

379231

申請日期	84.10.16	本
案號	84110856	
類別	C1G	208F>100.0/00

(以上各欄由本局填註)

A4
C4

379231

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	用於烯烴類(共)聚合作用之方法
	英 文	Process for the (co)polymerization of olefins
二、發明 人	姓 名	1.加尼可林納 Gianni Collina 2.提茲諾達歐可 Tiziano Dall 'Occo 3.馬瑞歐加林伯提 Maurizio Galimberti 4.思瑞可與比薩提 Enrico Albizzati 5.露希諾瑞斯提 Luciano Noristi 1-5皆為義大利
	國 籍	
三、申請人	住、居所	1.義大利加薩丘瑞諾 40033卡薩弗丘 38號 2.義大利費瑞拉 44100納瑞 8號 3.義大利米蘭諾 20137弗特巴 4號 4.義大利艾納 28041羅馬 64號 5.義大利費拉 44100可米特弟利伯阿希諾 19號
	姓 名 (名稱)	蒙帝爾工業技術股份有限公司 Montell Technology Company bv.
代 表 人 姓 名	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭赫夫道普 2132 MS荷艾克路 66號
	代 表 人 姓 名	傑歐夫瑞H.加迪 Geoffrey H. Gandy

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

義大利 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

1994年10月5日案號：MI94A002028

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 ()

本發明係關於在兩個或兩個以上之反應器中進行烯烴類 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 聚合的多步驟製法，其中 R 為氫或是一個具有 1-10 個碳原子的烷基、環烷基或芳基。在至少一個反應器中，一或多種該類烯烴在觸媒存在的情況下進行聚合反應，該種觸媒包含烷基-鋁化合物與支撐於活性鹵化鎂之上的鈦和 / 或鈳化合物之反應產物，而獲得一種烯烴聚合物。在至少一個其它的反應器中，將第一個反應器中所操作的觸媒系統去活化，在該種烯烴聚合物與含有至少一個 M- π 鍵之過渡金屬化合物接觸所得之產物存在的情況下，進行一或多種該類烯烴 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的聚合反應，而直接由反應器獲得新的聚合組成物。

由專利文獻中已知有用於烯烴類聚合反應的多步驟製法，其係在兩個或兩個以上的反應器中進行聚合，而這在工業的實際應用上也是特別感興趣的主題。在任何反應器中，獨立改變製程參數（如溫度、壓力、單體的種類及濃度、氫氣的濃度或其它種分子量調節劑）的可能性，可在控制組成和最終產物的性質時，提供更多的彈性。

在進行多步驟方法時，通常在各不同步驟 / 反應器中所使用的觸媒是相同的：在某個反應器中所獲得的產物被排出，並且直接送至下一步驟 / 反應器，而未改變觸媒的本質。

多步驟製法可應用於（例如）具寬廣分子量分佈（MWD）之烯烴類（共）聚合物的製備，其係在各個不同反應器中

五、發明說明 (>)

生成具不同分子量的聚合物成份。在每一個反應器中的分子量大小，以及最終產物的 MWD 範圍，通常是以一種不同濃度的分子量調節劑來加以控制，而此種調節劑以氫為較佳。多步驟方法也可用於高度耐衝擊之丙烯共聚物的製備，其係將丙烯和丙烯與乙烯的混合物連續進行聚合反應而得。在第一步驟中，丙烯係與少部分的乙烯和 / 或具有 4-10 個碳原子的烯烴類同元聚合或共聚，而獲得一種立體規則的聚合物；在第二步驟中，乙烯的丙烯的混合物係在第一步驟所獲得含觸媒之聚合物存在的情況下進行聚合，而獲得具改良之耐衝擊強度的聚丙烯組成物。

這種類型的方法在美國專利第 4,521,566 號中曾有所敘述。在該專利中，具高度耐衝擊強度的聚丙烯組成物係在多步驟的製法中製備，其包括至少一個丙烯的同元聚合反應步驟，和至少一個乙烯 / 丙烯混合物的聚合反應步驟，在兩個步驟中，皆係在包含一種鈦化合物支撐於活性鹵化鎂之上之觸媒存在的情況下進行反應。

在歐州專利申請案 EP-A-433989 號中，敘述了一種用於製備聚丙烯組成物的方法，此種組成物含有 20 到 99 重量 % 的結晶 (共) 聚合物，而在此結晶 (共) 聚合物中含有至少 95 重量 % 的丙烯單元；以及 1 到 80 重量 % 的非結晶乙烯 / 丙烯共聚物，在此非結晶共聚物中含有 20 到 90 重量 % 的乙烯單元。此製法是分兩個步驟來進行：在第一步驟中，係於液態的丙烯中進行，生成了結晶的丙烯 (共)

五、發明說明 (b)

在第一聚合反應步驟 (A) 中所生成聚合物的量，相對於生成於步驟 (A) 和 (C) 中聚合物之總量，較佳為介於 10 與 90 重量%，且更佳為介於 20 與 80 重量%。

在第一聚合反應步驟 (A) 中所使用的觸媒包括以下物質之間的反應產物：

- (i) 一種固體成份，其包括一種選自鈦或鈳的過渡金屬 M^I 的化合物支撐於活性的鹵化鎂之上，此種過渡金屬不含 $M^I - \pi$ 鍵。這種固體成份也可包含一種電子予體化合物（內部予體）。一般而言，當固體成份被用來製備丙烯、1-丁烯和類似 α -烯烴之立體特異聚合反應之觸媒時，才會使用這種內部予體，因為其必須有高的立體特異性，以獲得等規指數高於 90 的聚合物；
- (ii) 一種烷基-鋁化合物，和一種電子予體化合物（外部予體，此種化合物可選擇性使用）。

當第一聚合反應步驟 (A) 中生成了立體規則的聚合物（例如具有高等規指數 (isotacticity index) 的丙烯聚合物）時，此種外部予體係用來提供觸媒所需的高立體特異性。然而，當歐洲專利申請案 EP-A-361493 號中所述的二醚類被用來做為內部予體時，觸媒本身的立體特異性已夠高，就不必要使用外部予體了。

由專利文獻中，已熟知活性的鹵化鎂（以氯化鎂為佳）可用來做為 Ziegler-Natta 觸媒的擔體。美國專利第 4,298,718 號和 4,495,338 號首先提出將這些化合物用於

五、發明說明()

聚合物；在第二步驟中，係在一種烴類溶劑中進行，生成了非結晶的乙烯／丙烯共聚物。在兩個步驟中，皆使用相同的觸媒，其係由一種手徵性的金屬雙環戊二烯和一種鋁氧烷所組成。

在歐洲專利申請案 EP-A-433990 號中，提出了一種兩步驟的方法，用來製備類似於歐洲專利申請案 EP-A-433989 號中所述的丙烯基聚合組成物。在第一步驟中，藉由在液態的丙烯中進行聚合反應，生成了結晶的丙烯(共)聚合物；在第二步驟中，藉由氣相的聚合反應，生成了非結晶的乙烯／丙烯共聚物。同樣的，在這個例子中，在兩個反應器中所使用的觸媒相同，其係由一種手徵性的金屬雙環戊二烯和一種鋁氧烷所組成。

在德國專利申請案 DE 4130429 號中，敘述了一種用於製造嵌段共聚物的多步驟方法，其完全是在氣相中進行反應。在第一步驟中，生了一種丙烯均聚物或共聚物基質，其含量佔了總產物重量的 45 到 95% 之間；在第二步驟中，係在有先前所製成之聚丙烯基質和其中所使用之觸媒存在的情況下進行反應，而製成了一種乙烯／ α -烯烴共聚物，其含有 0.1 到 79.9 重量 % 的乙烯單元，且其數量佔總產物重量的 5 到 55% 之間。在兩個步驟中，皆係使用相同的金屬雙環戊二烯觸媒，在氣相中進行反應。

此領域之現行方法有各種不同的限制，有一項限制是因為在不同方法步驟中使用相同的觸媒而造成的，因而使得各個步驟中所獲得之產物特性並不永遠是最佳狀況

五、發明說明(4)

。舉個例子，如果在多步驟方法中，使用非金屬雙環戊二烯鈦基觸媒來製備非均勻相的共聚物，則在第二步驟中所製成的橡膠共聚物之性質很糟糕。已知該種觸媒會生成含有相當長相同單體單元鏈段的乙烯／丙烯共聚物，結果使得產物的彈性性質不佳。

現在已發現一種多步驟的製法，其可製備多種烯烴聚合組成物，而在各個不同步驟中使用不同的觸媒系統。特別的是：本發明之方法包括一個第一步驟和一個第二步驟，其中第一步驟係在鈦或鈳觸媒存在的情況下，製成一烯烴聚合物；並且在第二步驟中，將第一階段所使用的觸媒去活化；而第三步驟則是在該種烯烴聚合物和含有至少一個 $M-\pi$ 鍵之過渡金屬 M （選自鈦、鋯、鈳或鉛）化合物和／或其反應產物存在的情況下，聚合一或多種烯烴，該類烯烴可與第一步驟中所聚合的烯烴類相同或相異。

本發明之方法的特徵包括：

- (A) 一個第一聚合反應步驟，其中有一或多種該類烯烴 $CH_2=CHR$ 於一或多個反應器中聚合，其係在一種包含烷基-鋁化合物和固體成份的反應產物之觸媒存在的情況下進行聚合，而該種固體成份係包含一種不含 $M-\pi$ 鍵的過渡金屬 M^I 之化合物（選自鈦或鈳），以及一種活性形態的鹵化鎂者，而產生一種烯烴均聚物或共聚物；
- (B) 一個處理步驟，其中在第一個聚合反應步驟(A)中

五、發明說明(5)

所獲得的產物將(無論順序為何)：

- (a) 與一種能使出現在該步驟(A)中之觸媒去活化的化合物接觸；
- (b) 與一種過渡金屬M之化合物接觸，以及可選擇性的與一種烷基-鋁化合物接觸，而該種過渡金屬M係選自含有至少一個M- π 鍵的鈦、鈮、鋳和鉛；
- (c) 一個第二聚合反應步驟，其中有一或多種該類烯烴於一或多個反應器中聚合，其係在該處理步驟(B)所獲得之產物存在的情況下進行聚合反應。

在較佳的體系之一中，在第一聚合反應步驟(A)中所生成之烯烴均聚物或共聚物的孔隙度(以空隙的百分比來表示)大於5%，又以大於10%為佳，而以大於15%為最佳。

在第一聚合反應聚(A)中所生成的聚合物，較好是具有大孔隙度的特徵。通常該種聚合物孔隙度大於40%時，是因為其具有孔徑大於10000埃的孔洞。

孔隙度(以空隙的百分比來表示)和孔洞半徑的分佈情形係以下文中所述的水銀法來決定。

當步驟(C)中生成了一種橡膠共聚物時，第一聚合步驟(A)中所生成聚合物之孔隙度可使其在氣相中作用，而不會有特別的問題產生。

在第一聚合反應步驟(A)中所生成聚合物的量通常是大大於1000克/每克固體成份，以大於2000克/克為佳，又以大於3000克/克為更佳。

五、發明說明(7)

Ziegler-Natta催化作用。由這些專利中可得知：做為烯烴聚合用觸媒之擔體或輔助擔體的活性鹵化鎂，係以X-射線光譜來加以特性鑑定，其中出現在非活性鹵化物光譜中最強的繞射線將會減少強度，並且被一種光圈所取代，而與最強的繞射線相比，其最大強度會向較低的角度方向偏移。

過渡金屬M^I的化合物較好是選自：鹵化鈦、鹵醇化鈦、VCl₃、VCl₄、VOCl₃、鹵醇化鈮。

在這些鈦化合物之中，較佳者為TiCl₄、TiCl₃和化學式為Ti(OR^I)_mX_n的鹵醇化物，其中R^I為具有1-12個碳原子的烴類基團或是-COR^I基團，X為鹵素，且(m+n)為鈦的價數。

觸媒成份(i)較好是以球形粒子的形式來使用，且其平均直徑介於約10和150微米之間。製備球形的該種成份之適當方法可參閱歐洲專利申請案EP-A-395083號、EP-A-553805號和EP-A-553806號中所述之內容，其關於製備方法和產物特性的敘述內容在此併為本文之參考。

內部予體化合物的實例為醚、酯、特別是聚羧酸的酯類、胺類、酮類和歐洲專利申請案EP-A-361493號、EP-A-361494、E-A-362705及EP-A-451645中所述的1,3-二醚類。

烷基-鋁化合物(ii)通常是選自三烷基鋁，如三乙基-鋁、三異丁基-鋁、三-正-丁基-鋁、三-正-己基-鋁和三-正-辛基-鋁。也可使用三烷基-鋁與烷基-鋁鹵化物

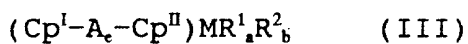
五、發明說明(8)

、 烷基-鋁氫化物或烷基-鋁倍半氯化物，如 $AlEt_2Cl$ 和 $Al_2Et_3Cl_3$ ，所形成的混合物。

外部予體可與內部予體相同或相異。當內部予體為聚羧酸的酯類（如酞酸酯）時，外部予體以選自化學式為 $R_1R_2Si(OR)_2$ 的矽化合物為佳，其中 R_1 和 R_2 為具有 1-18 個碳原子的烷基、環烷基或芳基。此類矽烷的實例為甲基環己基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、甲基特丁基二甲氧基矽烷和二環戊基二甲氧基矽烷。

在處理步驟 (b) 中所使用的過渡金屬 M 的化合物係選自具有至少一個 M- π 鍵的鈦、鈮、鋳和鉛的化合物。該種化合物較好是含有至少一個配位子 L，其具有一種含有共軛 π 電子的單環或多環結構，而配位於金屬 M 之上。

該種鈦、鈮、鋳或鉛的化合物以選自具有下述結構的成份為佳：

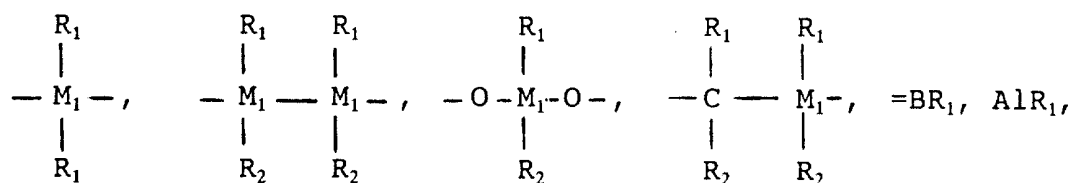


其中 M 為鈦、鈮、鋳或鉛； Cp^I 和 Cp^{II} 相同或相異，為環戊二烯基團或經取代的環戊二烯基團；在該環戊二烯基團上的兩或多個取代基可以形成一個或多個具有 4 到 6 個碳原子的環； R^1 、 R^2 和 R^3 可相同或相異，為氫原子、鹵素原子、具有 1-20 個碳原子的烷基或烷氧基、具有 6-20 個碳原子的芳基、烷芳基或芳烷基、具有 1-20

五、發明說明(9)

個碳原子的醯氨基、烯丙基、含有一個矽原子的取代基

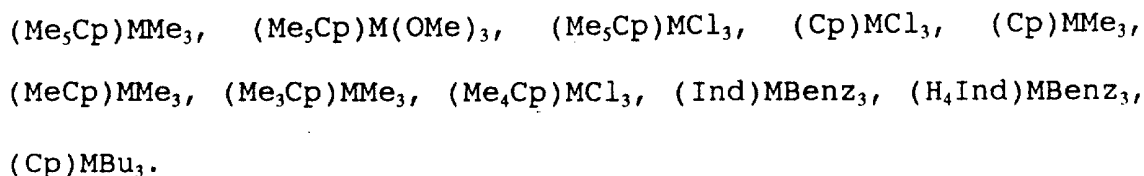
; A 為一種鏈烯基橋或具有下述結構的基團：



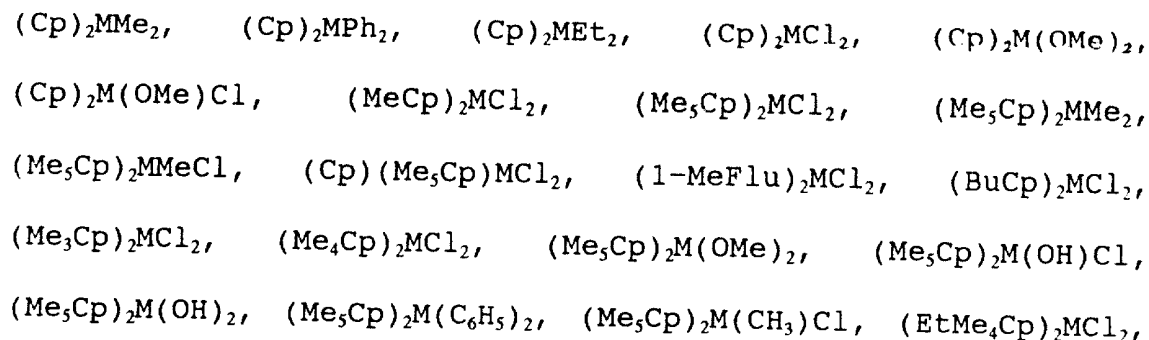
$-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR_1$, $=PR_1$, $=P(O)R_1$, 其中 M^1

為矽、鎢或錫； R_1 和 R_2 ，相同或相異，為具有 1-4 個碳原子的烷基或具有 6-10 個碳原子的芳基； a , b , c 各自獨立，為從 0 到 4 的整數； e 為從 1 到 6 的整數，並且 R^1 、 R^2 和 R^3 的基團中有兩個或兩個以上能形成一個環。如果當 Cp 基團被取代時，取代基以具有 1-20 個碳原子的烷基為佳。

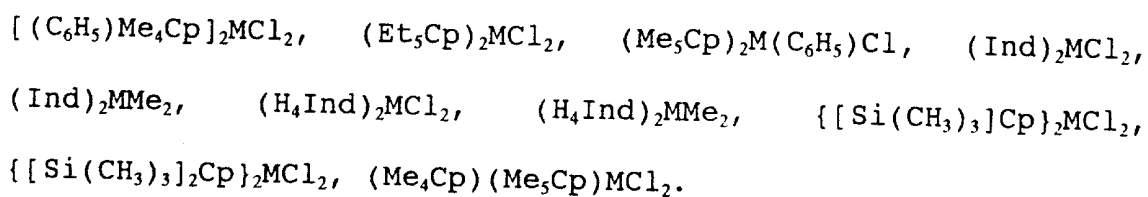
具化學式 (I) 之化合物實例包括：



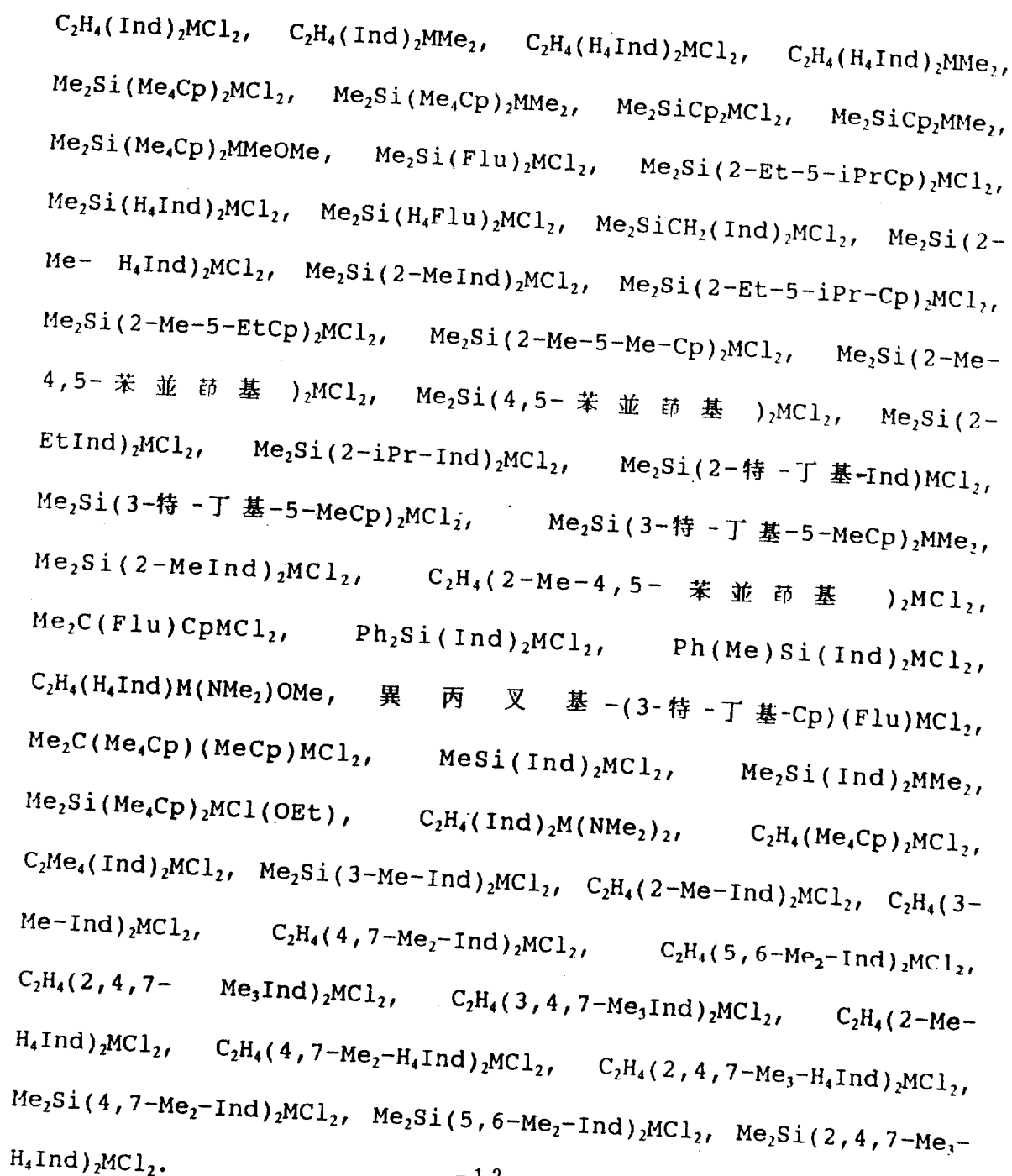
具化學式 (II) 之化合物實例包括：



五、發明說明 (10)



具化學式 (III) 之化合物實例包括：



五、發明說明()

在上述的簡寫化學式中，其符號代表意義如下：Me=甲基、Et=乙基、iPr=異丙基、Bu=丁基、Ph=苯基、Cp=環戊二烯基、Ind=茚基、H₄Ind=4,5,6,7-四氫茚基、Flu=芴基、Benz=苺基、M=鈦、鋯或鉛，以鋯為佳。

如 Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂ 和 Me₂Si(2-Me-H₄Ind)₂ZrCl₂ 之類的化合物以及其製備的方法可分別參閱歐洲專利申請案 EP-A-485822 號和 485820 號中所述，其敘述內容在此列為本文之參考。

如 Me₂Si(3-特-丁基-5-MeCp)₂ZrCl₂ 和 Me₂Si(2-Me-4,5-苯並茚基)₂ZrCl₂ 之類的化合物，以及其製備的方法，可分別參閱美國專利第 5132262 號和歐洲專利申請案 EP-A-549900 號中所述，其敘述內容在此列為本文之參考。

第一聚合反應步驟(A)可在一或多個反應器中，於液相或氣相中進行反應。液相可由一種惰性的烴類溶劑(懸浮方法)或是一或多種烯烴 CH₂=CHR 所構成(液相單體方法)。氣相聚合反應可使用已知的流體化床技術來進行，或者是在反應床被機械攪拌的狀況下進行。

處理步驟(B)較好是分成兩個部分，(a)首先將聚合步驟(A)所產生之聚合物與可使該步驟(A)中所使用觸媒去活化的化合物接觸，然後(b)將(a)中所獲得的產物與過渡金屬 M 在烴類溶劑(如苯、甲苯、庚烷、己烷、液態丙烷等)中所形成之溶液接觸。

可用於處理步驟(a)之化合物的實例可選自化學式為

五、發明說明 (12)

$R_{y-1}XH$ 的化合物，其中R為氫或是具有1到10個碳原子的烴基團，X為氧、氮或硫，而y為X的價數。

此類化合物的非限制性實例為醇類、硫醇、單-和二-烷基胺、胺、水和硫化氫。較佳的化合物是化學式中之X為氧的化合物，並且在這些化合物中，又以水為較佳。

在處理步驟(a)中可使用化合物的其它實例為CO、COS、CS₂、CO₂、O₂和炔類或丙二烯系化合物。

去活化化合物和過渡金屬M^I的化合物之間的莫耳數比較好是能確使步驟(A)的觸媒去活化。此項比值以大於50為佳，又以大於150為較佳，而以大於250為特佳。

步驟(a)係將這些去活化化合物與步驟(A)中所生成的聚合物接觸，其可以多種不同的方式來進行。其中一種方式是：將聚合物與一種含有去活化化合物的溶液、懸浮液或分散液（以烴類為溶劑）接觸1分鐘到數小時。在烴類溶劑中之去活化化合物分散液的實例可以增濕的己烷做代表。在處理步驟(a)的最後，將液體除去並且以聚合物來進行步驟(b)。

處理步驟(b)較好是使用過渡金屬M的化合物在烴類溶劑中所形成的之溶液而進行，而烴類溶劑中含有一種溶解的烷基-鋁化合物，如三異丁基-鋁、三乙基-鋁和／或一種鋁氧烷，例如聚（甲基鋁氧烷）(MAO)、四異丁基鋁氧烷或四（2，5-二甲基己基）-鋁氧烷。烷基-鋁化合物相對於過渡金屬M的化合物的莫耳數比大於2，並且以介於5和1000之間為佳。該處理步驟(b)可藉

五、發明說明(13)

由將步驟(a)中所獲得之聚合物懸浮於烴類溶劑中的方式來進行，而此烴類溶劑中含有溶解於其中的過渡金屬M之化合物，和選擇性的含有烷基-鋁化合物和/或鋁氧烷，一般而言，處理步驟的工作溫度是介於0和100°C之間，以介於10和60°C之間為佳，並且在處理步驟的最後，須將溶劑除去。另一種方式是：在(a)中所獲得的聚合物(乾的)可與含有最少量溶劑的金屬M的化合物溶液接觸，而此溶劑的量僅足以使該化合物維持在溶液中。處理步驟(B)也可在一種環狀反應器中，於氣相中進行處理，其中，於第一聚合反應步驟中所生成的聚合物係藉由惰性氣體流而循環。去活化化合物和過渡金屬M的化合物的溶液係以(例如)噴霧器連續送至氣相的環狀反應器中，而在處理步驟的最後，獲得一種自由流動的產物。在步驟(b)之前，可先以能使系統去雜質的化合物來處理產物，例如烷基-鋁化合物。

在處理步驟(B)所獲得產物中，其所包含過渡金屬M的化合物之量(以金屬的量來表示)可在極大的範圍內變動，其係由所使用的過渡金屬M的化合物和在各個步驟中所需生成之產物的相對量來決定。通常此量介於 1×10^{-7} 和 5×10^{-3} 克金屬/每克產物之間，以介於 5×10^{-7} 和 5×10^{-4} 克金屬/每克產物之間為佳，又以介於 1×10^{-6} 和 1×10^{-4} 克金屬/每克產物之間為更佳。

第二聚合反應步驟(C)可在一或多個反應器中，於液

五、發明說明(14)

相或氣相中進行反應。液相可由一種惰性的烴類溶劑(懸浮方法)或是一或多種烯烴 $CH_2=CHR$ 所構成(液相單體方法)。氣相聚合反應可在具有流體化床或機械攪拌床的反應器中進行。在該步驟(C)中,可將一種烷基-鋁化合物送至聚合反應器中,此種烷基-鋁化合物係選自三烷基鋁,其中的烷基具有1-12個碳原子;和含有重覆單元 $-(R_4)_2AlO-$ 的直線或環狀的鋁氧烷化合物,其中 R_4 為具有1-12個碳原子的烷基或是具有6-10個碳原子的環烷基或芳基,該種鋁氧烷化合物含有1到50個重覆單元。一般而言,當步驟(B)中的處理步驟(b)是在沒有烷基-鋁化合物的情況下進行時,烷基-鋁化合物將被送至聚合反應步驟(C)中。

根據本發明之方法的優點在於其兼顧最終產品的品質和生產方法的彈性。事實上,處理步驟(B)可使得聚合步驟(A)和(C)使用不同的觸媒系統。

特別是,當未使用處理步驟(a)時,則在步驟(A)中必須產生大量的聚合物,以消耗此階段中觸媒本身的活性。然而,這又會使得來自該步驟之產物數量過多。結果造成由此方法步驟(A)所衍生出的最終產品佔絕大多數,或者是造成由步驟(A)和步驟(C)所衍生出的最終產品比例雖平衡,但是聚合物顆粒的大小卻不當。

本發明之方法可用來製備許多種烯烴類聚合組成物。特別是,本發明之方法特別適合用於製備高度耐衝擊的聚丙烯(丙烯的非均相共聚物)。在這種情形下,所獲

五、發明說明(15)

得的彈性共聚物沒有很長的相同單體單元，因此可獲得具有相當良好的彈性性質之共聚物。

事實上，本發明還包括用於製備丙烯之非均相共聚物的方法，其特徵在於包括：

- (A) 一個第一聚合反應步驟，其中丙烯可能和乙烯和／或一或多種烯烴 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^{\text{II}}$ (其中 R^{II} 為具有 2-10 個碳原子的烴類基團)，於一或多個反應器中聚合，其係在一種包含烷基-鋁化合物、選擇性的一種電子予體化合物 (外部予體) 和一種固體成份的反應產物之觸媒存在的情況下進行聚合，而該種固體成份含有至少一種不含 $\text{M}^{\text{I}} - \pi$ 鍵的過渡金屬 M^{I} 的化合物 (選自鈦或鈳)，一種活性形態的鹵化鎂以及選擇性的一種電子予體化合物 (內部予體)；其能獲得一種孔隙度 (以空隙的百分比來表示) 大於 10% 的烯烴聚合物，衍生自乙烯和／或 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^{\text{II}}$ 烯烴的單元之含量少於 20 重量%，而衍生自丙烯的單元含量則大於 80 重量%，並且在二甲苯中的不溶性大於 60%；
- (B) 一個處理步驟，其中在該步驟 (A) 中所獲得的產物將 (無論順序為何)：
- (a) 與一種能使存在於步驟 (A) 中之觸媒去活化的化合物接觸；
 - (b) 與一種過渡金屬的化合物接觸，以及可選擇性的與一種烷基-鋁化合物接觸，而該種過渡金屬 M 係選自含有至少一個 $\text{M} - \pi$ 鍵的鈦、鈳、鋳和鉛；

五、發明說明 (b)

(C) 一個第二聚合反應步驟，其中有一或多種烯烴 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ，其中 R 為氫或是具有 1-10 個碳原子的烷基、環烷基或芳基，於一或多個反應器中聚合，其係在步驟 (B) 所獲得之產物存在的情況下進行聚合反應，獲得了非晶形的烯烴 (共) 聚合物，其量與步驟 (A) 和 (C) 所生成之聚合物的總量相比，係介於 20 到 80 重量 % 之間。在該第一聚合反應步驟 (A) 所生成的聚合物較好是具有高等規性指數的丙烯均聚物，或者是一種丙烯的結晶共聚物，其中衍生自乙烯和 / 或 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^{\text{I}}$ 烯烴的單元含量小於 10 重量 %。

可在步驟 (C) 製備的非晶形烯烴 (共) 聚合物之非限制性實例為乙烯和丙烯的彈性共聚物和具有少部分二烯之乙烯和丙烯的彈性三聚物，其所含有衍生自乙烯的單元含量介於約 30 和 70 重量 % 之間；乙烯和丁烯的彈性共聚物，以及乙烯、丁烯和丙烯的彈性三聚物，其所含有衍生自乙烯的單元含量介於約 30 和 70 重量 % 之間；高分子量的無規聚丙烯 ($\eta > 1$)。這些共聚物的實例可參閱歐洲專利申請案 EP-A-586658 號和 EP-A-604917 號，和義大利專利申請案 MI-93A000943 號、MI-93A001405 號、MI-93A001406 號、MI-93A001960 號和 MI-93A00963 號中之內容，而關於產物之特性和其製備方法中所使用觸媒的部分將列為本文之參考內容。

聚合反應步驟 (A) 可在液態的丙烯中，於一或多個環狀反應器中進行，或者是在氣相中，於一或多個具有流

五、發明說明(17)

體化床或機械攪拌床的反應器中進行。以流體化床的氣相反應技術為較佳之選擇。

聚合反應步驟(C)較好是在氣相中，於一或多個具有一個流體化床的反應器中進行。其它的技術也可以使用(例如以機械攪拌床來進行懸浮聚合反應或氣相聚合反應)。

在第一聚合反應步驟(A)中所生成聚合物的孔隙度(其係以空隙的百分比來表示)以大於15%為佳，又以大於20%為更佳。孔洞半徑的分佈情形是有40%以上的孔隙度係由直徑大於10000埃的孔洞所造成。對於高數值的孔隙度而言，較好是有90%以上的孔隙度係由直徑大於10000埃的孔洞所造成。

在聚合反應步驟(C)中所生成聚合物的量相對於步驟(A)和(C)中所生成聚合物的總量，以介於25重量%和75重量%之間為佳，又以介於35重量%和65重量%之間為更佳。

較佳的情況是：此方法能連續操作，並且在聚合反應步驟(A)和(C)，皆係以氣相在流體化床反應器中進行，並且處玻步驟(B)是在一個氣相的環狀反應器中進行。聚合反應步驟(A)較好是以預聚合反應步驟來進行，其中丙烯或其與乙烯和/或烯烴 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^{\text{II}}$ 之混合物係在(A)中所述觸媒存在的情況下進行聚合，其用量介於5和500克/每克觸媒之間。

以下的實施例是用來說明本發明，但非對本發明加以

五、發明說明 (13)

限制。

所述之性質係依照下列方法來進行測量：

- 以氮氣測得之孔隙度和表面積：係依照 BET法來決定 (使用儀器：Carlo Erba公司所製造的 SORPTOMATIC 1800)。
- 觸媒的顆粒大小：其係以單色雷射光的光學繞射原理為基礎的方法來測量，使用儀器為 "Malvern Instr 2600"。平均大小則以 P50載述。
- 熔態指數 E(MIE)：依照 ASTM-D 1238號的方法 E 來決定。
- 熔態指數 F(MIF)：依照 ASTM-D 1238號的方法 F 來決定。
- 程度比 (F/E)：熔態指數 F 和熔態指數 E 之間的比率。
- 熔態指數 L(MIL)：依照 ASTM-D 1238號的方法 L 來決定。
- 流動性：是指使 100克的聚物流經一個漏斗所需花費的時間，此漏斗的排放口之直徑為 1.25公分，其且漏斗壁與垂直方向傾斜 20°。
- 密度：DIN 53194。
- 聚合物粒子的形態學和顆粒分佈：ASTM-D 1921-63。
- 溶解於二甲苯中的分率：將聚合物溶解於沸騰的二甲苯中，並且在冷卻至 25°C 之後，再決定未溶解殘渣的量，以進行測量。
- 共聚單體的含量：由紅外線光譜來決定共聚單體的重

五、發明說明 (19)

量百分比。

— 有效密度：ASTM-D 792。

— 孔隙度：孔隙度係以空隙的百分比來表示，其係由水銀在受壓狀態下的吸收情形來決定。被吸收水銀的體積相當於孔洞的體積。為了測量孔隙度，使用了一種經校正的膨脹計（直徑3毫米）CD3(Carlo Erba)，其與一個水銀儲存槽以及一個高真空泵（ 1×10^{-2} 毫巴）相連。將稱重過的樣品（大約0.5克）置於膨脹計中。然後將此裝置置於高真空的環境中（ < 0.1 毫米汞柱），然後維持在此狀態下達10分鐘。接著將膨脹計與水銀儲存槽相連接，並且使得水銀能緩慢的流入，直到水銀到達膨脹計刻度為10公分處為止。連接膨脹計與真空泵的閥門是關閉的，並且以氮氣來加壓此裝置（2.5公斤／平方公分）。在壓力的效應之下，水銀滲入孔洞中，並且由於此物質的孔隙度之故，水銀液面開始下降。一旦膨脹計所測得水銀液面的位置穩定之後，孔洞的體積可由方程式 $V = R^2 \cdot \pi \cdot \Delta H$ 來計算，其中R為膨脹計的半徑，而 ΔH 則是水銀在膨脹計中最初和最終的液位差，其單位為公分。藉由測量膨脹計、膨脹計+水銀、膨脹計+水銀+樣品的重量，可以計算出在滲入孔洞之前樣品表觀體積 V_1 之數值。樣品的體積可由下式算出：

$$V_1 = [P_1 - (P_2 - P)] / D$$

其中P為樣品的重量（單位為克）， P_1 為膨脹計+

五、發明說明 ()

水銀的重量 (單位為克) , P_2 為膨脹計 + 水銀 + 樣品的重量 (單位為克) , D 則為水銀的密度 (在 25°C 時, 其密度為 13.546 克 / 立方公分) 。孔隙度的百分比可由 $X = (100 \cdot V) / V_1$ 的關係式得出。

— 固有黏度 (IV) : 在 135°C 的四氫化萘中測量。

實施例 1

實施例 1 (比較用)

步驟 (A) : 聚丙烯均聚物之製備

在容積為 50 毫升的玻璃燒瓶中, 使 0.0161 克的固體觸媒成份 (依照歐洲專利申請案 EP-A-395083 號的實施例 3 之方法來製備) 與 0.799 克的三乙基鋁 (TEAL) 及 0.31 克的環己基甲基二甲氧矽烷 (CMMS) 在 8 毫升的無水己烷中預先接觸。然後將此混合物置入一個 4.25 升的鋼製壓力釜中, 其預先經過連續的沖洗, 首先是以 80°C 的己烷沖洗一小時, 接著再以 80°C 的丙烯氣體沖洗一小時。然後將 30°C 1752 克的液態丙烯和 982 毫升的氫氣一起通入。將溫度升高至 70°C , 並且進行聚合反應 180 分鐘, 結果獲得 248 克具有下列特性的均聚物: $IV = 1.55$ 分升 / 克; 不溶於二甲苯之物質 = 96 重量 %。

步驟 (C) : 乙烯和丙烯的共聚反應

在去除丙烯之後, 於相同的反應器中通入 500 克溫度為 50°C 且壓力為 19.5 巴的液態丙烷。然後通入 7 毫莫耳的 M-MAO (溶解於 ISOPAR C 中), 並且讓此混合物與聚合物在 50°C 的溫度下接觸 10 分鐘。在 50°C 的溫度下, 將

五、發明說明 (>1)

丙烷予以蒸發而去除，並且在 50°C 的溫度下，以氣態的丙烯來進行數次沖洗，以消除殘留的丙烷。在相同的反應器中，於 50°C 的溫度下，將 19.3 克的乙烯和 41.6 克的丙烯加至所得的聚合物中。藉著通入含有 60 重量 % 乙烯的兩種單體混合物來進行聚合反應。在溫度為 50°C 及壓力為 9 巴的狀況下進行共聚合反應 120 分鐘。結果獲得 276 克的共聚物，其特徵如表一中所示。

實施例 2 (比較用)

步驟 (A)：聚丙烯均聚物之製備

依照實施例 1 步驟 (A) 中所述來製備觸媒和丙烯均聚物。使用 0.0132 克的固體觸媒成份來進行聚合反應。結果獲得 209 克具下列特性之均聚物：IV = 1.57 分升 / 克；不溶於二甲苯中之物質 = 96.1 重量 %。

步驟 (B)：以 EBTHI-ZrCl₂ 來進行處理步驟 (b)

在去除丙烯之後，於相同的反應器中通入 500 克溫度為 50°C 且壓力為 19.5 巴的液態丙烷。然後通入 0.005 克的 EBTHI-ZrCl₂ (在 25°C 的溫度下，與 11.7 毫莫耳的 MMAO 在 ISOPAR C 中預接觸 10 分鐘)。讓此混合物與聚合物在 50°C 的溫度下接觸 10 分鐘。在 50°C 的溫度下，將丙烷予以蒸發而去除，並且在 50°C 的溫度下，以氣態的丙烯來進行數次沖洗，以消除殘留的丙烷。

步驟 (C)：乙烯和丙烯的共聚合反應

依照實施例 1 步驟 (C) 中所述的程序來進行共聚合反應 240 分鐘，結果獲得 381 克的共聚物，其特徵如表一中

五、發明說明 (>>)

所示。

實施例 3

步驟 (A)：聚丙稀均聚物之製備

依照實施例 1 步驟 (A) 中所述來製備觸媒和丙稀均聚物。使用 0.0146 克的固體觸媒成份來進行聚合反應，結果獲得 186 克具下列特性之均聚物： $IV = 1.55$ 分升 / 克；不溶於二甲苯中之物質 = 95.9 重量 %。

步驟 (B)：以水來進行處理步驟 (a)，並且以 EBTHI-ZrCl₂ 來進行處理步驟 (b)

在去除丙稀氣體之後，於相同的反應器中通入 1000 毫升經 0.0513 克水增濕的己烷。讓其在氮氣的環境中，與聚合物在 50°C 的溫度下接觸 30 分鐘。藉由虹吸作用將液體去除，並且在室溫下以真空 / 氮氣循環的方式來進行數次清洗。然後在相同的反應器中通入 500 克溫度為 50°C 且壓力為 19.5 巴的液態丙烷。然後通入 0.005 克的 EBTHI-ZrCl₂ (在 25°C 的溫度下，與 11.7 毫莫耳的 M-MAO 在 ISOPAR C 中預接觸 10 分鐘)。讓此混合物與聚合物在 50°C 溫度下接觸 10 分鐘。在 50°C 的溫度下，將丙烷予以蒸發而去除，並且在 50°C 的溫度下，以氣態的丙稀來進行數次沖洗，以消除殘留的丙烷。

步驟 (C)：乙稀和丙稀的共聚合反應

依照實施例 1 步驟 (C) 中所述的程序來進行共聚合反應 50 分鐘，結果獲得 256 克的共聚物，其特徵如表一中所示。

五、發明說明(之)

實施例 4 (比較用)

步驟(A)：聚丙稀均聚物之製備

在容積為 50 毫升的玻璃燒瓶中，使 0.0187 克的固體觸媒成份（依照歐專利申請案 EP-A-395083 號的實施例 3 之方法來製備）與 1.48 克的三異丁基鋁 (TIBAL) 及 0.0706 克的環己基甲基二甲氧矽烷 (CMMS) 在 8 毫升的無水己烷中預先接觸。然後將此混合物置入一個 4.25 升的鋼製高壓釜中，其預先經過連續的沖洗，首先是以 80°C 的己烷沖洗一小時，接著再以 80°C 的丙稀氣體沖洗一小時。然後將 30°C 1286 克的液態丙稀通入。將溫度升高至 70°C，並且進行聚合反應 120 分鐘，結果獲得 32 克具有下列特性的均聚物： $IV = 5.68$ 分升 / 克；不溶於二甲苯之物質 = 89.7 重量 %。

步驟(C)：乙稀和丙稀的共聚合反應

在去除丙稀氣體之後，於相同的反應器中通入 500 克溫度為 50°C 且壓力為 19.5 巴的液態丙烷。然後通入 9.38 毫莫耳的 TIBAO（溶解於環己烷中），並且讓此混合物與聚合物在 50°C 的溫度下接觸 10 分鐘。在 50°C 的溫度下，將丙烷予以蒸發而去除，並且在 50°C 的溫度下，以氣態的丙稀來進行數次沖洗，以消除殘留的丙烷。於相同的反應器中，在 50°C 的溫度下，將 33.8 克的乙稀和 72.9 克的丙稀加至所得之產物中。藉著通入含有 60 重量 % 乙稀的兩種單體混合物來使得共聚物的組成維持固定。在溫度為 50°C 及壓力為 15 巴的狀況下進行共聚合反應 245

五、發明說明 (>4)

分鐘。結果獲得 315 克的共聚物，其特徵如表二中所示。

實施例 5 (比較用)

步驟 (A)：聚丙烯均聚物之製備

依照實施例 4 步驟 (A) 中所述來製備觸媒和丙烯均聚物。使用 0.02 克的固體觸媒成份來進行聚合反應，結果獲得 69 克具下列特性之均聚物：IV = 4.69 分升 / 克；不溶於二甲苯中之物質 = 82 重量 %。

步驟 (B)：以 EBTHI-ZrCl₂ 來進行處理步驟 (b)

在去除丙烯氣體之後，於相同的反應器中通入 500 克溫度為 50°C 且壓力為 19.5 巴的液態丙烷。然後通入 0.004 克的 EBTHI-ZrCl₂ (在 25°C 的溫度下，與 9.38 毫莫耳的 TIBAL 在環己烷中預接觸 10 分鐘)。讓此混合物與聚合物在 50°C 的溫度下接觸 10 分鐘。在 50°C 的溫度下，將丙烷予以蒸發而去除，並且在 50°C 的溫度下，以氣態的丙烯來進行數次沖洗，以消除殘留的丙烷。

步驟 (C)：乙烯和丙烯的共聚合反應

依照實施例 1 步驟 (C) 中所述的程序來進行共聚合反應 54 分鐘，結果獲得 353 克的共聚物，其特徵如表二中所示。

實施例 6

步驟 (A)：聚丙烯均聚物之製備

依照實施例 4 步驟 (A) 中所述來製備觸媒和丙烯均聚物。使用 0.0414 克的固體觸媒成份來進行聚合反應，結果獲得 170 克具下列特性之均聚物：IV = 4.4 分升 / 克；

五、發明說明 (5)

不溶於二甲苯中之物質 = 85.3重量%。

步驟(B)：以水來進行處理步驟(a)，並且以EBTHI-ZrCl₂來進行處理步驟(b)

在去除丙烯氣體之後，以相同的反應器中通入1000毫升經0.068克水潮濕化的己烷。讓其在氮氣的環境中，與聚合物在50°C的溫度下接觸30分鐘。藉由虹吸作用將液體去除，並且在室溫下以真空／氮氣循環的方式來進行數次清洗。然後在相同的反應器中裝入1.48克的TIBAL（溶解於500克溫度為50°C且壓力為19.5巴液態丙烷中）。讓此混合物與聚合物在50°C的溫度下接觸20分鐘。然後加入0.020克的EBTHI-ZrCl₂（在25°C的溫度下，與46.9毫莫耳的TIBAL在環己烷中預接觸10分鐘）。讓此混合物與聚合物在50°C的溫度下接觸10分鐘。在50°C的溫度下，將丙烷予以蒸發而去除，並且在50°C的溫度下，以氣態的丙烯來進行數次沖洗，以消除殘留的丙烷。

步驟(C)：乙烯和丙烯的共聚合反應

依照實施例1步驟(C)中所述的程序來進行共聚合反應81分鐘，結果獲得260克的共聚物，其特徵如表二中所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (ㄨ)

表 一
實施例 1-3 之共聚物的特性

實 施 例		1	2	3
EPR	重量 %	21.4	53.8	40.2
DSC 熔點 *	°C	118	116	--
DSC 熔點 *	°C	167	164	166
溶於二甲苯物質之 %	重量 %	12.9	43.9	42
不溶於二甲苯物質之 %	重量 %	87.1	56.1	58
均聚物之 IV	分升 / 克	1.55	1.57	1.55
最終的 IV	分升 / 克	2.77	2.71	1.24

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (>7)

表 二

實施例 4-6 之共聚物的特性

實 施 例		4	5	6
EPR	重量 %	90	82	35
DSC 熔點 *	°C	116	113	--
DSC 熔點 *	°C	158	156	159
溶於二甲苯物質之 %	重量 %	53.2	58.4	41.1
不溶於二甲苯物質之 %	重量 %	44.7	39.8	57.9
均聚物之 IV	分升 / 克	5.68	4.69	4.4
最終的 IV	分升 / 克	8.81	6.35	2.96

* 其係檢測介於 100-180°C 之間的熱圖，其中丙烯均聚物和橡膠的半結晶部分（如果有產生）可出現熔點尖峰值。

四、中文發明摘要(發明之名稱：用於烯烴類(共)聚合作用之方法)

本發明係關於用於聚合一或多種具化學式 $CH_2=CHR$ 之烯烴的多步驟方法，其中R為氫或是具有1-10個碳原子的烷基、環烷基或芳基，其包括如下步驟：

- (A) 一個第一聚合反應步驟，其中在鈦觸媒或鈳觸媒存在的情況下，製備第一種烯烴聚合物；
- (B) 一個處理步驟，其中先前使用的觸媒被去活化，並且將一種金屬雙環戊二烯化合物支撐於步驟(A)所製得的烯烴聚合物之上；
- (C) 一個第二聚合反應步驟，其中在步驟(B)所獲得之產物存在的情況下，製備一或多種烯烴。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: Process for the (co)polymerization of olefins)

Multistage process for the polymerization of one or more olefins of the formula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in which R is hydrogen or an alkyl, cycloalkyl or aryl group having from 1 to 10 carbon atoms, comprising:

- (A) a first stage of polymerization, in which a first olefin polymer is prepared in the presence of titanium catalyst or vanadium catalyst;
- (B) a treatment stage in which the catalyst used previously is deactivated and in which a metallocene compound is supported on the olefin polymer produced in stage (A); and
- (C) a second stage of polymerization in which one or more olefins are polymerized in the presence of the product obtained from stage (B).

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

88.9.13

六、申請專利範圍

第 84110856 號「用於烯烴類（共）聚合作用之方法」專利案
(88 年 9 月修正)

六 申請專利範圍

1. 一種用於聚合一或多種具式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的烯烴之方法，其中 R 為氫或具有 1-10 個碳原子的烷基，其特徵在於包括：

- (A) 一個第一聚合反應步驟，其中有一或多種該類烯烴於一或多個反應器中聚合，其係在一種包含烷基-鋁化合物和固體成份的反應產物之觸媒存在的情況下進行聚合，而該種固體成份包括一種選自於鹵化鈦、鹵醇化鈦、 VCl_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 和鹵醇化鈮所組成之群體的過渡金屬 M^{I} 化合物以及一種活性形態的鹵化鎂，而產生一種烯烴均聚物或共聚物；
- (B) 一個處理步驟，其中在第一聚合反應步驟 (A) 中所獲得的產物將以任何順序：
- (a) 與一種能使出現在該步驟 (A) 中之觸媒去活化的化合物接觸；
- (b) 與一種過渡金屬 M 的化合物接觸，以及可選擇性的與一種烷基-鋁化合物接觸，而該種過渡金屬 M 係選自含有至少一個 $\text{M}-\pi$ 鍵的鈦、鈮、銦和鉛；
- (C) 一個第二聚合反應步驟，其中有一或多種該類烯

88.9.13

六、申請專利範圍

第 84110856 號「用於烯烴類（共）聚合作用之方法」專利案
(88 年 9 月修正)

六 申請專利範圍

1. 一種用於聚合一或多種具式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的烯烴之方法，其中 R 為氫或具有 1-10 個碳原子的烷基，其特徵在於包括：

- (A) 一個第一聚合反應步驟，其中有一或多種該類烯烴於一或多個反應器中聚合，其係在一種包含烷基-鋁化合物和固體成份的反應產物之觸媒存在的情況下進行聚合，而該種固體成份包括一種選自於鹵化鈦、鹵醇化鈦、 VCl_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 和鹵醇化鈮所組成之群體的過渡金屬 M^{I} 化合物以及一種活性形態的鹵化鎂，而產生一種烯烴均聚物或共聚物；
- (B) 一個處理步驟，其中在第一聚合反應步驟 (A) 中所獲得的產物將以任何順序：
- (a) 與一種能使出現在該步驟 (A) 中之觸媒去活化的化合物接觸；
- (b) 與一種過渡金屬 M 的化合物接觸，以及可選擇性的與一種烷基-鋁化合物接觸，而該種過渡金屬 M 係選自含有至少一個 $\text{M}-\pi$ 鍵的鈦、鈮、銦和鉛；
- (C) 一個第二聚合反應步驟，其中有一或多種該類烯

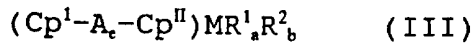
六、申請專利範圍

經於一或多個反應器中聚合，其係在該處理步驟(B)所獲得之產物存在的情況下進行聚合反應。

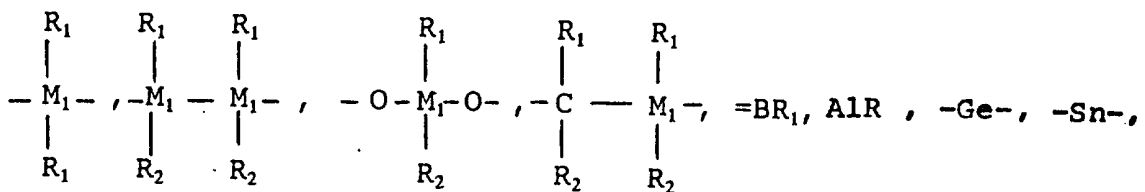
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在第一聚合反應步驟(A)中所生成聚合物的孔隙度，以空隙的百分比來表示時大於5%。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在第一聚合反應步驟(A)中所生成聚合物的孔隙度，以空隙的百分比來表示時大於10%。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中活性形態的鹵化鎂為 $MgCl_2$ 。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中鈦化合物係選自以下所組成之群體： $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 和化學式為 $Ti(OR^I)_m X_n$ 的鹵醇化物，其中 R^I 為具有1-12個碳原子的烴類基團或是 $-COR^I$ 基團， X 為鹵素，且 $(m+n)$ 為鈦的原子價數。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在第一聚合反應步驟(A)中所使用的固體成份為平均值徑介於10和150微米之間的球形粒子。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中過渡金屬M的化合物含有至少一個配位子L配位於金屬上，該配位子具有一種含共軛 π 電子的單環或多環結構。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中過渡金屬M的化

六、申請專利範圍

化合物係選自具有下列結構的化合物：



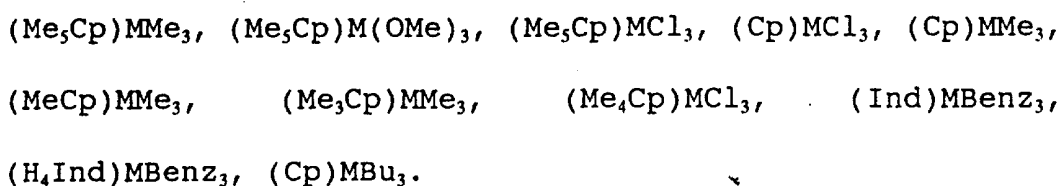
其中 M 為鈦、鈮、鋯或鉛；Cp 和 Cp 相同或相異，為環戊二烯基團，或經取代的環戊二烯基團；在該環戊二烯基團上的兩或多個取代基可以形成一個或多個擁有 4 到 6 個碳原子的環；R¹、R² 和 R³ 可相同或相異，為氫原子、鹵素原子、具有 1-20 個碳原子的烷基或烷氧基、具有 6-20 個碳原子的芳基、烷芳基或芳烷基、具有 1-20 個碳原子的醯氧基、烯丙基、含有一個矽原子的取代基；A 為一種鏈烯基橋或具有下述結構的基團：



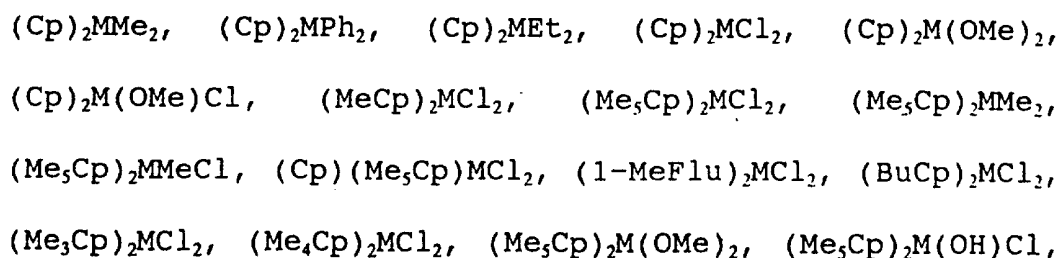
六、申請專利範圍

-S-、=SO、=SO₂、=NR₁、=PR₁和=P(O)R₁，其中M₁為矽、鎳或錫；R₁和R₂，相同或相異，為具有1-4個碳原子的烷基或具有6-10個碳原子的芳基；a, b, c各自獨立為從0到4的整數；e為從0到6的整數，並且R¹、R²和R³的基團中有兩個或兩個以上能形成一個環。

9. 如申請專利範圍第7項之方法，其中過渡金屬的化合物係選自具有下列結構的化合物：



10. 如申請專利範圍第7項之方法，其中過渡金屬的化合物係選自具有下列結構的化合物：



六、申請專利範圍

$(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{M}(\text{OH})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{M}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2$ -
 $_2\text{MCl}_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Me}_4\text{Cp}]_2\text{MCl}_2$, $(\text{Et}_5\text{Cp})_2\text{MCl}_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{-M}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$,
 $(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $(\text{Ind})_2\text{MMe}_2$, $(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MMe}_2$,
 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}]_2\text{MCl}_2$, $\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2\text{Cp}_2\text{MCl}_2$, $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{Me}_5\text{Cp})\text{MCl}_2$.

11. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中過渡金屬的化合物係選自具有下列結構的化合物：

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{MMe}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MMe}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{MMe}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MMeOMe}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2$ -
 MCl_2 , $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Et-5-iPrCp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, Me_2Si -
 $(\text{H}_4\text{Flu})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SiCH}_2(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Et-5-iPr-Cp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-}$
 $5\text{-EtCp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-5-Me-Cp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-}$
 $\text{苯並蒽基})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(4,5\text{-苯並蒽基})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-}$
 $\text{EtInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-iPr-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-特-丁基-}$
 $\text{Ind})\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-特-丁基-5-MeCp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-特-丁基-5-}$
 $\text{MeCp})_2\text{MMe}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-4,5-}$
 $\text{苯並蒽基})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})\text{CpMCl}_2$, $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,

六、申請專利範圍

$\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})\text{M}(\text{NMe}_2)\text{OMe}$, 異丙叉基
 (3-特-丁基-Cp)(Flu)MCl₂, $\text{Me}_2\text{C}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{MeCp})\text{MCl}_2$,
 $\text{MeSi}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MMe}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}(\text{OEt})$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{M}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{Me}_4(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(3\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(5,6\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(2,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(3,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2,4,7\text{-Me}_3\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(4,7\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(5,6\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,4,7\text{-Me}_3\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$.

12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在第一聚合反應步驟(A)中所用的觸媒包含一種烷基-鋁化合物、一種電子予體化合物(外部予體)和一種固體成份之間的反應產物，而此種固體成份包括至少一種選自於鹵化鈦、鹵醇化鈦、 VCl_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 和鹵醇化鈮所組成之群體的過渡金屬 M^{I} 化合物、活性形態的鹵化鎂和一種電子予體化合物(內部予體)。

13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中電子予體化合物(外部予體)係選自下列組成之群體：化學式為 $\text{R}_1\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ 的矽化合物，其中 R_1 和 R_2 相同或相異，為具有1-18個碳原子的烷基、環烷基或芳基，並

六、申請專利範圍

且 R 為具有 1 到 4 個碳原子的烷基。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中可使步驟 (A) 中所使用之觸媒去活化的化合物係選自下列組成之群體：CO、COS、CS₂、CO₂、O₂、炔類、丙二烯系化合物和化學式為化學式為 R_{y-1}XH 的化合物，其中 R 為氫或是具有 1 到 10 個碳原子的烴基，X 為氧、氮或硫，而 y 為 X 的原子價數。
15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中可使步驟 (A) 中所存在之觸媒去活化的化合物為水。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 (B) 中，於第一聚合反應步驟 (A) 中所獲得的產物係：
- (a) 與含有去活化化合物的脂肪族烴類溶液、懸浮液或分散液接觸，而去活化化合物之用量需使得該化合物相對於 MI 之莫耳數比大於 50；
 - (b) 以含有過渡金屬 M 的化合物和一種烷基-鋁化合物的溶液加以處理，該種烷基-鋁化合物係選自三烷基鋁，其中的烷基具有 1-12 個碳原子；和含有重覆單元 -(R₄)AlO- 的直線或環狀的鋁氧烷化合物，其中 R₄ 為具有 1-12 個碳原子的烷基或是具有 6-10 個碳原子的環烷基或芳基，該種鋁氧烷化合物含有 1 到 50 個重覆單元。
17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚合反應步驟

六、申請專利範圍

(C) 期間，至少有一個反應器裝有處理步驟 (B) 中所獲得之產物，以及同時或分開裝著一種烷基-鋁化合物，其係選自三烷基鋁，其中的烷基具有 1-12 個碳原子；和含有重覆單元 $-(R_4)_nAlO-$ 的直線或環狀的鋁氧烷化合物，其中 R_4 為具有 1-12 個碳原子的烷基或是具有 6-10 個碳原子的環烷基或芳基，該種鋁氧烷化合物含有 1 到 50 個重覆單元。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚合反應步驟 (A) 係在液相中進行，該液相係由一種烴類溶劑或是一或多種 $CH_2=CHR$ 烯烴類所構成，並且其中的聚合反應步驟 (C) 係在至少一個具有一個流體化床或一個機械攪拌床的氣相反應器中進行。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 (A) 和 (C) 中，聚合反應皆是在具有一個流體化床或一個機械攪拌床的氣相反應器中進行。

20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中處理步驟 (B) 係在一個氣相的環狀反應器中進行。

21. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 (A) 中所產生聚合物的數量介於步驟 (A) 和 (C) 所生成聚合物總量的 10 到 90 重量 % 之間。

22. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 (A) 中所產生聚合物的量介於步驟 (A) 和 (C) 所生成聚合物總

六、申請專利範圍

量的 20 到 80 重量 % 之間。

23. 一種用於製備非均相之丙烯共聚物之方法，其特徵在於包括：

(A) 一個第一聚合反應步驟，其中丙烯可能和乙烯和 / 或一或多種具式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^{\text{II}}$ 之烯烴，其中 R^{II} 為具有 2-10 個碳原子的烴類基，於一或多個反應器中聚合，其係在一種包含烷基-鋁化合物、選擇性的一種電子予體化合物（外部予體）和一種固體成份的反應產物之觸媒存在的情況下進行聚合，而該種固體成份包括至少一種選自於鹵化鈦、鹵醇化鈦、 VCl_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 和鹵醇化鈮所組成之群體的過渡金屬 M 化合物，一種活性形態的鹵化鎂以及選擇性的一種電子予體化合物（內部予體），而獲得一種孔隙度，以空隙的百分比來表示時大於 10% 的烯烴聚合物，衍生自乙烯和 / 或 $\text{CH}_2 = \text{CHR}^{\text{II}}$ 烯烴的單元之含量少於 20 重量 %，而衍生自丙烯的單元含量則大於 80 重量 %，並且在二甲苯中的不溶性大於 60%；

(B) 一個處理步驟，其中在該步驟 (A) 中所獲得的產物將以任何順序：

(a) 與一種能使存在於步驟 (A) 中之觸媒去活化的化合物接觸；

(b) 與一種過渡金屬 M 的化合物接觸，以及可選擇

六、申請專利範圍

性的與一種烷基-鋁化合物接觸，而該種過渡金屬M係選自含有至少一個M- π 鍵的鈦、鈮、鋯和鉛；

- (C) 一個第二聚合反應步驟，其中有一或多種烯烴 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ，其中R為氫或是具有1-10個碳原子的烷基，於一或多個反應器中聚合，其係在步驟(B)所獲得之產物存在的情況下進行聚合反應，而獲得非晶形的烯烴(共)聚合物，其量與步驟(A)和(C)所生成之聚合物的總量相比，係介於20到80重量%之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝