

公告本

89.5.25
A4

申請日期	87.1.14.
案 號	87100436
類 別	C08F 8/04

說明書修正頁(89年5月)

495519

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	不自燃之固體
	英 文	SOLID WHICH DOES NOT SELF-IGNITE
二、發明 創作人	姓 名	1.馬克 奧利佛 克里斯坦 2.派屈克 繆樂 3.優李奇 莫 4.彼德 寇樂
	國 籍	均德國
住、居所	住、居所	1.德國林柏哥霍夫市諾摩偉格路15號 2.德國凱塞史勞登市爾佛特路91號 3.德國聖馬丁市漢李其勞倫茲路8號 4.德國貝德德克罕市阿福登口皮路2/11號
	代 表 人 姓 名	安德瑞斯.拜伯拜奇 維拉.史塔克
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

德國 1997年1月31日 19703502.7 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀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

五、發明說明(1)

本發明係關於一種不自燃固體，包括：

- a) 至少一種撐體成分，
- b) 至少一種本身不自燃的化合物，
- c) 至少一種惰性液體，及
- d) 若有所需之其它成分。

本發明另外係關於不自燃固體之製法，及此種固體用於催化或化學計算學碳-碳鍵聯，或用於氫化反應之用途。

長久以來已知且經常希望將反應性化合物以化學或物理方式固體於撐體材料上，藉此增進其對特定化學處理的安定性。重要的產業規模化學製程範例有流體，例如液體或氣體之聚合反應、氫化反應或脫水。

例如聚合過程中，特別生產聚烯烴時使用固態與撐體結合的齊格勒、菲利普或金屬辛(metallocene)催化劑系統。此等催化劑之共同特點為通常包含引火成分，結果特別於氧化條件下例如引進空氣時，催化劑自行著火。

例如以聚烯烴催化劑驗證固體之自燃性，妨礙或甚至阻止其全然利用於大規模產業製程，原因為需要特殊保護措施安全工作，此種安全工作經常價格昂貴且技術複雜。

此外，此等固體特別聚烯烴催化劑被歸類為自燃物質大為限制其運送；例如禁止藉飛機快速運輸。

WO 95/07939，WO 87/03889，WO 93/23439 及 WO 94/28034 揭示製備與撐體結合的金屬辛催化劑於懸浮液，隨後去除溶劑及脫水固體獲得自由流動性催化劑。WO 93/23439 規定脫水乃必要步驟，俾獲得具有優異性質的催

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(2)

化劑。先前技術脫水後的催化劑具有自燃缺點。

乾固體，特別聚合催化劑濕潤通常導致催化劑之非期望性質，例如聚合活性減低或形成難以計量的團塊。

因此，本發明之目的係提供非自燃，相關性質大體未受損之固體，特別流動性聚烯烴催化劑。

發明人發現此種目的可藉一種固體達成，其為不自燃固體，包括：

- a)至少一種撐體成分，
- b)至少一種本身不自燃的化合物，
- c)至少一種惰性液體，及
- d)若有所需之其它成分。

此種固體於後文稱為"新穎固體"。也發現一種新穎固體之製法，此處混合成分 a)至 d)，然後去除部分成分 c)。也發現新穎固體之製法，其中混合成分 a)至 d)，然後大體去除全部成分 c)，然後再度以不會自燃的數量添加成分 c)至無水固體。也發現新穎固體可用於催化或化學計算學碳-碳鍵聯，或用於液體之氫化或脫水。

撐體成分 a)有廣泛多種變化。全部有機或無機固體通常皆適合，特別多孔固體。特別適合之無機撐體成分 a)之範例有粒狀氧化物或鹽。特別適合之有機撐體成分 a)之範例為粒狀聚合物。

粒狀有機撐體材料 a)之範例為聚烯烴如聚乙烯，聚丙烯，聚-1-丁烯及聚甲基-1-戊烯，及與形成聚合物之單體形成的共聚物，也包括聚酯類，聚醯胺類，聚乙烯基氣，聚丙

五、發明說明 (3)

烯酸酯類，聚甲基丙烯酸酯類及聚苯乙烯。但較佳使用粒狀無機撐體材料 a)，如多孔氧化物如 SiO_2 ， Al_2O_3 ， MgO ， ZrO_2 ， TiO_2 ， B_2O_3 ， CaO 及 ZnO 。金屬鹵化物如 MgCl_2 為其它適當撐體。撐體材料 a) 較佳具有顆粒直徑 1 至 300 微米，特別 30 至 70 微米。特佳撐體範例為氧化矽凝膠，較佳具有式 $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其中 a) 為 0 至 2，較佳 0 至 0.5；亦即鋁矽酸鹽類或二氧化矽。此種產物於市面可得，例如得自 Grace 公司之氧化矽凝膠 332。

同理也有廣泛本身可自燃之成分 b)，且以自燃性質定義。自燃係由 EEC 指南 92/69 聯合國推薦節 14.3，A 13，及聯合國危險貨品運輸專家委員會推薦，如實例所述。屬於此種定義範圍之化合物範例有有機金屬化合物如金屬氮化物或有機金屬氮化物，特別述於元素周期表第 1、2、3、4、5、6、12、123、13、14 及 15 族者(族編號係根據 1985 年 IUPAC 推薦)。特別適合之成分 b) 範例為鋰有機化合物，鋁有機化合物及硼有機化合物。偏好使用根據 US-A 4,794,096 之開鏈或環狀鋁氧烷化合物，可經由鋁三烷基化合物與水反應獲得。係由 5 至 30 個結構單位 $-\text{O}-\text{Al}(\text{R}^1)-$ 以鏈狀或環狀形式聯結組成，其中各個 R^1 為 C_1-C_4 烷基，較佳甲基或乙基。鋁氧烷化合物也可呈與其它金屬烷基化合物之混合物存在，較佳鋁烷基化合物。

也使用式 $\text{Al}(\text{R}')_3$ 之鋁有機化合物，其中 R' 為氫， C_1-C_{10} 烷基，較佳 C_1-C_4 烷基，特別甲基，乙基或丁基。 R' 亦可為烷基含 1 至 10 個碳，及芳基含 6 至 20 個碳之芳基烷基或

(請先閱讀背面之注意事項再讀此頁)

五、發明說明 (4)

烷基芳基。也適合使用鋁烷基化合物 $Al(R')_3$ ，其中 R' 可為氟，氯，溴或碘，但至少一個 R' 基團為碳有機基團或氫。特佳化合物為三甲基鋁，三乙基鋁，三異丁基鋁，二異丁基鋁氫化物及二乙基鋁氯化物。

成分 b) 可單獨使用，或呈於新穎固體之混合物使用，混合物比率並無特殊限制。

成分 b) 通常係以液體及/或溶解成分 b) 浸漬撐體固體施用。適合此種用途之溶劑通常組成成分 c)。

成分 c) 為惰性液體，換言之於標準條件下之液體且於標準條件下不會與成分 b) 進行反應，或僅進行極為緩慢的化學反應，或部分或完全轉化成成分 b)，通常分解或本身部分或完全化學轉化。部分或完全化學轉化通常未出現，直到使用的純物質 c) 之大於約 10 莫耳%，較佳 3 莫耳%，及特別 1 莫耳% 已經轉化後才出現。

高度適用作為成分 c) 之化合物為惰性有機化合物如脂族、異環狀或芳族烴類。範例有正己烷，正庚烷，正辛烷，異癸烷，環己烷，甲苯，乙苯，1-己烯，1-戊烯，1-庚烯及 1-辛烯，較佳為正庚烷。當然也可使用化合物之混合物或異構物作為成分 c)，特別供商業用者例如得自殼牌公司之 EC 180 或得自艾克森公司之艾索帕 (Isopar)。

包括 a) 至 c) 及選擇性包括 d) 之新穎固體中液體 c) 之含量為 c) 不會自燃但仍可流動，亦即大體未含粗粒成分。根據目前所知，液體 c) 之數量係與成分 b) 之自燃傾向有關。

新穎固體以不含 c) 之固體重量為準，通常包括 10 至 70%

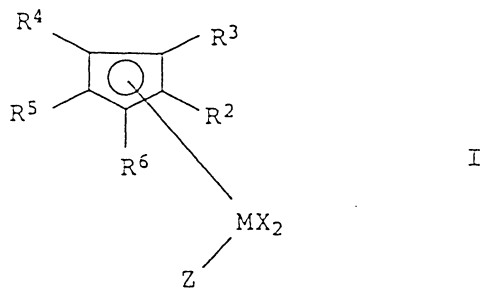
五、發明說明 (5)

重量比 c)，較佳 25 至 60% 重量比，特別 30 至 40% 重量比 c)，係藉氣相層析方法測定。

基於新穎固體之聚合催化劑，較佳烯烴聚合催化劑也包括過渡金屬成分 d)。

特別適合之過渡金屬成分 d) 之範例有過渡金屬鈦、鋳、鉛、釩、鈮、鉭、鉻、鉬及鎢之鹵化物，特別氯化物或烷氧化物，較佳甲氧化物，乙氧化物或異丙氧化物。極特佳成分 d) 為金屬辛錯合物，亦即含有至少一個環戊二烯基配合基，或至少一個衍生自環戊二烯基結構單位的配合基之過渡金屬化合物。

特別適合之金屬辛錯合物具有式 I



其中

M 為鈦，鋳，鉛，釩，鈮或鉭，

X 為氟，氯，溴，碘，氫，C₁-C₁₀ 烷基，C₆-C₁₅ 芳基，烷基含 1 至 10 個碳及芳基含 6 至 20 個碳之烷基芳基，-OR⁷ 或 -NR⁷R⁸，

此處

R⁷ 及 R⁸ 為 C₁-C₁₀ 烷基，C₆-C₁₅ 芳基，烷基芳基，芳基烷

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

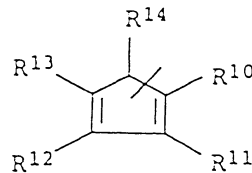
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (6)

基，氟烷基，或氟芳基，各自於烷基含 1 至 10 個碳及芳基含 6 至 20 個碳，

R^2 至 R^6 為氫， C_1 - C_{10} 烷基，5 至 7 員環烷基，其又可帶有 C_1 - C_{10} 烷基取代基， C_6 - C_{15} 芳基或芳基烷基，此處兩個毗鄰基團可共同結合形成含 4 至 15 個碳的飽和或未飽和環狀基，或為 $Si(R^9)_3$ ，此處 R^9 為 C_1 - C_{10} 烷基， C_3 - C_{10} 環烷基或 C_6 - C_{15} 芳基，

Z 為 X 或

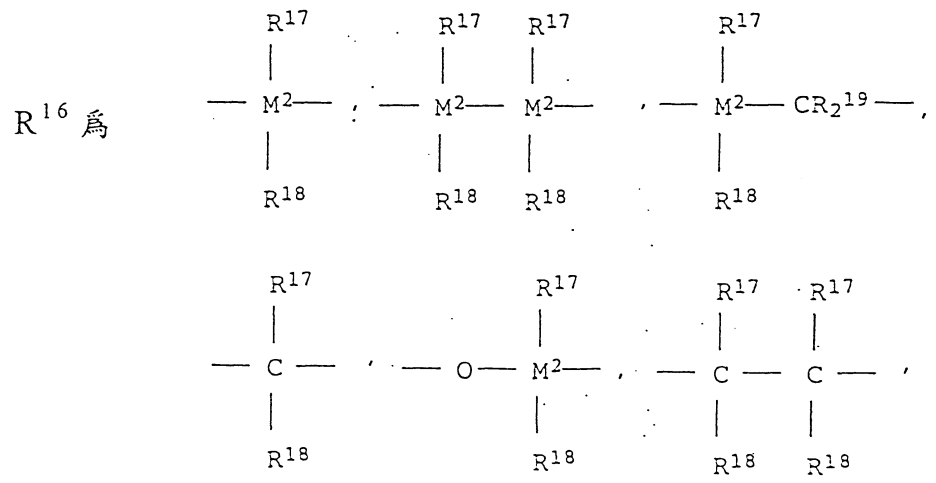


此處

R^{10} 至 R^{14} 為氫， C_1 - C_{10} 烷基，5 至 7 員環烷基，其又可帶有一個 C_1 - C_{10} 烷基取代基， C_6 - C_{15} 芳基或芳基烷基，及此處兩個毗鄰基團共同結合形成含 4 至 15 個碳之飽和或未飽和環狀基，或為 $Si(R^{15})_3$ ，此處

R^{15} 為 C_1 - C_{10} 烷基， C_6 - C_{15} 芳基或 C_3 - C_{10} 環烷基，或此處基團 R^5 及 Z 共同形成 $-R^{16}-A-$ 基，其中

五、發明說明 (7)

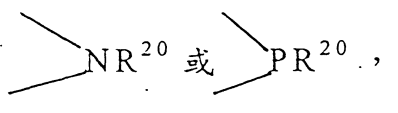


=BR¹⁷ , =AIR¹⁷ , -Ge- , -Sn- , -O- , -S- , =SO , =SO₂ , =NR¹⁷ , =CO , =PR¹⁷ 或 =P(O)R¹⁷ ,

此處

R¹⁷、R¹⁸及R¹⁹ 為相同或相異且為氫，鹵原子，C₁-C₁₀ 烷基，C₁-C₁₀ 氟烷基，C₆-C₁₀ 氟芳基，C₆-C₁₀ 芳基，C₁-C₁₀ 烷氧基，C₂-C₁₀ 烯基，C₇-C₄₀ 芳烷基，C₈-C₄₀ 芳基烯基，或C₇-C₄₀ 烷基芳基，或於各例中兩個毗鄰基團之原子鍵聯而形成一個環，及

M² 為矽，鋳或錫，

A 為 -O- , -S- ,  NR²⁰ 或 PR²⁰ , 此處

R²⁰ 為 C₁-C₁₀ 烷基，C₆-C₁₅ 芳基，C₃-C₁₀ 環烷基，烷基芳基或 Si(R²¹)₃ ,

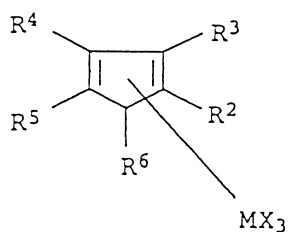
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

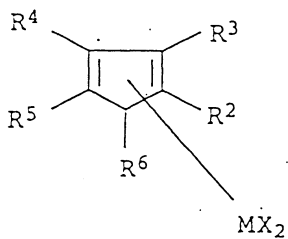
五、發明說明 (8)

R^{21} 為氫， C_1-C_{10} 烷基， C_6-C_{15} 芳基其又可由
 C_1-C_4 烷基取代，或為 C_3-C_{10} 環烷基
或其中 R^5 及 R^{13} 共同形成 $-R^{16}-$ 基。

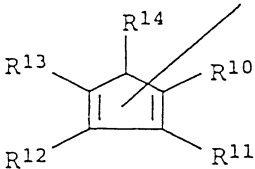
式 I 金屬辛錯合物中較佳為



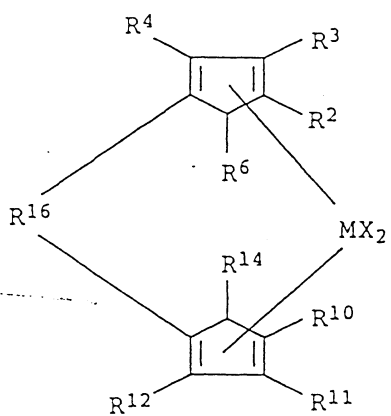
Ia



Ib,



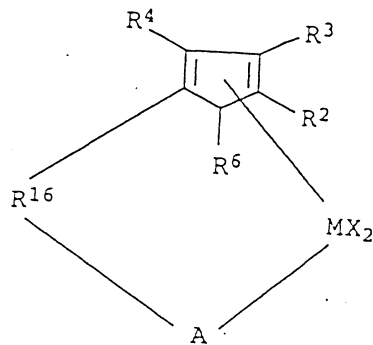
Ic. 及



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)

五、發明說明 (9)



Id.

較佳為含有兩個可能的橋聯芳族環系作為配合基之過渡金屬錯合物，亦即特別式 Ib 及 Ic 之過渡金屬錯合物。

團基 X 為相同或相異，但較佳相同。

式 Ia 化合物中，特佳為

M 為鈦，鋳或鉛，

X 為氯，C₁-C₄ 烷基或苯基，及

R² 至 R⁶ 為氫或 C₁-C₄ 烷基。

式 Ib 化合物中，較佳為

M 為鈦，鋳或鉛，

X 為氯，C₁-C₄ 烷基或苯基，及

R² 至 R⁶ 為氫，C₁-C₄ 烷基或 Si(R⁹)₃ 及

R¹⁰ 至 R¹⁴ 為氫，C₁-C₄ 烷基或 Si(R¹⁵)₃。

特別適宜之化合物為其中環戊二烯基基團相同的式 Ib 化合物。

特別適合之化合物範例包含：

二氯化貳(環戊二烯基)鋳，

二氯化貳(五甲基環戊二烯基)鋳，

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)

五、發明說明 (10)

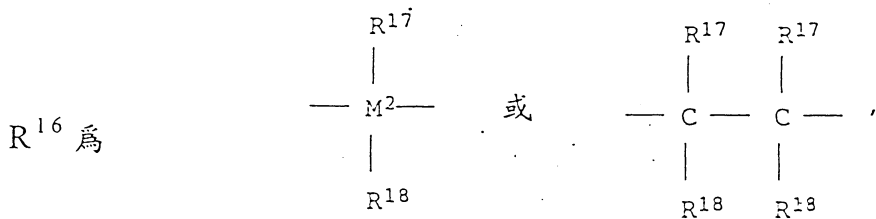
二氯化貳(甲基環戊二烯基)錯，
 二氯化貳(乙基環戊二烯基)錯，
 二氯化貳(正丁基環戊二烯基)錯，及
 二氯化貳(三甲基矽烷基環戊二烯基)錯，
 及亦包括對應二甲基錯化合物。

式 Ic 化合物中，特別適合者為其中

R^2 及 R^{10} 為相同，且為氫或 C_1-C_{10} 烷基，

R^6 及 R^{14} 為相同，且為氫，甲基，乙基，異丙基或第三丁基，

R^3 、 R^4 、 R^{11} 及 R^{12} 定義如下： R^4 及 R^{12} 為 C_1-C_4 烷基， R^3 及 R^{11} 為氫，或兩個毗鄰基團 R^3 及 R^4 及 R^{11} 及 R^{12} 共同形成含 4 至 12 個碳的環狀基，



M 為鈦，鋯或鉛，及

X 為氯， C_1-C_4 烷基或苯基。

特別適合之錯合物範例包含

- 二氯化二甲矽烷二基貳(環戊二烯基)錯，
- 二氯化二甲矽烷二基貳(茛基)錯，
- 二氯化二甲矽烷二基貳(四氫茛基)錯，
- 二氯化伸乙基貳(環戊二烯基)錯，

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)

五、發明說明 (11)

二氯化伸乙基貳(茛基)鋳，
 二氯化伸乙基貳(四氫茛基)鋳，
 二氯化四甲基伸乙基-9-芴基環戊二烯基鋳，
 二氯化二甲矽烷二基貳(3-第三丁基-5-甲基環戊二烯基)鋳，
 二氯化二甲矽烷二基貳(3-第三丁基-5-乙基環戊二烯基)鋳，
 二氯化二甲矽烷二基貳(2-甲基茛基)鋳，
 二氯化二甲矽烷二基貳(2-異丙基茛基)鋳，
 二氯化二甲矽烷二基貳(2-第三丁基茛基)鋳，
 二溴化二乙矽烷二基貳(2-甲基茛基)鋳，
 二氯化二甲矽烷二基貳(3-甲基-5-甲基環戊二烯基)鋳，
 二氯化二甲矽烷二基貳(3-乙基-5-異丙基環戊二烯基)鋳，
 二氯化二甲矽烷二基貳(2-甲基茛基)鋳，
 二氯化二甲矽烷二基貳(2-甲基苯茛基)鋳，
 二氯化二甲矽烷二基貳(2-乙基苯茛基)鋳，
 二氯化甲基苯基矽烷二基貳(2-乙基苯茛基)鋳，
 二氯化甲基苯基矽烷二基貳(2-甲基苯茛基)鋳，
 二氯化二苯矽烷二基貳(2-甲基苯茛基)鋳，
 二氯化二苯矽烷二基貳(2-乙基苯茛基)鋳，
 及二氯化二甲矽烷二基貳(2-甲基茛基)鋳，
 及對應二甲基鋳化合物。

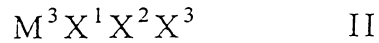
式 Id 化合物中，值得一提之特別適合者為其中

M 為鈦或鋳，

X 為氯，C₁-C₄ 烷基或苯基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (13)



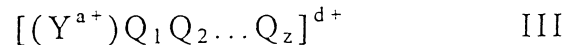
其中

M^3 為周期表 III 族元素，特別 B，Al，Ga 較佳 B，及
 X^1 、 X^2 及 X^3

為氫， C_1 - C_{10} 烷基， C_6 - C_{15} 芳基，烷基芳基，芳基烷基，鹵烷基或鹵芳基各自於烷基含 1 至 10 個碳及芳基含 6 至 20 個碳，或為氟、氯、溴或碘，特別為鹵芳基化合物，較佳五氟苯基。

特佳式 II 化合物為其中 X^1 、 X^2 及 X^3 為相同者，較佳參
(五氟苯基)硼烷。

適當含路易斯酸陽離子之離子化合物為式 III 化合物



其中

Y 為周期表主組 I 至 VI 元素，或周期表亞族 I 至 VIII 元素，

Q_1 至 Q_z 為含單一負電荷基團，例如 C_1 - C_{28} 烷基， C_6 - C_{15} 芳基，烷基芳基，芳基烷基，鹵烷基或鹵芳基，各自於芳基含 6 至 20 個碳，及烷基含 1 至 28 個碳，或為 C_1 - C_{10} 環烷基，其可由 C_1 - C_{10} 烷基取代，或為鹵原子， C_1 - C_{28} 烷氧基， C_6 - C_{15} 芳氧基，矽烷基或巰基，

a 為 1 至 6 之整數，

z 為 0 至 5 之整數，及

d 對應於 $a - z$ 之差，但大於或等於 1。

五、發明說明 (14)

碳鎗離子，氧鎗離子及硫鎗離子及陽離子過渡金屬錯合物特別適合。特別值得一提者為三苯基甲基陽離子，銀陽離子及 1,1'-二甲基苄基陽離子。較佳具有非配位相對離子，特別 WO 91/09882 之硼化合物，較佳肆(五氟苯基)硼酸根。

含布朗司德酸作為陽離子之離子化合物較佳同樣為 WO 91/09882 規定之非配位相對離子；較佳陽離子為 N,N-二甲基苯銨。

新穎固體之適當製法如下。

撐體固體 a)，較佳多孔無機氧化物，特別氧化矽凝膠懸浮於惰性液體 c)，較佳脂族、異環系或芳族烴，特別庚烷及/或甲苯。成分 b)較佳元素周期表 III 族有機金屬化合物或鋁氧烷(定義如上，較佳甲基鋁氧烷)或成分 b)與 d)之混合物(也可彼此進行化學反應)添加至懸浮液。成分 b)及若有所需成分 d)也可呈溶液存在，較佳於惰性有機溶劑之溶液例如脂族異環狀烴類，或芳族烴類如正己烷，正庚烷，異癸烷，甲苯或乙苯。反應溫度並無特殊限制。成分 a)、b)及 c)，及若使用時，成分 d)通常於 -70 至 120 °C，較佳於 0 至 50 °C 反應。

隨後去除大體全部成分 c)，及殘留固體為無水，通常為 20 至 120 °C，及加入特定量成分 c)(變化法 A)；或新穎固體內之成分 c)含量可藉不完全去除而建立成所需濃度(變化法 B)。變化法 A 添加之液體 c)可，但非必要，化學性質同原先存在於混合物的液體 c)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (15)

高度適合之固體聚合催化劑，較佳供烯烴聚合反應，且非自燃之製備方法如下。

撐體固體 a)，較佳多孔無機氧化物，特別氧化矽凝膠懸浮於惰性液體 c)，較佳脂族、異環狀或芳族烴，特別庚烷及/或甲苯。成分 b)較佳元素周期表 3 族有機金屬化合物如三-C₁-C₁₀ 烷基鋁化合物，特別三甲基鋁或鋁氧烷(定義如上)，較佳甲基鋁氧烷添加至懸浮液。成分 b)也可呈溶液，較佳於惰性有機溶劑之溶液存在，例如脂族、異環狀烴類或芳族烴類，亦即正己烷，正庚烷，異十二烷，甲苯或乙苯。反應溫度並無特殊限制。成分 a)、b)及 c)通常於 -70 至 120 °C，較佳 0 至 50 °C 反應。於浸漬過程後，常見大體去除全部溶劑，及於 20 至 120 °C，特別 40 至 80 °C 使剩餘固體脫水。脫水過程通常並無特殊限制，原則上依據批料大小而定為 0.1 至 24 小時。

然後藉此方式所得固體通常與金屬辛溶液混合，較佳如上定義之貳環戊二烯基化合物 Ib、Ic，特別二氯化貳(正丁基環戊二烯基)鋁，二氯化貳(異丁基環戊二烯基)鋁，二氯化二甲矽烷二基貳(節基)鋁，二氯化二甲矽烷二基貳(2-甲基苯駢節基)鋁，及混合金屬辛鎔生成性化合物，較佳甲基鋁氧烷。隨後，通常幾乎完全去除溶劑，剩餘固體經脫水，較佳於 20 至 120 °C，特別 40 至 80 °C 脫水，添加特定量成分 c)(變化法 A)或新穎固體總成分 c)之數量可藉不完全去除成分 c)而建立於所需濃度(變化法 B)。變化法 A 添加至液體 c)可為但非必要與原先存在於混合物的液體 c)相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (16)

同。

藉此方式所得固體催化劑高度適合於 -50 至 300°C 於 0.5 至 5000 巴壓力下聚合 C_2 - C_{12} -烷-1-烯。

C_2 - C_{12} -烷-1-烯類中，較佳為乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-庚烯及1-辛烯，及 C_2 - C_{12} -烷-1-烯類混合物。特別偏好丙烯之均聚物或共聚物，共聚物中丙烯之含量比例至少 50 莫耳%。丙烯共聚物中，較佳包含乙烯或1-丁烯或其混合物作為額外單體。較佳乙烯聚合物為共聚物，其中含有 50 至 99.9 莫耳% 乙烯及 0.1 至 50 莫耳% C_3 - C_{10} -烷-1-烯例如丙烯，1-丁烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，或 C_3 - C_{10} -烷-1-烯類混合物，混合物之比例並無特殊限制。

聚合物之製法通常係於 -50 至 300°C ，較佳 0 至 150°C ，及 0.5 至 5000 巴，較佳 1 至 80 巴之壓力範圍進行。

聚合可於溶液，於懸浮液，於液體單體或於氣相進行。聚合較佳於液體單體，於懸浮液或於液相進行，更佳於經攪拌之氣相或氣相流化床。

該製程可連續或分批進行。適當反應器包含連續作業之攪拌容器或流化床反應器；另外，若有所需可使用一排串聯反應器(反應器串級)。

新穎固體以其不會自燃而註明，不會自燃係根據聯合國推薦 EEC 指南 92/69，A 13 之 14.3 節，及聯合國危險貨品運輸專家委員會之推薦定義。根據此等推薦，試驗物質於對流爐內於 a) 2.5 厘米及 b) 10 厘米之方形鐵絲欄內儲存於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (17)

140 °C，及觀察何時鐵絲欄自燃或被加熱至高於 200 °C。進一步試驗包括將小量新穎固體儲存於空氣。若 5 分鐘內未自燃，則歸類為不會自燃。

新穎固體，較佳由 a)、b)及 c)成分組成可用於脫水流體。流體範例為單體如前定義之 C₂-C₁₂-烷-1-烯類，如乙烯，丙烯，1-丁烯及 1-己烯，也包含有機溶劑如組成成分 c)之溶劑，其範例有正庚烷及甲苯。氣態流體為新穎氣體，較佳氫氣也包括氮氣及氣態烴類，如丙烷及丁烷。

實例

實例 1

製備無水經支撐的催化劑

已經使用氮氣清掃的乾反應器內，12.1 千克氧化矽凝膠 (Grace, SG 332, 50 微米)懸浮於 90 升庚烷，及於恆溫控制之下調整至 20 °C。經 90 分鐘後，加入 33.9 升 1 莫耳濃度三甲基鋁 (TMA)於庚烷溶液，添加過程溫度不超過 40 °C。TMA 之添加結束後持續攪拌 4 小時。懸浮液經過濾，及固體產物以 20 升庚烷洗兩次。於 50 °C 脫水後改質撐體保持呈流動性粉末，鋁含量 12%重量比。

12.6 千克改質撐體於 20 °C 添加，攪拌 20 分鐘後添加至 131.3 克二氯化貳(正丁基環戊二烯基)鋁於 56 升 1.53 克莫耳濃度甲基鋁氧烷於甲苯溶液，混合物又攪拌 45 分鐘。然後經過濾，隨後固體產物以 20 升庚烷洗兩次。於 50 °C 脫水後，獲得流動性粉末 (15.1 千克)具有鋁含量 12.7%重量比，及鋁對鋁之總莫耳比為 550

五、發明說明 (18)

: 1。

實例 2

製備庚烷濕潤催化劑

a) 添加庚烷

適量庚烷(參見表 1)以攪拌添加至 10 克如實例 1 製備之催化劑。隨後混合物攪拌 2 小時。

b) 控制催化劑之脫水

重複實例 1 之程序，但催化劑脫水未完全，脫水至庚烷含量為 38%重量比。

經支撐催化劑之庚烷含量係將樣本與甲苯混合，添加甲苯作內部標準，及以甲醇分解混合物伴以以冰冷卻而測定。然後藉氣相層析測定庚烷。

實例 3

可燃性試驗

約 2 克經支撐催化劑(參見表 1)快速傾倒至直立於玻璃杯內之溫度計上。觀察催化劑分解時的溫度變化；約 1 分鐘後獲得最高溫(表 1)。

表 1：經支撐催化劑分解時之溫度變化

庚烷含量[%重量比]	初溫[°C]	最高溫[°C]	溫差[°C]
0	23.8	85.5	61.7
9	24.7	52.1	27.4
17	22.1	47.7	25.6
23	22.4	37.3	14.9
38	21.5	33.0	11.5

五、發明說明 (19)

實例 4

根據聯合國推薦 EEC 指南 92/69，A 13 之 14.3 節，及聯合國危險貨品運輸專家委員會之推薦試驗含庚烷 38% 重量比之催化劑之歸類：

a) 自燃性試驗

催化劑小量於空氣中經歷 5 分鐘不會自燃。因此非引火物質。

b) 藉 UNO 方法以鐵絲欄試驗自燃性

催化劑於 140 °C 儲存於 a) 10 厘米及 b) 2.5 厘米緣長度之立方鐵絲欄內置於對流爐中。兩個實驗皆自燃。

基於試驗結果 4a 及 4b，催化劑根據聯合國危險貨品運輸專家委員會之推薦定義為類別 4.2 及包裝類別 II。因此，許可空運。

比較例 4V

根據聯合國推薦 EEC 指南 92/69，A 13 之 14.3 節，及聯合國危險貨品運輸專家委員會之推薦試驗含庚烷 0% 重量比之催化劑之歸類：

自燃性試驗

小量催化劑於空氣中於 5 分鐘時間內自燃。因此屬於引火物質，而禁止空運。

實例 5

經攪拌的 10 升鋼製高壓蒸氣鍋以氮氣小心沖洗並調理成聚合溫度 70 °C，然後引進 4.5 升異庚烷。然後，567 毫克經支撐之催化劑含庚烷含量 38% 重量比(得自實例 2)，又

五、發明說明 (20)

以 0.5 升異丁烷沖洗，注入乙烯至總壓力為 38 巴。高壓蒸氣鍋之壓力藉補充添加乙烯保持恆定。經 90 分鐘後，使高壓蒸氣鍋降溫停止聚合。獲得 1230 克聚合物呈易流動丸粒形式。實驗資料示於表 2。

比較例 5V

重複實例 5 之程序，但使用 402 毫克含庚烷含量 0% 重量比之經支撐催化劑(得自實例 1)。產量為 1380 克。進一步資料參考表 2。

實例 6 至 8

重複實例 5 之程序，但使用庚烷含量為 9 至 23% 重量比的經支撐催化劑。資料列舉於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (21)

表 2：使用無水及使用庚烷濕潤經支撐催化劑聚合乙稀

實例	庚烷含量 [%重量比]	催化劑數量 [毫克]	聚乙烯產量 [克]	生產力 [克/克] ^{a)}	η 聚乙烯 [分升/克] ^{b)}
5	38	567	1230	3550	3.87
5V	0	402	1380	3400	3.78
6	9	400	1490	4000	3.51
7a ^{c)}	17	546	1480	3450	3.40
7b ^{c)}	17	559	1620	3500	3.55
8a ^{c)}	23	631	1760	3600	3.65
8b ^{c)}	23	658	1750	3500	3.51

a) 生產力 = 聚乙烯產量 [克] : 非庚烷濕潤催化劑數量 [克]

b) 根據 DIN 53 733 測定

c) a = 如實例 2，添加庚烷至無水催化劑。

b = 如實例 2，特異性脫水催化劑至庚烷含量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 不自燃之固體)

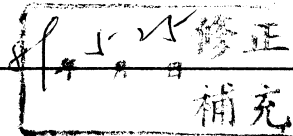
一種不自燃固體，包括：

- a) 至少一種撐體成分，
- b) 至少一種本身不自燃的化合物，
- c) 至少一種惰性液體，及
- d) 若有所需之其它成分。

英文發明摘要 (發明之名稱： SOLID WHICH DOES NOT SELF-IGNITE)

A solid which does not self-ignite, comprising:

- a) at least one support component,
- b) at least one chemical compound which per se is self-igniting,
- c) at least one inert liquid and
- d) further components if desired.



六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種自由流動之固體，其為不自燃者，包括：
 - a)至少一種選自無機固體，無機氧化物及無機聚合物之撐體成分；
 - b)至少一種選自有機金屬化合物及氫化物之本身為自燃之化合物；
 - c)至少一種選自惰性有機溶劑之惰性液體；及
 - d)若有所需選自過渡金屬錯合物之其它成分。
2. 如申請專利範圍第1項之自由流動固體，其中成分d)係選自金屬錯合物化合物。
3. 根據申請專利範圍第1項之自由流動固體，其中該固體包含10到70重量%之成分c)。
4. 根據申請專利範圍第1項之自由流動固體，其中成分c)為一脂族烴，異環烴或芳族烴。
5. 一種製備如申請專利範圍第1項之自由流動固體之方法，其中成分a)至d)經混合，然後去除部分成分c)。
6. 一種製備如申請專利範圍第1項之自由流動固體之方法，其中混合成分a)至d)，然後大體去除全部成分c)，然後再度以固體不會自燃的數量添加成分c)至無水固體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂