

199170

公告本

申請日期	80·5·22
案號	80103970
類別	C08 J 1/643

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發明  
新型專利說明書

一、發明 名稱	中文	烯烴聚合之催化劑
	英文	CATALYST FOR POLYMERIZATION OF OLEFINS
二、發明 人	姓名	1. 泰德·馬修·彼提約翰 TED MATTHEW PETTIJOHN 2. 亨利·萊恩·海希 HENRY LIEN HSIEH
	籍貫 (國籍)	美國
	住、居所	1. 美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市史東漢吉路4500號 2. 美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市米多巷1406號
三、申請人	姓名 (名稱)	美商飛利浦石油公司 PHILLIPS PETROLEUM COMPANY
	籍貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市
	代表人 姓名	傑·伊·菲利普斯 J. E. PHILLIPS

(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 )

## 詳細說明：

本發明關於烯烴之聚合作用。另一方面言之，本發明關於對烯烴聚合作用有用之催化劑系統。

有許多種催化劑已被發現可用於烯烴聚合作用。這類早期的一些催化劑來自特定過渡金屬化合物和周期表中 I，II 和 III 族有機金屬化合物聯合使用。由於某些研究者早期作了許多此類密集的研究，這類催化劑有許多已被熟知此項技藝人士稱作齊格勒-納塔型催化劑。

商業上最成功的所謂齊格勒-納塔催化劑一般係使用過渡金屬化合物和有機鋁化合物聯合使用者。

文獻顯示：烷基 I 族金屬和過渡金屬化合物之合用業已作了一些研究。Friedlander 和 Oita 在 Ind. and Eng. Chem. 49, 1855 (1957) 中揭示使用正丁基鋰和四氯化鈦使乙烯行聚合作用。他們報告提到催化劑活性十分依賴於 Li 對 Ti 之比率，以及該二催化劑組份是否係在單體之存在下混合。當催化劑在乙烯存在下形成時，若 Li 對 Ti 克原子比約 4.5，則每克 Ti 之尖峰產率為約 850 克聚乙烯。在較高 Li 對 Ti 比下，經觀察活性降至每克 Ti 約 400 克聚乙烯之值。若催化劑係在沒有乙烯之情況下形成，除非 Li 對 Ti 克原子比約 1.5，也只有每克 Ti 約 190 克聚乙烯之產率而已。

Frankel, Rabani 和 Zilkha 在 J. Poly. Sci., 28, 387 (1958) 中報告一些其他有關烷基鋰 / 四氯化鈦聚合催化劑之研究。他們也提及該催化活性為 Li/Ti 比所影響。

MS

-3-

(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 )

他們觀察到：在沒有乙烯之情況下由正丁基鋰製成之催化劑中，在Li對Ti克原子比在約2至約2.5下，每克Ti之尖峰活性約可獲約70克聚乙烯。Frankel et al 使用約70psi範圍之壓力。較高之壓力可使聚合物產率增加，但將壓力由約40至50psi增加至約60至70psi並不能使聚合物產率獲得任何顯著增高。

據報告：烷基鋰 / 四氯化鈦催化劑系統之聚合作用活性遠較有機鋁 / 四氯化鈦催化劑為低，這可能是因為自從那時候以來，該催化劑系統沒能多作研究的緣故。

已知即使單丁基鋰亦可產生一些乙烯之聚合作用，但當單獨使用時，其並不能獲得任何顯著量之固態聚合物。U.S. 專利 3,429,864 號揭示烷基鋰和稀土金屬鹵化物合用適於產製固態聚乙烯，但即使如此，此種烷基鋰催化劑之活性遠低於過渡金屬化合物和有機鋁化合物合併所製之齊格勒-納塔型催化劑。

根據本發明之一目的，其提供由四氯化鈦和有機鋰化合物合併產生之第一型烯烴聚合催化劑，其中鋰對鈦之克原子比在約20至1到約50至1之範圍。

根據本發明之另一目的，其提供一種將烯烴聚合之方法，該方法包括在聚合作用條件下令烯烴與前述第一型新穎催化劑系統接觸。在一特佳之具體實施例中，乙烯在乙烯壓力至少約100 psig及新穎Li/Ti催化劑系統存在下聚合。

根據本發明之又一目的，其提供由稀土金屬鹵化物、有

## 五、發明說明(3)

機鋰化合物和過渡金屬化合物合併產生之第二型烯烴聚合催化劑。在第二型聚合催化劑之特性具體實施例中，其係由稀土金屬鹵化物、有機鋰化合物和四氯化鈦合併所產生者。

根據本發明之再一目的，其提供一種將烯烴聚合之方法，該方法包括在聚合作用條件下令烯烴與前述第二型新穎催化劑系統接觸。在一特佳之具體實施例中，乙烯在乙烯壓力至少約100psig及新穎含稀土金屬催化劑系統存在下聚合。

第一型新穎催化劑

第一型新穎催化劑系統係將有機鋰與四氯化鈦在適當之稀釋劑中混合而製成。稀釋劑可為不致干擾催化劑系統聚合活性之任何一般液態物質。一般稀釋劑包括烴類。此種烴類之典型實例有戊烷、庚烷、己烷、環己烷、辛烷、苯、二甲苯、甲苯等。一般而言，因四氫呋喃對催化劑系統有不利影響，故不能使用。

用於製造第一型新穎催化劑系統之有機鋰可由任何之適當有機鋰中選出。目前以使用烷基鋰較佳。通常可使用每個烷基具有2至6個碳原子之烷基鋰。目前較佳之烷基鋰為丁基鋰，第三丁基鋰最佳，正丁基鋰次之，第二丁基鋰再次之。

有機鋰和四氯化鈦可在任何適當之溫度下接觸。一般而言，其可在約10℃至約100℃範圍（最佳約一般周溫，即約15℃至約25℃）之溫度下接觸。該項接觸在惰性氣壓下

五、發明說明( )

進行較佳，且該催化劑於製備後儘快使用較佳。

四氯化鈦和有機鋰之相對量可在很廣之範圍內作變化，但為獲最佳結果，鋰對鈦之克原子比須在約 20/1 至約 100/1 之範圍，約 20/1 至 35/1 更佳。

該催化劑適用於使用所謂齊格勒-納塔型聚合催化劑聚合之乙烯，及，若有所需之其他任何烯烴的聚合作用。此種烯烴之實例包括乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、丁烯-1，己烯-1 等。乙烯與一或多種  $\alpha$ -烯烴之共聚反應或一種  $\alpha$ -烯烴或一種二烯之共聚反應因而包括在內。一般二烯之實例包括 1,4-己二烯、亞乙基降冰片烯以及二環戊二烯。

第一型新穎催化劑系統可用來聚合烯烴，其聚合條件和所謂齊格勒-納塔催化劑所常使用之聚合條件相同。在乙烯分壓為至少 100 psig (至少約 500 psig 更佳) 下進行聚合據述可獲得最佳結果。在聚合反應進行期間使用氫似對催化劑活性有不利之影響。使用之乙烯分壓以 100 至 1000 psi 較佳。較高之反應壓力 (如 5000 至 10,000 psi) 亦可使用，但所需裝置之額外花費一般較所獲利益為多。

在乙烯之聚合反應中，反應溫度在約 40°C 至約 250°C 之範圍較佳。反應溫度在約 50°C 至約 100°C 之範圍，且乙烯分壓在約 200 至約 600 psi 可獲得良好之結果。

第二型新穎催化劑

第二型新穎催化劑主要由以下之反應物接觸所獲得之產物組成。前述反應物主要包括稀土金屬鹵化物、有機鋰化合物以及過渡金屬化合物，而該過渡金屬化合物選自二環

(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)

、 $\text{NdCl}_3$ 和 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{NdCl}_3$ 和 $\text{CeO}_2$ 等

。

在製備第二型新穎催化劑時，首先將有機鋰化合物和稀土金屬鹵化物在適當之液態稀釋劑中接觸較佳。稀釋劑可使用與上述製備第一型新穎催化劑所用之稀釋劑相同者。一般而言，有機鋰和稀土金屬化合物可在約 $10^\circ\text{C}$ 至約 $100^\circ\text{C}$  (在約一般周溫，即約 $15^\circ\text{C}$ 至約 $25^\circ\text{C}$ )之範圍內於適當之稀釋劑中接觸。該接觸在惰性氣壓下進行較佳。

在有機鋰化合物和稀土金屬化合物接觸以後，將過渡金屬化合物加入所得之液態組合物中。溫度條件之範圍與上述稀土金屬鹵化物和有機鋰接觸之溫度範圍相同。催化劑之形成亦於惰性氣壓中進行較佳。所得催化劑隨後亦以儘速使用為佳。

稀土金屬鹵化物和有機鋰之相對量可在相當大的範圍內作變化，但為獲最佳之結果，鋰對稀土金屬之克原子比須在約 $1/1$ 至約 $30/1$ 之範圍，約 $3/1$ 至約 $6/1$ 更佳。鋰對鈦之相對量一般在約 $1/1$ 至約 $300/1$ 之範圍，在約 $20/1$ 至約 $50/1$ 更佳，在約 $20/1$ 至 $35/1$ 更佳。

第二型新穎催化劑系統可用來聚合在相同條件下一般所謂齊格勒-納塔催化劑聚合之烯烴。當聚合反應在乙烯分壓至少 $100\text{psig}$ 下進行較佳，在乙烯分壓至少約 $500\text{psig}$ 下進行更佳。在聚合過程中使用氫似乎對催化劑活性有不利影響。較佳使用 $100$ 至 $1000\text{psi}$ 之乙烯分壓。可使用諸如 $5000$ 至 $10,000\text{psi}$ 之較高反應壓力，但所需裝備之額外

MS

-8-

(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)

花費往往超出所得利益。

在乙烯聚合反應中，反應溫度在約40℃至約250℃較佳。反應溫度在約50℃至約100℃，而乙烯分壓在約200至約600psi將獲得良好結果。

以下實例將使本發明及其各目的與利益獲進一步了解。

在進行以下實例之實驗時，所用試劑為可獲得之最高純度者。一般溶劑經脫氣，隨後在減壓蒸餾後在分子篩或活性金屬上貯存乾燥。含稀土金屬催化劑精將無水固體稱重送入小壓力管中而在氫氣壓乾燥箱中製備。該小壓力管在經甲苯萃取之自封型墊圈上用多孔頂蓋密封。在箱外則經由注射器將溶劑和其他試劑加入。除非另有註明，所得之混合物隨後於室溫下維持約16小時。

製備新穎含稀土金屬催化劑之一典型實例如下：將無水 $\text{NdCl}_3 \cdot 0.25$ 克稱入25毫升壓力管中，隨後將該固體懸浮於5毫升甲苯和3.0毫莫耳正丁基鋰中，以在己烷中之2.5克分子濃度溶液之形式加入。將該混合物置於連續搖動器上且攪動16小時。在反應時間終了時，產生帶棕黑色固體之深棕色溶液。然後再將11微升四氯化鈦加入反應混合物中，深棕色固體立即形成。將該混合物儘可能地搖勻。在四氯化鈦加入後不超過約3分鐘內，將一等分部分催化劑溶液加入聚合反應器中。

不含稀土金屬之催化劑以類似之方法製備，即將充氫壓力管由乾箱中移出，依序裝入溶劑、烷基鋰以及四氯化鈦，但另行註明者除外。

MS

-9-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

在下列實例中，如非另有註明，否則聚合反應係在一升攪拌之壓熱鍋中進行。除另行註明以外，所有之反應亦係在 50℃ 下進行。在反應以前，壓熱鍋用無水環己烷充分洗滌，且用氮氣吹洗。將 500 毫升聚合反應溶劑加入反應器中，且將溫度維持於 50℃。然後將一等分部分催化劑溶液經過一個小門以與乙烯逆流之方式加入。將反應器密封，且將乙烯壓力調高。在反應終了時，將溶劑和乙烯迅速排氣，且收集固態聚合物，並予以乾燥。在以下許多實例中，催化劑活性以 PE/g Ti.H 表示。請注意：大部分的反應為 0.5 小時或更短，但所述催化劑活性係基於聚合實際時間所獲結果外插至 1 小時換算所得之活性。

## 實例 I

進行一序列之實驗以評估烷基鋰 / 四氯化鈦混合物在聚合乙烯上之效度。該催化劑係依序將溶劑、正丁基鋰和鈦加入密封管中而製備。製成鋰 / 鈦克原子比在 1:1 至 60:1 範圍之催化劑。這些催化劑隨後在 50℃ 和 500 psig 乙烯之乙烯聚合反應中作其活性之評估。這些測試之結果綜列如表 I。其他結果亦綜示於圖 1。

表 I

實驗號數	Li/Ti*	毫米耳 Ti 時間	產量 (克)	Kg PE/g Ti/hr
1	1	0.2 0.50	0	0
2	2	0.4 0.50	0	0
3	3	0.6 0.50	39.03	8.2
4	4	0.8 0.50	84.80	18
5	6	1.2 0.25	23.03	9.6
6	15	0.3 0.50	9.57	20
7	30	0.6 0.08	8.71	110
8	30	0.6 0.25	12.91	54
9	30	0.6 0.50	20.31	42
10	30	0.6 1.0	35.74	37
11	90	1.8 0.50	9.90	21
12	300	6.0 0.50	7.61	16

\* 克原子比

## 五、發明說明 ( 9 )

如圖 1 下方之曲線所示，鋰 / 鈦克原子比在 1:1 至 5:1 之範圍時，活性之尖峰發生在鋰對鈦之比為約 4 之處。但請注意：鋰對鈦克原子比約 20:1 至約 60:1 範圍時，在鋰對鈦比約 30 處發生更高之活性尖峰。圖 1 及表 I 顯示：使用鋰 / 鈦比約 30 較使用鋰對鈦克原子比為 4 時，其活性一般高約二倍。

## 實例 II

使用稀土金屬鹵化物 (即  $\text{NdCl}_3$ ) 再加上正丁基鋰和四氯化鈦進行一序列之製備實驗。在這些實驗中，稀土金屬鹵化物對四氯化鈦之比為 1:1，烷基鋰對稀土金屬鹵化物之比則作變化。這些實驗所用之變化以及所獲得之結果如表 II 中所示。

表 II

實驗號	數毫莫耳 Ti	Li/Nd	時間 (小時)	產量 (克)	Kg PE/g Ti/hr
13	0.25	1	0.25	1.03	0.34
14	0.25	2	0.25	12.13	4.1
15	0.25	3	0.25	34.54	12
16	0.25	6	0.25	116.30	39
17	0.25	30	0.25	52.10	17

## 五、發明說明( )

表 II 顯示：即使 Li/Ti 比為 1/1，稀土金屬鹵化物存在可獲得一種活性催化劑。當 Li 對 Nd 比為至少 6 時，可獲得每小時每克鈦產量之最佳結果。

實例 II

使用正丁基鋰、氯化鈦和四氯化鈦進行另一序列之實驗。在這些實驗中，Nd 對 Ti 之克原子比為 10:1，而烷基鋰對鈦之比則作變化。其變化及所獲結果如表 III 中所示。

表 III

實驗號數	毫莫耳 Ti	Li/Nd	時間(小時)	產量(克)	Kg PE/g Ti/hr
18	0.02	3	0.08	4.78	60
19	0.02	3	0.25	22.14	92
20	0.02	3	0.50	44.46	93
21	0.02	3	1.0	115.11	120
22	0.10	1	0.25	28.02	23
23	0.10	2	0.25	34.73	29
24	0.10	6	0.25	47.17	39
25	0.10	9	0.5	30.26	13
26	0.05	30	0.5	13.50	11

(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)

表 II 之結果證明：使用 Nd/Ti 比約 10 與實例 II 進行之實驗比較下，其每克 Ti 之產量可獲得較佳之結果。使用 Li 對 Nd 比 3:1 之催化劑系統可獲得最佳結果。這列序實驗所獲結果亦綜示如圖 1，其顯示氯化釹、丁基鋰、四氯化鈦催化劑系統在 Li 對 Ti 比在 20 至 60 之範圍中，亦有一個產量尖峰。在 Li 對 Ti 比約 30 時，使用稀土金屬鹵化物之催化劑系統與僅使用正丁基鋰和四氯化鈦之催化劑系統相比較下，前者之產量為後者之兩倍以上。

實例 IV

在製備稀土金屬鹵化物催化劑系統中，稀土金屬鹵化物與正丁基鋰反應產生棕色溶液，但該反應並不完全，仍然殘留大量之固體。當此不勻相混合物用四氯化鈦處理時，產生深棕色固態催化劑。

為了測定催化劑之性質，將稀土金屬鹵化物與丁基鋰反應所得之反應混合物予以分離。棕色液體轉置入另一催化劑管中，固體則用甲苯洗滌，然後令其再懸浮。此二分離之催化劑組份隨後各與四氯化鈦反應，並研究此二所得產物之乙烯聚合活性。雖然這些反應中並不知道鋰對鈦之確定比率，但似乎混合物之任一組份均不能像混合後一樣地具有活性。換言之，當與四氯化鈦接觸時， $\text{NdCl}_3$  和正丁基鋰混合所得之固態部分和液態部分一齊存在時較佳。然而，棕色液態部分形成之催化劑較僅將四氯化鈦與正丁基鋰混合（丁基鋰對四氯化鈦比為 30）所得之催化劑更具活性。據臆測此棕色液態部分含一些有機釹化合物。當溶劑由

MS

## 五、發明說明 (12)

棕色溶液中移出時，所得組合物中具 7.0 重量% 之鈹。實例 V

亦進行研究以比較  $10[\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{nBuLi}]/\text{TiCl}_4$  和  $30\text{nBuLi}/\text{TiCl}_4$  二者對時間之活性，結果如圖 2 所示。不含稀土金屬之催化劑早期活性上有一尖峰，但隨後衰退至每克鈹·小時約 50kg 聚乙炔之定值。另方面言之，含 Nd 催化劑之活性在約 15 分鐘後，慢慢升至約 90 至約 100kg 聚乙炔/克鈹·小時，然後維持於此活性至少約 1 小時。

使用正丁基鋰/四氯化鈹或含鈹催化劑製成之聚乙炔為超高分子量 (VHMW) 者，其特性粘度在 17 至 30 之範圍。樹脂之密度在約 0.93 至約 0.95 之範圍。在 50°C 以上進行反應時，產物之密度或分子量並無顯著之差異。

## 實例 VI

在含鈹催化劑和  $30\text{nBuLi}/\text{TiCl}_4$  催化劑兩者中均使用氫進行一序列之實驗，結果綜示如表 IV。

表 IV

$\text{H}_2$  對催化劑及對 HLMI 上之效果

(條件: 50°C; 0.5h; 0.02 毫莫耳 Ti; 500 psig 乙炔)

催化劑	$[\text{H}_2]$ (%)	活性 (g PE/g Ti/hr)	HLMI
$30\text{nBuLi}/\text{TiCl}_4$	0	42,000	0
$30\text{nBuLi}/\text{TiCl}_4$	4%	24,000	0.030
$10[\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{nBuLi}]/\text{TiCl}_4$	0	93,000	0
$10[\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{nBuLi}]$			

MS

-14-

(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)

結果顯示鋁化合物存在下產生更具活性之催化劑。此外，較高 Li/Nd 比率提供更高活性之催化劑。

(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： 烯烴聚合之催化劑)

揭示基於有機鋰化合物和過渡金屬化合物之高活性烯烴聚合催化劑。在一催化劑系統中，有機鋰化合物與四氯化鈦合用，而Li/Ti比在約20至約50之範圍。在另一催化劑系統中，有機鋰化合物與稀土金屬鹵化物合用。為獲得最佳之結果，這些觸媒系統在至少約100 psi的壓力下使用。在乙烯聚合反應中，乙烯分壓在至少約100 psi較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

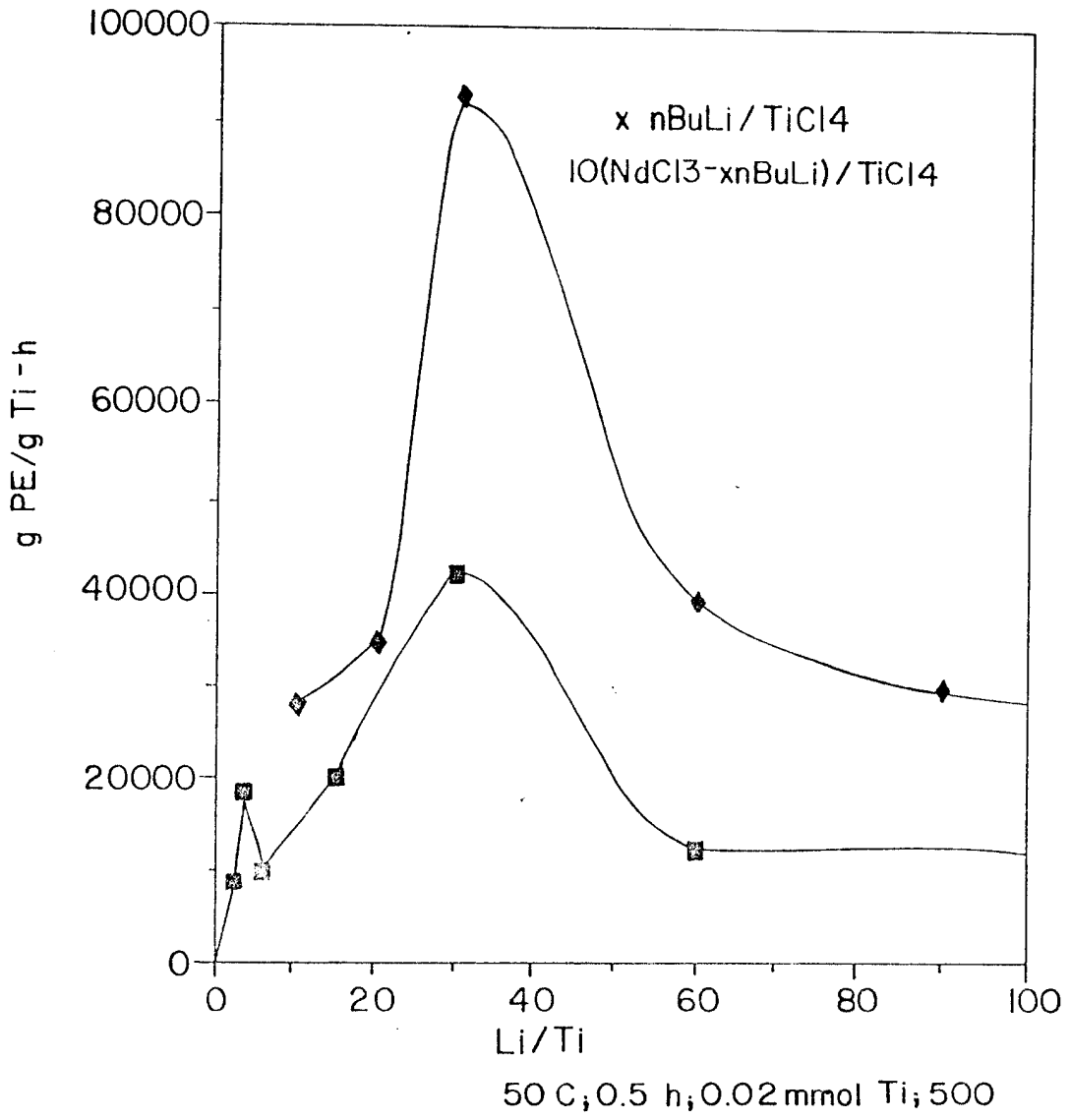
## 英文發明摘要(發明之名稱： CATALYST FOR POLYMERIZATION OF OLEFINS)

High activity olefin polymerization catalysts based on organolithium compounds and transition metal compounds are disclosed. In one catalyst system an organolithium compound is employed in combination with titanium tetrachloride and the Li/Ti ratio is in the range of about 20 to about 50. In another catalyst system the organolithium compound is combined with a rare earth metal halide. For best results these catalyst systems are employed at pressures of at least about 100 psi. In ethylene polymerization an ethylene partial pressure of at least about 100 psi is preferred.

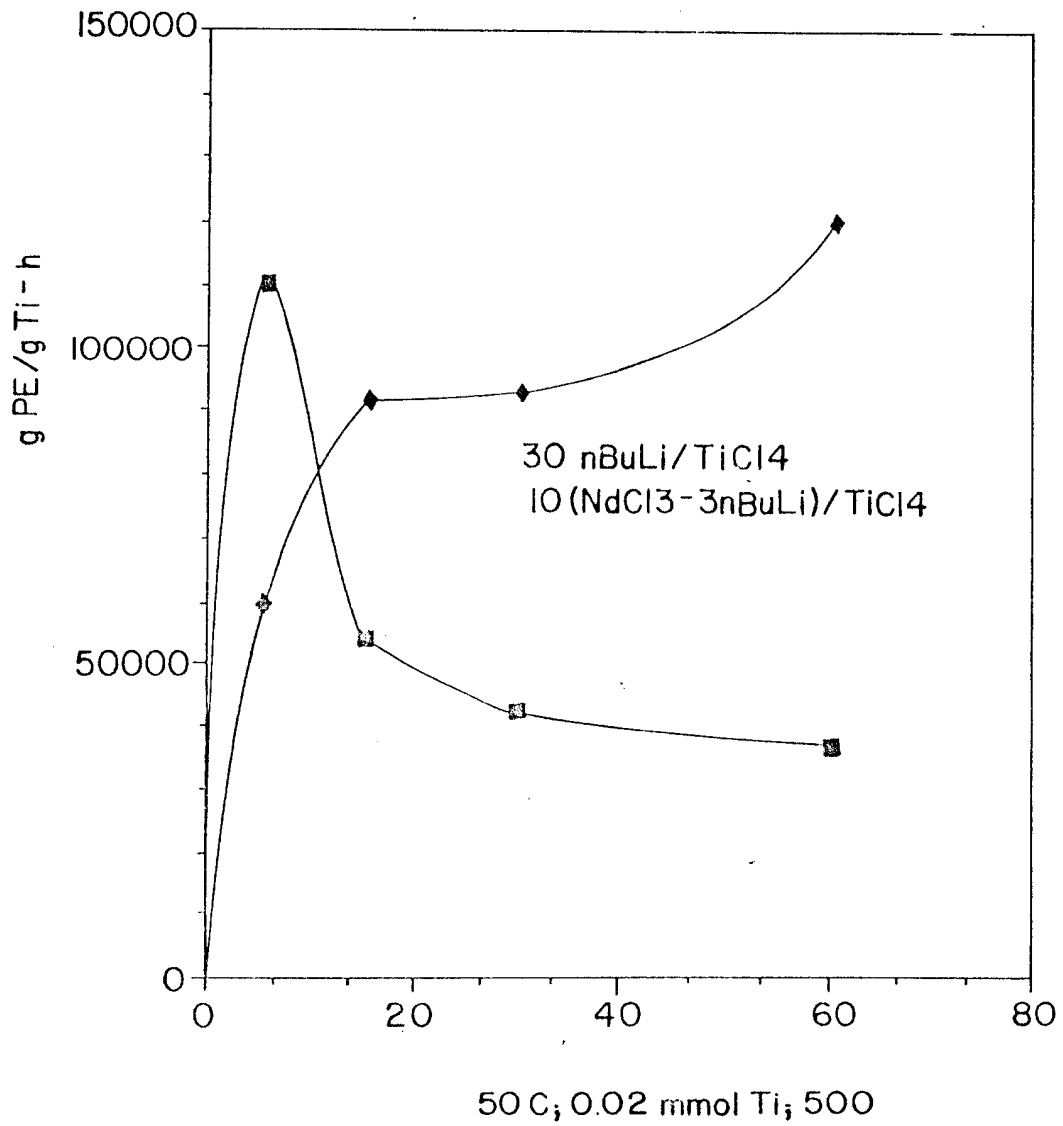
訂

線

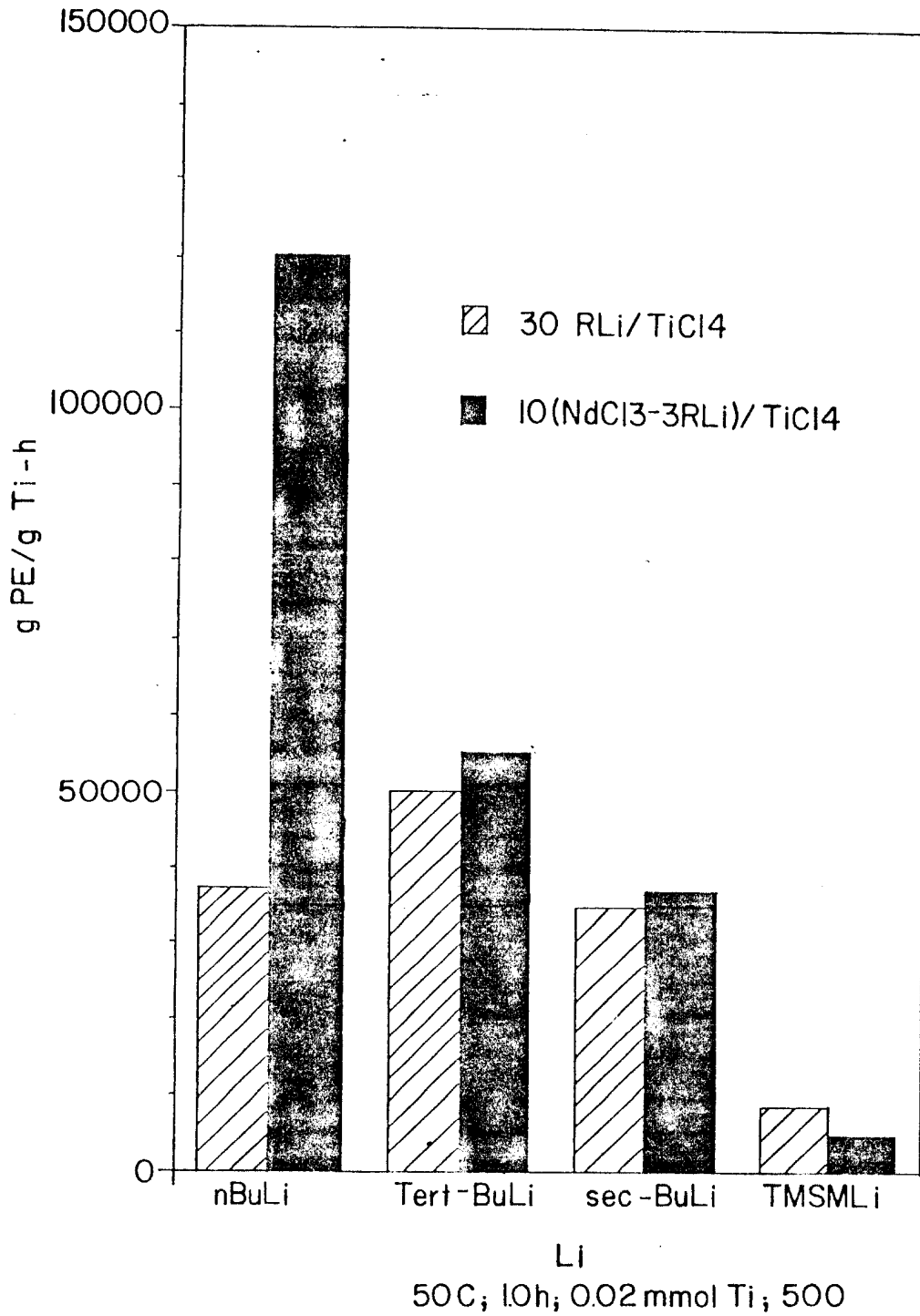
附註：本案已向 美 國(地區) 申請專利，申請日期： 1990.6.11 案號： 07/536,383



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

六、申請專利範圍

1. 一種用於乙烯聚合之催化劑，係于一種適當液態稀釋劑中將四氯化鈦和有機鋰化合物混合而製得，其中該有機鋰化合物為烷基鋰，其中烷基包含2到6個碳原子，其中鋰對鈦之克原子比在約20/1至約50/1範圍間。
2. 一種用於乙烯聚合之催化劑，基本上係于一適當稀釋劑中接觸作為反應物之稀土金屬鹵化物、有機鋰化合物以及過渡金屬化合物所得之產物所組成，其中有機鋰化合物為一種烷基鋰，其烷基包含2到6個碳原子，該過渡金屬化合物係二環戊二烯基二氯化鈦或化學式為 $TiX_4$ 之鈦化合物，其中每一X係各別為鹵素或烷基、烷氧基或芳基；且其中該有機鋰化合物先與該稀土金屬鹵化物接觸，而其中該有機鋰化合物與該稀土金屬鹵化物之克原子比為約1/1至約30/1，且該有機鋰與該過渡金屬化合物之比為約1/1至約300/1。
3. 根據申請專利範圍第2項之催化劑，其中Li對稀土金屬之克原子比在約3/1至約6/1之範圍間。
4. 根據申請專利範圍第2項之催化劑，其中該稀土金屬鹵化物為氯化鈦。
5. 根據申請專利範圍第4項之催化劑，其中該催化劑係由將正丁基鋰與氯化鈦在液體稀釋劑中接觸，然後再將所得反應混合物與 $TiCl_4$ 接觸而製得。
6. 根據申請專利範圍第5項之催化劑，其中Li對Nd之比約3，且Li對Ti之比約30。
7. 根據申請專利範圍第4項之催化劑，其中該催化劑係由

(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

將正丁基鋰與氯化釹在液體稀釋中接觸，隨後再將所得之反應混合物與二環戊二烯基二氯化鋯接觸而製得。

8. 根據申請專利範圍第7項之催化劑，其中Li對Nd之比約3，而Li對Zr之比約30。
9. 根據申請專利範圍第1至8項中任一項之催化劑，其中該有機鋰化合物為丁基鋰化合物，例如正丁基鋰或第三丁基鋰。
10. 根據申請專利範圍第1至8項中任一項之催化劑，其中鋰對鈦之克原子比為約20至約35。
11. 一種乙烯聚合方法，該方法包括在適當反應條件下使用威格勒-納它型聚合作用催化劑可聚合之乙烯，及若有所需之其他烯烴與根據申請專利範圍第1至8項中任一項所製得之催化劑接觸，其接觸壓力較佳為至少約100 psi，最佳為至少約500 psi。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線