

(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
美國	1997 年 2 月 6 日	08/797,462	☒ 有主張優先權

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

五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明領域

本發明係關於一種使用觸媒進行聚合反應以從其得到產物的方法，及關於氫化的方法。在另一觀點裡，本發明係關於一種烯烴聚合的方法，關於其使用的氫化反應／烯烴聚合反應觸媒，及關於從其得到的產物。在又一觀點裡，本發明係關於利用規律地輸送氫氣來進行烯烴聚合反應的方法，關於其使用的氫化反應／烯烴聚合反應觸媒，及關於從其得到之寬廣分子量分佈的產物。在又另一觀點，本發明係關於丙烯聚合的方法關於其使用的氫化反應／烯烴聚合反應觸媒，及關於從其得到之寬廣分子量分佈的聚丙烯。

2. 相關技藝的描述

在聚烯烴的製造方面，想要某程度地控制製得之聚烯烴的分子量分佈。

1990年4月3日公告之張氏所屬的美國專利第4,914,253號揭示一種在氣相聚合反應器裡製備具有狹窄分子量分佈之聚乙烯蠟的方法。觸媒係藉由將包含大約6到20重量百分比吸附水的矽膠加入三烷基鋁溶液裡而得。因金屬雙伍圓加入而形成塗上一層鋁氧烷的矽膠，該矽膠並作成自由態流動的粉末。張氏進一步地敘述所得之聚合蠟的分子量和聚合反應期間所用的氫數量之間存在著直接的依互關係。分子量的控制係藉由改變所用的

五、發明說明(2)

氫數量和反應溫度而達成。觸媒測試例子係揭示，在聚合反應期間，乙烯，氫和氮連續地飼進反應器。

1990年6月19日公告之 Ewen 等人所屬的美國專利第4,935,474號係揭示一種用來製造具有寬廣分子量分佈之聚乙烯的方法及觸媒。聚乙烯係直接由使用包括至少二種不同金屬雙伍圓－每個具有物同增長及終止速率常數－及鋁氧烷之觸媒系統的單一聚合程序而得。

1990年12月4日公告之 Ewen 等人所屬的美國專利第4,975,403號揭示一種用來產生具有寬廣分子量分佈之聚烯烴的觸媒系統。該觸媒系統包括至少二種化學式 $R''(C_5(R')_4)_2MeQP$ 的不同對掌性，立體剛性金屬雙伍圓觸媒和鋁化合物。

1992年6月23日之 EWelborn Jr. 所屬的美國專利第5,124,418號揭示能夠產生具有不同分子量分佈範圍，即從狹窄分子量分佈到寬廣分子量分佈及／或多型分子量分佈之聚合物的觸媒和方法。寬廣分子量的聚乙烯可以藉由在一載體上使用對於乙烯聚合反應具有不同增長及終止速率常數的金屬雙伍圓和過渡金屬組份而得。聚乙烯的分子量分佈也可以容易地藉由改變金屬雙伍圓對載體上之過渡金屬組份莫耳比的方式來控制。此外，其揭示傳統的聚合反應輔劑，例如氫，可以用來控制所產生之聚乙烯的分子量。

1994年10月25日公告之 Jejelowo 所屬的美國專利第5,359,015號和1994年1月25日公

五、發明說明(3)

告之 Jejelowo 等人所屬的美國專利第 5,281,679 號揭示一種金屬雙伍圓觸媒系統和產生可控制變寬分子量分佈之聚烯烴的方法。環戊二烯基環包括 3 到 20 個碳原子的烴基當做分子量分佈變寬取代基，其中一個碳原子係為與環戊二烯基環共價鍵結的 2° 或 3° 碳。分子量分佈係藉由改變環上的取代基類型來控制。該方法可以利用傳統的聚合反應輔劑，例如氫。

1995 年 1 月 17 日公告之 Stehling 等人的美國專利第 5,382,631 號，其揭示具有狹窄分子量和組成物分佈之內聚合物的直鏈乙烯內聚合物。其揭示在泥漿聚合反應裡，固體微粒子聚合物的懸浮液係在將乙烯和共聚單體加入而且時常將氫連同觸媒一起加入的液相聚合法介質裡形成。此外揭示氣相聚合反應係在觸媒及產物粒子的攪拌或流體化床裡進行，其中可將恆溫的乙烯，共聚單體，氫及惰性稀釋氣體，例如氮倒入或加參予循環以維持粒子在某溫度範圍內。

1995 年 5 月 30 日公告之 Canich 所屬的美國專利第 5,420,217 號揭示一種使用第 I V B 族過渡金屬組份和鋁氧烷組份將丙烯聚合而產生無定形聚丙烯的聚烯烴聚合方法。

然而，雖然先前技術裡揭示這些的改良，但是這些先前技術沒有一件揭示或提及利用氫氣規律地加入以進行聚烯烴聚合反應，而且也沒有使用金屬雙伍圓觸媒作為氫化反應組份。

五、發明說明(4)

因此，需要一種經改良的聚烯烴聚合反應方法。

此項技藝裡也需要一種經改良之聚烯烴方法的觸媒。

此項技藝裡也需要一種經改良之聚烯烴產物。

對於熟習此項技藝者而言，根據本申請專利說明書，包括其圖式及申請專利範圍，可以顯而易知這些及其他的在該項技藝裡的需要。

發明總論

本發明目的之一係提供一種聚烯烴聚合方法。

本發明之另一目的係提供聚烯烴聚合反應觸媒。

本發明之又一目的係提供聚烯烴產物。

本發明的這些和其他目的對於熟習該項技藝者而言將可以從本申請專利說明書，包括其圖式和申請專利範圍顯而易知。

根據本發明的一個具體實施例，其係提供一種烯烴類的聚合方法。該方法通常包括在觸媒系統存在下與烯烴單體接觸而形成聚合物產物。該方法進一步地包括在聚合反應期間至少倒入二次氫氣進入反應區內以控制分子量分佈。將氫氣倒入反應區並且在下一次倒入氫氣前於比反應滯留時間短的時間內幾乎耗盡。所用的觸媒系統可以包括烯烴聚合反應觸媒和氫化反應觸媒。二者擇一地，觸媒系統可以包括通式 $(C_p)_m T_i X_n$ 的金屬雙伍圓，其中 C_p 是經取代的或未取代的環戊二烯基環， X 是鹵素， $m = 1 - 2$ ， $n = 2 - 3$ ，而且其中 $m + n = 4$ 。觸媒系統也可以

五、發明說明(5)

包括與金屬雙伍圓摻合或以金屬雙伍圓改質的傳統 Ziegler-Natta 觸媒。

根據本發明另一的具體實施例，其係提供一種不飽和烴氫化反應的方法。該方法通常包括在由通式

$(C_p)_m TiX_n$ ，其中 C_p 是經取代的或未取代的環戊二烯基環， X 是鹵素， $m = 1 - 2$ ， $n = 2 - 3$ ，而且其中 $m + n = 4$ 之金屬雙伍圓所組成的觸媒存在下將不飽和烴與氫接觸。

圖式的簡單說明

第 1 圖是實施例 5 之表 5 裡的數據圖。

第 2 圖是根據本發明聚合反應之一個具體實施例裡氫濃度的圖式。

第 3 圖是根據本發明聚合反應之另一具體實施例裡氫濃度的圖式。

發明內容的詳細描述

本發明的烯烴聚合反應係以此項技藝裡一般所知的方式進行，不同的是如下所述者。

在實行本發明時，烯烴反應物係在觸媒系統的存在下一起接觸以使烯烴聚合成聚烯烴。觸媒系統係為二官能性，其中其作為聚合反應觸媒和當做氫化反應觸媒兩者。將氫倒入反應器內以控制分子量分佈。

對於批次聚合反應而言，在聚合批次反應期間至少倒

五、發明說明(6)

入二次（或脈衝）氫氣進入反應器。較佳地在聚合反應期間至少倒入三次，而最佳至少倒入四次氫氣進入反應器。

對於連續聚合反應而言，倒入氫氣之間的時間長短必須小於反應區裡反應物的滯留時間。通常在滯留時間內至少倒入二次，較佳至少倒入三次，最佳至少倒入四次。

通常需要以第一次氫濃度或第二次氫濃度任一個來進行聚合反應，聚合反應受限於其間的濃度。這表示，脫除和加成步驟更快速地發生。

現在請參考第 2 圖，該圖顯示氫對時間的反應器濃度圖。第一氫濃度 H_1 通常在氫加成反應時發生，而且由於氫化反應以速率 R_H 隨著時間降低到第二氫濃度 H_2 。爲了要將在 H_1 和 H_2 之間氫濃度時的聚合反應降到最低，通常需要氫化反應相當快速地改變氫濃度，也就是， R_H 的數值大得多，而且氫加成反應相當快地發生，也就是， R_A 的數值較大。

必須了解的是，一個或所有的 H_1 ， H_2 ， R_A 和 R_B 可能隨時間改變，以控制最後製得之聚合物的物理性質。舉例來說，請參考第 3 圖，其顯示氫的反應器濃度圖， H_1 ， H_2 ， R_A 和 R_B 隨時間改變。也應該了解的是，雖然第 3 圖以直線舉例說明各種不同的 R_A 和 R_B ，但是其任何一個或全部可以是非線性函數。

通常，從濃度 H_1 消耗到濃度 H_2 之氫濃度的時間長短爲大約 0.1 分鐘到大約 3 個小時。較佳地，從濃度 H_1 消耗到濃度 H_2 之氫濃度的時間長短爲大約 0.5 分

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(7)

鐘到大約 1 小時，更佳大約 5 分鐘到大約 30 分鐘，而最佳為大約 10 分鐘到大約 20 分鐘。

通常，從濃度 H_2 到濃度 H_1 增加氫濃度的時間長短為大約 0.1 分鐘到大約 3 個小時。較佳地，從濃度 H_2 到濃度 H_1 增加氫濃度的時間長短為大約 0.1 分鐘到大約 30 分鐘，更佳為大約 0.1 分鐘到大約 10 分鐘，而最佳為大約 0.1 分鐘到大約 5 分鐘。

雖然任何適當的氫濃度皆可用來作為濃度 H_1 ，但是通常以反應溫度和壓力下丙烯裡的氫溶解度為限。舉例來說，然而不限於此，本申請人咸信因其為特別的反應器構型及操作條件，使得最大的氫濃度將為數個莫耳百分比，也就是大約 3 或 4 個莫耳百分比反應混合物。在加入之後，一直到氫濃度為所需的濃度 H_2 才再次加入。然而在某些情況裡，所需的濃度 H_2 幾乎是在接近零，而在其他的情況裡，其在 H_1 和零之間，皆因需要的分子量分佈而定。

注意的是，反應區裡比較低的氫濃度處，產生較低熔融流動聚合物，而比較高氫濃度處則產生較高熔融流動聚合物。反應區裡氫的程度或濃度係為倒入區域裡之氫數量，存在於反應區裡氫化反應觸媒之活性大小，和自從最近一次加入氫後所經過時間的函數。

本發明所用的觸媒系統必定是二官能性，也就是，適合作為烯烴聚合反應觸媒和當做氫化反應觸媒兩者。這可以利用作為烯烴聚合反應觸媒和當做氫化反應觸媒兩者的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

觸媒，或利用包括烯烴聚合反應觸媒和氫化反應觸媒兩者的觸媒系統來完成。

氫化反應觸媒通常包括任何適當比例的觸媒系統以製造所需要的分子量分佈。通常，氫化反應觸媒包括大約 0.01 到大約 20 重量百分比的觸媒系統，較佳大約 0.05 到大約 10 重量百分比，更佳大約 1 到大約 7 重量百分比，而最佳大約 2 到大約 5 重量百分比。

“金屬雙伍圓”觸媒及其製法在該項技藝裡已廣為人知，而且通常知道包含一或多個與過鍍金屬併用的環戊二烯基分子部分，此等金屬雙伍圓與鋁氧烷觸媒或其產物併用。

本發明人傾發現利用作為烯烴聚合反應觸媒和當做氫化反應觸媒兩者的觸媒係包括通式 $(C_p)_m Ti X_n$ 的金屬雙伍圓，其中 C_p 是經取代的或未取代的環戊二烯基環， X 是鹵素， $m = 1 - 2$ ， $n = 2 - 3$ ，而且其中 $m + n = 4$ 。環戊二烯基環可以是未取代的或被氫或烴基取代。烴基可括烷基，烯基，芳基，烷芳基，芳烷基，及像是包含大約 1 到大約 20 個碳原子的取代基。烴基的非限制性例子包括甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，異戊基，己基，異丁基，庚基，辛基，壬基，癸基，十六烷基，2-乙基己基，苯基和相似基。舉例說明的鹵素取代基包括氯，溴，氟和碘，而以氯為較佳。金屬雙伍圓之適當的非限制性例子包括 $C_p_2 Ti Cl_2$ 和 $C_p Ti Cl_3$ 。

上述的金屬雙伍圓也可以與傳統的 Ziegler-Natta 觸媒

五、發明說明(9)

或其他金屬雙伍圓一起利用。舉例來說，本發明人亦已發現傳統的 Ziegler-Natta 觸媒和其他金屬雙伍圓觸媒可以與上述通式 $(C_p)_m Ti X_n$ 的金屬雙伍圓一起使用，摻合使用，或以上述通式 $(C_p)_m Ti X_n$ 的金屬雙伍圓改質，以製造為烯烴觸媒和氫化反應觸媒兩者的觸媒系統。

可用於本發明的傳統 Ziegler-Natta 類型聚合反應觸媒基本上是一種自過渡金屬，例如鈦，鉻或釩之鹵化物與典型為一種有機鋁化合物之金屬氫化物及／或烷基金屬衍生而得的錯合物。觸媒組份通常由負載於鎂化合物上與烷基鋁錯合的鈦鹵化物所組成。

Ziegler-Natta 觸媒通常作為聚合反應裡的電子施體化合物以減少聚合物之無規形式，藉此控制及增加定型聚合 (isotactic) 之聚合物的產率。

傳統負載之 Ziegler-Natta 觸媒所用的共觸媒是有機鋁化合物。

為了要以上述通式 $(C_p)_m Ti X_n$ 的金屬雙伍圓改良傳統 Ziegler-Natta 觸媒，係將金屬雙伍圓在合成期間加入 Ziegler-Natta 觸媒。此等改良 Ziegler-Natta 觸媒的方法係揭示在 Shamsoum 等人之審理中的美國專利申請案第 08 / 474,883 號，1995 年 6 月 7 日公告，申請名稱為 "Ziegler-Natta 觸媒與金屬雙伍圓在烯烴聚合反應的應用"，該案在此併入本案以供參考。

舉例來說，如美國申請案 08 / 474,883 號所揭示，Ziegler-Natta 類型觸媒可以藉由在 Ziegler-Natta 觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

的合成期間添加金屬雙伍圓而改良，此加入步驟係在鈦酸化(titanation)步驟之前，或在酞酸化步驟後的加熱期間內進行。

也應該了解的是，Ziegler-Natta類型觸媒可以藉由將Ziegler-Natta觸媒與上述類型的金屬雙伍圓混合或摻合而改良。

傳統的Ziegler-Natta觸媒和金屬雙伍圓觸媒也可以與傳統的氫化反應觸媒一起利用。傳統氫化反應觸媒適當的例子包括負載於金屬氧化物或非極性載體，例如石墨或聚合物上的第V I族或第V I I I族金屬。至於其非限制性例子，C r，C o，M o，W，N i，P d或P t係為適合當做氫化反應觸媒的金屬。

雖然本發明主要地以丙烯的聚合反應做為參考以說明之，但是應了解的是，本發明人咸信本發明可以用於任何類型的 α -烯烴類聚合反應。舉例來說，本發明可以用於聚合乙烯，丙烯，丁烯，戊烯，己烯，4-甲基-1-戊烯和其他具有至少2個碳原子的 α -烯類，而且可以也於聚合其混合物。較佳地，本發明係用於製造聚丙烯的丙烯聚合反應，最佳用於製造寬廣分子量分佈的聚丙烯。

藉由實行本發明，可以在單一反應器裡製造具有寬廣分子量分佈，通常大於大約8.5的聚丙烯。較佳地，可以在單一反應器裡以單一觸媒系統製造具有寬廣分子量分佈，通常大於大約9，更佳大於大約10，甚至更佳大於大約11，而更是較佳地大於大約12的聚丙烯。

五、發明說明(11)

下列各項實施例只用來說明本發明，並非用來以任何方式限制申請專利範圍。

實施例 1

本實施例裡，進行實驗室批次聚合反應以示範單一反應器將氫規律地加入的情況。

以傳統的 Ziegler-Natta 觸媒 T H C (請參考美國專利第 4, 8 1 6, 4 3 3 和 4, 8 3 9, 3 2 1 號兩案，該案在此併入本案以供參考)，和 1 到 4 重量 % 已磨細之 C p 2 T i C l 2 在 1 0 0 毫克觸媒 / 1 0 毫升礦物油之礦物油泥漿裡製備成混合物，作為所要用的觸媒。

依照下列表 1 所述的一般條件進行聚合反應。每進行一次聚合反應即測定聚合物磨裏的產率，熔融流動速率值 (M F, 克 / 1 0 分鐘)，及二甲苯可溶物百分比 (% X S)。而且以凝膠滲透色層分析法 (G P C) 測定樣品的分子量和多分散性 (M w / M n) 為其特徵。選擇的樣品係藉由模具膨脹 (die swell) 測定其特徵。

表 1 . 整體單聚反應條件

條件	
觸媒	1 0 毫克
共觸媒	1 . 0 毫莫耳 T E A L
施體	0 . 0 2 毫莫耳 C M D S
A l / T i 比例	2 0 0 (只有 T H C, 忽略)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (12)

C p 2 T i C l 2)

A l / S i 比例	5 0
反應器	2 升 Zipperclave
丙 烯	1 . 4 升 (大約 7 2 0 克)
氫	從 大約 4 8 公 撮 壓 力 容 器 加 入
溫 度	7 0 °C
時 間	總 共 1 小 時
觸 媒 預 接 觸	標 準 , 一 個 容 器
預 聚 合 反 應	就 地 , 從 室 溫 開 始

聚 合 反 應 係 依 下 述 進 行 。 對 於 每 次 的 聚 合 反 應 而 言 , 氫 皆 在 聚 合 反 應 之 前 加 入 反 應 器 。 然 而 , 就 第 2 - 1 0 次 聚 合 反 應 而 言 , 則 在 聚 合 反 應 期 間 模 擬 規 律 地 加 入 氫 。 對 於 這 些 階 段 進 行 之 聚 合 反 應 而 言 , 每 次 所 用 的 氫 數 量 保 持 不 變 (3 0 0 △ p i s g ; 相 對 於 初 始 丙 烯 大 約 0 . 2 4 莫 耳) , 但 是 每 次 加 入 相 隔 的 時 間 (即 周 期 時 間) 為 1 0 到 2 0 分 鐘 。

聚 合 反 應 結 果 係 列 於 下 列 表 2 。

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)

訂

五、發明說明(13)

表 2 階段進行之聚合反應的結果

進行反應 的回數	%Cp ₂ TiCl ₂	周期時間 (分鐘)	產率(克)	熔融流動 (克/10 分鐘)	磨裡的整體密 度(克/公撮)	%XS	D(M _w /M _n)	D'(M _w /M _w)	模具膨脹
1	沒有	沒有 ^A	411	7.5	0.46	2.1	7.3	3.7	3.14
2	沒有	15	520	20.4	0.48	2.1	7.3	4.0	3.54
3	1	10	475	24.2	0.48	2.7	8.7	5.2	4.92
4	1	15	462	10.2	0.48	2.4	8.7	4.7	3.96
5	1	20	471	4.7	0.46	2.6	9.4	4.6	4.32
6	2	10	334	5.2		2.5	10.1	4.2	
7	3	10	398	8.2	0.47	1.3	9.9	5.0	
8	3	15	286	0.9	0.46	2.0	10.7	3.8	4.02
9	3	20	231	0.3	0.42	3.0	10.1	3.8	
10	4	10	266	0.8	0.42	2.6	13.0	4.6	4.22

A-指一開始進行反應 時只加入氫一次。

五、發明說明(14)

就表 2 而言，第 1 和 2 次反應係藉由使用未經改質之 T H C 觸媒來進行，第 1 次反應在聚合反應之前只加入一次氫氣，而第 2 次反應則每隔 1 5 分鐘階段地加入氫（也就是 1 小時反應中有 4 個階段或周期）。不用氫化作用觸媒的話，氫則積聚在反應器而每個階段產生較高的熔融流動。然而，當金屬雙伍圓加入第 3 - 1 0 次反應時，氫階段加入 + 氫化作用係造成氫濃度在每次加入後稍微地降低（最後一次高熔融流動顯示每次加入後氫未完全消耗）。該循環操作是一致的並且藉由測得 $D (M_w / M_n)$ ， $D' (M_z / m W)$ 及模具膨脹增加知道多分散性增加而顯然易知。

實施例 2

重複實施例 1 的程序，不同的是以 Ziegler-Natta 觸媒 Lynx 1000（請參考美國專利第 4, 784, 983 和 4, 861, 847 號兩案，該案在此並入本案以供參考）取代觸媒 T H C。結果顯示在下列表 3。

五、發明說明 (15)

表 3 階段進行之聚合反應的結果

進行反應 的回數	%Cp ₂ TiCl ₂	周期時間 (分鐘)	產率(克)	熔融流動 (克/10 分鐘)	磨裡的整體密 度(克/公撮)	D(M _w /M _N)	D'(M _z /M _w)
11	沒有	沒有 ^A	329	17.3	0.39	6.0	3.5
12	沒有	15	239	54.0	0.37	5.5	3.1
13	1	10	270	7.1	0.39	7.5	3.6
14	1	15	316	8.4	0.40	7.9	4.6
15	1	20	267	9.0	0.37	8.4	4.9
16	3	10	225	2.2	0.37	9.7	4.7
17	3	15	166	0.6	0.38	9.4	3.7
18	3	20	169	0.5	0.38	7.1	3.4

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)

訂

五、發明說明 (16)

實施例 3 - B M W D 觸媒的製備

以 Cp_2TiCl_2 改質之寬廣分子量分佈 (B D M) 的觸媒係藉由在第二次鈦酸化之前加入 Cp_2TiCl_2 而製得。

所有的處理皆在惰性大氣下使用傳統的 Schlenk 和乾燥箱技術進行。甲苯和庚熔溶劑係在惰性大氣之下使用 (熔融的) 金屬鈉當做乾燥劑重新蒸餾。

Cp_2TiCl_2 (97%) 係購自 Aldrich。在經過無水碳酸鉀預先乾燥之後將二-正-丁基苯二甲酸酯 (DBP, Aldrich 製造, 99%) 真空蒸餾。獲得乙醇鎂 ($Mg(OEt)_2$, Huls 製造) 的樣品並將其於 120 °C 真空乾燥隔夜。

一般的觸媒製備。此處所用者, Ti / 配位基 (Ti / L) 或 Ti / 改良劑比例係定義為一次酞酸化所用之 $TiCl_4$ 毫莫耳數 (在此為 364 毫莫耳) 對與改良劑一起加入之配位基 (也就是, Cp) 毫莫耳數的比例。

500 毫升設有磁性攪拌棒的 3 頸 (直頸) 圓底燒瓶在室溫下倒入 10 克乙醇鎂 ($Mg(OEt)_2$; FW 144.44, 87.4 毫莫耳) 和大約 80 毫升重新蒸餾的甲苯, 以產生泥漿。在攪拌下, 將 $Mg(OEt)_2$ / 甲苯混合物在油浴上加熱到 90 °C。

第一次酞酸化反應在攪拌下, 將 $Mg(OEt)_2$ / 甲苯混合物加熱到 90 °C。在 90 °C 攪拌混合物之下, 將 20 毫升四氯化鈦 ($TiCl_4$; FW 189.71,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

d 1 . 7 3 0 , 3 6 4 毫莫耳) 逐滴加入經過十五分鐘。在經過十五分鐘加入 2 0 毫升 T i C l ₄ 之後, 經由注射器加入 2 . 7 毫升二 - 正 - 丁基苯二甲酸 (D B P ; F W 2 7 8 . 3 5 , d 1 . 0 4 3 , 1 0 . 1 毫莫耳) 。在完全加入 2 0 毫升 T i C l ₄ 之後, 將混合物加熱到 1 1 5 °C , 並在該溫度保持 2 小時。

在加熱之後, 將混合物冷卻到 9 0 °C 並停止攪拌以使混合物沈降。將溫度保持在 9 0 °C 並將上層的反應混合物輕輕倒出。然後, 將固體在 9 0 °C 以大約 2 0 0 毫升甲苯沖洗兩次。

第二次酞酸化反應: 在維持 9 0 °C 溫度下, 將固體再一次以大約 8 0 毫升甲苯攪成泥漿。將改良試劑在 9 0 °C 加入混合物, 然後攪拌 1 5 分鐘 (如果未加入改良劑, 則省略 1 5 分鐘的攪拌) 。然後將第二份 2 0 毫升 T i C l 逐滴地加入經過十五分鐘。在完全加入 T i C l ₄ 之後, 將混合物加熱到 1 1 5 °C , 並在該溫度保持 2 小時。

洗滌: 在第二次加熱之後, 將混合物冷卻到 9 0 °C 並停止攪拌以使混合物沈降。將溫度保持在 9 0 °C 並將上層的反應混合物輕輕倒出。然後, 將溫度降到 4 0 °C 並在 4 0 °C 以大約 1 5 0 毫升庚烷沖洗五次。接著將固體微熱 (3 5 - 4 0 °C) 進行真空乾燥以產生乾觸媒粉末。

實施例 4 使用 B M W D 觸媒的聚合反應

將實施例 3 製備的觸媒用在以實施例 1 所述之一般條件所進行的丙烯聚合反應, 結果顯示在下列表 4 。

五、發明說明 (18)

表 4 階段進行之聚合反應的結果-BMWD 觸媒

進行反應 的回數	%Cp ₂ TiCl ₂	周期時間 (分鐘)	產率(克)	熔融流動	%XS	D(M _w /M _n)	D'(M _z /M _w)
19	BMWD	15	434	19.7	5.9	7.7	4.3
20	BMWD	20	343	24.4	4.8	8.6	4.3

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)

訂

表

五、發明說明 (19)

如實施例 1，表 1 所示，1 % 濃度的金屬雙伍圓需要 20 分鐘或更長的周期次數才觀察得到每一次加入氫強烈地消耗。然而，消耗量可能容易因金屬雙伍圓濃度提升而增加。為比較起見，該實施例 3 顯示使用 B M W D 觸媒之氫接段加入的反應熔融流動和 G P C 結果與負載遠低於 1 % 金屬雙伍圓的結果是一致的。

金屬雙伍圓的濃度對於在所需的時間尺度上取決高及低熔融流動聚合物之間適當平衡產率而言是決定性的。使用太多的氫化作用觸媒只得到低或「零」熔融流動聚合物。使用太少的氫化作用觸媒，則只產生高熔融流動聚合物。在第一種極端情況裡，氫幾乎像在加入階段加入般一樣快地耗盡；因此，無法達成高的氫濃度以製造高熔融流動聚合物。在後者的情形裡，氫化作用的素率將不足以實質上減少氫濃度而且不足以產生低熔融流動聚合物。在任一個情況裡，「階段反應」未曾發生。

實施例 5

在該實施例裡，T H C 觸媒以各種數量，從 0 到 1 . 0 重量 % 的 C p ₂ T i C l ₂ 混合，基本上如上所述地進行與每個觸媒的聚合反應，不同的是使用 3 3 0 △ p s i g (大約 0 . 2 7 莫耳 %) 的氫濃度，而且氫不階段地加入。結果顯示在下列表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

表5 不同改良劑濃度的聚合反應

進行反應 的回數		產率(克)	熔融流動	%XS	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$
	Cp ₂ TiCl ₂ (%)					
21	0	444	10.7	1.63	7.7	3.6
22	0.1	348	10.2	2.43	8.7	4.0
23	0.1	422	8.7	2.64	6.8	3.5
24	0.3	271	4.1	2.52	7.9	3.6
25	0.4	255	0.9	5.54	8.7	3.7
26	0.5	169	0.4	3.03	9.3	3.4
27	0.5	197	0.4	2.84	10.5	3.8
28	0.5	163	0.12	2.18	N/A ^A	
29	0.7	210	0.6	2.51	10.2	3.7
30	0.7	158	0.15	2.82	N/A ^A	
31	1.0	163	0.2	4.00	N/A ^A	
32	1.0	162	0.2	2.63	N/A ^A	
	BMWD					
33	BMWD	217	0.9	2.72	9.4	3.6
34	BMWD	198	0.6	2.17	9.0	3.7

A-最低熔融流動樣品不以 GPC 分析以避免膠黏問題。

五、發明說明 (21)

表 5 裡的數據也圖繪在圖 1。指數函數曲線 (exponential linefit) 只用來突顯明顯的熔融流動趨勢，而二條水平線則代表 B M W D 觸媒的熔融流動結果 (也就是，0.9 和 0.6 克 / 10 分鐘)。雖然數據有些離散，但是熔融流動明顯地隨 Cp_2TiCl_2 濃度增加而下降。這證實氫化反應速率增加而且在測試期間熔融流動聚合物的產率增加。

在這些條件下，熔融流動快速地下降，直到大約 0.4 重量 % Cp_2TiCl_2 的濃度，然後趨向曲線的平台。比較之下，B M W D 觸媒產生相當大約 0.4 到 0.5 重量 % Cp_2TiCl_2 的熔融流動。

實施例 6 各種觸媒的測試

在該實施例裡，使用實施例 1 的程序進行實驗室批次整體聚合反應，使使用不同的聚合反應觸媒及不同環戊二烯基鈦，鋇或鉛化合物研究氫化反應現象。在每個測試開始之後 10，20 和 60 分鐘時於反應器頂部空間處抽取樣品並以定部空間色相色層分析法 (GC) 分析丙烷和氫。丙烷分析證明是最可靠的，結果顯示在下列表 6。氫分析係顯示只有在以 GC 痕量裡全部看不見氫波峰來表示完全耗盡的情形裡才是最顯著的。頂部空間裡的初始丙烷濃度大約是 0.34 莫耳 %。在氫化後計算所得的丙烷濃度—假設所有的 H_2 耗盡而形成丙烷—大約是 0.54 莫耳 %。

五、發明說明 (22)

測試的觸媒如下。

T H C - A - 0 2 1 : 標準的市售 Ziegler-Natta 觸媒，Toho Titanium 公司製造。

“改良物”：實施例 3 的觸媒。

“摻和物”：T H C - A - 0 2 1 與 1 重量 % $C p_2 T i C l_2$ 的乾摻和物。

$C p_2 T i C l_2$ ：二氯化鈦雙伍圓。

$C p T i C l_3$ ：三氯化環戊二烯基鈦。

$C p_2 Z r C l_2$ ：二氯化鋯雙伍圓。

$C p_2 H f C l_2$ ：二氯化鈪雙伍圓。

“負載的觸媒”：2 重量 % 負載於 M A O / S i O₂ 上的 $C p_2 T i C l_2$ 。

所用的觸媒系統如下。

T H C - A - 0 2 1，經改良，或摻和的觸媒

觸媒：10 毫克

共觸媒：1.0 毫莫耳 T E A L

施體：0.02 毫莫耳 C M D S

$C p_2 T i C l_2$ ， $C p T i C l_3$ ， $C p_2 Z r C l_2$

或 $C p_2 H f C l_2$ 觸媒

觸媒：10 毫克

共觸媒：甲苯裡 1.0 毫莫耳 T E A L 或 4.0 毫升 30

重量 % M A O

A7

B7

五、發明說明(23)

施體：沒有

負載的 C p 2 T i C l 2

觸媒：10毫克

共觸媒：甲苯裡4.0毫升30重量%MAO

施體：沒有

聚合反應結果係顯示在下列表6。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

象

五、發明說明 (24)

表 6

	10 分鐘(莫耳%)	20 分鐘(莫耳%)	60 分鐘(莫耳%)
THC-A-021/TEAL			
丙烷	0.29	0.28	0.23
經改良/TEAL			
丙烷	0.49	0.53	0.56
氫	0.61	0.27	0
摻和的/TEAL			
丙烷	0.58	0.58	
氫	0.05	0	
Cp ₂ TiCl ₂ /TEAL			
丙烷	0.58	0.58	0.58
CpTiCl ₂ /TEAL			
丙烷	0.35	0.38	0.43
氫	0.74	0.75	0.15
Cp ₂ ZrCl ₂ /TEAL			
丙烷	0.32	0.32	0.32
Cp ₂ ZrCl ₂ /TEAL			
丙烷	0.31	0.32	0.32
Cp ₂ TiC ₃ ₂ /MAO			
丙烷	0.51	0.52	0.52
經負載的/MAO			
丙烷	0.37	0.42	0.52
氫	0.26	0.12	0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

象

五、發明說明(25)

該實施例顯示 Cp_2TiCl_2 和併用 Cp_2TiCl_2 的觸媒在這些條件(也就是,典型的批次聚合反應條件)下全部將氫完全耗盡,對應的是丙烷濃度增加。完全地耗盡係在使用 1 毫克 Cp_2TiCl_2 , 連同 TEAL 或 MAO 到 0.1 毫克(以與 $THC-A-021$ 之 1 重量% 摻合物使用之下發生。氫化作用不是在使用 TEAL 就是在使用 MAO 共觸媒下發生。 Cp_2TiCl_3 也展示氫化反應的證據,但是在這些條件之下, Cp_2TiCl_2 顯然更具活性。在這些條件之下,鎢雙伍圓,鉛雙伍圓或未經改質的 Ziegler-Natta 觸媒皆未在這些條件下顯現任何明顯的氫化反應。

上述之具體實施例係用來詳細說明本發明之目的,特徵及功效,對於熟悉該項技藝人士而言,可能根據上述說明而對該具體實施例作部分變更或修改,欲不脫離出本發明之精神範疇,因此,本發明之專利範圍僅由附錄之申請專利範圍加以說明之。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

使用氫氣脈衝達成烯烴聚合的方法)

一種烯烴類的聚合方法，其中在烯烴類聚合反應期間至少倒入二次氫氣。適當的觸媒系統包括通式

$(Cp)_m TiX_n$ 的金屬雙伍圓，其中 Cp 是經取代的或未取代的環戊二烯基環， X 是鹵素， $m = 1 - 2$ ， $n = 2 - 3$ ，而且其中 $m + n = 4$ 和與金屬雙伍圓摻合或以金屬雙伍圓改質的傳統 Ziegler-Natta 觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

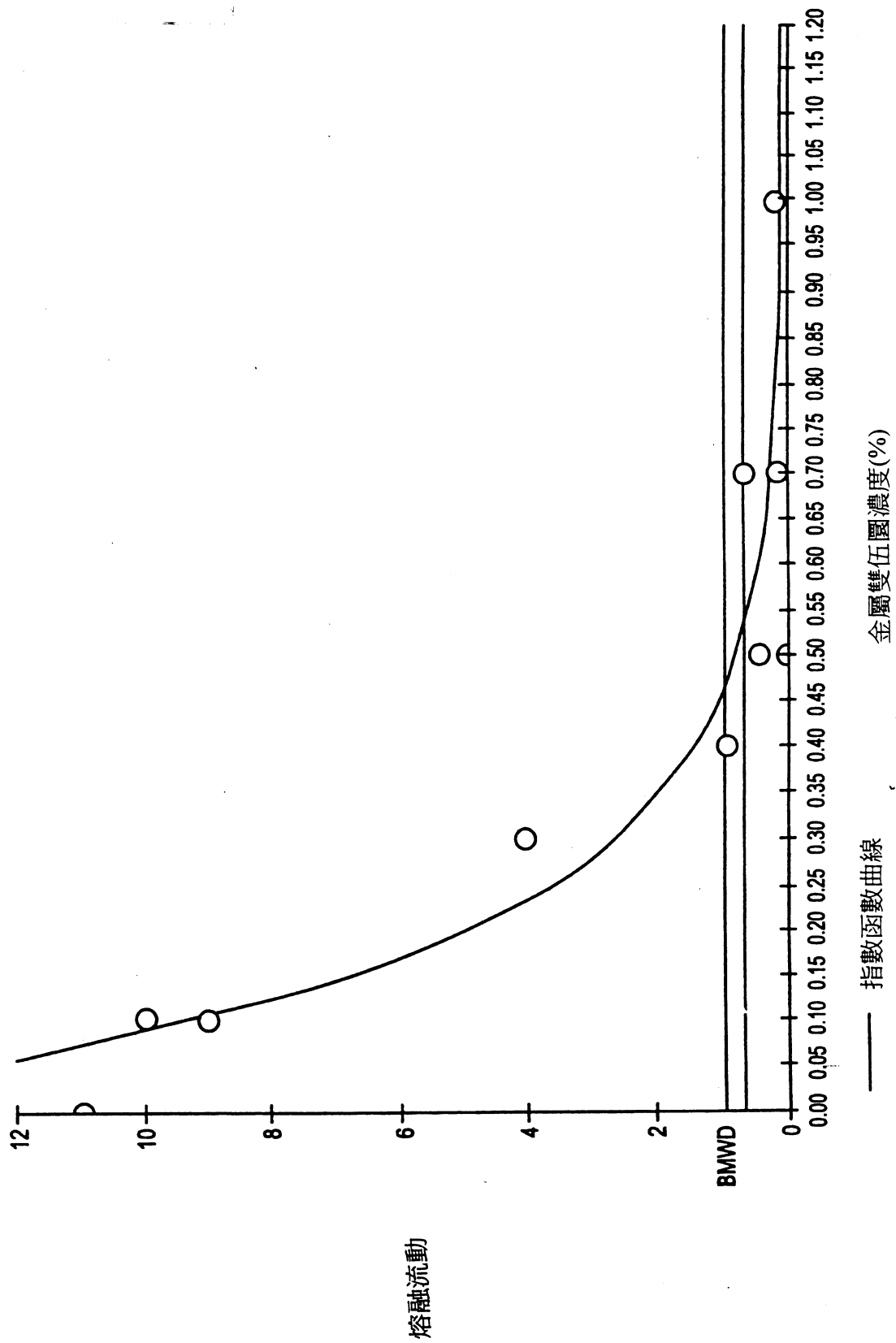
訂

線

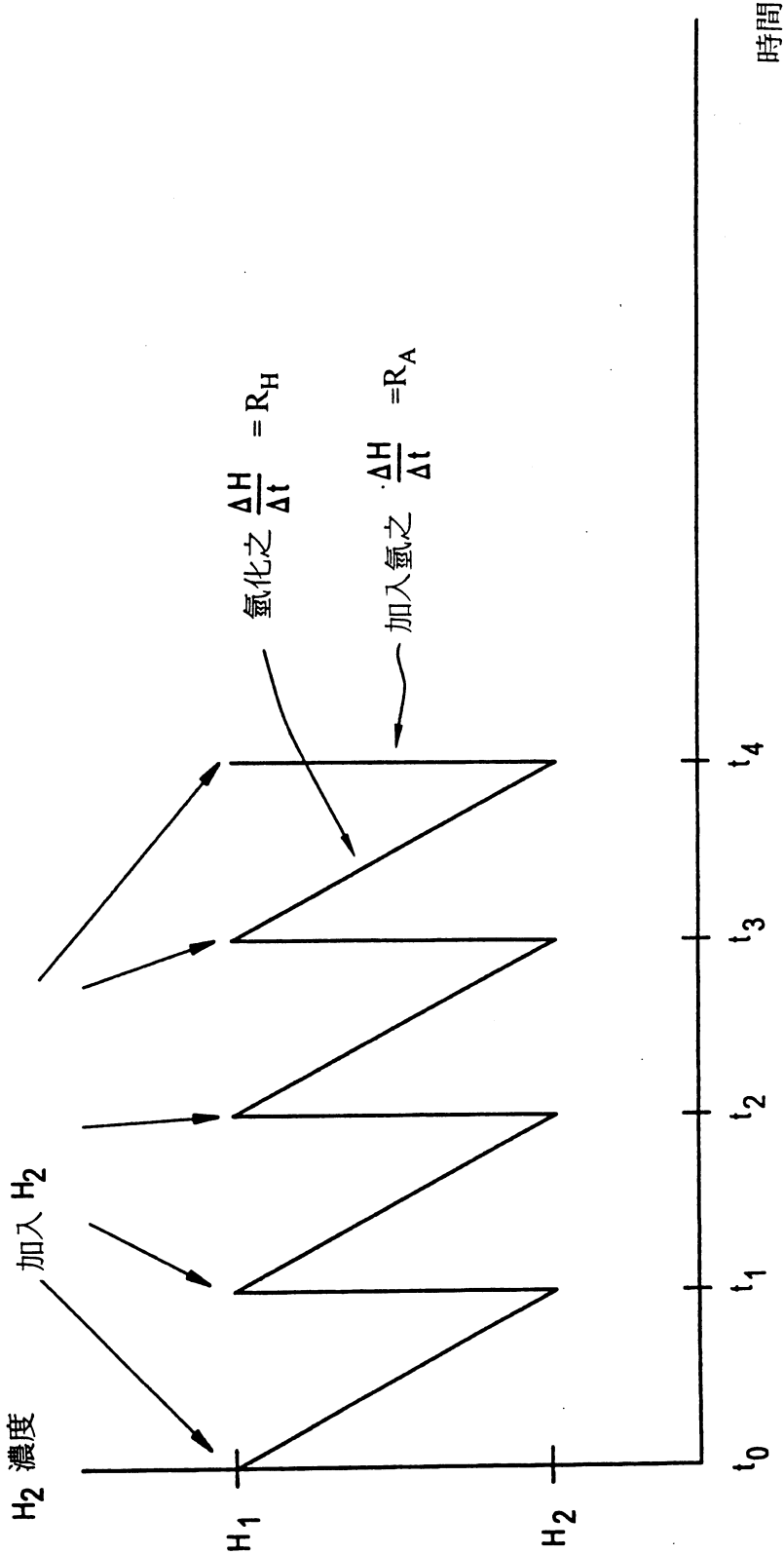
英文發明摘要(發明之名稱：Method of olefin polymerization utilizing hydrogen pulsing)

An olefin polymerization process in which at least two introductions of hydrogen are made during the olefin polymerization reaction. Suitable catalysts include metallocenes of the general formula $(Cp)_m TiX_n$, wherein Cp is a substituted or unsubstituted cyclopentadienyl ring, X is a halogen, $m=1-2$, $n=2-3$, and wherein $m+n=4$, and conventional Ziegler-Natta catalysts blended with or modified by such metallocenes.

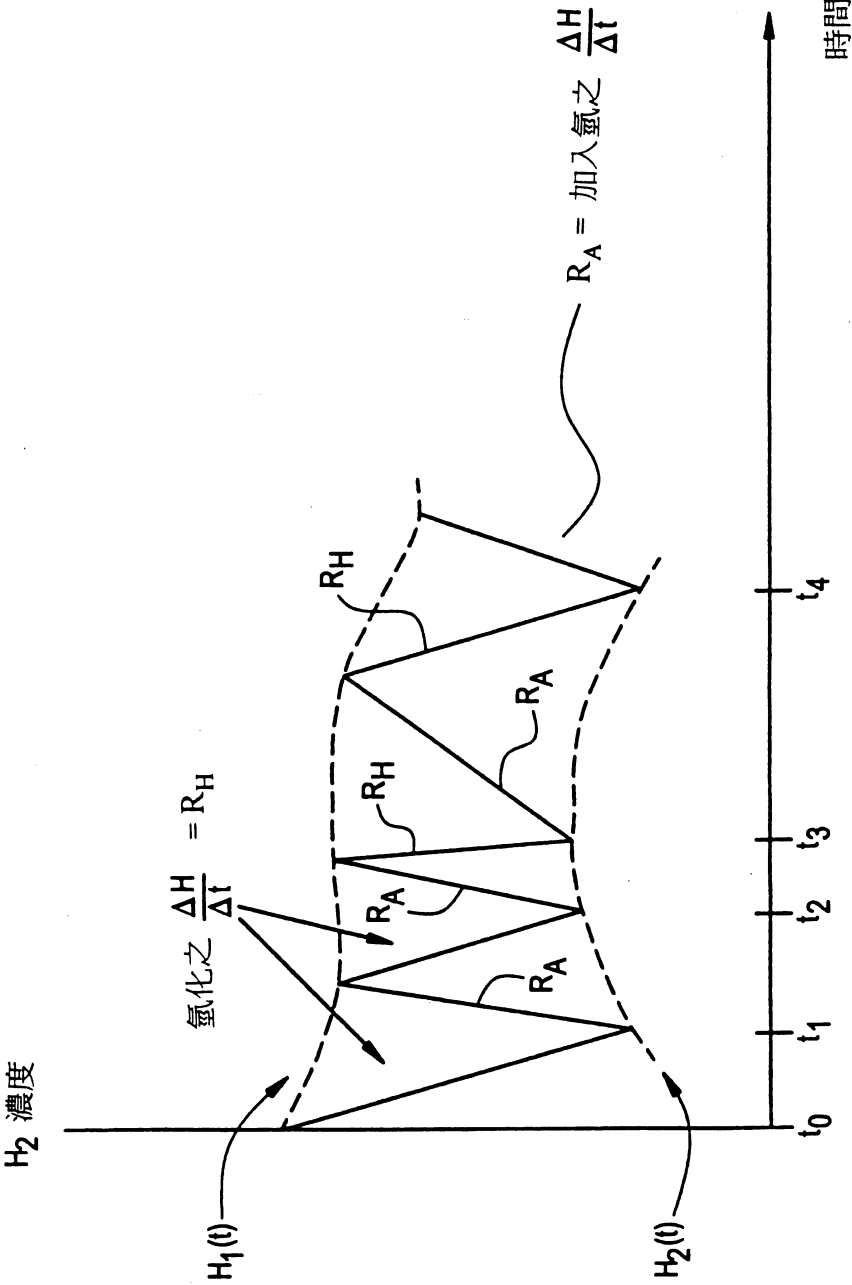
第 1 圖



第2圖



第3圖



申請日期		87 年 2 月 6 日
案 號	87101575	
類 別		

A4
C4

591041

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	使用氫氣脈衝達成烯烴聚合的方法
	英 文	Method of olefin polymerization utilizing hydrogen pulsing
二、發明 創作人	姓 名	(1) 艾德華 珊紹門 Shamshoum, Edwar S. (2) 大衛 羅斯柯爾 Rauscher, David
	國 籍	(1) 美國德州休士頓羅伯萊利海灣廣場 1 7 1 0 0 號 17100 Loblolly Bay Court, Houston, Texas 77059, USA (2) 美國德州安其頓諾達街七〇九號 709 Noreda Street, Angleton, TX 77515, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 芬娜工業技術股份有限公司 Fina Technology, Inc.
	國 籍	(1) 美國 (1) 美國德克薩斯州·達拉斯第四一〇號郵政信箱 P. O. Box 410, Dallas, TX 75221, USA
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 米爾頓 諾伍 查爾斯 Cheairs, Milton Norwood

六、申請專利範圍

修正
補充

SG 4.-5

附件 4A:

第 87101575 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 93 年 4 月 5 日修正

1. 一種烯烴類聚合的方法，其包括

(a) 在反應區域裡於觸媒系統存在下使烯烴單體接觸一段反應滯留時間，以形成聚合物產物；

(b) 在步驟 (a) 的接觸期間以加入速率將氫氣倒入反應區內，其中氫倒入以達成第一氫濃度，接著停止倒入以使氫按照消耗速率消耗至第二氫濃度；及

(c) 在反應滯留時間屆滿前重複步驟 (b) 至少二次，

其中觸媒系統包括通式 $(C_p)_m Ti X_n$ 的金屬雙伍圓，其中 C_p 是經取代的或未取代的環戊二烯基環， X 是鹵素， $m = 1 - 2$ ， $n = 2 - 3$ ，而且其中 $m + n = 4$ ，或者

觸媒系統包括 Ziegler-Natta 觸媒與通式

$(C_p)_m Ti X_n$ 的金屬雙伍圓，其中 C_p 是經取代的或未取代的環戊二烯基環， X 是鹵素， $m = 1 - 2$ ， $n = 2 - 3$ ，而且其中 $m + n = 4$ ，

或者觸媒系統包括通式 $(C_p)_m Ti X_n$ 之金屬雙伍圓改質的 Ziegler-Natta 觸媒，其中 C_p 是經取代的或未取代的環戊二烯基環， X 是鹵素， $m = 1 - 2$ ， $n = 2 - 3$ ，而且其中 $m + n = 4$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

2 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第一氫濃度，第二氫濃度及加入速率幾乎不變。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中一或多個第一氫濃度，第二氫濃度，加入速率及消耗速率隨著時間改變。

4 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒系統另包括烯烴聚合反應觸媒和氫化反應觸媒。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烯烴為丙烯。

6 . 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中 Ziegler-Natta 觸媒係以 Cp_2TiCl_2 或 $CpTiCl_3$ 改質。

7 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中 Ziegler-Natta 觸媒係以 Cp_2TiCl_2 改質。

8 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中 Ziegler-Natta 觸媒係以 $CpTiCl_3$ 改質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線