

# 公告本

|      |                 |
|------|-----------------|
| 申請日期 | 88.10.27        |
| 案 號  | 88118571        |
| 類 別  | C08F4/02, 10/00 |

A4  
C4

523524

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|        |               |                                                                                                          |
|--------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱 | 中 文           | 聚烯烴之製法                                                                                                   |
|        | 英 文           | PROCESS FOR PRODUCING POLYOLEFINS                                                                        |
| 二、發明人  | 姓 名           | 1. 藍道 雷 福特<br>2. 傑夫瑞 詹姆士 凡得畢爾<br>3. 羅珊娜 麗亞 威特菲爾<br>4. 葛蘭 艾德華 摩爾                                          |
|        | 國 籍           | 1.至4.均美國                                                                                                 |
|        | 住、居所          | 1. 美國德克薩斯州隆維市第7444號郵政信箱<br>2. 美國德克薩斯州隆維市第7444號郵政信箱<br>3. 美國德克薩斯州隆維市第7444號郵政信箱<br>4. 美國德克薩斯州隆維市第7444號郵政信箱 |
| 三、申請人  | 姓 名<br>(名稱)   | 美商伊士曼化學公司                                                                                                |
|        | 國 籍           | 美國                                                                                                       |
|        | 住、居所<br>(事務所) | 美國田納西州金斯普特市北伊士曼路100號                                                                                     |
|        | 代 表 人<br>姓 名  | 哈利 J. 葛溫尼爾                                                                                               |

(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：        | ， <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權          |
| 美國    | 1999年8月31日 | 09/387,598 | <input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權 |

|            |        |        |
|------------|--------|--------|
| 有關微生物已寄存於： | ，寄存日期： | ，寄存號碼： |
|------------|--------|--------|

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 1 )

### 發明領域

本發明係關於一種製備聚烯烴之聚合方法，其係使用一茂金屬觸媒及一氧化二氮( $N_2O$ )而進行，該一氧化二氮之量係足以減少聚合作用反應器中之靜電荷者。使用一氧化二氮作為催化劑，可進一步提供適用於模塑及膜應用中之聚烯烴。

### 發明背景

聚烯烴例如聚乙烯等係屬已知，且有用於許多應用中，尤其，線性聚乙烯聚合物具有可與其它聚乙烯聚合物(例如具支鏈烯烴均聚物)可清楚區分之性質，通常被稱之為LDPE(低分子量聚乙烯)，此等特性係描述於Anderson等人之美國專利第4,076,698號中。

一種特別有用於製備聚乙烯及聚丙烯聚合物之媒介係氣相方法，此等方法之例子係揭示於美國專利第3,709,853號、第4,003,712號、第4,011,382號、第4,302,566號、第4,543,399號、第4,882,400號、第5,352,749號與第5,541,270號，以及加拿大專利第991,798號及比利時專利第839,380號中。

茂金屬已知係用於聚合及共聚合例如乙烯之烯烴，茂金屬觸媒包含至少一種過渡金屬成分，其具至少一個選自經取代或未經取代環戊二烯基、經取代或未經取代戊二烯基、經取代或未經取代吡咯、經取代或未經取代磷基、經取代或未經取代二氧砷基、經取代或未經取代硼酸苯與經取代或未經取代碳硼烷之基團，以及至少一種共觸媒成分。典型之有機金屬共觸媒係烷基鋁氧烷、例如甲基鋁氧烷，以及含硼化合物，例如參(過氟苯基)硼及肆(過氟苯基)硼酸鹽之鹽類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 2 )

該茂金屬觸媒可承載於惰性之微粒載體上。

聚合方法(尤其係氣相聚合方法)通常遭遇之問題，係凝集體之形成，凝集體可於許多地方形成，例如聚合作用反應器及氣體流之循環管線，由於凝集體之經常形成，往往必須關閉反應器。

當凝集體於聚合作用反應器中形成時，會產生許多負面效果，例如，凝集體會阻塞聚合物之排放系統，因此中斷自聚合作用反應器的聚合物之移除。再者，倘凝集體掉落且覆蓋一部份之流動柵，會發生一部份流動效果之喪失，此會導致更大凝集體之形成，因此造成整個流動床皆失效。於上述任一情況下，皆必須關閉反應器。

目前發現到，凝集體之形成係由於聚合作用媒介中存在非常細密聚合物粒子以致，此等細密聚合物粒子係由於引入細密觸媒粒子或觸媒破裂物至聚合作用媒介中而產生。

咸信此等細密粒子會沈積於及靜電性地黏附於聚合作用反應器或者用以循環氣體流之相關裝置(例如，舉例而言，熱交換機)之內壁上，倘細密粒子仍具有活性，且聚合作用仍持續進行，則此等粒子之大小便會由於凝集體之形成而增加，當於聚合作用反應器中形成時，此等凝集體傾向於形成層狀物。

技藝中已有許多可解決氣相聚合方法中的凝集體形成問題之方法，此等解決途徑包括該細密聚合物粒子之去活化作用、觸媒活性之控制及靜電荷之減少，此等解決途徑之例子可為例如下面所描述。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 3 )

歐洲專利申請案第0 359 444 A1號描述於聚合作用反應器中導入小量之活性遲緩劑，以使該聚合作用或所製得之聚合物中之過渡金屬持續保持恆定，此方法據說可產生聚合物且無凝集體之形成。

美國專利第4,739,015號揭示氣態含氧化合物或液態或固態含活性氫化合物之使用，以避免聚合物本身之黏著或對聚合作用裝置之內壁之黏著。

美國專利第4,803,251號揭示一種減少層狀物之方法，其係使用一類化學添加物，其於反應器中會同時產生正電荷及負電荷，且其係以許多份／每百萬(ppm)／每份單體之量添加至該反應器中，以避免不欲之正或負電荷之形成。

可用以中和流動床反應器中之靜電荷之其它方法及其它添加物，係描述於美國專利第4,792,592號、第4,803,251號、第4,855,370號、第4,876,320號、第5,162,463號、第5,194,526號及第5,200,477號中。

另外的用以減少或消除靜電荷之方法，包括：(1)流動床中的接地裝置之安裝，(2)以放電作用所進行的氣體或粒子之離子化作用，藉以產生可中和粒子上的靜電荷之離子，及(3)放射性源之使用，以產生足以形成可中和粒子上之靜電荷的離子之輻射。

因此，技藝中所需要的是一種聚烯烴之製法，特別係指聚乙烯而言，其中該等與靜電荷相關之問題已減少。

### 發明概述

本發明之聚合方法包含於一聚合作用媒介中以下成分之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

導入：一種烯烴，尤其係乙烯；及視需要的至少一或多種其它烯烴；至少一種茂金屬觸媒，其包含至少一種過渡金屬成分，該過渡金屬成分具至少一個選自經取代或未經取代環戊二烯基、經取代或未經取代戊二烯基、經取代或未經取代吡咯、經取代或未經取代磷基、經取代或未經取代二氧砷基、經取代或未經取代硼酸苯與經取代或未經取代碳硼烷之基團，以及至少一種共觸媒成分；與一氧化二氮( $N_2O$ )，其中該一氧化二氮係以一足以減少聚合作用媒介中的靜電荷至一相較於無一氧化二氮存在的相同聚合方法中所發生者為低的量之用量存在。

本發明亦關於一種減少包含以下成分的聚合作用媒介中之靜電荷之方法：一種烯烴，尤其係乙烯；及視需要的至少一或多種其它烯烴；至少一種茂金屬觸媒，其包含至少一種過渡金屬成分，該過渡金屬成分具至少一個選自經取代或未經取代環戊二烯基、經取代或未經取代戊二烯基、經取代或未經取代吡咯、經取代或未經取代磷基、經取代或未經取代二氧砷基、經取代或未經取代硼酸苯與經取代或未經取代碳硼烷之基團，以及至少一種共觸媒成分；與一氧化二氮( $N_2O$ )，其中該一氧化二氮係以一足以減少聚合作用媒介中的靜電荷至一相較於無一氧化二氮存在的相同聚合方法中所發生者為低的量之用量存在。

本文中提及之所有週期表中之各族元素，係參考公開於「化學與化工新知(Chemical and Engineering News)」 63(5), 27, 1985 中之元素週期表，於該表中，各族係分別編為自 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 5 )

至 18 族。

### 發明詳述

本發明之聚合方法包含於一聚合作用媒介中以下成分之導入：一種烯烴，尤其係乙烯；及視需要的至少一或多種其它烯烴；至少一種茂金屬觸媒，其包含至少一種過渡金屬成分，該過渡金屬成分具至少一個選自經取代或未經取代環戊二烯基、經取代或未經取代戊二烯基、經取代或未經取代吡咯、經取代或未經取代磷基、經取代或未經取代二氧砷基、經取代或未經取代硼酸苯與經取代或未經取代碳硼烷之基團，以及至少一種共觸媒成分；與一氧化二氮( $N_2O$ )，其中該一氧化二氮係以一足以減少聚合作用媒介中的靜電荷至一相較於無一氧化二氮存在的相同聚合方法中所發生者為低的量之用量存在。

本發明亦關於一種減少包含以下成分的聚合作用媒介中之靜電荷之方法：一種烯烴，尤其係乙烯；及視需要的至少一或多種其它烯烴；至少一種茂金屬觸媒，其包含至少一種過渡金屬成分，該過渡金屬成分具至少一個選自經取代或未經取代環戊二烯基、經取代或未經取代戊二烯基、經取代或未經取代吡咯、經取代或未經取代磷基、經取代或未經取代二氧砷基、經取代或未經取代硼酸苯與經取代或未經取代碳硼烷之基團，以及至少一種共觸媒成分；與一氧化二氮( $N_2O$ )，其中該一氧化二氮係以一足以減少聚合作用媒介中的靜電荷至一相較於無一氧化二氮存在的相同聚合方法中所發生者為低的量之用量存在。



## 五、發明說明 ( 7 )

有許多文獻更加詳盡地描述了茂金屬觸媒，舉例而言，茂金屬觸媒係描述於美國專利第 4,564,647 號，第 4,752,597 號，第 5,106,804 號，第 5,132,380 號，第 5,227,440 號，第 5,296,565 號，第 5,324,800 號，第 5,331,071 號，第 5,332,706 號，第 5,350,723 號，第 5,399,635 號，第 5,466,766 號，第 5,468,702 號，第 5,474,962 號，第 5,578,537 號及第 5,863,853 號，此等專利全文皆併入本文中以供參考。

本發明中之茂金屬觸媒亦包括，例如， $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-OEt}]_2\text{ZrCl}_2$ ， $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{TiCl}_3$ ， $[\text{PC}_4\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me})_2\text{NCMe}_3]\text{ZrCl}_2$ ， $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{Si}(\text{Me})_2\text{NCMe}_3]\text{TiCl}_2$  及  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_7)\text{ZrCl}_2$  等之觸媒系統。

於本文中，該茂金屬觸媒可以任何方式導入本發明之方法中，例如，該觸媒成分可以其溶液態、泥液態或乾燥之自由流動性粉末態直接導入聚合作用媒介中。該茂金屬觸媒之過渡金屬成分及該共觸媒成分，可於加入聚合作用媒介中之前先行預混以形成一活化觸媒，或者，該等成分可分別加入聚合作用媒介中，或者，該等成分可先行預混，然後與一或多種烯烴接觸以形成一預混物，然後以預混物之形式添加至聚合作用媒介中。當該等觸媒成分於加入聚合作用媒介中之前先經預混時，可添加任何供應電子化合物至觸媒中，以控制觸媒之活性程度，再者，可添加另外的有機金屬化合物至聚合作用媒介中，例如三烷基鋁。

任何或全部之此等茂金屬觸媒皆可承載於載體上，該載體可為任何粒子化之有機或無機物質，較佳地，該載體之粒子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 8 )

大小應為直徑不大於約 200 微米，該載體物質之最佳粒子大小可藉由實驗而輕易獲得，較佳地，該載體應具有直徑為 5 至 200 微米之平均粒子大小，更佳係 10 至 150 微米，最佳係 20 至 100 微米。

適當的無機載體之實例包括金屬氧化物，金屬氫氧化物，金屬鹵化物，或其它金屬鹽類，例如硫酸鹽，碳酸鹽，磷酸鹽，硝酸鹽及矽酸鹽。適用於本發明的無機載體之實例係元素週期表中之第 1 族及第 2 族之金屬化合物，例如鈉或鉀之鹽類，及鎂或鈣之氧化物或鹽類，例如鈉、鉀、鎂或鈣之氯化物、硫酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽或矽酸鹽，以及例如鎂或鈣之氧化物或氫氧化物。亦適用者係無機氧化物，例如矽石、鈦土、鋁土、氧化鋯、氧化鉻、氧化硼、矽烷化矽石、矽石水凝膠、矽石乾凝膠、矽石汽凝膠，及混合氧化物，例如滑石、矽石／氧化鉻、矽石／氧化鉻／鈦土、矽石／鋁土、矽石／鈦土、矽石／氧化鎂、矽石／氧化鎂／鈦土、磷酸鋁凝膠、矽石共凝膠等等。該無機氧化物可含小量之碳酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽及氧化物，例如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  及  $\text{Li}_2\text{O}$ 。含至少一種選自由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或彼等之混合物所組成之群的成分作為主成分之觸媒係較佳者。

適當的有機載體之實例包括：聚合物，例如，舉例而言，聚乙烯，聚丙烯，乙烯及  $\alpha$ -烯烴之共聚物，聚苯乙烯，及官能化聚苯乙烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

茂金屬觸媒可以任何技藝中已知之方法製備，該觸媒可為溶液態、泥液態或乾燥之自由流動性粉末態，所使用的茂金屬觸媒之用量可為足以製得所欲量之聚烯烴者。

任何鹵化烴皆可用於本發明之方法中，若需要，可使用多於一種之鹵化烴，此等鹵化烴之典型例子為單鹵素或多鹵素的、含 1 至 12 個碳原子之經取代飽和的或未經取代之脂族、非環系或芳族烴類。較佳可用於本發明方法中者係二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯氟甲烷、氯二氟甲烷、二氯二氟甲烷、氯三氟甲烷、氯三氯甲烷及 1,2-二氯乙烷。最佳可用於本發明方法中者係氯仿。

於進行本發明之聚合方法時，該共觸媒係以任何可有效加速所欲聚烯烴製造之量添加至該茂金屬觸媒之過渡金屬成分中，較佳係使用共觸媒對過渡金屬成分之莫耳比係自約 0.5 : 1 至約 10000 : 1 之共觸媒量，於一較佳具體實施例中，該共觸媒對過渡金屬成分之莫耳比係自約 0.5 : 1 至約 1000 : 1。

本發明之聚合方法可以任何適當之方法進行，例如，溶液方法、泥液方法及氣相方法，特別希望用於製造本發明之聚烯烴聚合物之方法係氣相聚合方法，較佳係使用一流動床反應器，此類反應器及用以操作該反應器之裝置係屬已知，且全部描述於美國專利第 3,709,853 號、第 4,003,712 號、第 4,011,382 號、第 4,302,566 號、第 4,543,399 號、第 4,882,400 號、第 5,352,749 號與第 5,541,270 號，以及加拿大專利第 991,798 號及比利時專利第 839,380 號中。此等專利揭示一種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 19 )

氣相聚合方法，其中該聚合作用媒介係經氣態單體及稀釋劑之連續流機械性地攪動或流動。此等專利全文皆併入本發明中以供參考。

通常，本發明之聚合方法可以例如流動床方法之連續氣相方法進行。用於本發明中之流動床反應器典型地包含一反應區及所謂之流速降低區，該反應區包括一成長中聚合物粒子、成形聚合物粒子及少量觸媒粒子之床，其係經氣態單體及稀釋劑之連續流使之流動，以移除反應區之聚合作用所產生之熱，視需要地，某些再循環氣體可經冷卻及壓縮，以於再進入反應區時，形成可增加循環氣流熱移除當量之液體。氣體流之適當速度可經由簡單之實驗快速測得，氣體流中氣態單體之補充，係等於與此有關之粒子化聚合物產物及單體自反應器中移出之速率，且該流經反應器的氣體之組合物係經調整為可於反應器中維持一穩定態氣體組合物者。該離開經反應器之氣體係通過一流速降低區，於其中，挾帶粒子係經移除，更細之挾帶粒子與灰塵可於一旋風分離器中及／或一細密過濾器中移除，該氣體係流經一熱交換器，於該熱交換器中，聚合作用產生之熱係經移除、於一壓縮器中壓縮，接著係回到反應區中。

更詳細言之，本發明中該流動床方法之反應器溫度範圍係自約 30 °C 至約 150 °C，通常，該反應器溫度係於考慮可進行反應器中聚合物產物的煅燒溫度之最高溫下操作。

本發明之方法適合用於烯烴(特別係乙烯)之均聚物，及／或烯烴(特別係乙烯)與至少一或多種其它烯烴之共聚物、三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 11 )

聚物等之製備中，較佳之烯烴係 $\alpha$ -烯烴，該烯烴可含例如 2 至 16 個碳原子，特佳適用於本發明方法中者係聚乙烯，此等聚乙烯較佳係乙烯之均聚物，及乙烯與至少一種 $\alpha$ -烯烴之共聚物，其中該乙烯之含量係至少約 50 %，以所涉及的總單體之重量計之。可用於本發明中之烯烴係乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，4-甲基戊-1-烯，1-癸烯，1-十二烯，1-十六烯等，亦適用於本發明中之烯烴係 1,3-己二烯，1,4-己二烯，環戊二烯，二環戊二烯，4-乙烯基-2-新硼烷，以及於聚合媒介原處中所形成之烯烴，當該烯烴係於聚合媒介原處中形成時，可能會發生含長的分支鏈的聚烯烴之生成作用。

於進行本發明之聚合方法時，用以降低聚合作用媒介中的靜電荷之一氧化二氮可以任何方式添加，例如，該一氧化二氮可以添加至預成形觸媒中、於聚合作用期間添加至預聚物中、添加至預聚物中及／或添加至聚合作用媒介中，該一氧化二氮可視需要地以一足以減少聚合作用媒介的靜電荷至一相較於無一氧化二氮存在之相同聚合方法中所發生者為低的含量之用量添加，較佳係以範圍自約 1 ppm 至約 10,000 ppm 之體積量將一氧化二氮併入其中。

於進行本發明之聚合方法時，鹵化烴可以任何足以促使所欲聚烯烴的聚合作用之量添加至聚合作用媒介中，較佳係以鹵化烴對茂金屬觸媒中的過渡金屬成分之莫耳比範圍自約 0.001:1 至約 100:1 之鹵化烴量併入，於一更佳之具體實施例中，該鹵化烴對茂金屬觸媒中的過渡金屬成分之莫耳比範圍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

係自約 0.001:1 至約 10:1。

根據本發明方法製得的聚烯烴之分子量，可藉由任何方式控制，例如，藉由使用氫而控制，舉例而言，該聚乙烯之分子量控制可因聚合作用媒介中的氫對乙烯之莫耳比之增加所導致的聚合物融熔指數(I<sub>2</sub>)之增加而突顯。

任何習知之添加物皆可添加至藉由本發明方法製得之聚烯烴中，此等添加物之例子包括成核劑，熱安定劑，酚類、硫類及磷類抗氧化劑，潤滑劑，抗靜電劑，分散劑，銅害抑制劑，中和劑，發泡劑，塑化劑，抗起泡劑，火阻滯劑，交聯劑，流動性改善劑、例如環氧化物，紫外光吸收劑，光安定劑，氣候安定劑，焊接強度改良劑，流動劑，抗結塊劑，抗凝絮劑，染料，顏料，中性油，合成油，蠟，填料及橡膠成分。

本發明之聚烯烴(較佳係聚乙烯)可以任何技藝中已知之技術併入膜中，例如，可藉由已知之鑄造膜、吹製膜及擠製塗佈技術而製備膜。

進一步言之，該聚烯烴、較佳係聚乙烯、可藉由任何已知技術併入其它製品中，例如模製品。

本發明可藉由參考以下實例而更易明瞭，當然，對技藝熟悉人士而言，一旦本發明經揭示，本發明可之許多其它形態係屬顯而易知，據此更可明白，此等實例係以舉例說明本發明，然並非以任何方式構成本發明範圍之限制。

### 實例

#### 聚合方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

本發明實例 1-12 中所使用之聚合方法係於一用於氣相聚合作用之流動床中進行，該流動床係由一直徑 0.74 米、高 7 米之垂直圓筒所構成，該圓筒上係安裝了一流速降低槽，此反應器之最低處具有一流動柵，及一循環氣體外環線，其係於低於流動柵之點上連結該流速降低槽之頂端與該反應器之最低處，該循環線上係裝置一循環氣體用之壓縮器，以及一例如熱交換器之熱交換裝置，尤其，供給該代表流經流動床的氣態反應混合物之主要成分之乙烯、例如 1-丁烯、1-戊烯及 1-己烯之烯烴、氫及氮等之管線係供應至循環線中，用以降低靜電荷之一氧化二氮係直接供應至該循環線中，於流動柵上，該反應器含一由平均粒徑自約 0.5 mm 至約 1.4 mm 之粒子所製成的聚乙烯粉末構成之流動床。含乙烯、聚烯烴共單體、氫、氮及少量其它成分之氣態反應混合物係於一自約 280 泊至約 300 泊之壓力、及一對應於流動速度為漸增之流動率(自約 1.6 呎每秒至約 2.0 呎每秒)通過該流動床。

該流動床之靜電荷係經由位於 Massachusetts, Danvers 的 Auburn International 公司所供應之 Correflow Model 3400 靜電監視器(ESM)所測得，靜電探針係放置於反應器垂直圓筒切面與聚合物粒子流動床間之高度處，該靜電探針係以測量介於聚合作用媒介與地面間之電流，靜電荷之降低係定義為測量電流絕對值之降低及／或測量電流變化程度之降低。

### 實例 1

以如上所述之方式進行聚合方法，此實例中使用之烯烴係乙烯及 1-己烯，另並使用氫以控制分子量，該茂金屬觸媒係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

包含雙(1-丁基-3-甲基環戊二烯)二氯化鋯及承載於砂石上之甲基鋁氧烷，可依下列條件製得一乙烯／1-己烯共聚物。

測量聚合作用反應器中之靜電量，之後，添加一氧化二氮於該聚合作用媒介中，該靜電量預估將下降。

### 實例 2

依照實例 1 之方法，然並不使用 1-己烯，可製得一乙烯均聚物。測量聚合作用反應器中之靜電量，之後，添加一氧化二氮於該聚合作用媒介中，該靜電量預估將下降。

### 實例 3-7

依照實例 1 之方法，然使用下列共單體以取代 1-己烯：

|      |           |
|------|-----------|
| 實例 3 | 丙烯        |
| 實例 4 | 1-丁烯      |
| 實例 5 | 1-戊烯      |
| 實例 6 | 4-甲基戊-1-烯 |
| 實例 7 | 1-辛烯      |

由於聚合作用媒介中一氧化二氮之添加，上述各實例 3-7 中的聚合作用媒介之靜電量預估將會下降。

### 實例 8-12

依照實例 1 之方法，然使用下列經砂石承載之茂金屬觸媒取代其中之經承載茂金屬觸媒：

|      |                                      |
|------|--------------------------------------|
| 實例 8 | 雙(1-丁基-3-甲基環戊二烯)二氯化鋯及參(過氟苯基)硼烷       |
| 實例 9 | 雙(1-丁基-3-甲基環戊二烯)二氯化鋯及三苯基甲基肆(過氟苯基)硼酸鹽 |

## 五、發明說明 ( 15 )

實例 10 (第三丁胺基)二甲基(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)矽氧烷鈦甲基及三苯基甲基肆(過氟苯基)硼酸鹽

實例 11 (第三丁胺基)二甲基(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)矽氧烷鈦甲基及參(過氟苯基)硼酸鹽

實例 12 (第三丁胺基)二甲基(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)矽氧烷鈦甲基及甲基鋁氧烷

由於聚合作用媒介中一氧化二氮之添加，上述各實例 8-12 中的聚合作用媒介之靜電量預估將會下降。

可使用本發明之聚烯烴製備膜。

例如模製物件等物品亦可使用本發明之聚烯烴製備。

應瞭解的是，實例中所描述之本發明類型僅以舉例說明，絕非以限制本發明之範圍，本發明應包含以下申請專利範圍所界定範圍中之所有改良。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

聚烯烴之製法)

本發明中提供一種聚烯烴之均聚物及共聚物之新穎製法，其涉及使一烯烴及／或一烯烴與至少一或多種其它烯烴，於聚合條件下，與一茂金屬觸媒及一氧化二氮接觸而進行，該一氧化二氮之量係足以減少聚合作用媒介之靜電荷者。本發明另提供一種減少聚烯烴製備中之靜電荷之方法，其係藉由在聚合作用媒介中引入一氧化二氮而達成。

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS FOR PRODUCING POLYOLEFINS)

A novel process for producing homopolymers and interpolymers of olefins which involves contacting an olefin and/or an olefin and at least one or more other olefin(s) under polymerization conditions with a (metallocene catalyst) and dinitrogen monoxide in amounts sufficient to reduce the electrostatic charge in the polymerization medium. Also provided is a process for reducing electrostatic charge in the production of polyolefins by introducing dinitrogen monoxide into the polymerization medium.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

## 六、申請專利範圍

## 公 告 本

91.4.2 修正  
年 月 日 補充

1. 一種聚合一種烯烴及／或一種烯烴與其它烯烴之方法，其包括於聚合作用條件下，在 30℃ 至 150℃ 範圍之溫度下，使該烯烴及／或烯烴與其它烯烴與一或多種茂金屬觸媒以及一氧化二氮接觸，該茂金屬觸媒係包含一或多種過渡金屬成分，該過渡金屬成分具一或多個選自經取代或未經取代環戊二烯基、經取代或未經取代戊二烯基、經取代或未經取代吡咯、經取代或未經取代磷基、經取代或未經取代二氧砷基、經取代或未經取代硼酸苯與經取代或未經取代碳硼烷之基團，以及一或多種共觸媒成分，其中該一氧化二氮係以自 1 ppm 至 10,000 ppm 範圍之用量存在，以減少聚合作用媒介中的靜電荷至相較於無一氧化二氮存在的相同聚合方法中所獲得者。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該過渡金屬成分之金屬係包含一或多種選自由元素週期表中之第 3、4、5、6、7、8、9 及 10 族所組成之群之金屬。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該金屬係選自由鈦、鋯、鈦、釩及鉻所組成之群。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該金屬係選自由鈦、鋯及彼等之混合物所組成之群。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該茂金屬觸媒係承載於載體上。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該載體係選自由矽石、鋁土、氯化鎂及彼等之混合物所組成之群。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含添加鹵化

## 六、申請專利範圍

烴至該聚合作用媒介中。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該鹵化烴係選自由二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯氟甲烷、氯二氟甲烷、二氯二氟甲烷、氟二氯甲烷、氯三氟甲烷、氟三氯甲烷及 1,2-二氯乙烷所組成之群。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中該鹵化烴係氯仿。
10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合作用媒介係氣相。
11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合作用媒介係泥液相。
12. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烯烴係聚乙烯，且該其它烯烴係選自由含 3 至 16 個碳原子之烯烴所組成之群。
13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該其它烯烴係選自由 1-辛烯、1-己烯、4-甲基戊-1-烯、1-戊烯及丙烯所組成之群。
14. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該共聚物係由乙烯及含佔該共聚物重之至少 50 重量%量的乙烯的烯烴之聚合作用所獲得。
15. 一種減少聚合作用媒介中的靜電荷之方法，該聚合作用媒介係包含一種烯烴及／或一種烯烴与其它烯烴，一或多種茂金屬觸媒，其包含一或多種過渡金屬成分，該過渡金屬成分係具一或多個選自經取代或未經取代環戊二烯基、經取代或未經取代戊二烯基、經取代或未經取代吡咯、經取

## 六、申請專利範圍

代或未經取代磷基、經取代或未經取代二氧砷基、經取代或未經取代硼酸苯與經取代或未經取代碳硼烷之基團，以及一或多種共觸媒成分，該方法包含在 30°C 至 150°C 範圍之溫度下，於聚合作用媒介中添加一氧化二氮，其用量為自 1 ppm 至 10,000 ppm，以減少聚合作用媒介中的靜電荷至相較於無一氧化二氮存在的相同聚合方法中所發生者為低。

16. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中該過渡金屬成分之金屬係包含一或多種選自由元素週期表中之第 3、4、5、6、7、8、9 及 10 族所組成之群之金屬。
17. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中該金屬係選自由鈦、鋯、鉛、釩及鉻所組成之群。
18. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中該金屬係選自由鈦、鋯及彼等之混合物所組成之群。
19. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中該茂金屬觸媒係承載於載體上。
20. 根據申請專利範圍第 19 項之方法，其中該載體係選自由矽石、鋁土、氯化鎂及彼等之混合物所組成之群。
21. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其進一步包含添加鹵化烴至該聚合作用媒介中。
22. 根據申請專利範圍第 21 項之方法，其中該鹵化烴係選自由二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯氟甲烷、氯二氟甲烷、二氯二氟甲烷、氟二氯甲烷、氯三氟甲烷、氟三氯甲烷及 1,2-二氯乙烷所組成之群。

## 六、申請專利範圍

23. 根據申請專利範圍第 22 項之方法，其中該鹵化烴係為氯仿。
24. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中該聚合作用媒介係氣相。
25. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中該聚合作用媒介係泥液相。
26. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中該烯烴係聚乙烯，且該其它烯烴係選自由含 3 至 16 個碳原子之烯烴所組成之群。
27. 根據申請專利範圍第 26 項之方法，其中該其它烯烴係選自由 1-辛烯、1-己烯、4-甲基戊-1-烯、1-戊烯及丙烯所組成之群。
28. 根據申請專利範圍第 26 項之方法，其中該共聚物係由乙烯及含佔該共聚物重之至少 50 重量%量的乙烯的烯烴之聚合作用所獲得。