

公 告 本

申請日期	82 年 12 月 3 日
案 號	82110213
類 別	Int. Cl. 6 (01F 1/00, 1/44)

304958

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	低分子量聚-1-烯屬烴之產製方法
	英 文	Process for producing low molecular-weight poly-1-olefins
二、發明人	姓 名	(1) 魯德威格·波姆 Bohm, Ludwig (2) 漢斯-菲德克·賀曼 Herrmann, Hans-Friedrich (3) 喬辛·柏索德 Berthold, Joachim
	籍 貫 (國籍)	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國哈特森D六五七九五里昂哈德街三六號 Leonhardstraße 36, D-65795 Hattersheim/ Main, Germany (2) 德國達木士塔D六四二九一史汀田三號 Im Steinfeld 3, D-64291 Darmstadt, Germany (3) 德國艾普史坦/陶努斯·塔布利克三號 Talblick 3, D-65817 Eppstein/Taunus, Germany
	住、居所 (事務所)	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 赫斯特化工廠 Hoechst Aktiengesellschaft
	籍 貫 (國籍)	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國緬因河畔法蘭克福八〇D六二三〇 D-6230 Frankfurt am Main 80, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 烏里奇·特格 Tergau, Ulrich 亞伯特·英吉哈德 Engelhardt, Albrecht

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

304958

申請日期	82 年 12 月 3 日
索 號	82110213
類 別	

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明 專利說明書

一、發明 創作名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作人	姓 名	(4) 蓋德·侯納 Hohner, Gerd (5) 瑞納·雷奇 Lecht, Rainer (6) 漢斯·維特 Vetter, Hans Joachim
	籍 貫 (國籍)	(4) 德國 (5) 德國 (6) 德國 (4) 德國蓋斯托芬·阿道夫波伊爾街二六號 Adolf-v.-Baeyer-Straße 26, D-86368 Gersthofen, Germany
	住、居所	(5) 德國科漢(陶努斯)·費德堡街七十八號 Feldbergstr. 78, D-65779 Kelkheim(Taunus), Germany
		(6) 德國索登(陶努斯)·奧瑞尼恩街三十九號 Oranienstr. 39, D-65812 Bad Soden/Taunus, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	籍 貫 (國籍)	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

五、發明說明(1)

本發明係有關於使用觸媒以製造低分子量聚-1-烯屬烴 (low molecular-weight poly-1-olefins) 之方法，其中，觸媒是在飽和烴類 (saturated hydrocarbon's) 或烴類混合物中以醇鎂分散體 (magnesium alkoxide dispersion) 為基底。

醇鎂 $Mg(O R^1)(O R^2)$ 或「複雜 (complex)」醇鎂與鈦、鋯、鈮或鉻等化合物反應而生成固體類，此類固體與週期表第1至第3族之有機金屬化合物共同生成絕佳之用於烯屬烴聚合作用之觸媒。

在熟知的技藝中，1-烯屬烴可在混合觸媒的參與下予以聚合，觸媒中的過渡金屬組份是經由醇鎂與含鹵素之四價鈦化合物反應而得 (參閱美國專利 3 644 318)。此種醇鎂是充作粉狀 (pulverulent) 之生產用產品。

另一種熟知的方法是溶解的醇鎂與含鹵素的 $F i$ 或 v 化合物以及過渡金屬醇鹽 (fransition metal alkoxide) 反應 (參閱歐洲專利 3 19 173)。因而生成之觸媒顆粒為球狀且具有平均顆粒大小由 10 至 $70 \mu m$ 。

再一種熟知的觸媒組份製備法 (參閱歐洲專利 2 23 011) 是含鹵素之四價鈦化合物與含有至少 40 重量%之低於 $63 \mu m$ 直徑顆粒之醇鎂反應。具有此種顆粒大小之醇鎂是利用球磨 (ball mill) 方式研磨而得。

以此類觸媒的低分子量聚烯屬烴產製方法中會遭遇到

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

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(2)

一個問題，此亦即以氫調節 (regulation with hydrogen) 時會造成活性嚴重的降低。以四氯化鈦與乙醇鎂 (magnesium ethoxide) 反應而得之觸媒中，活性低於 300 g/mmole 的 Ti 已經用於聚烯屬烴蠟的製造 (參閱德國專利 1 9 2 9 8 6 3)。

經發現，若醇鎂在飽和烴類或烴類混合物中是充作分散體使用，則可得到具有高至非常高活性的觸媒，即使是以氫當作分子量調節作用下亦是如此，且此類觸媒亦可提供控制聚合物粒度分佈的機會。其中，飽和烴類或烴類混合物是由醇鎂懸浮體強力剪切 (intensive shearing) 而得。

因此，本發明提供一種利用具有 $R^4CH=CH_2$ 分子式之 1-烯屬烴之單純聚合作用或共聚合作用而生成具有低於 $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ 黏度值之低分子量聚-1-烯屬烴之方法，其中， R^4 是氫原子或具有 1 至 10 個碳原子之烷基，且進行於懸浮體、溶液或氣相中，溫度為 20 至 200 °C，壓力為 0.5 至 50 bar，且在觸媒的作用下進行；觸媒包括由具有 100 至 3000 nm 粒度之醇鎂分散體與過渡金屬化合物以及有機鋁化物 (組份 a) 亦且與週期表 I、II 或 III 族金屬之有機金屬化合物 (組份 b) 反應之生成物，其包括在觸媒的參與下所進行之聚合作用；觸媒中的組份 a 是經由醇鎂分散體與鈦、鋯、鈮、鉻等金屬之化合物反應，再與含氯之有機鋁化物反應而製備。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

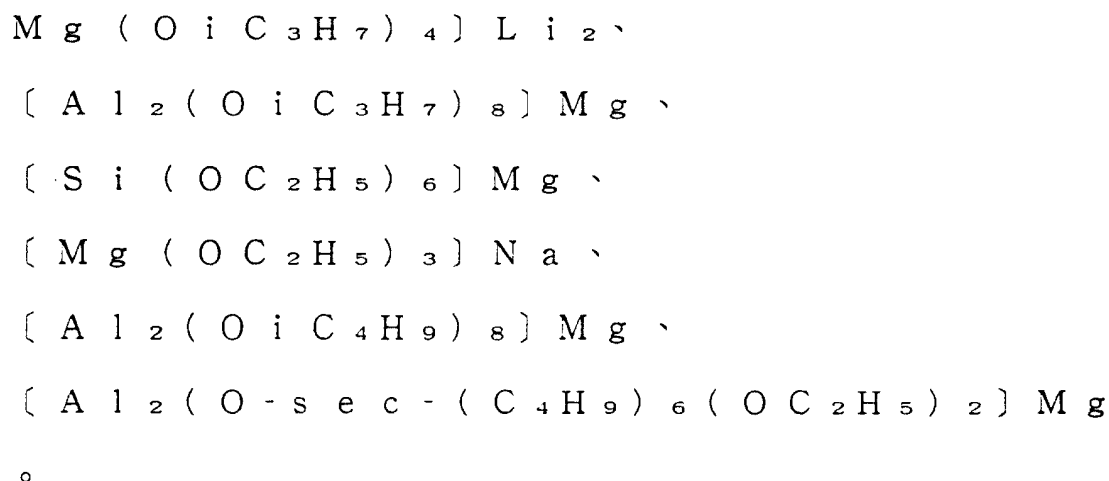
線

五、發明說明(3)

再者，本發明係有關於使用在本方法中之觸媒之製備方法。

組份 a 是利用生產用醇鎂而製備。此種醇鎂可以是具有分子式 $Mg(OR^1)(OR^2)$ 之“簡單(simple)”醇鎂，其中， R^1 與 R^2 可互同亦可互不相同，且為具有 1 至 6 個碳原子之烷基。其實例如 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $Mg(OiC_3H_7)_2$ 、 $Mg(OnC_4H_9)_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)(OC_3H_7)$ 等。具有分子式 $Mg(OR)_nX_m$ 之“簡單”醇鎂亦可使用，其中，X 是氫、 $(SO_4)_{1/2}$ 、OH、 $(CO_3)_{1/2}$ 、 $(PO_4)_{1/2}$ 或 Cl，R 則具有相同於上述 R^1 或 R^2 之意義且 $n + m = 2$ 。

然而，“複雜”醇鎂亦可使用。“複雜”醇鎂是指醇鎂中除了鎂之外亦含有週期表第 1 至第 4 族中之至少一種金屬。此種“複雜”醇鎂之實例如 [



“複雜”醇鎂可經由熟知的方法而製備，其製備方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

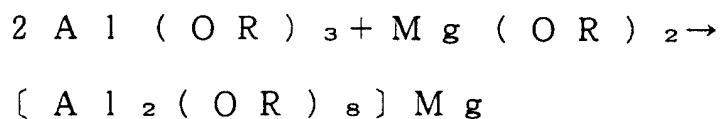
裝

訂

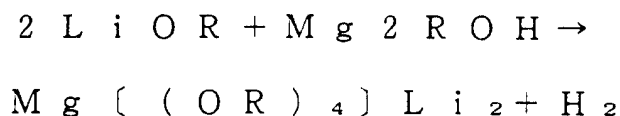
線

五、發明說明(4)
的實例如下：

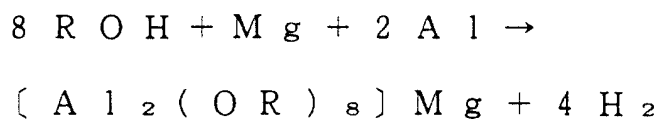
1. 兩種金屬醇鹽 (metal alkoxides) 互相反應於適當的溶劑中，例如



2. 鎂溶解於金屬醇鹽的乙醇溶液中



3. 兩種金屬同時溶觸於乙醇中



較佳是使用簡單醇鎂，特別是 $\text{Mg (OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Mg (OC}_3\text{H}_7)_2$ 與 $\text{Mg (OiC}_3\text{H}_7)_2$ 。

市售的 $\text{Mg (OC}_2\text{H}_5)_2$ 一般具有下列規格：

鎂含量	21 - 22 重量 %
$\text{Mg (OH)}_2 + \text{MgCO}_3$ 總含量	≤ 1 重量 %
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 含量	< 0.3 重量 %

其平均顆粒直為 $500 \mu\text{m}$ 。90% 的顆粒具有顆粒

五、發明說明(5)

直徑在 2 0 0 至 1 2 0 0 μ m 範圍內。

市售的醇鎂是懸浮於惰性飽和烴類或烴類混合物中。此種懸浮液是利用高速混合物(均化器(homogenizer))在反應器中的保護氣體(Ar、N₂)作用下轉化成醇鎂分散體。(均化器例如是® Ultra-Turrax或® Dispax, IKA-Maschinenbau Janke & Kunkel GmbH)。

醇鎂懸浮液(亦可參閱Römpf's Chemielexikon, Frank'sche Verlagsanstalt, stuttgart, 第8版(1987), 第4076頁)含有在飽和烴類或烴類混合物裡充作固態不溶顆粒(solid msoluble particles)之醇鎂。此種懸浮液是混濁的(turbid)且不透明, 且表現出紐頓行為(Newtonian behavior)(亦可參閱W:-M.Kulicke, Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen[材料與材料混合物之流動行為], Hüthig & Wept Verlag, Basel, 1986, 第29頁)且在25℃具有0.0003至0.0008 Pa.s之黏度。若此醇鎂懸浮液在25℃以高速混合機(均化器)處理, 則在約半小時過後可看到懸浮粒子迅速粉碎(comminution), 混濁度急劇增加且黏度昇高到0.0015至0.0025 Pa.s。再經過一段時間(約2至8小時), 混濁度消失且黏度再度昇高到0.006至0.010 Pa.s。無法再觀察到醇鎂粒子。此表示已形成醇鎂分散體(液膠(lyogel))。此類醇鎂分散體(柴油之1.2莫耳之乙醇鎂/dm³)不再具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

有紐頓行爲。在 25 °C 以旋轉黏度計測量到的剪切黏度爲剪切速度的函數。此類醇鎂懸浮體具有假塑性流動行爲 (pseudoplastic flow behavior)。假塑性流動行爲的特徵在於剪切流動 (shear flow) 只發生於一定剪應力之上 (在上例中，柴油 (C₁₀/C₁₁ 石油餾份) 之 1.2 莫耳乙醇鎂 / dm³，在約 2 Pa 的壓力下) 且其特徵在於剪切黏度，因而假設爲一固定值 (在此爲 0.006 Pa.s)。

若此醇鎂分散體以大量的飽和烴類或烴類混合物稀釋 (1:100)，則醇鎂平均顆粒直徑可利用動態光散射 (dynamic light scattering) 測量儀器 (® Malvern 系統 4700) 測得其範圍在 100 至 3000 nm (0.1 至 3 μm)。這代表平均顆粒直徑 (約 500 μm) 已發低至超過 100 倍之多。

醇鎂分散體與懸浮體可以兩種基本特徵加以分辨。此兩種特徵如上所示爲分散體實質上較懸浮體具有黏性且分散體沉降 (sedimentation) 速度遠慢於懸浮體以及沉降程度 (數小時) 遠小於懸浮體。

合適的惰性飽和烴類是脂族或環脂族烴類，諸如是丁烷、戊烷、己烷、庚烷、異辛烷、環己烷、甲基環己烷等，亦可爲芳香族烴類，諸如是甲苯、二甲苯；經過仔細去氧的部份氫化柴油餾份或汽油餾份，硫化物與水份 (moisture) 亦可使用。

爲了要製備觸媒組份 a，經由過飽和烴類處理過的醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

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(7)

鎂分散體以一或多階段方式首先與鈦化合物(諸如是 $TiCl_4$ 、 $Ti(OR)_4$)、鋯化合物(諸如是 $ZrCl_4$ 、 $Zr(OR)_4$)、釩化合物(諸如是 VCl_4 、 $VOCl_3$)或鉻化合物(諸如是 CrO_2Cl_2)反應,接著再與有機鋁化物反應。

在此方法裡之第一步驟,醇鎂分散體是與過渡金屬化合物反應,其溫度為50至100°C,較佳是60至90°C,且在攪拌下參與飽和烴類或烴類混合物。每莫耳醇鎂中使用0.1至5莫耳的過渡金屬化合物,較佳是0.1至2莫耳。反應時間為0.5至8小時,較佳是2至6小時。

在第2步驟裡,此懸浮體與以每莫耳鎂中含0.3至3莫耳鋁之比率之有機鋁組份反應,較佳是每莫耳鎂含0.5至2.0莫耳鋁,反應溫度在60至140°C,較佳是80至120°C,反應時間為0.2至8小時,較佳是0.5至6小時。合適的有機鋁化物為含氯之有機鋁化物,諸如是具有分子式 $(R^3)_2AlCl$ 之單氯化二烷基鋁(dialkylaluminum monochlorides)或具有分子式 $(R^3)_3Al_2Cl_3$ 之倍半氯化烷基鋁(alkylaluminum sesquichlorides),其中, R^3 是具有1至16個碳原子之烷基,其實例如 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(i-C_4H_9)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 。此類化合物之混合物亦可使用。

如此生成之不溶於烴類(hydrocarbon-insoluble)

(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)

、含有鎂與過渡金屬之固體定義為組份 a。組份 a 可經由重覆的懸浮體滲析 (decanting) 清洗，或首先隔離成固態，加以儲存與再懸浮 (resuspended) 以待他日之用。

根據本發明所欲使用之聚合觸媒製備方法是利用組份 a 與週期表 I、II 或 III 族中之金屬所形成之有機金屬化合物 (組份 b) 反應而得的。較佳的組份 b 是有機鋁化物，合適的有機鋁化物是含氯的有機鋁化物，諸如是具有分子式 R^3_2AlCl 之單氯化二烷基鋁或具有分子式 $R^3_3Al_2Cl_3$ 之倍半氯化烷基鋁，其中， R^3 是具有 1 至 16 個碳原子之烷基，其實例如 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(iC_4H_9)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 。此類化合物之混合物亦可使用。

特別佳的有機鋁化物是使用不含氯之化合物。適合於此類型之化合物包括由具有含 1 至 6 個碳原子烴基之三烷基鋁 (trialkylaluminums) 或氯化二烷基鋁 (dialkylaluminum hydrides)，較佳是

$Al(iC_4H_9)_3$ 或 $Al(iC_4H_9)_2H$ ，與含有 4 至 20 個碳原子之二烯屬烴反應而生成，較佳之二烯屬烴為異戊二烯 (isoprene)。此種不含氯之化合物的實例之一是異戊二烯鋁 (isoprenaluminum)。

另一種合適的不含氯之有機鋁化物包括具有分子式 AlR^3_3 之三烷基鋁或具有分子式 AlR^3_2H 之氯化二烷基鋁，其中， R^3 至具有 1 至 16 個碳原子之烷基。其實例諸如 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、

裝

訂

線

五、發明說明(9)

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、
 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 、
 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、
 $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ 、
 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ 。

週期表 I、II 或 III 族之金屬所形成之有機鋁化合物之混合物，特別是各種不同的有機金屬化合物亦可使用。此類混合物之實例包括：

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 與 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 、
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 與 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 與 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、
 $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 與 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、
 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 與 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 與 $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ 、
 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 與 $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ 、
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 與 $\text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3$ 、
 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 與 $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{iC}_4\text{H}_9)$ 、
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 與異戊二烯鋁（異戊二烯與
 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 或 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ ）之反應生成物）。

組份 a 與組份 b 之混合可於聚合作用之前在攪拌反應器中進行，其溫度為 -30 至 150°C ，較佳是 -10 至 120°C 。亦可在聚合反應器裡直接結合此兩種組份，其溫度為 20 至 200°C 。然而，組份 b 的添加方式亦可在

五、發明說明(10)

兩個步驟中進行，其中，組份 a 在聚反應進行之前以部份的組份 b 在 -30 至 150°C 先予以預活性，然後在 20 至 200°C 的溫度於聚合反應器內進行組份 b 的添加。

根據本發明所欲採用之聚合觸媒是使用於具有分子式 $\text{R}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2$ 之 1-烯屬烴之聚合作用中，其中， R^4 是氫原子或具有 1 至 10 個碳原子之烷基，其例如是乙烯、丙烯、丁烯 - [1]、己烯 - [1]、4-甲基戊烯 - [1]、辛烯 - [1]。

較佳的狀況是乙烯或丙烯單獨聚合或與另一種具有上述分子式之 1-烯屬烴共聚合。

特別而言，乙烯單獨聚合或由至少 80 重量 % 的乙烯與最高 20 重量 % 之另一種具有上述分子式之 1-烯屬烴所組成之混合物聚合是較佳的。

聚合作用利用熟知的方式進行於溶液、懸浮體、或氣相中，且為連續式或批次式 (batchwise) 於一或多階段實施，其反應溫度為 20 至 200°C ，較佳為 50 至 150°C ，其反應壓力為 0.5 至 50 bar ，聚合作用較佳是進行於 5 至 30 bar 的範圍，此壓力範圍特別為工業界所喜愛。

組份 a 的使用濃度以每 dm^3 的分散介質之過渡金屬為基準具有 0.0001 至 1 mmol ，較佳是 0.001 至 0.5 mmol 。有機金屬化合物 b 的使用濃度是每 dm^3 的分散介質中具有 0.1 至 5 mmol ，較佳是 0.5 至 4 mmol 。然而，基本上高濃度亦可

(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)
使用。

懸浮聚合作用或溶液聚合作用是進行於惰性溶劑裡，此種方式通常採用於齊氏 (Zigler) 低壓法裡，例如是在脂族在環脂族烴類中。此種溶劑的實例諸如是丁烷、戊烷、己烷、庚烷、異辛烷、環己烷、甲基環己烷。再者，亦可使用經小心去氧的汽油餾份或氫化的柴油餾份與硫化物以及水份 (moisture)。

氣相聚合作用可直接或於觸媒聚合作用之後進行於懸浮法中。

聚合物的分子量可以熟知的方式加以控制，較佳是使用氫。

本發明之觸媒具有非常好的氫反應性 (responsiveness) 與高活性，即使是在例如氫的分子量調節劑 (molecular-weight regulator) 之參與下亦是如此。此使得觸媒非常適合於低分子量聚烯屬烴之產製。

此種觸媒使得經由溶液聚合作用而生成具有減低的殘留灰分含量 (ressidual ash content) 之蠟成為可能。再者，以此種觸媒而產製之具有顆粒度之聚合物粒子使得利用懸浮聚合作用以進行低分子聚烯屬烴的產製成為可能。由於聚合物粉末具有大顆粒直徑與低料末 (fines) 含量能夠使懸浮介質易於排除且易於乾燥。

再者，本發明之方法能夠在製備觸媒的過程中確保粒度分佈的控制至某個程度與所生成之聚合物粉末之顆粒形狀。

裝

訂

線

五、發明說明(12)

一般而言，根據本發明可以達成改良的顆粒形態 (morphology)、較高的平均顆粒直徑 (d_{50} 值)，窄粒度分佈沒有粗與細的部份，且具有高觸媒產量。

在實施例中，具有沸點範圍在 130 至 170°C 之氫化柴油餾份使用於觸媒的製備與聚合作用中。聚合物粉末的平均顆粒直徑與料末 $< 100\ \mu\text{m}$ 的部份經由篩網分析而測得。Mg : Ti : Cl 的比率以硫酸分解觸媒懸浮體之後利用習知的分析分法而測得。

實施例 1

1. 2 莫耳 ($= 137\ \text{g}$) 之商用 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Mg 含量為 21 至 22 重量%， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 含量小於 0.3 重量%，平均顆粒直徑 $500\ \text{nm}$ ，90% 的顆粒具有 200 至 $1200\ \text{nm}$ 範圍之顆粒直徑) 懸浮於 $1.0\ \text{dm}^3$ 的柴油裡。乙醇鎂顆粒不溶於烴類混合物且形成懸浮體。

此懸浮體在錐形容器內以保護氣體 (Ar 、 N_2) 排除空氣 (O_2) 與濕氣中的水份 (H_2O) 利用商用混合機 (均化器) ($^{\circledR}$ Ultra-TURRAX T 50, Janke & Kunel GmbH & Co. KG, D-79219 Staufen) 而轉變成乙醇鎂 / 柴油分散體。此程序自室溫開始須花費至少 3 小時。此容器須強烈冷卻以避免容器內的溫度急劇上昇 (最高至 50°C)。

乙醇鎂 / 柴油懸浮體含有懸浮狀態的乙醇鎂粒子。這

裝

訂

線

五、發明說明(13)

些粒子在不須攪拌下於10分鐘內沈降至容器的較低部位。此懸浮體的剪切黏度在25℃為0.00065 Pa.s。因此，乙醇鎂／柴油懸浮體是不具黏性的且含有乙醇鎂之粗顆粒(200至1200 rpm)。當啟動混合機之後，可看到如下現象：經過半小時的期間，懸浮的乙醇鎂粒子急速的粉碎。此附隨著混濁度的大幅度增加與黏度的上昇。黏度(以Haake旋轉黏度計測得)上昇至0.0020 Pa.s。再經過一段時間，黏度再度昇高至0.006至0.010 Pa.s。且懸浮的粒子消失而生成乙醇鎂／柴油分散體(液膠)。利用[®]Malvern系統4700所測得的平均粒度(此測量須將分散體以柴油稀釋，比率為1:100)為100至3000 nm(0.1至3 μm)。

與乙醇鎂／柴油懸浮體相較之下，乙醇鎂／柴油分散體具有如下不同的特徵：其平均粒度由約500 μm降至100至3000 nm。乙醇鎂／柴油懸浮體呈現紐頓流動行為，其黏度為0.00065 Pa.s./25℃。另一方面，乙醇鎂／柴油分散體呈現假塑性行為，其具有實質上較高的黏度，其黏度為0.006 Pa.s./25℃。流動開始於約2.0 Pa的剪應力。

在沉降之後，此乙醇鎂／柴油分散體之沉降體積可以測得。在137 g的醇鎂含量，1 dm³的柴油裡，沉降體積為30至40體積%。此沉降物具有良灰色且為高黏度之流動減黏液膠(thixotropic lyogel)。若將容器倒

(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)

置，則液膠仍舊留在容器的底部且與柴油分離。當劇烈的搖晃容器時，液膠與上層的柴油形成低黏度的分散體。

此乙醇鎂／柴油分散體用於與週期表 I V 至 V I 族元素之過渡金屬化合物反應。

一個 4 dm^3 之四頸燒瓶在惰性氣體下倒入 1 莫耳的 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ／柴油分散體且以柴油稀釋至總體積為 1.3 dm^3 。此混合物在 150 rpm 的攪拌下加熱至 85°C 。在此溫度且 70 rpm 的攪拌速率，以一致的速率在 4 小時的期間裡一滴一滴地添加 660 cm^3 之 0.3 莫耳 TiCl_4 柴油溶液。接著，懸浮體於 85°C 再攪拌 0.5 小時。然後，在 200 rpm ，溫度升高至 110°C ，且在此溫度下以一致的速率一滴一滴地添加含 750 mmol $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 之柴油溶液，其時間為 2 小時。再經過 2 小時之後，於 110°C 關掉攪拌馬達使懸浮體冷卻。當冷卻至室溫時，經由重覆六次滷析與重新裝填上層乾淨溶液而得不含可溶的殘留材質之觸媒。完成的觸媒組份具有 $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl}$ 之莫耳比為約 $1:0.3:2.4$ 。

實施例 2

一個 40 dm^3 的反應器在惰性條件下裝入 15 dm^3 的柴油（沸點範圍 $140 - 160^\circ\text{C}$ ）且加熱至 140°C 。充入氫使其總壓力增加至 10 bar ，再充入乙烯以使壓力達到 15 bar 。在此同時， 15 mmol

裝

訂

線

五、發明說明(15)

(以 Ti 為基準) 的實施例 1 之觸媒組份 a 與 90 mmol 的三乙基鋁在 1.5 dm³ 柴油中反應以製備觸媒。在 140 °C，0.5 dm³ 的此種觸媒懸浮體在聚合作用開始之後，以計量器計量使乙烯以 4 kg/h 與氫以 0.5 kg/h 的速率添加於觸媒懸浮體。經過 1 小時且壓力保持固定在 15 bar，再以計量器計量觸媒且接著經由餾出溶劑而逐漸形成聚合物溶液。當產量達到 3.8 kg 時，使用了 8.7 mmol (以 Ti 為基準) 的觸媒懸浮體，此相當於 0.44 kg/mol 的 Ti。產物的熔體黏度 (mett viscosity) 在 140 °C 時為 220 mPa·s。

對照實施例 A

重覆實施例 2，但其中取自實施例 1 的觸媒組份 a 取代以實施例 1 根據德國專利 19 29 863 之載體觸媒 (supported catalyst)，其使用量以 Ti 為基準每 1.5 dm³ 使用 35 mmol。當產量達到 3.8 kg 時，使用了 33.8 mmol (以 Ti 為基準) 的觸媒懸浮體，此相當於 0.11 kg/mol 的 Ti。產物的熔體黏度在 140 °C 為 350 mPa·s。

實施例 3

在固定溫度 83 °C 與固定氫壓力 7.8 bar 之下，一個 50 dm³ 裝之反應器在氮氣下倒入 45 dm³ 的柴油

五、發明說明(16)

與 4 5 m m o l 的 A l (C ₂ H ₅) ₃。以連續操作的方式，實施例 1 之觸媒組份 a 與 A l (C ₂ H ₅) ₃ 分別以 0 . 3 4 m m o l T i / h 與 4 . 8 m m o l A l / h 互相反應且同時以計量器測量每小時添加 3 . 0 k g 的乙烯與 5 . 2 g 的氫以及 2 4 0 c m ³ 的 1 - 丁烯。當平衡達到之後，活性在總壓力 8 . 9 b a r 下為 8 . 8 k g / m m o l 鈦。產物利用加壓過濾 (Pressure filtration) 可輕易與分散介質隔離開來。產物的特性總法於表 1 。

實施例 4

重覆實施例 3 之聚合作用，在 6 . 9 b a r 的壓力下開始充作氫氣，再以 5 g / h 的計量速率充作氫氣。當實施例 1 的觸媒組份之計量速率 (metering-in rate) 達到 0 . 3 9 m m o l T i / h 時產生 8 . 0 b a r 之反應器壓力。產物的特性總結於表 1 。

實施例 5

重覆實施例 3 之聚合作用，在 6 . 6 b a r 的壓力下開始充入氫氣，再以 4 . 5 g / h 的計量速率充入氫氣。當實施例 1 的觸媒組份之計量速率達到 0 . 2 8 m m o l T i / h 時產生 8 b a r 的反應器壓力。產物的特性總結於表 1 。

五、發明說明(17)

實施例 6

重覆實施例 3 之聚合作用，在 7 . 5 b a r 的壓力下開始充入氫氣且再以 5 g / h 的計量速率充作氫氣。當實施例 1 之觸媒組份之計量速率達到 0 . 1 9 m m o l T i / h 時產生 8 . 0 b a r 的反應器壓力。產物的特性總結於表 1 。

實施例 7

重覆實施例 3 之聚合作用，在 4 . 2 b a r 的壓力下開始充入氫氣且再以 2 . 2 g / h 的計量速率充入氫氣。當實施例 1 之觸媒組份之計量速率達到 0 . 1 6 m m o l T i / h 時產生 7 . 9 b a r 之反應器壓力。產物的特性總結於表 1 。

實施例 8

重覆實施例 3 之聚合作用，但不添加 1 - 烯屬烴，在 8 b a r 的壓力下開始充入氫氣且再以 4 . 8 g / h 的計量速率充作氫氣。當實施例 1 之觸媒組份之計量速率達到 0 . 4 3 m m o l T i / h 時產生 1 0 . 3 b a r 之反應器壓力。產物的特性總結於表 1 。

實施例 9

重覆實施例 8 之聚合作用，在 6 . 3 b a r 的壓力下開始充入氫氣，再以 4 . 2 g / h 的計量速率充入氫氣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

當實施例 1 的觸媒組份之計量速率達到 0.39 mmol Ti/h 時產生 8.7 bar 之反應器壓力。產物的特性總結於表 1。

實施例 10

重覆實施例 8 之聚合作用，在 5.4 bar 的壓力下開始充入氫氣，再以 2.2 g/h 的計量速率充入氫氣。當實施例 1 的觸媒組份之計量速率達到 0.24 mmol Ti/h 時產生 8.8 bar 的反應器壓力。產物的特性總結於表 1。

實施例 11

一個 5 m^3 裝的反應器在惰性條件下倒入 3 m^3 的柴油與 3 莫耳的 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 且在 140°C 的溫度充入 15 bar 的氫。以連續操作的方式，實施例 1 之觸媒組份與 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 分別以 119 mmol Ti/h 與 500 mmol/h 互相反應，同時每小時通入 600 kg 的乙烯與 145 dm^3 的丙烯，如此產生 18.5 的反應器壓力。氣態氫維持固定於 54 體積%。產物之溶液連續地取出且反應器經由每小時添加約 700 dm^3 的柴油而維持在一定液面。當產物自溶劑中分離之後，活性為 5.7 kg/mmol Ti 導致產物具有 $21 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之黏度值， $520 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 之熔體黏度 (140°C)、 0.932 g/cm^3 之密度與 116°C 之

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

D S C 熔點。

實施例 1 2

重覆實施例 1 1 之聚合作用，每小時通入 5 0 0 k g 的乙烯且實施例 1 之觸媒組份 a 與 $Al(C_2H_5)_3$ 分別以 1 4 0 m m o l T i / h 與 9 0 0 m m o l / h 互相反應。本實施例不同於實施例 1 0 之處是沒有添加丙烯且氣態氫維持固定於 7 3 體積 % 而產生 1 9 . 8 b a r 的反應器壓力。當產物由溶劑分離出之後，以 3 . 5 7 k g / m m o l T i 之活性導致產物具有 1 4 . 5 c m ³ / g 的黏度值、1 1 0 m P a . s 的熔體黏度 (1 4 0 ° C) 、0 . 9 7 g / c m ³ 的密度與 1 2 8 ° C 的 D S C 熔點。

對照實施例 B

重覆實施例 3，且以實施例 1 之根據德國專利 1 9 2 9 8 6 3 之載體觸媒取代觸媒組份 a。起初充入相同量的氫氣。觸媒與 $Al(C_2H_5)_3$ 分別以 3 . 4 m m o l T i / h 與 4 8 m m o l / h 的計量速率相互反應。如同實施例 3 計量乙烯、氫與 1 - 丁烯致使終壓為 9 b a r。生成的產物無法以加壓過濾器過濾，因為習用的過濾布 (篩網孔徑約 5 0 μ m) 迅速阻塞住。一個懸浮體試樣經過完全蒸發且在真空乾燥之後測得其黏度值為 6 4 c m ³ / g。由取出之乙烯計算而得之觸媒產量為 0 . 5 k g / m m o l T i。因此，此種載體觸媒無法以氫良好地控制於此範圍且不適合用於懸浮聚合作用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

對照實施例 C (使用 U S P 4 , 8 5 9 , 7 4 9 之乙醇鎂懸浮液)

採行實施例 1 之程序，但不將乙醇鎂懸浮液轉化為分散體 (液膠) 。分析時，可發現 $Mg : Ti : Cl$ 之莫耳比為 $1 : 0.3 : 2.39$ 。

然後，進行實施例 9 的聚合程序，使用前述所製得的觸媒。可得下列結果：

用於觸媒製備的 $Mg (OC_2H_5)_2$: 懸浮液	實施例 1 之分散體
生產率 [$kg / mmol Ti$] :	4,6 7,6
粘度值 [cm^3 / g] :	92 73
整體密度 [g / cm^3] :	340 430
粒徑 d_{50} [μm] :	202 231

此等結果證實分散的觸媒具有極佳的表現，亦即

- 1) 觸媒活性較高
- 2) 粘度值較低，亦即產生分子量較低之聚合物
- 3) 所產生之聚合物的整體密度較高且粒徑較大。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

表1：實施例總結

(CA：觸媒活性；mv：熔體動態粘度；VN：粘度值；

BD：整體密度；n.d.：未測定)

實施例 編號	CA (kg/mmol Ti)	密度 (g/cm ³)	mv(140°C) (mPa.s)	VN (cm ³ /g)	BD (g/dm ³)	dso (μm)	<100 μm 重量%
2	0.44	n.d.	220	17.2	n.d.	n.d.	n.d.
3	8.8	0.954	17200	48	270	276	3
4	7.6	0.953	26200	53	330	258	7
5	10.6	0.953	33600	57	330	270	6
6	15.6	0.953	80000	69	370	284	9
7	18.3	0.950	n.d.	100	380	303	7
8	6.9	0.971	47400	61	375	211	13
9	7.6	0.970	n.d.	73	430	231	9
10	12.4	0.966	n.d.	100	410	269	7
11	5.7	0.932	520	21	n.d.	n.d.	n.d.
12	3.6	0.970	110	14.5	n.d.	n.d.	n.d.

(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：

低分子量聚-1-烯屬烴之產製方法

一種利用具有100至3000nm粒度之醇鎂分散體與鈦、鋯、鈮、鉻等之金屬化合物反應，再與含氫之有機鋁化物作用而生成之觸媒具有非常佳的氫反應性與高活性，且即使在例如是氫之分子量調節劑的參與下亦是如此。所以，此種觸媒很明顯地適合於低分子量聚烯屬烴之產製，且此種觸媒使得製造具有減低之殘餘灰分含量之蠟變為可能。與此種觸媒經由懸浮聚合作用而生成之具有顆粒直徑與低料末含量之聚合物粉末能夠使得懸浮介質易於排除且易於乾燥。再者，此種觸媒有利於使用在溶液聚合作用且由於其具有大顆粒直徑，因而有利於在氣相聚合作用中製造低分子量聚-1-烯屬烴。

英文發明摘要(發明之名稱：

Process for producing low molecular-weight poly-1-olefins

A catalyst formed by the reaction of a magnesium alkoxide dispersion having a particle size of from 100 to 3000 nm with a compound of a metal selected from the group comprising titanium, zirconium, vanadium and chromium and then with a chlorine-containing organoaluminum compound possesses a very good hydrogen responsiveness and a high activity even in the presence of molecular-weight regulators such as hydrogen. The catalyst is therefore outstandingly suitable for the production of low molecular-weight polyolefins. The catalyst makes possible the production of waxes having a reduced residual ash content. The large particle diameter and the low fines content of the polymer powder produced by suspension polymerization with this catalyst enables easy removal of the suspension medium and drying. The catalyst is furthermore advantageously used in solution polymerization and, because of the large particle diameter, in gas phase polymerization for producing low molecular-weight poly-1-olefins.

附註：本案已向

國(地區)申請專利、申請日期：

案號：

德國

1993.1.7

P 43 00 196.3

六、申請專利範圍

附件 — A :

第 82110213 號專利申請案]

中文申請專利範圍修正本

民國 85 年 8 月修正

1. 一種低分子量聚 - 1 - 烯屬烴之產製方法，其特徵為此方法利用具有 $R^4CH=CH_2$ 分子式之 1 - 烯屬烴之單純聚合作用或共聚合作用而生成具有低於 80 cm^3/g 黏度值之低分子量聚 - 1 - 烯屬烴，其中， R^4 是氫原子或具有 1 至 10 個碳原子之烷基，且進行於懸浮體、溶液或氣相中，溫度為 20 至 200 $^{\circ}C$ ，壓力為 0.5 至 50 bar，且在觸媒的作用下進行；觸媒包括由具有 100 至 3000 nm 粒度之由強化剪切所得的醇鎂分散體與過渡金屬化合物以及有機鋁化物（組份 a）亦且與週期表 I、II 或 III 族金屬之有機金屬化合物（組份 b）反應而得之生成物，其包括在觸媒的參與下所進行之聚合作用；觸媒中的組份 a 是經由醇鎂分散體與鈦、鋯、鈮、鉻等金屬之化合物反應，再與含氯之有機鋁化物反應而製備。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，是使用具有分子式 $Mg(OR^1)(OR^2)$ 之醇鎂，分子式中， R^1 與 R^2 可互同亦或互不相同且為具有至 6 個碳原子之烷基。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，使用的醇鎂是 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $Mg(ONC_3H_7)_2$ 或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

$Mg(OiC_3H_7)_2$ 。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，在組份a的製備中所採用的含氯有機鋁化物是倍半氯化乙基鋁（

$C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂