

申請日期	86.07.08
案號	86109623
類別	C08F4/00 1 ⁶ / ₀₂

A4
C4

494111

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 新 名稱	中 文	製備具中間分子量分佈之聚乙烯之高活性催化劑
	英 文	"HIGH ACTIVITY CATALYSTS FOR THE PREPARATION OF POLYETHYLENE WITH AN INTERMEDIATE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION"
二、發明 創作人	姓 名	1. 羅伯 伊芳 敏克 2. 湯瑪斯 艾德華 璦林
	國 籍	1. 2. 均美國
	住、居所	1. 美國新澤西州華倫市 A 門大道 30 號 2. 美國新澤西州柯蘭百瑞市比林小徑 7 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商美孚石油公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國維吉尼亞州法爾費克斯市格羅斯路 3225 號
	代 表 人 姓 名	愛德華.曲.維蘭斯

裝 訂 線

經濟部中央標準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：

美 國(地區) 申請專利，申請日期：1996.7.11 案號：08/677,163，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)

本發明係關於聚合 α -烯烴之方法，此聚合方法用之催化劑，及產生此催化劑之方法。特別地，本發明係關於一種催化劑，及其製法，其產生適合膜應用之具有中間分子量分佈之高密度聚乙烯或線性低密度聚乙烯(LLDPE)，如相當中間值之融化流動比例(MFR)所證明。本發明亦有關以本發明之催化劑進行之高生產力聚合方法。

在商業應用中，具有非常窄分子量分佈(MWD)或非常寬MWD之乙烯均聚物與乙烯/1-烯基共聚物為重要的。然而，近來已發現具有中等MWDs之聚合物對於摻合二或更多種聚合物樣品成為商業重要產物，例如，膜或吹出成型應用，為重要的。

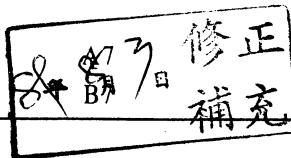
摻合成最終產物之此二或更多種聚合物樣品各可具有非常不同之分子量。一種聚合物樣品通常具有相當高分子量，如0.4-5之高負載融化指數(HLMI)所示，而另一種聚合物樣品具有相當低分子量，如20-1000之融化指數(MI)所示。這些聚合物樣品可在個別聚合反應器中製備，或可在縱列式聚合反應器中製備，在此在聚合方法中循序製備相當高與低分子量部份。

樹脂之分子量分佈之一種測量為融化流動比例(MFR)，其為對所給樹脂之高負載融化指數(HLMI或 I_{21})對融化指數(I_2)之比例。融化流動比例據信為聚合物之分子量分佈之指示，此值越高，分子量分佈越寬。具有相當低MFR值之樹脂，例如，15至30，具有相當窄之分子量分佈。此外，具有相當高MFR值(即，80-150)之樹脂據稱具有相當寬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



五、發明說明 (2)

之MWD。具有中間MWD之樹脂具有30-70之MFR值。

許多催化劑系統呈現生產具有非常低MFR值之樹脂之趨勢。例如，Allen等人之美國專利4,732,882揭示以三乙基鋁活化之 α -烯烴聚合催化劑組合物，其產生具有相當低MFR值與低己烷萃取物之聚合物。其可生產具有中間分子量分佈之乙烯均聚物或含達10莫耳%之1-烴之乙烯/1-烯烴共聚物之催化劑組合物，即，30-70之MFR，其具有相當良好之流動指數反應[流動指數反應指催化劑產生比較在相同聚合條件下以另一種催化劑製造之聚合物為相當低分子量聚合物之能力]。

在多步驟方法製備測量生產力為改良活性之本發明經支撐 α -烯烴聚合催化劑組合物。

藉以下形成乙烯均聚或乙烯共聚催化劑：

(i)提供具有反應性羥基之固態多孔性無機載體在非極性溶劑之漿料；

(ii)以RMgR'化合物浸漬具有羥基之該載體，以形成中間物，此中間物具有大於1之Mg/羥基比例，

其中各該R與R'為1至12個碳原子之烷基而且為相同或不同；

(iii)以TiCl₄處理中間物以形成含鈦中間物，其具有大於0.5之Ti/Mg比例；

(iv)以含1至15個碳原子之含氧電子予體反應含鈦中間物；組合經電子予體處理之含鈦中間物與三乙基鋁，以形成催化劑。此催化劑亦產生具有相當中間分子量分佈、高活

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

性與良好流動指數反應之聚合物。

在本發明催化劑組合物之存在下製備之聚合物為具有短鍵分歧之線形聚乙烯，其為乙烯之均聚物或乙烯與高碳 α -烯烴之共聚物。比較在先前已知之觸媒組合物之存在下製備之類似聚合物，此聚合物呈現相當中間值之融化流動比例(MFR)。因此，以本發明之催化劑組合物製備之聚合物特別適合作為用於膜與吹出成型應用之樹脂製造用之成份。

依照本發明製造之催化劑關於其製造方法敘述於下。

催化劑合成

載體物質為固態、粒狀、多孔性，較佳為無機物質。這些載體物質包括無機物質，如矽及／或鋁之氧化物。此載體物質以具有1微米至250微米，較佳為10微米至150微米之平均粒度之乾燥粉之形式使用。此載體物質亦為多孔性並且具有至少每克3平方米(平方米／克)，而且較佳為至少50平方米／克之表面積。此載體物質應被乾燥，即，無吸收之水。此載體物質之乾燥可藉由在100°至1000°C，較佳為600°C加熱而進行。載體為矽石時，在至少200°C，較佳為200°至850°C而且最佳為在600°C加熱。載體物質必須具有至少一些活性羥基(OH)以產生本發明之催化劑組合物。

在最佳具體實施例，載體為矽石，其在第一催化劑合成步驟之使用前，已藉由以氮流體化及在600°C加熱16小時而脫水，以得到每克0.7毫莫耳(毫莫耳／克)之表面羥基濃度。最佳具體實施例之矽石為高表面積、非晶矽石(表面積=300平方米／克；1.65立方公分／克之孔體積)，而且其為

五、發明說明 (4)

8月 日
補充

W.R. Grace 公司 Davison 化學分部以商標名 Davison 952 或 Davison 955 銷售之物質。矽石為球狀粒子之形式，例如，如藉噴灑乾燥方法而得。

此載體物質在非極性溶劑中漿化，而且生成之漿料接觸至少一種具有實驗式 $R_mMgR'_n$ 之有機鎂組合物。載體物質在溶劑中之漿料藉由將載體引入溶劑中，較佳為同時攪拌，及加熱至 25° 至 100°C ，較佳為 40° 至 60°C 而製備。漿料然後接觸上述有機鎂組合物，同時在上述溫度持續加熱。

有機鎂組合物具有實驗式 $R_mMgR'_n$ ，其中 R 與 R' 為相同或不同之 C_4 - C_{12} 烷基，較佳為 C_4 - C_{10} 烷基，更佳為 C_4 - C_8 正烷基，而且最佳為 R 與 R' 均為丁基，及 m 與 n 各為 0、1 或 2，只要 $m+n$ 等於 Mg 之價數。

適合之非極性溶劑為其中在此使用之所有反應物，即，有機鎂組合物 ($R_mMgR'_n$) 過渡金屬化合物，及含氧電子予體化合物至少為部份可溶性及其在反應溫度為液體。較佳之非極性溶劑為烷屬烴，如異戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷、與癸烷，雖然亦可使用許多其他物質，包括環烷屬烴，如環己烷，芳族，如苯與乙基苯。最佳之非極性溶劑為己烷。在使用前，非極性溶劑應純化，如藉由經矽膠及／或分子篩之浸透，以去除殘量之水、氧、極性化合物，及可負面影響催化劑活性之其他物質。

在此催化劑之合成之最佳具體實施例，加入僅物理地或化學地沈積於載體上之有機鎂組合物之量為重要的，因為溶液中任何過量之有機鎂組合物可反應其他合成化學物及

五、發明說明 (5)

在載體之外沈澱。載體乾燥溫度影響有機鎂組合物可用之載體上位置之數量-乾燥溫度越高，位置之數量越低。因此，有機鎂組合物對羥基之確實莫耳比例改變而且必須以按件基礎決定，以確定僅恰好之有機鎂組合物加入溶液及沈積於載體上，而不在溶液中遺留任何過量之有機鎂組合物。

此外，據信沈積於載體上之有機鎂組合物之莫耳量大於載體上羥基之莫耳含量。因此，所給之莫耳比例意圖僅為大約指引，有機鎂組合物在此具體實施例之確實量必須由以上討論之功能限制控制，即，必須不大於可沈積於載體上者。如果大於此量加入溶劑，過量可反應用於製備之其他化合物，因而形成載體以外之沈澱，其對本催化劑之合成為有害的，而且必須避免。不大於沈積於載體上之有機鎂組合物之量可以任何習知方法決定，例如，藉由將有機鎂組合物加入載體於溶劑中之漿料，同時攪拌漿料，直到偵檢到有機鎂組合物為溶劑中之溶液。

例如，對於在 600°C 加熱之矽石載體，加入漿料之有機鎂組合物之量為使得 Mg 對固體載體上羥基 (OH) 之莫耳比例為 1:1 至 3:1，較佳為 1.1:1 至 2:1，更佳為 1.2:1 至 1.8:1 而且最佳為 1.4:1。有機鎂組合物溶於非極性溶劑以形成溶液，有機鎂組合物由其沈積於載體上。

亦可加入對沈積於載體上為過量之有機鎂組合物之量，然後去除任何過量之有機鎂組合物，例如，藉過濾或清洗。然而，此替代比上述最佳具體實施例為較不希望的。

有機鎂化合物加成後，漿料接觸至少一種溶於非極性溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (6)

劑之過渡金屬化合物。此合成步驟在 25° 至 75°C，較佳為在 30° 至 65°C，而且最佳為在 40° 至 55°C 進行。在較佳具體實施例，所加入過渡金屬化合物之量不大於可沈積於載體上者。載體之 Mg 對過渡金屬及過渡金屬對羰基之確實莫耳比例因此不同 (例如，視載體乾燥溫度而定)，而且必須以按件基礎決定。例如，對於在 200° 至 850°C 加熱之矽石載體，過渡金屬化合物之量為使得載體之源自過渡金屬化合物之過渡金屬對羰基之莫耳比例為 1 至 2.0，較佳為 1.2 至 1.8。過渡金屬化合物之量亦為使得 Mg 對過渡金屬之莫耳比例為 0.5 至 3，較佳為 1 至 2。發現這些莫耳比例產生可產生具有 30 至 60 之相當中間溶化流動比例值之樹脂之催化劑組合物。

在此使用之適合之過渡金屬化合物為元素週期表第 4 與 5 族金屬之化合物，如化學與工程新聞 63(5)，27，1985 所公佈，只要此化合物溶於非極性溶劑。此化合物之非限制實例為鈦與鈱鹵化物，例如，四氯化鈦 $TiCl_4$ 、四氯化鈱 VCl_4 、三氯氧化鈱 $VOCl_3$ 、鈦與鈱烷氧化物，其中烷氧化物部份具有 1 至 20 個碳原子，較佳為 1 至 6 個碳原子之分歧或未分歧烷基基團。較佳之過渡金屬化合物為鈦化合物，較佳為四價鈦化合物。最佳之鈦化合物為四氯化鈦。

此過渡金屬化合物之混合物亦可使用而且通常對可包括之過渡金屬化合物並無限制。可單獨使用之任何過渡金屬化合物亦可結合其他過渡金屬化合物而使用。

用於催化劑合成之含氧電子予體各具有式 R_1COOR_2 與 R_3-O-R_4 ，或 R_4-OH 。 R_1 與 R_2 可為相同或不同而且各含 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

至15個碳原子。各 R_1 與 R_2 可為烷基、芳基、經烷基取代之芳基； R_3 與 R_4 可為相同或不同而且各含1至15個碳原子，並且可為烷基、芳基、經烷基取代之芳基或經芳基取代之烷基、或伸烷基；此定義包含 R_3 與 R_4 一起形成伸烷基，因而定義 R_3OR_4 如環形醚。較佳之含氧電子予體包括對-甲苯酚、甲醇、苯甲酸乙酯、四氫呋喃、與正丁醚。最佳為，含氧電子予體為苯甲酸乙酯、四氫呋喃或正丁醚。

較佳為，電子予體為酯或醚，其在對合成漿料之過渡金屬加成後加入催化劑合成。電子予體(ED)以有效增加催化劑生產力，及其對所產生聚合物在範圍為0.1至40,000之HLMI範圍為30至60之MFR之選擇性之量加入。實際上，此量範圍為0.5至2.0之Ti/ED莫耳比例。

非極性溶劑在先質形成後緩慢地去除，例如，藉蒸餾或蒸發。自合成混合物去除非極性溶劑之溫度影響生成催化劑組合物之生產力。較低之溶劑去除溫度產生實質上比以較高溶劑去除溫度產生者較具活性之催化劑組合物。因此，較佳為在40°至65°C，較佳為在45°至55°C而且最佳為在55°C藉乾燥、蒸餾或蒸發或任何其他之習之方法去除非極性溶劑。

生成之自由流動粉末，在此稱為催化劑先質，組合有機鋁活化劑。本發明先質與三乙基鋁作為活化劑之組合產生具有非常高活性之 α -烯烴聚合催化劑組合物。此活化劑以至少有效促進本發明固態催化劑成份之聚合活性之量使用。活化劑之量足以給予15:1至1000:1，較佳為20:1至

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

8.87

300:1，而且最佳為25:1至100:1之Al:Ti莫耳比例。

不希望受任何操作理論束縛，據信本發明之催化劑組合物藉由在非極性溶劑中以依序加入載體漿料之催化劑成份化學浸漬載體而產生。因此，所有之催化劑合成化學成份必須溶於用於合成之非極性溶劑。試劑加成之次序亦為重要的，因為對依序加入非極性溶劑(液體)與固態載體物質或此物質支撐之催化劑中間物(固體)之化學成份間之化學反應預測催化劑合成步驟。因此，反應為固-液反應。例如，催化劑合成步驟必須以避免二或更多試劑在非極性溶劑中反應而形成不溶於固態催化劑載體之孔外之非極性溶劑之反應產物之方法進行。此不溶性反應產物無法與載體或催化劑中間物反應，因此無法加入催化劑組合物之固態載體。

本發明之催化劑先質在實質上無水、氧、與其他催化劑毒素之下製備。此催化劑毒素可在催化劑製備步驟時藉任何已知之方法排除，例如，藉由在氮氣、氫氣或其他惰氣之氣氛下進行製備。惰氣沖洗可作為在製備時排除外部污染物及去除由淨、液體反應產物之製備生成之不欲反應副產物之雙重目的。用於催化劑之非極性溶劑之純化對於此點亦為有用的。

催化劑可藉由將活化劑與催化劑分別加入聚合介質而原地活化。亦可在其引入聚合介質之前，例如，在其引入聚合介質之前達2小時，於-40°至100°C之溫度組合催化劑與活化劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (9)

8987

聚合

藉任何適當之方法，以依照本發明製備之催化劑聚合乙烯均聚物或乙烯/1-烯烴共聚物。此方法包括在懸浮液、在溶液或在氣相進行之聚合。氣相聚合反應較佳，例如，發生於攪拌床反應器，及特別是流體化床反應器。

聚合物之分子量可藉已知方法控制，例如，藉由使用氫。使用依照本發明製造之催化劑，在聚合於相當低溫進行時，例如，30°至105°C，分子量可藉氫適當地控制。此分子量控制可藉所產生聚合物之溶化指數(I₂)之可測量正變化而證明。

在本發明催化劑之存在下製備之聚合物之分子量分佈，如以MFR值表示，由30改變至60，較佳為32至50。如熟悉此技藝者所已知，此MFR值為聚合物之相當中間分子量分佈之指示。亦如熟悉此技藝者所已知，此MFR值為適合作為用於膜或吹出成型應用之聚合物用之成份之聚合物之指示。MFR在此定義為高負載溶化指數(HLMI或I₂₁)除以溶化指數之比例，即，

$$MFR = \frac{I_{21}}{I_2}$$

較低之MFR值表示相當窄之分子量分佈聚合物。

依照本發明製備之催化劑為高活性而且可具有每克催化劑每100psia乙烯於1小時為至少1至5公斤聚合物之活性。

依照本發明製備之聚乙烯聚合物為乙烯之均聚物或乙烯與一或更多C₃-C₁₀α-烯烴之共聚物。因此，具有兩種單體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(10)

單位之共聚物亦可為具有三種單體單位之三聚物。此聚合物之特別實例包括乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/4-甲基/1-戊烯共聚物、乙烯/1-丁烯/1-己烯三聚物、乙烯/丙烯/1-己烯三聚物與乙烯/丙烯/1-丁烯三聚物。

依照本發明製造之聚乙烯聚合物較佳為含至少80重量百分比之乙烯單位。

製造依照本發明之聚乙烯聚合物之特別希望方法為流體床反應器。操作之反應器與方法敘述於Levine等人之美國專利4,011,382、Karol等人之美國專利4,302,566、及Nowlin等人之美國專利4,481,301，其全部內容在此均併入作為參考。於此反應器製造之聚合物含催化劑粒子，因為催化劑並未自聚合物分離。

較佳為，依照本發明，具有可處理性與機械性質之所需組合之雙型乙烯聚合物摻合物藉由包括在以下條件下於縱列模式操作之流體化床反應器，在至少兩個氣相聚合包含主要部份乙烯之氣態單體成份之步驟產生。在第一反應器於不高於0.3之氫/乙烯莫耳比例及不高於0.3之乙烯分壓，包含單體組合物與視情況少量氫之氣體在聚合條件下接觸本發明之觸媒，以產生相當高分子量(HMW)聚合物粉末，其中聚合物沈積於催化劑粒子上。含催化劑之HMW聚合物粉末然後與視情況之另外之活化劑(或催化劑)，其可與用於第一反應器之共催化劑相同或不同但是無另外之過渡金屬成份，及與包含氫與單體組合物之氣態混合物一起轉移

五、發明說明 (11)

至第二反應器，其中另外之聚合在至少0.9之氫／乙烯莫耳比例，此比例足夠高使得其為第一反應器之至少8.0倍，及第一反應器之至少1.7倍之乙烯分壓進行，以產生相當低分子量(LMW)聚合物，其大多沈積於來自第一反應器之HMW聚合物／催化劑粒子之上及之內，使得離開第二反應器之雙型聚合物之HMW聚合物部份為至少0.35。

以上之條件提供其中趨於污染壓縮器與其他裝置之細粒之產生保持相當低程度之方法。此外，此條件在第一反應器提供抑制程度之生產力，及在第二反應器生成增加程度之生產力，而產生具有有利熔化流動比例(MFR，分子量分佈之指示)與高度均質性(以低程度凝膠與低俗質指數表示)之雙型聚合物摻合物，其由處理操作固有地生成之各最終聚合物粒子之HMW與LMW聚合物高程度摻合造成。雙型摻合物可處理成具有機械性質之優異組合之家用工業化學物用之膜與容器而無不當之困難。

進入兩個反應器之氣態單體可完全包括乙烯或可包含優勢乙烯及如含3至10個碳原子之 α -烯烴之少量共單體。共單體可存在於進入任一或兩個反應器之單體組合物中。

在許多情形，單體組合物在兩個反應器並不相同。例如在製造意圖用於高密度膜之樹脂，較佳為進入第一反應器之單體含如1-己烯之少量共單體，使得雙型產物之HMW成份為共聚物，而進料至第二反應器之單體本質上包括乙烯，使得產物之LMW成份實質上為乙烯均聚物。在使用共單體以在任一或兩個反應器得到所需共聚物時，共單體對乙

五、發明說明 (12)

烯之莫耳比例可為，例如，0.005至0.7，較佳為0.04至0.6之範圍。

可或不使用氫以調整在第一反應器製造之HMW聚合物之分子量。因此，氫可進料至第一反應器，使得氫對乙烯(H_2/C_2 比例)之莫耳比例為，例如，達0.3，較佳為0.005至0.2。在第二反應器中，需要產生具有夠低分子量及足量之LMW聚合物，而以最小之處理難度產生可形成最終使用產品之雙型樹脂，如家用工業化學物用之膜與容器，其具有機械性質之優異組合。因此，氫與含乙烯單體進料至第二反應器，使得氣相之氫對乙烯莫耳比例為0.9，較佳為0.9至5.0之範圍而且最佳為1.0至3.5之範圍。此外，為了提供第一與第二反應器中聚合物之足夠分子量差異，以得到具有所需處理性與機械性質所需程度之夠寬分子量分佈之雙型樹脂產物，兩個反應器中之氫對乙烯莫耳比例應為使得在第二反應器之比例為在第一反應器之比例之至少8.0倍，例如，在第一反應器之比例之8.0至10,000倍之範圍，而且較佳為此比例之10至200倍。

使用前述之氫對乙烯比例以各得到在第一與第二反應器產生之HMW與LMW聚合物之所需分子量趨於在第一反應器生成相當高聚合物生產力，及在第二反應器之相當低生產力。其趨於依序生成含太少LMW聚合物之雙型聚合物產物以維持令人滿意之處理性。本發明之重要部份在於，可藉由在兩個反應器中使用乙烯分壓以降低第一反應器之聚合物生產力及提高第二反應器之此生產力，而大為克服此

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

效果之發現。因此，用於第一反應器之乙烯分壓不高於100 psia，例如，在15至100 psia之範圍，較佳為在20至80 psia之範圍，及在第二反應器之乙烯分壓為，例如，在26至170 psia之範圍，較佳為45至120 psia之範圍，以在任何指定方法之乙烯分壓為使得第二之乙烯分壓對第一反應器之比例為1.7，較佳為1.7至7.0，而且更佳為2.0至4.0。

如果為了任何目的而需要，例如，控制表面氣體速度或吸收反應熱，除了單體與氫，如氮之情氣亦可存在於一個或兩個反應器中。因此，在兩個反應器之總壓可在，例如，100至600 psig，較佳為200至350 psig之範圍。

在第一反應器之聚合溫度可在，例如，60°至130°C，較佳為60°至90°C之範圍，而在第二反應器之溫度可在，例如，80°至130°C，較佳為90°至120°C之範圍。為了在兩個反應器控制分子量與生產力之目的，較佳為在第二反應器之溫度比第一反應器高至少10°C，較佳為高30°至60°C。

催化劑在各反應器之停留時間控制為使得在第一反應器抑制生產力而在第二反應器增強，與雙型聚合物產物之所需性質一致。因此，停留時間可為，例如，在第一反應器為0.5至6小時，較佳為1至3小時，及例如，在第二反應器為1至12小時，較佳為2.5至5小時，以在第二反應器對在第一反應器之停留時間比例在5對0.7，較佳為2至1之範圍。

經過兩個反應器之表面氣體速度足夠高以有效分散反應熱，以防止溫度上升至部份融化聚合物及關閉反應器之程度，及高到足以維持流體化床之整體性。此氣體速度在，

(請先閱讀背面之注意事項再
為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

例如，40至120，較佳為50至90公分／秒之範圍。

第一反應器中之處理關於催化劑中每克原子過渡金屬之聚合物克數乘以 10^6 之生產力，例如，可在1.6至16.0，較佳為3.2至9.6之範圍；在第二反應器，生產力在，例如，0.6至9.6，較佳為1.6至3.5之範圍，及在全部之處理，生產力在，例如，2.2至25.6，較佳為4.8至16.0之範圍。以上之範圍基於樹脂產物中殘餘催化劑金屬之分析。

在第一反應器產生之聚合物具有，例如，0.05至5，較佳為0.1至3克／10分鐘之流動指數(FI或 I_{21} ，在 190°C 依照ASTM D-1238，條件F測量)，及例如，在0.890至0.960，較佳為0.900至0.940克／cc之範圍之密度。

在第一反應器產生之聚合物具有，例如，在10至4000，較佳為15至2000克／10分鐘之範圍之熔化指數(MI或 I_2 ，在 190°C 依照ASTM D-1238，條件E測量)，及例如，在0.890至0.976，較佳為0.930至0.976克／cc之範圍之密度。這些值基於使用穩定狀態處理數據之單反應器處理模式而計算。

得自第二反應器之最終粒狀雙型聚合物具有至少0.35，較佳為在0.35至0.75，更佳為0.45至0.65之範圍之HMW聚合物之重量部份，例如，在3至200，較佳為6至100克／10分鐘之範圍之流動指數，例如，在60至250，較佳為80至150之範圍之熔化流動比例(MFR，如流動指數對溶化指數之比例而計算)，例如，在0.89至0.965，較佳為0.910至0.960之範圍之密度，例如，在127至1270，較佳為380

五、發明說明 (15)

至1100微米之範圍之平均粒度(APS)，及低於10重量%，較佳為低於3重量%之細粒含量(定義為通過120篩目濾網之粒子)。關於細粒含量，已發現在第一(HMW)反應器產生非常低量之細粒，而且細粒之百分比在第二反應器中改變非常少。其為令人驚奇的，因為在第一或氣相之唯一反應器時，流體化床系統流出產生如在此定義之相當低分子量(LMW)聚合物，而產生相當大量之細粒。其可能之解釋為，在本發明之方法中，在第二反應器中形成之LMW聚合物主要沈積於在第一反應器中產生之HMW聚合物粒子之孔隙結構內，減少LMW細粒之形成。其由第二反應器中沈降體密度(SBD)增加而APS保持相當固定而顯示。

在由通過Brabender擠製器兩次以確定均勻摻和而安定及複合之粒狀樹脂形成小球時，此小球具有，例如，在3至200，較佳為6至100克/10分鐘之範圍之流動指數，例如，在60至250，較佳為80至150之範圍之融化流動比例，及例如，在1.0至1.5，較佳為1.0至1.3之範圍之異質指數(HI，顆粒之FI對球狀樹脂之比例)。HI表示球狀樹脂之粒子間異質之相對程度。

以下之實例進一步描述本發明之重要特點。然而，用於實例之指定之反應物與反應條件並非限制本發明之範圍對熟悉此技藝者為明顯的。

實例1

催化劑製備：

所有之運作藉由使用標準Schlenk技術在氮氣氣氛下進行

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

年 月 日

修正
補充

。在 200 毫升之 Schlenk 燒瓶安置 7.0 克之 Davison 級 955 矽石，其先在 600°C 於氮氣沖洗下乾燥 16 小時。己烷 (90 毫升) 加入矽石。二丁基鎂 (7.0 毫莫耳) 在 50° 至 55°C 加入攪拌之漿料，並且持續攪拌 1 小時。TiCl₄ (7.0 毫莫耳) 加入反應燒瓶 (50° 至 55°C) 並且持續攪拌 1 小時。電子予體 (7.0 毫莫耳) 然後加入燒瓶 (50° 至 55°C) 並且持續攪拌另外 1 小時。然後在 50° 至 55°C 以氮氣沖洗藉蒸餾去除己烷。產率變化為 8.4-9.3 克，視使用之電子予體而定。

在相同聚合條件下使用這些催化劑製備乙烯/1-己烯共聚物。典型實例示於以下。在 50°C 緩慢氮氣沖洗下之 1.6 公升不銹鋼熱壓器充滿 750 毫升之無水己烷、30 毫升之無水 1-己烯、與 3.0 毫莫耳之三乙基鋁。反應器封閉，攪拌提高至 900rpm，及內溫增至 85°C。內壓以氫提高 12psi。引入乙烯以維持壓力於 120psig。內溫降至 80°C，20.0 毫克之催化劑以乙烯過壓引入反應器，而且內溫增加及保持在 85°C。聚合持續 60 分鐘，然後停止乙烯供應及反應器可冷卻至室溫。收雙聚乙烯及風乾。

以下所給為依照序列製備之催化劑之生產力、流動指數、與融化流動比例。

五、發明說明 (17)

Ex.	DBM	TiCl ₄	電子予體		
	SiO ₂ ----->	----->	----->		
	電子予體	生產力*	熔化指數	流動指數	MFR
			(I ₂)	(I ₂₁)	
1 ^{xx}	無 (對照)	590	0.03	2.4	70.1
2	對-甲苯酚	1120	0.13	5.1	39.8
3	甲醇	1150	0.08	3.5	43.4
4	苯甲酸乙酯	2250	0.19	5.7	30.5
5	四氫呋喃	2720	0.16	6.0	36.4
6	正丁醚	2780	0.22	6.9	31.3

* 生產力以每克催化劑-小時-100psi 乙烯之聚乙烯數之單位而給予。

xx 比較性

數據顯示電子予體之加入實質上增加催化劑之生產力。使用醚作為電子予體(實例5與6)產生具有最高生產力之催化劑。因此，四氫呋喃與正丁醚為比擬之電子予體。酯(苯甲酸乙酯)電子予體產生具有稍低生產力之催化劑，而醇與經取代之酚電子予體催化劑比醚電子予體催化劑為較不活性。本發明催化劑產生之聚合物呈現中間分子量分佈，如30-45之MFR值所示，及低分子量，如較高熔化指數(I₂)值所示。因此，此催化劑具有比比較性催化劑佳之熔化指數反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

89年8月3日 修正
補充 A5
B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備具中間分子量分佈之聚乙烯之高活性催化劑)

在多步驟方法中製備當以生產力度量時具有經改良活性之本發明經支撐 α -烯烴聚合催化劑組合物。

一種乙烯均聚或乙烯共聚催化劑係以下列步驟形成

(i) 提供具有反應性羥基(-OH)之固態多孔性無機載體與非極性溶劑之漿液；

(ii) 以RMgR'化合物浸漬該具有-OH基之載體，以形成中間物，此中間物具有小於1之-OH基：Mg比例，

其中各該R與R'為1至12個碳原子之烷基而且為相同或不同；

(iii) 以TiCl₄處理該中間物以形成含鈦中間物，其具有小於1之-OH基：Ti比例；

英文發明摘要 (發明之名稱："HIGH ACTIVITY CATALYSTS FOR THE PREPARATION OF POLYETHYLENE WITH AN INTERMEDIATE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION")

A supported alpha-olefin polymerization catalyst composition of this invention of improved activity as measured by productivity is prepared in a multi-step process.

An ethylene homopolymerization or ethylene copolymerization catalyst is formed by:

(i) providing a slurry of a solid porous inorganic support having reactive hydroxyl (-OH) groups and a non-polar solvent;

(ii) impregnating said support having -OH groups, with RMgR' compound, to form an intermediate, which intermediate has an -OH group:Mg ratio of less than 1,

wherein each of said R and R' is alkyl of 1 to 12 carbon atoms and is the same or different;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

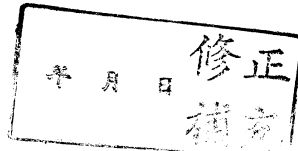
(iv)使含鈦中間物與一數量之含1至15個碳原子之含氧電子予體反應，使已經電子予體處理之含鈦中間物與三乙基鋁結合而形成催化劑。此催化劑亦會產生具有相對中間分子量分佈之聚合物。

英文發明摘要(發明之名稱:)

(iii) treating the intermediate with $TiCl_4$ to form a titanium containing intermediate which has an -OH group:Ti ratio of less than 1;

(iv) reacting the titanium containing intermediate with an amount of oxygen containing electron donor containing 1 to 15 carbon atoms, combining the electron donor treated titanium containing intermediate with triethylaluminum to form the catalyst. The catalyst also produces polymers having relatively intermediate molecular weight distribution.

六、申請專利範圍



1. 一種乙烯均聚或乙烯共聚催化劑，其係控制以溶化流動比例(MFR)測定時之聚合產物之分子量分佈，其中該催化劑是由以下步驟形成：

(i) 提供具有反應性(-OH)基之固態多孔性無機載體與非極性溶劑之漿液；

(ii) 以RMgR'化合物浸漬具有該-OH基之載體，以形成中間物，此中間物具有小於1之-OH基：Mg比例，

其中各該R與R'為1至12個碳原子之烷基而且為相同或不同，及其中RMgR'可溶於該非極性溶劑中；

其中用於該步驟(i)中之RMgR'量係致使莫耳比Mg:OH為1:1至3:1，

(iii) 以TiCl₄處理該中間物以形成含鈦中間物，其具有小於1之-OH基：Ti比例；

其中存在於該步驟(iii)中之TiCl₄量係致使Mg對Ti之莫耳比為0.5至2，其改良包括：

(iv) 使含鈦中間物與含2至15個碳原子之含氧電子予體反應；使已經電子予體處理之含鈦中間物與三乙基鋁結合；

其中該電子予體係以有效提供0.5至2之鈦(金屬)：電子予體之莫耳比之量存在，及

其中在0.1至40000之高負載溶化指數(HLMI)下，該測定之MFR範圍係為30至60，

其中，在與步驟(i)中之溶劑接觸之前，該固態多孔性無機載體係於自100°C至1000°C之溫度下加熱。

六、申請專利範圍

2. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其中R與R'為C₄-C₈烷基。
3. 根據申請專利範圍第2項之催化劑，其中存在於該步驟(iii)中之TiCl₄量係致使Mg:Ti之莫耳比為1至1.5。
4. 根據申請專利範圍第3項之催化劑，其中該用於該步驟(i)中之RMgR'量係致使莫耳比Mg:OH為1.1:1至2:1。
5. 根據申請專利範圍第4項之催化劑，其中該固態、多孔性無機載體為矽石，其在與步驟(i)中之溶劑接觸之前，係在至少200°C之溫度下加熱。
6. 根據申請專利範圍第5項之催化劑，其中該矽石在加熱後具有0.7毫莫耳/克之表面羥基濃度，300平方米/克之表面積，及1.65立方米/克之孔隙體積。
7. 一種乙烯均聚或共聚方法，其包括在乙烯均聚或共聚條件下，以根據申請專利範圍第1項之催化劑接觸包含乙烯之進料，以得到以MFR測定時之聚合產物之分子量分佈。