

公 告 本

申請日期	88. 6. 8
案 號	88109519
類 別	08F 12/02. 7/34

90. 3. 14 修正
年 月 日
補 處
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書 475934		
一、發明 名稱	中 文	α -烯烴聚合物之製法 (90年3月修正)
	英 文	Process for the Production of α -Olefin Polymer
二、發明 創作人	姓 名	1. 巴奧羅文生吉 Paolo Vincenzi 2. 亞里高亞利弟 Arrigo Arletti
	國 籍	1. 義大利 2. 義大利
	住、居所	1. 義大利非卡拉羅45036艾葛雷姆斯西路284/A號 2. 義大利芬拉爾艾蜜利亞41034馬吉尼路8號
三、申請人	姓 名 (名稱)	巴塞爾工業技術股份有限公司 Basell Technology Company bv
	國 籍	荷 蘭
	住、居所 (事務所)	荷 蘭 赫 夫 道 普 2132MS 荷 艾 克 路 66 號
	代 表 人 姓 名	安利可山諾利 (Enrico Zanolì)

(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
歐洲
1998年 6 月 27日 98202163.6

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

本發明係關於一種聚合物之催化製法，特別是針對對於 α -烯烴聚合物之一種製法。

此類聚合方法可經由使單體或其混合物與一種由過渡金屬及適當之輔媒或活化劑所組成之觸媒接觸而完成。此方法可適當進行於一種含內通常是由固態粒子所支撐之觸媒的氣相裝置中。而且單體被導入由成長中聚合物粒子與向上流動氣流(本質上由不反應單體及或其適合惰性化合物所組成)之流體化床。此所謂氣體束流通常經由位於流體床底部之適當形狀氣態分配板而被導入流體化床中。一位於該流體化床上部之擴大橫斷面反應器(氣體流速減少區域)使氣體束流之流速減低，如此可將乘載固體粒子自束流中分離而返送至流體化床中。此離開流體化床之氣體經由回收路徑被輸送至壓縮器再回送到流體化床。此所稱回收路徑一般配置有一冷卻裝置用以去除由於聚合作用反應生成之熱量。所產生的聚合物粒子將以一保持流體化床恆定高速之速率自流體化床中取出。其餘之氣相程序方法被完成於如W0 97/04015所描述之循環式流體化床反應器。其餘氣相程序預知單體包括有氣體之循環反應乃是經由機械式攪動由成長中固態聚合物顆粒之床而達成。其他所使用之方法為將成長中聚合物顆粒懸浮於一本質上由單體及(視需要)適合的溶劑或稀釋組合而成之液態介質內。

以上所描述方法(更精準的，那些所製造的聚合物是以懸浮固體粒子形式成形)的已知問題為聚合物顆粒及

五、發明說明(>)

其沈積物於反應器壁之結塊現象而形成聚合物片。當乙烯被聚合化時此問題將愈嚴重。此一現象可能是由存在於聚合物顆粒上之正負價靜電荷而造成的。

各種不同的方法曾被建議用以減少此一聚合作用方法之缺點。此類方法包括導入一可中和聚合物顆粒上靜電價位之化合物於聚合作用反應器之中，或者，較一般的，避免結塊現象發生。其他方法則係基於藉由不同型式電極以監測反應器內之靜電位。於生產程序期間此反應條件被改變以維持靜電位值在不發生片化之程度內。

USP4885370建議導入給定量之水於氣體束流中而經由偵測反應器內靜位能變化而使之於形成聚合物片前進入氣相反應器。

依據USP5034479存在於分子量調整器內或(更一般的)於氣流床到聚合化反應器內之水及氧，單體中之不純物被認為是一片化促進因子。為避免此一缺點，該文教示使氣流於先於冷卻器前之點進入反應器之回收束流中。

USP 4532311教導在以Ziegler-Natta型式觸媒開始聚合反應前導入一鎢化合物，使反應器壁與該化合物接觸可避免片化現象。

USP 5648581描述減少片死現象的方法為以測量由於從聚合物顆粒到反應器壁之靜電價位轉移的電流為基礎。然後此量測流量被操作參數，例如單體，或單體濃度或聚合作用溫度起作用而調整至接近零之正值。

EP A811 638教導使用含胺去靜電劑於以金屬錯化物

五、發明說明(>)

觸媒之乙烯聚合作用中。

然而，使用去靜電劑之一重大缺點，為此類物質有一典型的性質為降低觸媒的活性，或改變生成聚合物之特性。

許多方法包括變化聚合作用條件可迫使操作於程序方法或獲得目標產物不是適當之條件下。更有甚於此的，以一合理方法去控制參數而影響片及厚片的形成是不太可能的。

已知，由正負靜電荷而使顆粒狀聚合物結塊的趨勢是可被加入顆粒狀固體與易於電暈放電的氣體接觸而減少或消除。在 *Chemie Ing Tech.* 42(1970)Nr. 5, 294-299 描述到一裝置適合於中和 PVC 粒子之因氣體輸送而產生之靜電荷。此靜電荷之中和作用可能是基於氣相裝置之事實。其內固體是懸浮狀態的並經由游離作用或粒子接受強烈電場而產生電導。此原理現今被應用於以處理顆粒狀固體物，如貯存筒倉。

在 USP4532311 中指出非常厭惡使用氣體電離器具於聚合作用反應器內。

相對於先前技藝之教示，認為執行一種聚合作用可輕易地加入電暈放電於至少一部份之反應流體或懸浮相中以生成固態粒子形式的聚合物而未發生片化現象及顆粒黏聚體(結塊)。

因此，深思熟慮，本發明提供一種藉由觸媒聚合作用以製造聚合物的方法，其中所製造的聚合物為固態粒子形式及單體是包含於氣態或液態反應介質中，其特徵在

五、發明說明(4)

於至少一部份被該流體反應介質或被輸送到聚合作用區之一流體可佔據之空間內產生電暈放電。

此固態聚合物粒子較佳的為懸浮在該反應介質中，該介質較佳的為氣態，視情況地亦可包含懸浮的液相及氣相，可包含單體，共單體及惰性組成物。更佳地，此固體粒子形成一流體化床並藉由一連續循環通過該床之氣體束流而保持懸浮。該電暈放電較佳的建立於一流體反應介質佔據之區域。當使用一種流體化床方法時，該電暈放電較佳地建立在該流體化床之上限。假如一種氣相方法使用於 WO 97/04015 所描述之循環式流體化床反應器中，電暈放電可能發生於快速流體化床區域或於氣固分離器中，或於氣體循環管線內。該電暈放電較佳地發生於氣體循環管線之恰與導入氣流於建立快速流體化區域處前之點上。

對於此設備的多點上發生電暈放電亦可能發現其益處。

一種適當的器具位於此床中用以發生電暈放電。該器具組成含有一電導體及針狀發射體。該每一發射體位於適當形式電導體之相隔不同端以產生放電對。

外加於此放電對元件間之電壓差必需足多高以產生電暈放電，然而其亦必需低於發生迅烈放電之值。該值依放電器具之幾何形狀及通過放電處流體之本質而定。該值典型上為數千伏特，其標示範圍自 3000 至 7000 伏特。該電壓差較佳地為一交流電電壓差。

參照第 1 圖所製作的器具適合使用於本發明之方法。

五、發明說明(5)

該器具包括一桿狀內導體(1)較佳地覆蓋以一絕緣體(2)，含有一針狀發射體(3)位於與該桿垂直向且貫穿絕緣體(2)。一種導體材料的管圍繞著桿(1)並與之同軸。管(4)提供與每一發射體相配之圓形孔(5)，其中心位於後者之軸上。一高電壓差外加於桿(1)及管(4)。如此放電對將為每一發射體(3)上的點及管(4)上相配圓孔(5)之邊緣。外加電壓差的較佳範圍為自6000至8000伏特，一適當值為約7000伏特。該管(4)為接地有利於高電壓外加於桿(1)。

此器具的尺寸，特別是放電對間的距離將根據熟習此技藝者的一般知識並符合該方法需要而選定。

以上所描述的器具必需提供其他的零件以使之固定於該反應器，更一般而言，固定於該設備中需要之處而且必需與一發電機相連接。

本發明方法的較佳架構展示於第2圖。該聚合作用被執行於一流體化床反應床(11)。存在於反應器氣體，藉由鼓風機(13)通過氣體回收管線(12)而循環並且以熱交換器(14)而冷卻之。單體乃經由管線(15)進料至反應器。而惰性氣體經由管線(16)進入循環束流中。此觸媒視情況需要地在反應器中預聚合並未展示於該圖中。該觸媒置放於反應器(11)的上游端並且經由管線(17)而進入反應器(11)內。此固態聚合物粒子經由管線(18)從反應器中取出。一種用以發生電暈放電之上述型式的器具被置放於反應器(11)內較佳限度之擴大處(20)(速率衰

五、發明說明(b)

減區)。此導體連結於交流電壓發生器(21)而形成放電對，如此則發生電暈放電。

氫可做為鏈轉移劑用以調整所製造聚合物的分子量。

本發明的另一方面乃是執行氣相聚合作用方法，包括一流體化床反應器(11)，一氣體循環管線(12)配備有氣體循環裝置(13)及一氣體冷卻裝置(14)，一單體進料管線(15)，一觸媒進料管線使之進入反應器內，一用以自反應器中取出固態聚合物粒子之器具。該設備更進一步包括一位於該反應器內(11)，氣體循環管線(12)或進氣管線中之用以產生電暈放電的器具(19)。該器具(19)較佳的置放於該反應器(11)內，而且置放於流體化床上限區則更佳(亦即，速率衰減區(20)之下限處)。上述該器具的較佳型式為穿過一孔而插入反應器壁內並且突出於反者。適當的零附件允許提供以整修此器具，密封反應器及高壓電源接電。

本發明之方法大大的有益於使用在一個或多個單體的觸媒聚合作用。該單體選自於下列群類： α -烯烴(例如，乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，苯乙烯)，極化乙烯基單體(例如氯乙烯，醋酸，丙烯酸乙基酯，甲基丙烯甲基酯，四氟乙烯，乙烯醚，丙烯腈)，二烯系(例如，丁二烯，1-4-己二烯，異戊二烯，乙基二烯，正萜烯)，乙炔類(例如，乙炔，甲基乙炔)，醛類(例如，甲醛)。亦且，依本發明之方法亦可製造出 α -烯烴的共聚合物及一氧化碳。

五、發明說明(2)

本發明的方法特別適合製備聚合物， α -烯烴的共聚合物及其他型式單體的共聚合物，例如高密度聚乙烯(HDPE)，線型低密度聚乙烯(LLDPE)，聚丙烯(PP)，乙烯及丙烯之無規聚合物(RACO)，及乙烯或丙烯與 α -烯烴的無規聚合物，乙烯-丙烯橡膠(EPR)，乙烯-丙烯-雙烯橡膠(EPDM)，多相共聚合物(HECO)。

依照本發明使用電暈放電特別有效於避免片化發生於同元聚合物或乙烯共聚物的製程中，因為此類製程特別容易發生此片化現象。

可被使用於本發明方法中以聚合 α -烯烴的觸媒實例，包括如下的反應物：

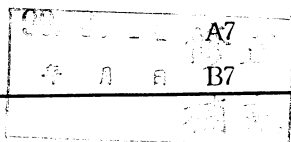
- 一種固態組成物包括一支撐於活化形式鎂鹵化物上之鈦化合物，及一視需要之供電子化合物(內部供應)。
- 一甲基鋁化合物，視需要的存在有供電子化合物(外部供應)。

適合的鈦化合物為鈦鹵化物(如 $TiCl_4$ ， $TiCl_3$)氯化鈦，鈦乙醇酯，鈦鹵化乙醇酯。

其他類有用的觸媒為釩基觸媒，包括釩化物及鋁化物視需要的在鹵化有機化合物存在下之反應產物。視情況地，釩化合物可為無機載體如矽，氯化鎂所支撐。合適的釩化合物為 VCl_4 ， VCl_3 ， $VOCl_3$ ，乙醯丙酮酸釩。

其他實例為單一部位觸媒利用合適的活性化合物鍵結 π 鍵到環戊二烯基型式環。

該單一部位觸媒即屬於元素週期表IIIA到VIIIA(IUPAC



五、發明說明 (8)

標記)包含稀土族元素的金屬化合物。該活性化合物一般為如於EP 129368所描述的鋁氧烷(alumoxane)。此處所稱如EP416 815所描述的強制幾何型觸媒亦可使用於本發明方法中。

其餘可利用的觸媒是那些以鉻化合為基礎的觸媒。例如砒上氧化鉻，亦即已知的Phillips觸媒。

其他可使用於本發明方法中的觸媒，描述於國際專利公報W0 96/32010中。這些觸媒對於聚烯烴類之製備具有可利用性，亦對於製備烯烴及其他如乙烯型或一氧化碳之極性單體之共聚合物具有可利用性。

其他可使用於本發明方法中之觸媒，為那些以包括鈮鹽(如，鈮錯酸鹽)及一雙牙團配位子(如1,3-雙-(二(2-苯甲基氧)磷)丙烷)為基礎的化合物，視情況地存在於一強酸陰離子下。這些型式的觸媒可利用於烯烴的共聚合作用，特別是乙烯及一氧化碳以製造聚酮。

顯而易見的，本發明可有益使用於聚合作用程序以避免上述因使用任何一類可利用的觸媒而產生的缺點。

實例：

固態觸媒組成份乃是依照EPA 601 525之實施例1而製成的。

實例1：

使用第3圖之設備。此設備為連續操作並包括一反應器(21)內含有觸媒組成物(亦即上述所標稱的觸媒組成份及三異丁鋁，該三異丁鋁和固態觸媒組成物中鈦之重量

五、發明說明(9)

比為 $TIBA/Ti = 120$) 在溫度 15°C 下混合以生成觸媒，一環狀預聚合作用反應器(22)自前一步驟中接收觸媒而於漿液狀態下作業，及二個串聯連接的流體化床反應器(24)和(25)，該第一反應器(24)經由管路(23)接取前一步驟中所形成的預聚合物。於反應器(24)中所形成之聚合物，在以旋風式分離器(26)通過銷扣斗倉自排出固體物中移除存在於第一反應器(24)之氣體後，被輸送至第二反應器(25)。該分離氣體則再循環至第一反應器(24)。添加一化學藥品於第一反應器(24)中以做為抗靜電劑。前述化學藥品為ICI公司產生以商標名 Atmer 163 販售，於點(28)及(29)個別加入反應器(24)之循環管線及自聚合作用反應器(22)之產物輸送管線中。並無抗靜電劑加入第二反應器(25)中。該反應器並配備有一器具(30)以產生電暈放電包括：桿狀內電導體及位於此桿垂直向之針形發射體。此器具亦包括一圍繞該桿且與之同軸的管。此管提供一圓形孔以連接每一發射體，其中心位於後者之軸上。一700伏特交流電壓差外加於電導體內部和外部(後者為接地)以形成電暈放電。此器具乃置於流體化床上限反應器壁上並沿著反應器直徑向水平突出其長度約後者之80%。

在聚合作用步驟中，一種乙烯同元聚合物之生產量約為固態觸媒組成物之300克/克。

在二段聚合作用，一種用於吹模經己烯改質之HDPE被製造。

五、發明說明(10)

此方法條件如下所示：

	第一反應器	第二反應器
溫度(℃)	90	75
壓力(巴)	25	24
乙烯(莫耳%)	9	17
1-己烯(莫耳%)	0	0.5
氫(莫耳%)	16	4
Atmer(克/小時)	9	0
產率(公斤/小時)	40	97(最終)
融化指數"E"(克/10英呎)	20	97(最終)

於兩反應器之循環管線上點(31)及(32)加入丙烷以做為惰性氣體。

經製備單體經由管線(33)及(34)直接加入到反應器內。

該融化指數"E"乃依照ASTM-D 1238標準而測得。

在連續操作八天中並無垢積或片化問題發生。在此實施例中之第二反應器若於無抗靜電劑及抗靜電電極下操作，片化物及結塊將迅速形成而且數小時內製程即被迫停止以便清理反應器。這是被已知的。

實例2

利用與執行實施例1所使用的同一設備來製造HDPE。

除並未於該設備之任何一點上加入抗靜電劑外均採用相同的步驟，而且兩氣相反應器均配備與前實施例中第二反應器相同之電暈放電器具。一種相似器具亦安裝在位於兩反應器間固體物輸送管路之旋風分離器上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (11)

在氣相反應器中之聚合作用條件如下所示：

	第一反應器	第二反應器
溫度 (°C)	75	75
壓力 (巴)	24	24
乙烯 (莫耳 %)	7	18
氫 (莫耳 %)	6.8	17.5
產率 (公斤 / 小時)	50	110 (最終)
融化指數 "E" (克 / 10 英呎)	1.1	1.1 (最終)

於點 (31) 及 (32) 加入丙烷於兩反應器內作為惰性氣體。
該製成聚合物之真密度為 0.95 克每立方公分。

相對於無抗靜電器具之反應器在無抗靜電劑下操作數
小時內將會發生之問題，在連續運轉十天中並無垢積或
片化問題發生。

圖式之簡單說明

第 1 圖所示者，係為適合在本發明之方法中使用之器
具。

第 2 圖所示者，係為本發明方法之較佳實施例之概略
圖。

第 3 圖所示者，係為在本發明之實施例中所使用之設
備。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

符 號 之 說 明

- 1.....電 導 體
- 2.....絕 緣 體
- 3.....發 射 體
- 4.....管
- 5.....圓 形 孔
- 11, 24, 25....流 體 化 床 反 應 器
- 12.....氣 體 循 環 管 線
- 13.....鼓 風 機
- 14.....熱 交 換 器
- 15.....進 料 單 體
- 16, 17, 23, 33, 34.....管 線
- 18, 19, 30....電 暈 放 電 器 具
- 20.....速 率 衰 減 區
- 21.....發 電 機
- 22.....聚 聚 合 作 用 反 應 器
- 26.....旋 風 式 分 離 器
- 27.....斗 倉
- 28, 29, 31, 32.....點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

90. 3. 14 修正
年 月 日
補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

α - 烯烴聚合物之製法

一種不需要使用可減少觸媒活性或改變所得產物的特性之抗靜電劑，並且免除於反應器中形成薄片或結塊而製造聚合物的方法，特別的氣態流體化床方法，依據本發明，一種裝置在聚合化程序期間在聚合作用反應器中產生電暈放電，一 AC 交流電壓差係外加於該裝置之放電對組成元件之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱： Process for the Production of α -Olefin)
Polymer

A process, particularly a gas phase fluidised bed process, for the production of polymers avoids formation of sheets or chunks within the reactor, without the need to use antistatic agents, which can reduce the activity of the catalyst or alter the characteristics of the yielded product. According to the invention, a device generates a corona discharge in the polymerisation reactor during the polymerisation process; an AC voltage difference is applied between the elements which constitute the discharging pair of the device.

90. 3. 14 修正
年 月 日
補充公告
六 申請專利範圍第 88109519 號「 α -烯烴聚合物之製法」專利案

(90 年 3 月修正)

六 申請專利範圍：

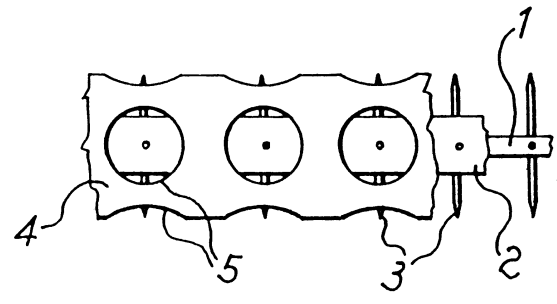
1. 一種製造 α -烯烴聚合物之方法，其中生成的聚合物為固體粒子形式，且其單體被包含於氣態或液態反應介質中，其特徵在於：電暈放電係建立在被該流體反應介質或被輸送至聚合作用區之一流體所佔據之一部份空間內，其中電暈放電是建立於由放電對構成之元件間，該元件間之外加電壓差為介於 3000 和 7000 伏特間。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中固態聚合物粒子係懸浮於該反應介質中。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應介質是為一氣體及視情況地也包含一懸浮態液相。
4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中固態粒子形成一流體化床並藉由一連續循環通過該床之氣體束流而保持懸浮。
5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中電暈放電是建立於此流體化床之內。
6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中電暈放電是建立於流體化床上限。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中之任一項之方法，其中電暈放電係為一器具所產生，該器具係包括：

六、申請專利範圍

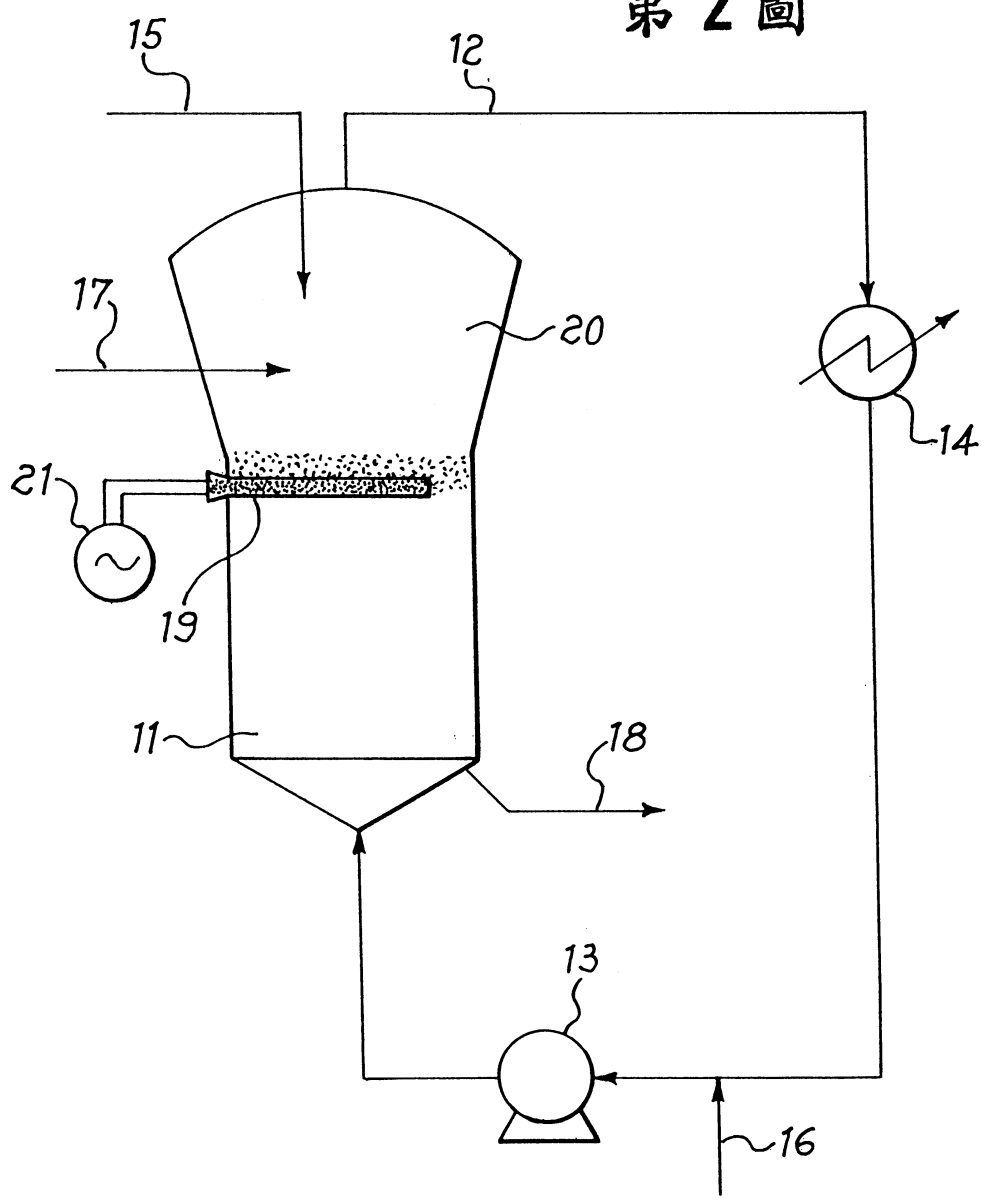
- 一桿狀內導體(1)，較佳爲一絕緣體(2)所覆蓋；
- 一針狀發射體(3)，其係位於與該桿(1)垂直向且貫穿於絕緣體(2)及圍繞於該桿(1)並與之同軸之管(4)；
- 一管(4)，其係與桿(1)絕緣並且有一圓形孔(5)與每一發射體相配，其中心位於後者軸上。
- 8.如申請專利範圍第6項之方法，其中位於桿(1)及管(4)間之外加壓差爲一交流電壓差。
- 9.如申請專利範圍第6項之方法，其中位於桿(1)及管(4)間之外加電壓差爲從6000到8000伏特。
- 10.一種執行聚合作用的氣相方法之設備，包括一流體化床(11)，一氣體回收管路(12)配備有一氣體循環器具(13)及一氣體冷卻裝置(14)一管線(17)以供給觸媒進入反應器中，一使固態聚合物粒子自反應器中取出之器具，該機構更包括一器具(19)以建立一電暈放電於該反應器(11)中，於此氣體回收管線(2)上，或於氣體進料管路中。
- 11.如申請專利範圍第10項之設備，其中產生電暈放電之器具位於此流體化床之上限。
- 12.如申請專利範圍第10項之設備，其中產生電暈放電之器具；包括：
- 一桿狀內導體(1)存在有針狀發射體(3)位於與該桿(1)垂直向及一管(4)圍繞該桿(1)並且與之同軸；
- 其中該管(4)係與桿(1)絕緣，並且有一圓形孔(5)與每一發射體(3)相配，其中心位於後者軸上。

公告本

第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

