聚合而製得具雙態分子量分佈之該乙烯之高密度及線性低密度共聚物。

經濟部中央標準局員工福利委員會印製