

申請日期	90 年 12 月 3 日
案 號	90129873
類 別	

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	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(4) 提姆斯·萊恩 Lynn, Timothy R. (5) 大衛·麥康維爾 McConville, David H. (6) 馬修·麥奇 McKee, Matthew G.
	國 籍	(4) 美國新澤西州哈克特斯城岩石港路五七五號 575 Rockport Road, Hackettstown, NJ 07840, U.S.A.
	住、居所	(5) 美國德州休士頓辛那蒙弗恩廣場四〇一五號 4015 Cinnamon Fern Court, Houston, Texas 77059, U.S.A.
		(6) 美國西維吉尼亞州查理斯頓諾伊斯路三五〇八號B棟公寓 3508 Noyes Avenue, Apt. B, Charleston, WV 25304, U. S. A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

申請日期	90 年 12 月 3 日
案 號	90129873
類 別	

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	
	英 文	
二、發明 人 創作	姓 名	(7) 約翰·祖兒 Szul, John F. (8) 柯斯頓·泰利 Terry, Kersten Anne (9) 提姆斯·溫索 Wenzel, Timothy T.
	國 籍	(7) 美國西維吉尼亞州尼特羅湖巷五號 5 Lake Lane, Nitro, WV 25143, U. S. A.
	住、居所	(8) 美國西維吉尼亞州南查理斯頓葛蘭朵大道八二五-A號 825-A Glendale Avenue, South Charleston, WV 25303, U.S.A. (9) 美國西維吉尼亞州查理斯頓白楊路八八八號 888 Poplar Road, Charleston, WV 25302, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

申請日期	90 年 12 月 3 日
案 號	90129873
類 別	

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	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(10) 馬克·古德 Goode, Mark G. (11) 約翰·奧斯肯 Oskam, John H. (12) 羅伯特·喬根森 Jorgensen, Robert J.
	國 籍	(10) 美國西維吉尼亞州赫瑞肯麥都布魯克圓環十七號 17 Meadowbrook Circle, Hurricane, WV 25526 U. S. A.
	住、居所	(11) 美國新澤西州弗明頓福恩路十四號 14 Fawn Drive, Flemington, NJ 08822, U.S.A.
		(12) 美國新澤西州拜耳梅德邦卡大道三十八號 38 Bunker Drive, Belle Mead, NJ 08502, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

申請日期	90 年 12 月 3 日
案 號	90129873
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(13) 羅伯特·沃格 Vogel, Robert Harold
	國 籍	(13) 美國新澤西州陵古斯鄉村俱樂部路十二號
	住、居所	12 Country Club Road, Ringoes, NJ 08851, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美國	2000 年 12 月 4 日	09/729,453	☒ 有主張優先權
美國	2000 年 12 月 4 日	09/729,550	☒ 有主張優先權

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)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明係有關一種用於聚合烯烴（等）之方法。通常，本發明係有關聚合觸媒組成物，和一種將觸媒組成物引進聚合反應器的方法。更詳而言之，該方法混合一種觸媒成分漿液和一種觸媒成分溶液以形成引進聚合反應器內的完成觸媒組成物。本發明也有關製備觸媒成分漿液，觸媒成分溶液，和觸媒組成物之方法，有關利用觸媒組成物控制聚合物產物之性質的方法，和有關從其產生的聚合物。

發明背景

聚合作用和觸媒作用的進步產生製備許多具有可使用於廣泛種類之於超優產物及應用之物理和化學性質的新穎聚合物之能力。由於新穎觸媒的發展，製備特定聚合物的聚合作用（溶液，漿液，高壓或氣相）的選擇已被擴大很多。亦即，聚合技術之進展已提供更有效率的，高生產率和經濟提高之方法。該等進步之特別說明為利用龐大配位子金屬茂觸媒系統和其他高級金屬茂－類型觸媒系統之技術的發展。

為了利用這些系統於工業漿液或氣相方法中，觸媒化合物固定在載體或撐體例如，例如氧化矽或氧化鋁上是有效的。藉由保證形成聚合粒子改良反應器操作性和操作容易性的形狀和密度，在載體上的或多相觸媒之使用增加方法效力。

然而，龐大配位子金屬茂和金屬茂－類型觸媒典型地

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (2)

呈現當在載體上時低於當利用無載體或均質形式的活性。此“撐體效應”使得這些有希望的觸媒系統之商業化更為困難的。

美國專利第 5, 317, 036 和 5, 693, 727 號和歐洲公開 EP - A - 0 593 083 和 PCT 公開 WO 97 / 46599 全部描述各種將液態無載體觸媒引進聚合反應器中之方法和技術。

美國專利第 6, 069, 213 號揭示在烯烴類之聚合作用中組合在載體上的和無載體金屬茂觸媒，歐洲公開 EP 0 965 601 A 揭示一種固體齊格勒－納塔 (Ziegler-Natta) 觸媒與液態觸媒在甲苯中的組成物或以甲基鋁氧烷 (alumoxane) 或改性之甲基鋁氧烷活化的 Kaydol，和中國專利公開之申請案第 97116551.7 號揭示一種組合無載體金屬茂與載體上的甲基鋁氧烷。然而，該等參考料沒有揭示觸媒組成物係藉由連續混合觸媒成分漿液與觸媒成分溶液，然後將組成物引至操作中聚合反應器內製備。

而這些方法已描述於該藝中，仍需要減少龐大配位子金屬茂和金屬茂－類型聚合作用觸媒組成物的撐體效應，觸媒組成物且特別是混合之觸媒組成物引進聚合反應器內之改良方法，和利用該觸媒組成物控制聚合物產物的性質之方法。

發明概述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

本發明一般提供聚合作用觸媒組成物和將觸媒組成物引進聚合反應器之方法。更詳而言之，該方法組合一種包含觸媒成分之漿液和一種包含觸媒成分之溶液以形成引進聚合反應器內的完成觸媒組成物。本發明也有關製備觸媒成分漿液，觸媒成分溶液，和該等觸媒組成物之方法，有關利用觸媒組成物控制聚合物產物的性質之方法，和有關從其產生的聚合物。

在一觀點中，本發明提供一種聚合烯烴（等）之方法，其包括連續混合觸媒成分漿液與觸媒成分溶液以形成觸媒組成物和將觸媒組成物和一種或以上之烯烴（等）引進操作中的聚合反應器內的步驟。

在另一觀點，本發明提供一種控制聚合物性質之方法，其包括連續混合觸媒成分漿液與觸媒成分溶液以形成觸媒組成物，將觸媒組成物和一種或以上之烯烴（等）引進操作中的聚合反應器內以形成聚合物產物，測量聚合物產物的樣品以獲得最初的產物性質及改變方法參數以獲得第二個產物性質的步驟。

圖面簡要說明

圖 1 說明一種利用本發明之一裝備組態的具體實施例。

圖 2 說明實例 2 所使用之觸媒進料的組態。

圖 3 說明實例 3 所使用之觸媒進料的組態。

圖 4 說明實例 4 所使用之觸媒進料的組態。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (4)

圖 5 為本發明聚合物的典型 S E C 曲線。

圖 6 說明使用於實例 1 1 - 1 4 之觸媒進料的組態。

圖 7 為顯示送氣通風系統 (plenum) 流動對粒子大小隨時間的影響。

發明之詳細說明

I . 序論

本發明觸媒組成物的成分包括觸媒化合物，活化劑化合物和撐體材料。該等觸媒組成物利用於漿液及／或溶液，其中漿液和溶液混合然後引進聚合反應器內。

I I . 觸媒化合物

可使用於本發明觸媒組成物中之觸媒化合物包括：包含第 1 5 族之金屬化合物；龐大配位子金屬茂化合物；酚鹽觸媒化合物；額外發現之觸媒化合物；和習知類型之過渡金屬觸媒。

A . 包含第 1 5 族之金屬化合物

本發明的觸媒組成物可包括一種或以上的包含第 1 5 族之金屬觸媒化合物。包含第 1 5 族之化合物通常包括第 3 到 1 4 族金屬原子，較佳第 3 到 7 族，更佳第 4 到 6 族，和甚至更佳第 4 族金屬原子，鍵結到至少一種離去基且也鍵結至少二個第 1 5 族原子，其至少一個經由另一基的也鍵結至第 1 5 或 1 6 族原子。

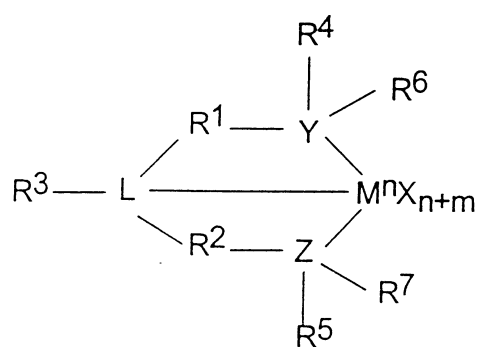
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

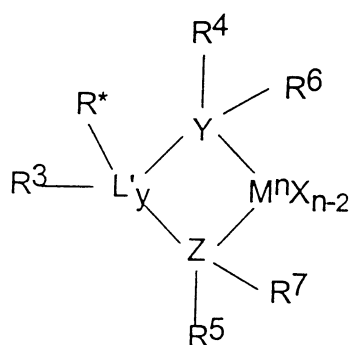
五、發明說明 (5)

在一個具體實施例中，至少一個第 1 5 族原子經由另一基（其可為 C_1 到 C_{20} 烴基，包含雜原子之基，矽，鋇，錫，鉛，或磷）也鍵結至第 1 5 或 1 6 族原子，其中二個第 1 5 或 1 6 族原子也各可沒有鍵結或鍵結至氫，包含第 1 4 族原子之基，鹵素，或包含雜原子之基，和其中二個第 1 5 族原子各也鍵結至環基和可選擇性鍵結到氫，鹵素，雜原子或烴基，或包含雜原子之基。

在另一具體實施例中，本發明的包含第 1 5 族之金屬化合物可以下式表示：



式 I 或



式 I I

其中

五、發明說明 (6)

M 為第 3 到 12 族過渡金屬或第 13 或 14 族主金屬，較佳為 4，5，或 6 族金屬，和更佳第 4 族金屬，和最佳鋁，鈦和鉛。

X 各獨立為離去基，較佳，陰離子離去基，和更佳氫，烴基，雜原子或鹵素，和最佳為烷基。

y 為 0 或 1（當 y 為 0 時無 L' 基），

n 為 M 之氧化態，較佳 + 3，+ 4，或 + 5，和更佳 + 4，

m 為 Y Z L 或 Y Z L' 配位子的形式電荷，較佳 0，- 1，- 2 或 - 3，和更佳 - 2，

L 為第 15 或 16 族元素，較佳為氮，

L' 為第 15 或 16 族元素或包含第 14 族之基，較佳碳，矽或鍺，

Y 為第 15 族元素，較佳為氮或磷，和更佳為氮，

Z 為第 15 族元素，較佳為氮或磷，和更佳為氮，

R¹ 和 R² 獨立為 C₁ 到 C₂₀ 烴基，具有最多達二十個碳原子，矽，鍺，錫，鉛，或磷的含雜原子之基，

較佳 C₂ 到 C₂₀ 烷基，芳基或芳烷基，更佳直鏈，支鏈或環 C₂ 到 C₂₀ 烷基，最佳 C₂ 到 C₆ 烴基。R¹ 和 R² 也可能彼此互相連接。

R³ 為無或烴基，氫，鹵素，包含雜原子之基，較佳具有 1 到 20 個碳原子之直鏈，環狀或支鏈烷基，

更佳 R³ 為無，氫或烷基，和最佳氫。

R⁴ 和 R⁵ 獨立為烷基，芳基，經取代之芳基，環烷基，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (7)

經取代之環烷基，環芳烷基，經取代之環芳烷基或多環系，較佳具有高至 20 個碳原子，更佳在 3 和 10 個碳原子之間，和甚至更佳 C_1 到 C_{20} 烴基， C_1 到 C_{20} 芳基或 C_1 到 C_{20} 芳烷基，或包含雜原子之基，例如 PR_3 ，其中 R 為烷基，

R^1 和 R^2 可彼此互相連接，及 / 或 R^4 和 R^5 可彼此互相連接，

R^6 和 R^7 獨立為無，氫，烷基，鹵素，雜原子，或烴基，較佳具有 1 到 20 個碳原子之直鏈，環或支鏈烷基，和更佳為無，和

R^* 為無，或為氫，包含第 14 族原子之基，鹵素，或包含雜原子之基。

“YZL 或 YZL' 配位子之形式電荷”，其意謂缺乏金屬和離去基 X 的整個配位子之電荷。

“ R^1 和 R^2 也可互相連接”一般意謂 R^1 和 R^2 可彼此直接鍵結或可藉由其他基彼此鍵結。“ R^4 和 R^5 也可互相連接”一般意謂 R^4 和 R^5 可彼此直接鍵結或可藉由其他基彼此鍵結。

烷基可為直鏈，支鏈烷基，烯基，炔基，環烷基，芳基，醯基，芳醯基，烷氧基，芳氧基，烷硫基，二烷基胺基，烷氧羰基，芳氧羰基，胺甲醯基，烷基-或二烷基-胺甲醯基，醯氧基，醯胺基，芳醯胺基，直線，支鏈或環，烷撐基，或其組合。芳烷基被定義為經取代之芳基。

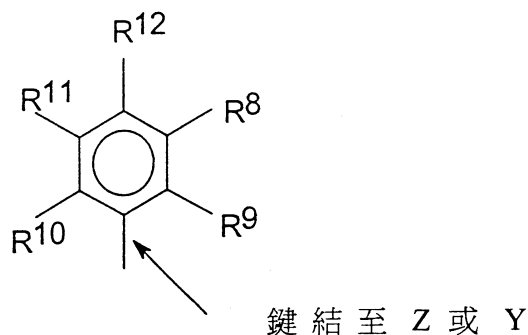
在較佳具體實施例中 R^4 和 R^5 獨立為以下式表示的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8)

基：



式 I

其中

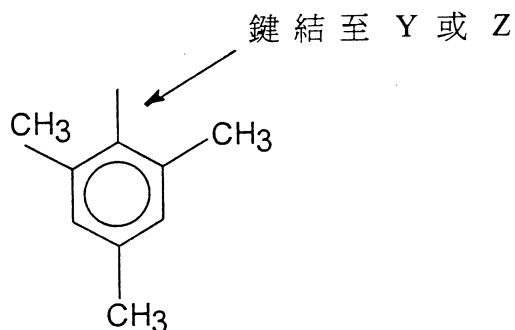
R^8 至 R^{12} 各獨立為氫， C_1 到 C_{40} 烷基，鹵化物，雜原子，包含雜原子之包含最多至 40 個，較佳 C_1 到 C_{20} 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，較佳甲基，乙基丙基或丁基，任何二個 R 基可形成環基及／或雜環基。環基可為芳族。在較佳具體實施例中 R^9 ， R^{10} 和 R^{12} 獨立為甲基，乙基，丙基或丁基（包括所有異構物），在較佳實施例中 R^9 ， R^{10} 和 R^{12} 甲基，和 R^8 和 R^{11} 為氫。

在特佳具體實施例中 R^4 和 R^5 兩者為以下式表示的基：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

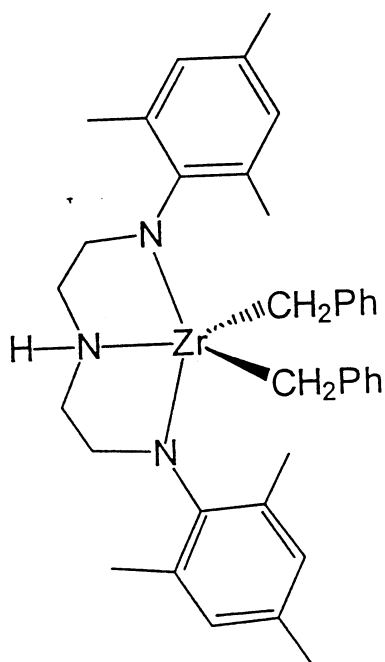
五、發明說明 (9)



式 2

在這個具體實施例中，M 為第 4 族金屬，較佳鋯，鈦或鉛，和甚至更佳為鉛；L，Y，和 Z 各為氮；R¹ 和 R² 各為 -CH₂-CH₂-；R³ 為氫；及 R⁶ 和 R⁷ 為無。

在特佳具體實施例中包含第 15 族之金屬化合物以下式化合物 1 表示：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

在化合物 1 中，P h 等於苯基。

利用在本發明觸媒組成物之包含第 1 5 族之金屬化合物係以該技藝已知的方法製備，例如該等揭示在 E P 0 8 9 3 4 5 4 A 1，美國專利第 5, 8 8 9, 1 2 8 號和在美國專利第 5, 8 8 9, 1 2 8 號中所引用之參考，其全部以引用之方式合併於本文中。美國申請案序號 0 9 / 3 1 2, 8 7 8, 申請於 1 9 9 9 年 5 月 1 7 日，揭示一種使用載體上的雙醯胺觸媒之氣體或漿液相聚合方，其以引用之方式合併於本文中。

該等化合物的較佳直接合成包括在非配位或弱配位溶劑，例如醚，甲苯，二甲苯，苯，二氯甲烷，及／或己烷或其他具有 6 0 °C 以上沸點的溶劑中，在約 2 0 到約 1 5 0 °C (較佳 2 0 到 1 0 0 °C) 下，反應中性配位子，(參見例如式 I 或 I I 之 Y Z L 或 Y Z L ') 或 $M^n X_n$ (M 為第 3 到 1 4 族金屬，n 為 M 的氧化態，X 為陰離子基，例如鹵化物，較佳 2 4 小時或更多，然後以過量 (例如四或以上當量) 之烷化劑 (例如醚中的溴化甲基鎂) 處理混合物。鎂鹽藉由過濾除去，和藉由標準技術分離金屬錯合物。

在一個具體實施例中包含第 1 5 族之金屬化合物係藉由一種包括在非配位或弱配位溶劑中，在約 2 0 °C 或以上 (較佳 2 0 到 1 0 0 °C) 下，反應中性配位子，(參見例如式 I 或 I I 之 Y Z L 或 Y Z L ') 與一種以 $M^n X_n$ 表示

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (1)

之化合物 (其中 M 為第 3 到 1 4 族金屬 , n 為 M 的氧化態 , X 各為陰離子基) 然後以過量之烷化劑處理混合物 , 然後回收金屬錯合物之方法製備。在較佳具體實施例中溶劑具有 6 0 °C 上的沸點 , 例如甲苯 , 二甲苯 , 苯 , 及 / 或己烷。在另一具體實施例中溶劑也包括醚及二氯甲烷 , 醚為較佳。

對於包含第 1 5 族之金屬化合物額外資訊 , 請參見 Mitsui 化學公司在 E P 0 8 9 3 4 5 4 A 1 中 , 其揭示與活化劑組合之過渡金屬醯胺以聚合烯烴。

在一具體實施例中包含第 1 5 族之金屬化合物在使用於聚合作用之前允許老化。應注意至少一原因為該等觸媒化合物 (老化至少 4 8 小時) 實施勝於新製備的觸媒化合物。

B . 龐大配位子金屬茂化合物

本發明的觸媒化合物可包括一個或以上的龐大配位子金屬茂化合物 (在本文中也稱為金屬茂) 。

通常 , 龐大配位子金屬茂化合物包括具有一種或以上的龐大配位子鍵結到至少一個金屬原子之半和全夾層化合物。典型的龐大配位子金屬茂化合物通常被描述為包含一個或以上的龐大配位子 (等) 和一個或以上離去基 (等) 鍵合到至少一個金屬原子。

龐大配位子通常以一種或以上之開環 , 無環 , 或稠合環 (等) 或環系 (等) 或其組合表示。這些龐大配位子 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

較佳環 (等) 或環系 (等) 典型由選自元素週期表之第 1 3 至 1 6 族原子的原子所組成，較佳該等原子選自包括碳，氮，氧，矽，硫，磷，鎳，硼和鋁或其組合。最佳，環 (等) 或環系 (等) 由碳原子例如但不限制於環戊二烯基配位子或環戊二烯基 - 類型配位子結構或其他相似的官能一位子結構例如戊二烯，環辛四烯二基或醯亞胺配位子所組成。金屬原子較佳選自元素週期表的第 3 到 1 5 族和鑼系及鈷系元素。較佳金屬選自第 4 到 1 2 族過渡金屬，更佳第 4，5 和 6 族，和最佳選自第 4 族過渡金屬。

在一個具體實例中，本發明的觸媒組成物包括一種或以上之以下式表示的龐大配位子金屬茂觸媒化合物：



其中 M 為選自元素週期表的金屬原子且可為第 3 到 1 2 族金屬或選自元素週期表的鑼系及鈷系元素，較佳 M 為第 4，5 或 6 族過渡金屬，更佳 M 為第 4 族過渡金屬，甚至更佳 M 為鎢，鈦或鈦。龐大配位子， L^A 及 L^B ，為開環，非環或稠合環或環系且為補助配位子系統，包括未經取代或經取代，環戊二烯基配位子或環戊二烯基 - 類型配位子，雜原子經取代及 / 或包含雜原子之環戊二烯基 - 類型配位子。龐大配位子之非限制例子包括環戊二烯基配位子，環戊並菲配位子，茚基配位子，苯並茚基配位子，萘基配位子，八氫萘基配位子，環辛四烯二基配位子，環戊並環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

十二烯 (cyclopentacyclododecen) 配位子，氮烯配位子，甘菊藍配位子，戊搭烯 (pentalene) 配位子，磷醯基 (phosphoyl) 配位子，磷亞胺 (phosphinimine) (W O 9 9 / 4 0 1 2 5)，吡咯基配位子，吡啶基配位子，呋啶基配位子，borabenzene 配位子等等，包括其氫化物，例如四氫節基配位子。在一個具體實施例中， L^A 和 L^B 可為任何能 π - 鍵結到 M 之其他配位子結構。在另一具體實施例中， L^A 或 L^B 原子分子量 (MW) 超過 60 a . m . u .，較佳大於 65 a . m . u .。在另一具體實施例中， L^A 和 L^B 可包括一個或以上的雜原子，例如，氮，矽，硼，鋅，硫和磷，與碳原子組合以形成開環，非環，或較佳稠合環或環系，例如，雜環戊二烯基補助配位子。其他的 L^A 和 L^B 龐大配位子包括但不限制於龐大醯胺，磷化物，醇鹽，芳族醚，醯亞胺，carbolides，borollides，朴淋，酞花青類，咕啉類和其他的 polyazomacrocycles。獨立地，各 L^A 和 L^B 可為鍵結至 M 之同類或不同類之龐大配位子。在式 I I I 的具體實施例中僅存在一個 L^A 或 L^B 。

獨立地，各 L^A 或 L^B 可未經取代，或經 R 取代基之組合取代。取代基 R 之非限制例子包括一種或以上選自氫，或直鏈，支鏈烷基，或烯基，炔基，環烷基或芳基，醯基，芳醯基，烷氧基，芳氧基，烷硫基，二烷胺基，烷氧羰基，芳氧羰基，甲醯基 (carbomoyl)，烷基 - 或二烷基 - 甲醯基，醯氧基，醯胺基，芳醯胺基，直鏈，支鏈或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

環，烷撐基，或其組合。在較佳具體實施例中，取代基 R 具有高至 50 個非氫原子，較佳 1 到 30 個碳，其也可也被鹵素或雜原子或相似物取代。烷基取代 R 的非限制例子包括甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，環戊基，環己基，苯甲基或苯基和相似物，包括他們所有的異構物，例如三級丁基，異丙基，等等。其他的烴基包括氟甲基，氟乙基，二氟乙基，碘丙基，溴己基，氯甲基及包括三甲基甲矽烷基，三乙基甲鍺烷基，甲基二乙基矽烷基等等烴基經取代之有機類金屬；和包括參（三氟甲基）-甲矽烷基，甲基-雙（二氟甲基）甲矽烷基，溴甲基二甲基甲鍺烷基等等的鹵二價碳基（halocarbyl）-取代之有機類金屬基；和包括二甲基硼的二取代之硼基；和包括二甲胺，二甲基膦，二苯胺，甲基苯基膦的二取代磷族元素（pnictogen）基，包括甲氧基，乙氧基，丙氧基，苯氧基，甲硫醚和乙氧族元素（chalcogen）基。非氫取代基 R 包括該等原子碳，矽，硼，鋁，氮，磷，氧，錫，硫，鍺等等，包括烯烴類例如但無限制於烯鍵式不飽和取代基，其包括乙烯基端基之配位子，例如丁-3-烯基，丙-2-烯基，己-5-烯基等等。亦，至少二個 R 基，較佳二個相鄰 R 基，連接形成一具有 3 到 30 個選自，氮，氧，磷，矽，鍺，鋁，硼或其組合之原子的環結構。也，取代基 R 例如 1-丁基可形成鍵結至金屬 M 的碳 σ 鍵。

其他的配位子可鍵結至金屬 M，例如至少一種離去基 Q。在一個具體實施例中，Q 為具有到 M 的 σ 鍵之單陰離

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (16)

子不穩定配位子。視金屬之氧化態而定， n 之值為0，1或2，所以上式 I I I 表示中性龐大配位子金屬觸媒化合物。

Q 配位子之非限制例子包括弱鹼例如胺類，磷類，醚類，羧酸酯類，二烯類，具有1到20碳原子的烴基，氫化物或鹵素等等或其組合。在另一具體實施例中，二個或以上的Q形成稠合環或環系的一部份。Q配位子的其他例子包括該等上述R之取代基和包括環丁基，環己基，庚基，甲基，三氟甲基，四亞甲基，五亞甲基，亞甲基，甲氧基，乙氧基，丙氧基，苯氧基，雙（正-甲基醯苯胺），二甲基醯胺，二甲基磷化物基等等。

在另一具體實施例中，本發明的觸媒組成物可包括一個或以上的龐大配位子金屬茂觸媒化合物，其中式 I I I 之 L^A 或 L^B 藉由至少一個橋連基A彼此橋連，如以式 I V 表示。



化合物 I V 已知為橋連之龐大配位子金屬茂觸媒化合物， L^A ， L^B ，M，Q和， n 如上述所定義。

橋連基A的非限制實例包括含至少一種第13到16族原子之橋連基，時常係指二價部分例如但不限制於至少一個碳，氧，氮，矽，鋁，硼，銻和錫原子或其組合。較佳橋連基A包含碳，矽或銻原子，最佳A包含至少一個矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

原子或至少一個碳原子。橋連基 A 也可包含如上述所定義之包括鹵素和鐵的取代基 R。橋連基 A 的非限制例子可以 R'_2C ， R'_2Si ， $R'_2SiR'_2Si$ ， R'_2Ge ， R'_2P ，其中 R' 獨立為一種基，其氫化物，烴基，經取代之烴基，鹵二價碳基 (halocarbyl)，經取代之鹵二價碳基，烴基－取代之有機類金屬，鹵二價基－取代之有機類金屬，二取代之硼，二取代之磷族元素 (pnictogen)，經取代之氧族元素，或鹵素的基或二個或以上的 R ，可連接在一形成環或環系。在一個具體實施例中，該橋連之龐大配位子金屬茂觸媒化合物式 I V 具有二個或以上的橋連基 A (E P 6 6 4 3 0 1 B 1)。

在另一具體實施例中，龐大配位子金屬茂觸媒化合物為該等其中式 I I I 和 I V 之龐大配位子 L^A 及 L^B 上之 R 取代基在各龐大配位子上被相同或不同數目的取代基取代。在另一具體實施例中，式 I I I 和 I V 之龐大配位子 L^A 或 L^B 彼此不同。

可使用於本發明之其他龐大配位子金屬茂觸媒化合物和觸媒系統可包括該描述在美國專利第

5, 0 6 4, 8 0 2, 5, 1 4 5, 8 1 9,
5, 1 4 9, 8 1 9, 5, 2 4 3, 0 0 1,
5, 2 3 9, 0 2 2, 5, 2 7 6, 2 0 8,
5, 2 9 6, 4 3 4, 5, 3 2 1, 1 0 6,
5, 3 2 9, 0 3 1, 5, 3 0 4, 6 1 4,
5, 6 7 7, 4 0 1, 5, 7 2 3, 3 9 8,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

5, 7 5 3, 5 7 8, 5, 8 5 4, 3 6 3,
 5, 8 5 6, 5 4 7, 5, 8 5 8, 9 0 3,
 5, 8 5 9, 1 5 8, 5, 9 0 0, 5 1 7 和
 5, 9 3 9, 5 0 3 號和 P C T 公開
 W O 9 3 / 0 8 2 2 1, W O 9 3 / 0 8 1 9 9,
 W O 9 5 / 0 7 1 4 0, W O 9 8 / 1 1 1 4 4,
 W O 9 8 / 4 1 5 3 0, W O 9 8 / 4 1 5 2 9,
 W O 9 8 / 4 6 6 5 0, W O 9 9 / 0 2 5 4 0 和
 W O 9 9 / 1 4 2 2 1 和歐洲公開
 E P - A - 0 5 7 8, 8 3 8,
 E P - A - 0 6 3 8 5 9 5,
 E P - B - 0 5 1 3 3 8 0,
 E P - A 1 - 0 8 1 6 3 7 2,
 E P - A 2 - 0 8 3 9 8 3 4,
 E P - B 1 - 0 6 3 2 8 1 9,
 E P - B 1 - 0 7 4 8 8 2 1 和
 E P - B 1 - 0 7 5 7 9 9 6, 其全部以引用方式完
 全合併於本文中。

在另一具體實施例中，本發明的觸媒組成物可包括橋
 連雜原子之單一龐大配位子金屬茂化合物。這些類型的觸
 媒和觸媒系統描述在，例如，P C T 公開

W O 9 2 / 0 0 3 3 3, W O 9 4 / 0 7 9 2 8,
 W O 9 1 / 0 4 2 5 7, W O 9 4 / 0 3 5 0 6,
 W O 9 6 / 0 0 2 4 4, W O 9 7 / 1 5 6 0 2 和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

W O 9 9 / 2 0 6 3 7 和美國專利第
 5 , 0 5 7 , 4 7 5 , 5 , 0 9 6 , 8 6 7 ,
 5 , 0 5 5 , 4 3 8 , 5 , 1 9 8 , 4 0 1 ,
 5 , 2 2 7 , 4 4 0 和 5 , 2 6 4 , 4 0 5 號和歐洲公開
 E P - A - 0 0 4 2 0 4 3 6 , 其全部以引用方式完
 全合併於本文中。

在另一具體實施例中，本發明的觸媒組成物包括一種
 或以上之以式 V 表示的龐大配位子金屬茂觸媒化合物：



其中 M 為第 3 到 1 6 族金屬原子或選擇自元素週期表的鈷
 系和鐳系之金屬，較佳 M 為第 4 到 1 2 族過渡金屬，及更
 佳 M 為第 4 , 5 或 6 族過渡金屬，且最佳 M 為任何氧化態
 的第 4 族過渡金屬，尤其是鈦； L^c 為鍵結至 M 之經取代
 或未經取代之龐大配位子；J 鍵結至 M；A 鍵結至 J 和
 L^c ；J 為雜原子補助配位子；和 A 為橋連基；Q 為單價
 陰離子配位子，和 n 為 0 , 1 或 2 之整數。在上述式 V 中
 L^c , A 和 J 形成稠合環系。在具體實施例中，式 V 之
 L^c 如 L^A 所定義。式 V 的 A , M 和 W 如上述式 I I I 所
 定義。

在式 V 中，J 為含雜原子的配位子，其中 J 為一種具
 有三個選自第 1 5 族的配位數之元素或一種具有 2 配位數
 之選自元素週期表之第 1 6 族的配位數的元素。較佳 J 包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

含氮，磷，氧或硫原子，且最佳為氮。

在本發明的一個具體實施例中，龐大配位子金屬茂觸媒化合物為雜環配位子錯合物，其龐大配位子，環（等）或環系（等），包括一個以上的雜原子或其組合。雜原子的非限制例子包括第 13 到 16 族元素，較佳為氮，硼，硫，氧，鋁，矽，磷和錫。這些龐大配位子金屬茂觸媒化合物的例子描述在 WO 96 / 33202，WO 96 / 34021，WO 97 / 17379 和 WO 98 / 22486 和 EP - A1 - 0874005 和美國專利第 5,637,660，5,539,124，5,554,775，5,756,611，5,233,049，5,744,417，和 5,856,258 號中，其全部以引用方式合併於本文中。

在一個具體實施例中，龐大配位子金屬茂觸媒化合物已知為包含吡啶或喹啉部分之二齒配位子為主的過渡金屬觸媒之錯合物，例如該等描述於美國申請案序號 09 / 103,620，申請於 1998 年 6 月 23 日，其全部以引用方式合併於本文中。在另一具體實施例中，龐大配位子金屬茂觸媒化合物為該等描述於 PCT 公開 WO 99 / 01481 和 WO 98 / 42664 者，其全部以引用方式完全合併於本文中。

在另一具體實施例中，龐大配位子金屬茂觸媒化合物為金屬（較佳過渡金屬）之錯合物，龐大配位子，較佳經

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

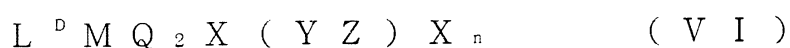
五、發明說明 (20)

取代或未經取代之 π - 鍵結配位子，和一個或以上的雜烯丙基部分，例如該等描述在美國專利第

5,527,752 和 5,747,406 號和

EP-B1-0735057，其全部以引用方式完全合併於本文中。

在另一具體實施例中，本發明的觸媒組成物包括一個或以上以式 VI 表示之龐大配位子金屬茂觸媒化合物：



其中 M 為第 3 到 16 族金屬，較佳第 4 到 12 族過渡金屬，和最佳第 4, 5 或 6 族過渡金屬； L^D 為鍵結至 M 的龐大配位子；各 Q 獨立鍵結至 M 和 $Q_2 (YZ)$ 形成一配位子，較佳未帶電多芽配位子；或 Q 為也鍵結至 M 之單芽陰離子配位子；當 n 為 2 時，X 為單價陰離子基或當 n 為 1 時，X 為二價陰離子基；n 為 1 或 2。

在式 VI 中，L 和 M 如上述式 III 所定義。Q 如上述式 III 所定義，較佳 Q 選自包括 -O-，-NR-，-CR₂- 和 -S-；Y 為 C 或 S；Z 選自包括 -OR，-NR₂，-CR₃，-SR，-SiR₃，-PR₂，-PR₂，-H 和經取代或未經取代之芳基，其條件為當 Q 為 -NR- 時，則 Z 選自包括 -OR，-NR₂，-SR，-MR₃，-PR₂ 和 -H；R 選自一種包含碳，矽，氮，氧，及 / 或磷之基，較佳其中 R 為一種含 1 到

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

20 個碳原子的烴基，最佳烷基，環烷基，或芳基；n 為 1 到 4，較佳 1 或 2；當 n 為 2 時，X 為單價陰離子基或當 n 為 1 時，X 為二價陰離子基；較佳 X 為胺基甲酸酯，羧酸酯，或以 Q，Y 和 Z 組合所描述的其他雜烯丙基部分。

在另一具體實施例中，龐大配位子金屬茂觸媒化合物為該等描述在 PCT 公開 WO 99/01481 和 WO 98/42664 者，其全部以引用方式完全合併於本文中。

可使用的第 6 族龐大配位子金屬茂觸媒系統描述於美國專利第 5,942,462 號中，其以引用方式合併於本文中。

其他可使用的觸媒包括該等如 WO 99/20665 和 6,010,794 所描述的多核金屬茂觸媒，和描述在 EP 0969101 A2 之過渡金屬 metaaracycle 結構，其以引用方式合併於本文中。其他金屬茂觸媒包括該等描述在 EP 0950667 A1 者，兩倍交聯的金屬茂觸媒 (EP 0970074 A1) 鏈 (tethered) 金屬茂 (EP 970963 A2) 和該等描述在美國專利第 6,008,394 號之磺醯觸媒，其以引用方式合併於本文中。

在一個具體實施中也意欲龐大配位子金屬茂觸媒，如上所述，包括他們結構或光學或鏡像異構物 (內消旋和外

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

消旋異構物，例如參見美國專利第 5,852,143 號，其以引用方式合併於本文中）和其混合物。

進一步意欲任一龐大配位子金屬茂觸媒化合物，如上所述，具有至少一個含氟離去基，如美國申請案序號 0.9 / 191,916（申請於 1998 年 11 月 13 日）。

龐大配位子金屬茂觸媒化合物之說明但非限制實例包括：雙（環戊二烯基）鈦二甲基，雙（環戊二烯基）鈦二苯基，雙（環戊二烯基）鋯二甲基，雙（環戊二烯基）鋯二苯基，雙（環戊二烯基）鉛二甲基或二苯基，雙（環戊二烯基）鈦二—新戊基，雙（環戊二烯基）鋯二—新戊基，雙（環戊二烯基）鈦二苯甲基，雙（環戊二烯基）鋯二苯甲基，雙（環戊二烯基）鈦二甲基，雙（環戊二烯基）鈦甲基氯化物，雙（環戊二烯基）鈦乙基氯化物，雙（環戊二烯基）鈦苯基氯化物，雙（環戊二烯基）鋯甲基氯化物，雙（環戊二烯基）鋯乙基氯化物，雙（環戊二烯基）鋯苯基氯化物，雙（環戊二烯基）鈦甲基溴化物，環戊二烯基鈦三甲基，環戊二烯基鋯三苯基，環戊二烯基鋯三新戊基，環戊二烯基鋯三甲基，環戊二烯基鉛三苯基，環戊二烯基鉛三新戊基，環戊二烯基鉛三甲基，五甲基環戊二烯基鈦三氯化物，五乙基環戊二烯基鈦三氯化物，雙（印基）鈦二苯基或二氯化物，雙（甲基環戊二烯基）鈦二苯基或二鹵化物，雙（1,2-二甲基環戊二烯基）鈦二苯基或二氯化物，雙（1,2-二乙基環戊二烯基）鈦二苯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (28)

基或二氯化物，雙（五甲基環戊二烯基）鈦二苯基或二氯化物，二甲基甲矽烷基二環戊二烯基鈦二苯基或二氯化物，甲基膦二環戊二烯基鈦二苯基或二氯化物，亞甲基二環戊二烯基鈦二苯基或二氯化物，異丙基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，異丙基（環戊二烯基）（八氫萸基）鋳二氯化物，二異丙基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，二異丁基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，二—三級—丁基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，亞環己基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，二異丙基亞甲基（2，5—二甲基環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，異丙基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，二苯基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，二異丙基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，二異丁基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，二—三級—丁基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，亞環己基（環戊二烯基）（萸基）鋳二氯化物，二異丙基亞甲基（2，5—二甲基環戊二烯基）（萸基）—鋳二氯化物，異丙基（環戊二烯基）（萸基）鈦二氯化物，二苯基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鈦二氯化物，二異丙基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鈦二氯化物，二異丁基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鈦二氯化物，二—三級—丁基亞甲基（環戊二烯基）（萸基）鈦二氯化物，亞環己基（環戊二烯基）（萸基）鈦二氯化物，二異丙基亞甲基（2，5—二甲基環戊二烯基萸基）鈦二氯化物，外消旋—乙撐

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (24)

雙 (1 - 茚基) 鋯 (W) 二氯化物，外消旋 - 乙撐雙 (4 , 5 , 6 , 7 - 四氫 - 1 - 茚基) 鋯 (I V) 二氯化物，外消旋 - 二甲基甲矽烷基雙 (1 - 茚基) 鋯 (I V) 二氯化物，外消旋 - 二甲基甲矽烷基雙 (4 , 5 , 6 , 7 - 四氫 - 1 - 茚基) 鋯 (I V) 二氯化物，外消旋 - 1 , 1 , 2 , 2 - 四甲基矽烷撐雙 (1 - 茚基) 鋯 (I V) 二氯化物，外消旋 - 1 , 1 , 2 , 2 - 四甲基矽烷撐雙 (4 , 5 , 6 , 7 - 四氫 - 1 - 茚基) 鋯 (I V) 二氯化物，亞乙基 (1 - 茚四甲基環戊二烯基) 鋯 (I V) 二氯化物，外消旋 - 二甲基甲矽烷基雙 (2 - 甲基 - 4 - 三級 - 丁基 - 1 - 環戊二烯基) 鋯 (I V) 二氯化物，外消旋 - 乙撐雙 (1 - 茚基) 鈦 (I V) 二氯化物，外消旋 - 乙撐雙 (4 , 5 , 6 , 7 - 四氫 - 1 - 茚基) 鈦 (I V) 二氯化物，外消旋 - 二甲基甲矽烷基雙 (1 - 茚基) 鈦 (I V) 二氯化物，外消旋 - 二甲基甲矽烷基雙 (4 , 5 , 6 , 7 - 四氫 - 1 - 茚基) 鈦 (I V) 二氯化物，外消旋 - 1 , 1 , 2 , 2 - 四甲基甲矽撐雙 (1 - 茚基) 鈦 (I V) 二氯化物，外消旋 - 1 , 1 , 2 , 2 - 四甲基甲矽撐雙 (4 , 5 , 6 , 7 - 四氫 - 1 - 茚基) 鈦 (I V) ，二氯化物，亞乙基 (1 - 茚基 - 2 , 3 , 4 , 5 - 四甲基 - 1 - 環戊二烯基) 鈦 (I V) 二氯化物，外消旋 - 乙撐雙 (1 - 茚基) 鈦 (I V) 二氯化物，外消旋 - 乙撐雙 (4 , 5 , 6 , 7 - 四氫 - 1 - 茚基) 鈦 (I V) 二氯化物，外消旋 - 二甲基甲矽烷基雙 (1 - 茚基) 鈦 (I V) 二氯化物，外消

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

旋 - 二甲基甲矽烷基雙 (4 , 5 , 6 , 7 - 四氫 - 1 - 茛基) 鈦 (I V) 二氯化物 , 外消旋 - 1 , 1 , 2 , 2 - 四甲基甲矽撐雙 (1 - 茛基) 鈦 (I V) 二氯化物 , 外消旋 - 1 , 1 , 2 , 2 - 四甲基矽撐雙 (4 , 5 , 6 , 7 - 四氫 - 1 - 茛基) 鈦 (I V) 二氯化物 , 及亞乙基 (1 - 茛基 - 2 , 3 , 4 , 5 - 四甲基 - 1 - 環戊二烯基) 鈦 (I V) 二氯化物。

較佳龐大配位子金屬茂觸媒化合物為二苯基亞甲基 (環戊二烯基) (茛基) 鈳二氯化物 , 外消旋 - 二甲基甲矽烷基雙 (2 - 甲基 - 1 - 茛基) 鈳 (I V) 二氯化物 , 外消旋 - 二甲基甲矽烷基雙 (2 - 甲基 - 4 - (1 - 萘基 - 1 - 茛基) 鈳 (I V) 二氯化物 , 及外消旋 - 二甲基甲矽烷基雙 (2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 茛基) 鈳 (I V) 二氯化物。較佳龐大配位子金屬茂觸媒化合物包括 , 茛基鈳參 (二乙基胺基甲酸酯) , 茛基鈳參 (新戊酸酯) , 茛基鈳參 (p - 甲苯酸酯) , 茛基鈳參 (苯甲酸酯) , (1 - 甲基茛基) 鈳參 (新戊酸酯) , (2 - 甲基茛基) 鈳參 (乙基胺基甲酸酯) , (甲基環戊二烯基) 鈳參 (苯甲酸酯) , 環戊二烯基參 (新戊酸酯) 及 (五甲基環戊二烯基) 鈳參 (苯甲酸酯) 。

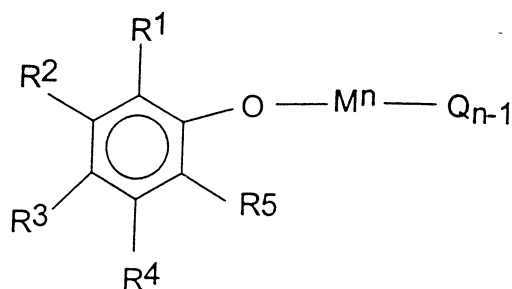
C . 酚鹽 (phenoxide) 觸媒化合物

本發明的觸媒組成物可包括一種或以上之以下式表示的酚鹽觸媒化合物：

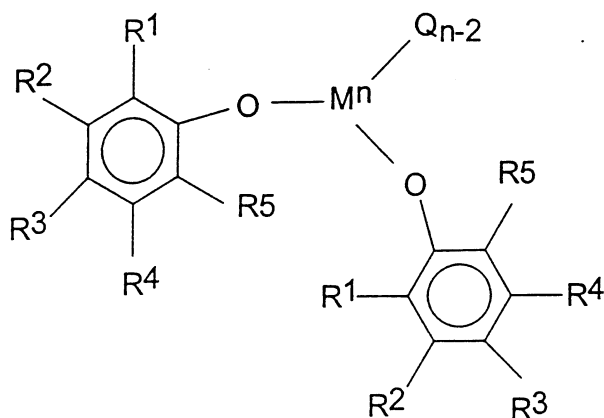
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)



式 (V I I) 或



式 (V I I I)

其中 R^1 為氫或 C_4 到 C_{100} 基，較佳三級烷基，較佳 C_4 到 C_{20} 烷基，較佳 C_4 到 C_{20} 三級烷基，較佳中性 C_4 到 C_{100} 基且可或不鍵結到 M ，和至少一個 R^2 的至 R^5 為含雜原子之基，其餘為 R^2 到 R^5 獨立為氫或 C_1 到 C_{100} 基，較佳 C_4 到 C_{20} 烷基（較佳丁基，異丁基，戊基，己基，庚基，異己基，辛基，異辛基，癸基，壬基，十二基）和任何 R^2 到 R^5 也可或不鍵結到 M 。

O 為氧， M 為第 3 到 10 族過渡金屬或鑰系金屬，較佳第 4 族金屬，較佳 Ti ， Zr 或 Hf ， n 為金屬 M 的價

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

態，較佳 2，3，4 或 5，O 為烷基，鹵素，苯甲基，醯胺，羧酸鹽，胺基甲酸鹽，硫醇鹽 (thiolate)，氫化物或醇鹽基，或鍵結至為 R^1 至 R^5 之一的含雜原的 R 基。含雜原子之基可為任何雜原子或鍵結至碳氧化鈞或另一雜原子的雜原子。較佳的雜原子包括硼，鋁，矽，氮，磷，砷，錫，鉛，銻，氧，硒，碲。特佳雜原子包括氮，氧，磷，和硫。甚至更特佳雜原子包括氧和氮。雜原子它本身可直接鍵結至酚鹽環或鍵結至另一原子或鍵結至酚鹽環的原子。含雜原子之基可包含一個或以之相同或不同的雜原子。較佳雜原子基包括亞胺，胺，氧化物，膦，醚，烯酮，噁唑啉酮雜環，噁唑啉，硫醚，和相似物。特佳雜原子基包括亞胺。何二個相鄰的 R 基可形成環結構，較佳 5 或 6 員環。同樣地 R 基可形成多環結構。在一個具體實施例中任何二個或以上的 R 基不形成 5 員環。

在較佳具體實施例中，Q 為 R^2 到 R^5 之一和 Q 鍵結至含雜原之基。

本發明也可以 EP 0 874 005 A1 中所揭示的觸媒實施，其全部以引用方式合併於本文中。

在較佳具體實施例中酚鹽觸媒化合物包含一種或以上：

雙 (N - 甲基 - 3，5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 鉛 (IV) 二苯甲基；

雙 (N - 乙基 - 3，5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 鉛 (IV) 二苯甲基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (28)

雙 (N - 異 - 丙基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 三級 - 丁基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 苯甲基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 己基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 苯基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 甲基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 苯甲基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二氯化物 ;

雙 (N - 苯甲基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二新戊酸鹽 ;

雙 (N - 苯甲基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二新戊酸鹽 ;

雙 (N - 苯甲基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二 (雙 (二甲基醯胺)) ;

雙 (N - 異 - 丙基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 戊基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 異 - 丙基 - 3 , 5 - 二 - 三級 - 辛基水楊醯亞胺基) 銻 (I V) 二苯甲基 ;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

雙 (N - 異 - 丙基 - 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鋯 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 異 - 丙基 - 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鈦 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 異 - 丙基 - 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鉛 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 異 - 丁基 - 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鋯 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 異 - 丁基 - 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鋯 (I V) 二氯化物 ;

雙 (N - 己基 - 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鋯 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 苯基 - 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鋯 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 異 - 丙基 - 3 , 5 - 二 - (1 ' - 甲基環己基) 水楊醯亞胺基) 鋯 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 苯甲基 - 3 - 三級 - 丁基水楊醯亞胺基) 鋯 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 苯甲基 - 3 - 三苯基甲基水楊醯亞胺基) 鋯 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 異 - 丙基 - 3 , 5 - 二 - 三甲基甲矽烷基水楊醯亞胺基) 鋯 (I V) 二苯甲基 ;

雙 (N - 異 - 丙基 - 3 - (苯基) 水楊醯亞胺基) 鋯 (I V) 二苯甲基 ;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(36)

雙 (N - 苯 甲 基 - 3 - (2 ' , 6 ' - 二 - 異 - 丙 基 苯 基) 水 楊 醯 亞 胺 基) 銨 (I V) 二 苯 甲 基 ;

雙 (N - 苯 甲 基 - 3 - (2 ' , 6 ' - 二 - 苯 基 苯 基) 水 楊 醯 亞 胺 基) 銨 (I V) 二 苯 甲 基 ;

雙 (N - 苯 甲 基 - 3 - 三 級 - 丁 基 - 5 - 甲 氧 基 水 楊 醯 亞 胺 基) 銨 (I V) 二 苯 甲 基 ;

雙 (2 - (2 H - 苯 並 三 唑 - 2 - 基) - 4 , 6 - 二 - 三 級 - 戊 醯 酚 鹽) 銨 (I V) 二 苯 甲 基 ;

雙 (2 - (2 H - 苯 並 三 唑 - 2 - 基) - 4 , 6 - 二 - 三 級 - 戊 醯 酚 鹽) 銨 (I V) 二 氯 化 物 ;

雙 (2 - (2 H - 苯 並 三 唑 - 2 - 基) - 4 , 6 - 二 - 三 級 - 戊 基 酚 鹽) 銨 (I V) 二 (雙 (二 甲 基 醯 胺)) ;

雙 (2 - (2 H - 苯 並 三 唑 - 2 - 基) - 4 , 6 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二 甲 基 苯 甲 基) 酚 鹽) 銨 (I V) 二 苯 甲 基 ;

雙 (2 - (2 H - 苯 並 三 唑 - 2 - 基) - 4 , 6 - 二 - 三 級 - 戊 基 酚 鹽) 銨 (I V) 二 苯 甲 基 ;

雙 (2 - (2 H - 苯 並 三 唑 - 2 - 基) - 4 , 6 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二 甲 基 苯 甲 基) 酚 鹽) 鈦 (I V) 二 苯 甲 基 ;

雙 (2 - (2 H - 苯 並 三 唑 - 2 - 基) - 4 , 6 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二 甲 基 苯 甲 基) 酚 鹽) 鈦 (I V) 二 氯 化 物 ;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

雙 (2 - (2 H - 苯並三唑 - 2 - 基) - 4 , 6 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 酚鹽) 鉛 (I V) 二苯甲基 ;

(N - 苯基 - 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鋅 (I V) 三苯甲基 ;

(N - (2 ' , 6 ' - 二 - 異 - 丙基苯基) 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鋅 (I V) 三苯甲基 ;

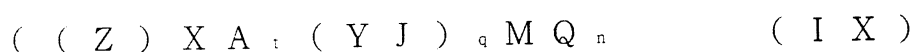
(N - (2 ' , 6 ' - 二 - 異 - 丙基苯基) 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鈦 (I V) 二苯甲基 ; 及

(N - (2 ' , 6 ' - 二 - 異 - 丙基苯基) 3 , 5 - 二 - (1 ' , 1 ' - 二甲基苯甲基) 水楊醯亞胺基) 鋅 (I V) 三氯化物 ;

D . 額外觸媒化合物

本發明的觸媒組成物可包含一種或以上已知以包含吡啶或喹啉部分的二芽配位子為主之過渡金屬錯合物，例如該等描述於美國申請案序號 09 / 103 , 620 , 申請於 1998 年 6 月 23 日，其全部以引用方式合併於本文中。

在一個具體實施例中，這些觸媒化合物以下式表示：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

其中 M 為一種選自元素週期表的第 3 到 13 族或鑰系及鈳系元素之金屬； Q 鍵結至 M，及各 Q 單價，二價，或三價的陰離子； X 和 Y 鍵結至 M；一個或以上之 X 和 Y 為雜原子，較佳 X 和 Y 皆為雜原子； Y 包含在雜環環 J 中，在其中 J 包括 2 到 50 個非氫原子，較佳 2 到 30 個碳原子； Z 鍵結至 X，其中 Z 包括 1 到 50 個非氫原子，較佳 1 到 50 個碳原子，較佳 Z 為包含 3 到 50 個原子，較佳 3 到 30 個碳原子之環基； t 為 0 或 1；當 t 為 1 時，A 為連接至至少一個 X，Y 或 J 的橋連基，較佳 X 和 J；q 為 1 或 2；n 為 1 到 4 之整數，視 M 之氧化態而定。在一個具體實施例中，其中 X 為氧或硫，則 Z 是視需要而選擇的。在另一具體實施例中，其中 X 為氮或磷則存在 Z。在一具體實施例中，Z 較佳為芳基，更佳經取代之芳基。

在本發明的範圍內，在一個具體實施例中，觸媒化合物包括描述在詹森等人之論文，“用於乙烯和 α -烯烴聚合作用之新穎 Pd (II) - 和 Ni (II) - 基觸媒”，J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 - 6415 和詹森等人，“乙烯和丙烯與官能化乙烯基單體藉由鈀 (II) 觸媒之共聚作用”，J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 - 268，和 WO 96 / 23010 公開於 1996 年 8 月 1 日，WO 99 / 02472，美國專利第 5,852,145，5,866,663 和 5,880,241 號中，其全部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

以引用方式完全合併於本文中，之 Ni^{2+} 和 Pd^{2+} 的錯合物。這些錯合物可為二烷基醚加合物，或所述的二鹵化物錯合物的烷基化產物，其可被下述本發明的活化劑活化成陽離子態。

其他觸媒化合物包括等描述在 WO 99 / 50313 中之鎳錯合物，其全部以引用方式合併於本文中。

也包括該等第 8 到 10 族金屬觸媒化合物之以二鹽亞胺為主的配位子，其揭示在 PCT 公開 WO 96 / 23010 和 WO 97 / 48735 和 Gibson 等人，Chem. Comm.，第 849 - 850 頁 (1998)，其以引用方式合併於本文中。

其他可使用的觸媒化合物為該等描述在 EP - A2 - 0816384 和美國專利第 5,851,945 號 (其以引用方式合併於本文中) 之第 5 和 6 族金屬鹽亞胺錯合物。除此之外，金屬茂觸媒包括 D. H. McConville 等人描述在有機金屬 1195,14,5478 - 5480 (其以引用方式合併於本文) 中的橋連之雙 (芳基鹽胺基) 第 4 族化合物。除此之外，橋連之雙 (鹽胺基) 觸媒化合物描述在 WO 96 / 27439 (其以引用方式合併於本文中)。其他可使用的觸媒為如美國專利第 5,852,146 號 (其以引用方式合併於本文中) 所述之雙 (羥基芳族的氮配位子)。其他可使用的包含一個或以上的第 15 族原子之觸媒包括描述於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

W O 9 8 / 4 6 6 5 1 者，其以引用方式合併於本文中。

E . 習知過渡金屬觸媒

在另一具體實施例中，習知類型過渡金屬觸媒可使用在本發明的實務中。習知類型過渡金屬觸媒為該等該技藝已知的傳統齊格勒－納塔，鈦和菲利浦斯－類型觸媒。如，例如在齊格勒－納塔觸媒和聚合作用（約翰布爾，Academic Press，紐約，1979）中所述的齊格勒－納塔觸媒。習知類型過渡金屬觸媒的例子也討論於美國專利第4,115,639,4,077,904,4,482,687,4,564,605,4,721,763,4,879,359和4,960,741號中，其全部以引用方式完全合併於本文中。可使用於發明的習知類型過渡金屬觸媒化合物包括選自元素週期表中的第3到17族的化合物，較佳第4到12族，更佳第4到6族過渡金屬。

較佳習知類型過渡金屬觸媒可以式： $M R_x$ 表示，其中M選自第3到17族的金屬，較佳第4到6族，更佳第4族，最佳鈦；R為鹵素或烴氧基；和x為R的金屬M的氧化態。R之非限制例子包括烷氧基，苯氧基，溴化物，氯化物和氟化物。其中M為鈦之習知類型過渡金屬觸媒之非限制例子包括 $TiCl_4$ ， $TiBr_4$ ， $Ti(O C_2 H_5)_3 Cl$ ， $Ti(O C_2 H_5) Cl_3$ ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (35)

$Ti(O C_4 H_9)_3 Cl$, $Ti(O C_3 H_7)_2 Cl_2$,
 $Ti(O C_2 H_5)_2 Br_2$, $Ti Cl_3$.
 $1/3 Al Cl_3$ 和 $Ti(O C_{12} H_{25}) Cl_3$.

可使用於本發明之以鎂／鈦電子予體錯合物爲主的習知類型過渡金屬觸媒化合物描述於，例如，美國專利第 4,302,565 和 4,302,566 號，其以引用方式完全合併於本文中。 $Mg Ti Cl_6$ (乙酸乙酯)₄ 衍生物爲特佳。

英國專利申請案 2,105,355 和美國專利第 5,317,036 號，其以引用方式併於本文中，描述各種習知類型鈦觸媒化合物。習知類型鈦觸媒化合物的非限制例子包括氧鈦基三鹵化物，烷氧基鹵化物和醇鹽，例如 $VO Cl_3$, $VO Cl_2(O Bu)$, 其中 Bu = 丁基和 $VO(O C_2 H_5)_3$; 鈦肆-鹵化物和鈦烷氧基鹵化物例如 $V Cl_4$ 和 $V Cl_3(O Bu)$, 鈦和氧鈦基乙醯基丙酮酸鹽和氧乙醯基丙酮酸鹽例如 $V(AcAc)_3$ 和 $VO Cl_2(AcAc)$, 其中 $(AcAc)$ 爲乙醯基丙酮酸鹽。較佳習知類型之鈦觸媒化合物爲 $VO Cl_3$, $V Cl_4$ 和 $VO Cl_2-OR$ 其中 R 爲烴基，較佳 C_1 至 C_{10} 脂族或芳族烴基例如乙基，苯基，異丙基，丁基，丙基，正丁基，異丁基，三級-丁基，己基，環己基，萘基等等，和鈦乙醯基丙酮酸鹽。

適合使用於本發明之習知類型鉻觸媒化合物，時常是指菲利浦斯-類型觸媒，包括 $Cr O_3$, 二茂鉻，矽烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (36)

鉻酸鹽，鉻醯氯 (CrO_2Cl_2)，鉻 - 2 - 乙基 - 己酸鹽，乙醯丙酮鉻 ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$)，和相似物。非限制例子揭示於美國專利第 3, 709, 853, 3, 709, 954, 3, 231, 550, 3, 242, 099 和 4, 077, 904 號，其以引用方式完全合併於本文中。

仍適合使用於本發明之其他習知類型過渡金屬觸媒化合物和觸媒系統揭示於美國專利第 4, 124, 532, 4, 302, 565, 4, 302, 566, 4, 376, 062, 4, 379, 758, 5, 066, 737, 5, 763, 723, 5, 849, 655, 5, 852, 144, 5, 854, 164 和 5, 869, 585 號和公開之 EP - A 2 0416 815 A 2 和 EP - A 1 0 420 436，其全部以引用方式合併於本文中。

其他觸媒可包括陽離子觸媒例如 AlCl_3 ，和該技藝已知的其他鈷，鐵，鎳和鈀觸媒。例如參見美國專利 3, 487, 112, 4, 472, 559, 4, 182, 814 和 4, 689, 437 號，其全部以引用方式合併於本文中。

也意欲其他觸媒可與本發明觸媒組成物中的觸媒化合物組合。例如，參見美國專利第 4, 937, 299, 4, 935, 474, 5, 281, 679,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (37)

5, 3 5 9, 0 1 5, 5, 4 7 0, 8 1 1, 和
5, 7 1 9, 2 4 1 號, 其全部以引用方式完全合併於本文中。

進一步意欲一種或以上之上述觸媒化合物觸媒系統可與一種或以上之習知觸媒化合物或觸媒系統組合使用。混合的觸媒和觸媒系統之非限制例子描述在美國專利第

4, 1 5 9, 9 6 5, 4, 3 2 5, 8 3 7,

4, 7 0 1, 4 3 2, 5, 1 2 4, 4 1 8,

5, 0 7 7, 2 5 5, 5, 1 8 3, 8 6 7,

5, 3 9 1, 6 6 0, 5, 3 9 5, 8 1 0,

5, 6 9 1, 2 6 4, 5, 7 2 3, 3 9 9 和

5, 7 6 7, 0 3 1 號和 P C T 公開

W O 9 6 / 2 3 0 1 0 公開 1 9 9 6 年 8 月 1 日, 其全部以引用方式完全合併於本文中。

I I I . 觸媒化合物之活化劑和活化方法

聚合觸媒化合物, 上述, 典型地於各種方式活化以生產化合物具有將配位、插入及聚合烯烴(等)之空配位位置。爲了本專利明書所附申請專利範圍, 術語“活化劑”被定義爲任何可藉由將中性觸媒化合物轉換成觸媒活性之觸媒化合物陽離子而活化任何一個上述觸媒化合物的化合物。非限制活化劑, 例如, 包括鋁氧烷類, 烷基鋁類, 離子化活化劑, 其可爲中性或離子, 和習知類型輔觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

A . 鋁氧烷和烷基鋁活化劑

在一個具體實施例中，可利用鋁氧烷類活化劑作為本發明的觸媒組成物中的活化劑。鋁氧烷類通常為包含一

A 1 (R) - O 亞單元之低聚合化合物，其中 R 為烷基。

鋁氧烷類的例子包括甲基鋁氧烷 (M A O)，改性甲基鋁氧烷 (M M A O)，乙基鋁氧烷和異丁基鋁氧烷。鋁氧烷類可藉由個別三烷基鋁化合物水解產生。M M A O 可藉由三甲基鋁和高級三烷基鋁例如三異丁基鋁的水解產生。

M M A O 一般較溶於脂族沽劑和在儲存期間更穩定。有各種製備鋁氧烷及改性鋁氧烷類的方法，其非限制例子描述於美國專利第 4, 6 6 5, 2 0 8, 4, 9 5 2, 5 4 0

, 5, 0 9 1, 3 5 2, 5, 2 0 6, 1 9 9,

5, 2 0 4, 4 1 9, 4, 8 7 4, 7 3 4,

4, 9 2 4, 0 1 8, 4, 9 0 8, 4 6 3,

4, 9 6 8, 8 2 7, 5, 3 0 8, 8 1 5,

5, 3 2 9, 0 3 2, 5, 2 4 8, 8 0 1,

5, 2 3 5, 0 8 1, 5, 1 5 7, 1 3 7,

5, 1 0 3, 0 3 1, 5, 3 9 1, 7 9 3,

5, 3 9 1, 5 2 9, 5, 6 9 3, 8 3 8,

5, 7 3 1, 2 5 3, 5, 7 3 1, 4 5 1,

5, 7 4 4, 6 5 6, 5, 8 4 7, 1 7 7,

5, 8 5 4, 1 6 6, 5, 8 5 6, 2 5 6 和

5, 9 3 9, 3 4 6 號和歐洲公開 E P - A - 0 5 6 1

4 7 6, E P - B 1 0 2 7 9, 5 8 6,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (36)

E P - A - 0 5 9 4 - 2 1 8 和

E P - B 1 0 5 8 6 6 6 5 , 和 P C T 公 開

W O 9 4 / 1 0 1 8 0 和 W O 9 9 / 1 5 5 3 4 , 其全部以引用方式完全合併於本文中。其他鋁氧烷為改性的甲基鋁氧烷 (M M A O) 輔觸于類型 3 A (商業上得自艾克諾化學公司, 商品名改性甲基鋁氧烷類型 3 A < 涵蓋於美國專利第 5 , 0 4 1 , 5 8 4 號中) 。

可作為活化劑使用之烷基鋁或有機鋁化合物包括三甲基鋁, 三乙基鋁, 三異丁基鋁, 三 - 正己基鋁, 三 - 正辛基鋁和相似物。

B . 離子化活化劑

在本發明範圍內使用一離子化或化學計量活化劑, 中性或離子, 例如三 (正丁基) 鉍 (五氟苯基) 硼, 參全氟苯基硼類金屬先質或參全氟萘硼類金屬先質, 多鹵化雜硼烷陰離子 (W O 9 8 / 4 3 9 8 3) , 硼酸 (美國專利第 5 , 9 4 2 , 4 5 9 號) 或其組合。也在本發明範圍內使用中性或離子活化劑單獨或與鋁氧烷或改性鋁氧烷活化劑組合使用。

中性化學計量活化劑的例子包括三取代之硼, 碲, 鋁, 鎢和銦或其混合物。三個取代基各獨立選自烷基, 烯基, 鹵素, 經取代之烷基, 芳基, 芳基鹵, 烷氧基和鹵化物。較佳, 三個基獨立選自鹵素, 單或多環 (包括鹵素取代) 芳基, 烷基, 和烯基化合物和其混合物, 較佳為具有 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(40)

到 20 個碳原子之烯基，具有到 20 個碳原子之烷基，具有 1 到 20 個碳原子之烷氧基和具有 3 到 20 個碳原子之芳基（包括經取代之芳基）。更佳，該三個基為具有 1 到 4 個碳原子之烷基，苯基，萘基或其混合物。甚至更佳，三個基為鹵化（較佳氟化）芳基。最佳，中性化學計量活化劑為參全氟苯基硼或參全氟萘基硼。

離子化學計量活化劑化合物可包含活性質子，或一些其他與，但不配位至，或只有鬆散配位至，離子化化合物之其餘離子聯合的陽離子。該等化合物和相似物描述在歐洲公開 EP - A - 0 570 982，

EP - A - 0 520 732，

EP - A - 0 495, 375，

EP - B1 0 500 944，

EP - A - 0 277 003 和

EP - A - 0 277 004 及美國專利第

5, 153, 157, 5, 198, 401，

5, 066, 741, 5, 206, 197，

5, 241, 025, 5, 384, 299 和

5, 502, 124 號和美國專利申請案序號

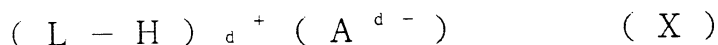
08 / 285, 380，申請於 1994 年 8 月 3 日，其全部以引用方式完全合併於本文中。

在一較佳具體實施例中，該等化學計量活化劑包括一陽離子和一陰離子成分，和可以下式表示：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (4)



其中 L 為中性路易斯鹼；

H 為氫；

$(L-H)^+$ 為布忍司特酸

A^{d-} 為具有電荷 $d-$ 之非配位陰離子

d 為 1 到 3 之整數。

陽離子成分， $(L-H)_d^+$ 可包括布忍司特酸例如質子或質子化路易斯鹼或能從龐大配位子金屬茂或包含第 1 5 族過渡金屬觸媒先質質子化或抽出一部分，例如烷基或芳基而產生陽離子過渡金屬種類的可還原路易斯酸。

活化陽離子 $(L-H)_d^+$ 可為布忍司特酸，能將質子給予過渡金屬觸媒先質而產生金屬陽離子，包括銨，氧鎢，鎢，甲矽烷基鎢 (silyliums) 和其混合物，較佳為甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯胺、三甲胺、三乙胺、N, N-二甲基苯胺、甲基二苯胺、吡啶、p-溴-N, N-二甲基苯胺、p-硝基-N, N-二甲苯胺之銨，選自三乙基磷、三苯基磷二苯基磷的鎢，選自醚例如甲醚二乙醚、四氫呋喃和二噁烷的氧鎢，選自硫醚，例如二乙基硫醚和四氫賽吩的鎢類和其混合物。活化陽離子 $(L-H)_d^+$ 也可為抽出部分例如銀，(carboniums)，草鎢 (tropylium)，碳鎢離子 (carbeniums)，二茂鐵鎢和其混合物，較佳鎢和二茂鐵鎢。最佳 $(L-H)_d^+$ 為三苯基鎢。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (42)

陰離子成分 A^{d-} 包括該等具式 $[M^k + Q_n]^{d-}$ 者，其中 k 為 1 到 3 之整數； n 為 2，6 之整數； $n - k = d$ ； M 選自元素週期表第 13 族的元素，較佳硼或鋁，和 Q 獨立為氫化物，橋連或非橋連二烷基醯胺基，鹵化物，烷醚 (alkoxide)，芳醚，烴基，經取代之烴基，鹵二價碳基，經取代之鹵二價碳基，和鹵素取代之烴基，該 Q 具有高至 20 個碳原子但在不超過 1 次發生 Q 為鹵化物。較佳， Q 各為具有 1 到 20 個碳原子之氟化烴基，更佳 Q 各為氟化芳基及最佳 Q 各為五苄基芳基。適當 A^{d-} 的例子也包括如美國專利第 5,447,895 號所揭示的二硼化合物，其全部以引用方式完全合併於本文中。

可在製備本發明之改良觸媒中作活化輔觸媒使用的硼化合物之說明但非制的例子為三—經取代之銨鹽例如：

三乙基銨四苯基硼酸鹽，

三乙基銨四苯基硼酸鹽，

三丙基銨苯基硼酸，

三（正丁基）銨四苯基硼酸鹽，

三（三級—丁基）銨四苯基硼酸鹽，

N，N—二甲基苯銨四苯基硼酸鹽，

N，N—二乙基苯銨四苯基硼酸鹽，

N，N—二甲基—（2，4，6—三乙基苯銨）四苯基硼酸鹽，

三乙基銨肆（五氟苯基）硼酸鹽，

三乙基銨肆（五氟苯基）硼酸鹽，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (4b)

三丙基銨肆 (五氟苯基) 硼酸鹽，

三 (正 - 丁基) 銨肆 (五氟苯基) 硼酸鹽，

三 (二級 - 丁基) 銨肆 (五氟苯基) 硼酸鹽，

N，N - 二甲基苯銨肆 (五氟苯基) 硼酸鹽，

N，N - 二乙基苯銨肆 (五氟苯基) 硼酸鹽，

N，N - 二甲基 (2，4，6 - 三乙基苯胺) 肆 (五氟苯基)

三乙基銨肆 - (2，3，4，6 - 四氟苯基) 硼酸鹽，

三乙基銨肆 - (2，3，4，6 - 四氟苯基) 硼酸鹽，

三丙基銨肆 - (2，3，4，6 - 四氟苯基) 硼酸鹽，

三 (正 - 丁基) 銨肆 - (2，3，4，6 - 四氟苯基) 硼酸鹽，

二甲基 (三級 - 丁基) 銨肆 - (2，3，4，6 - 四氟苯基) 硼酸鹽，

N，N - 二甲基苯銨肆 - (2，3，4，6 - 四氟苯基) 硼酸鹽，

N，N - 二乙基苯銨肆 - (2，3，4，6 - 四氟苯基) 硼酸鹽，和

N，N - 二甲基 - 肆 - (2，4，6 - 三甲基苯胺) - (2，3，4，6 - 四氟苯基) 硼酸鹽；

二烷基銨鹽例如：二 - (i - 丙基) 銨肆 (五氟苯基) 硼酸鹽，和二環己基銨肆 (五氟苯基) 硼酸鹽；和三 - 經取代之磷鹽例如：三苯基磷肆 (五氟苯基) 硼酸鹽，三 (o - 甲苯基) 磷肆 (五氟苯基) 硼酸鹽，和三 (2，6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(44)

— 二甲基苯基) 磷肆(五氟苯基) 硼酸鹽。

最佳，離子化學計量活化劑 $(L-H)_d^+ (A^{d-})$ 爲 N，N—二甲基苯銨肆(五氟苯基) 硼酸鹽或三苯基碳鎗離子肆(五氟苯基) 硼酸鹽。

在一個具體實施例中，使用離子化離子化合物不包含活性質子但能產生龐大配位子金屬茂觸媒陽離子和他們非配位陰離子之活化方法也被期預，和描述在

EP—A—0 426 637，

EP—A—0 573 403 和美國專利第

5,387,568 號，其全部以引用方式完全合併於本文中。

C. 習知類型輔觸媒

典型地，除一些習知類型銻觸媒化合物之外習知過渡金屬觸媒化合物以一種或以上以式 $M^3 M^4_v X^2_c R^3_{b-c}$ 的習知輔觸媒活化，其中 M^3 爲元素週期表中的第 1 到 3 和 12 到 13 族的金屬； M^4 爲元素週期表的第 1 族金屬； v 爲 0 到 1 之數目；各 X_2 爲任何的鹵素； c 爲 0 到 3 之數目；各 R^3 爲單價烴基或氫； b 爲 1 到 4 之數目；和其中 b 減的 c 爲至少 1。用於上述習知類型過渡金屬觸媒之其他習知類型有機金屬輔觸媒化合物具有式 $M^3 R^3_k$ ，其中 M^3 爲第 I A，II A，II B 或 III A 金屬，例如鋰，鈉，鉍，鋇，硼，鋁，鋅，鎘，和鎳； k 等於 1，2 或 3，視 M^3 之價數而定，其價依次正常視 M^3 所屬之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (45)

特別基而定；和各 R^3 可為任何的單價烴基。

可與上述的習知類型觸媒化合物使用之習知類型有機金屬輔觸媒化合物的非限制例子包括甲基鋰，丁基鋰，二己基汞，丁基鎂，二乙基鎘，苯甲基鉀，二乙基鋅，三—正丁基鋁，二異丁基乙基硼，二乙基鎘，二—正丁基鋅和三—正戊基硼，和特別地，烷基鋁，例如三己基鋁，三乙基鋁，三甲基鋁，和三異丁基鋁。其他習知類型輔觸媒化合物包括第 2 族金屬的單—有機鹵化物和氫化物，和第 3 和 13 族金屬的單—或二—有機鹵化物和氫化物。該等習知類型輔觸媒化合物之非限制例子包括溴化二異丁基鋁，二氯化異丁基硼，氯化甲基鎂，氯化乙基鋇，溴化乙基鈣，氫化二異丁基鋁，氫化甲基鎘，氫化二乙基硼，氫化己基鋇，氫化二丙基硼，氫化辛基鎂，氫化丁基鋅，氫化二氯硼，氫化二—溴—鋁和氫化溴鎘。習知類型有機金屬輔觸媒化合物為諳熟該技藝者已知，且這些化合物的較完全討論可發現於美國專利第 3,221,002 和 5,093,415 號中，其以引用方式完全合併於本文中。

D. 加添的活化劑

其他的活化劑包括該等描述於例如 PCT 公開 WO 98/07515 者例如參 (2,2',2"-九氟聯苯) 氟鋁酸鹽，其公開以引用方式完全合併於本文中。活化劑的組合也包括在本發明中例如，鋁氧烷類和離子化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(46)

活化劑之組合，參見例如，EP-B 1 0 5 7 3 1 2 0，PCT公開WO 9 4 / 0 7 9 2 8和WO 9 5 / 1 4 0 4 4和美國專利第5，1 5 3，1 5 7和5，4 5 3，4 1 0號，其以引用方式完全合併於本文中。

其他適當的活化劑揭示在WO 9 8 / 0 9 9 9 6中，其以引用方式完全合併於本文中，其揭示與過氯酸鹽，過碘酸鹽和碘酸鹽，包括其水合物活化活龐大配位子金屬茂觸媒化合物。WO 9 8 / 3 0 6 0 2和WO 9 8 / 3 0 6 0 3，其以引用方式合併於本文中，描述鋰(2，2'-雙苯基-二-三乙基矽酸鹽)·4 THF作為龐大配位子金屬茂觸媒化合物的活化劑之用途。WO 9 9 / 1 8 1 3 5，其以引用方式合併於本文中，描述有機-硼-鋁活化劑的用途。EP-B 1 0 7 8 1 2 9 9描述使用一種和非配位相容陰離子組合的矽基鎂鹽。也，活化的方法例如使用輻射(參見以引用方式合併於本文中的EP-B 1 0 6 1 5 9 8 1)，電化學氧化作用，等等也預期作為，使中性龐大配位子金屬茂觸媒化合物或先質成為可聚合烯的龐大配位子金屬茂陽離子之活化方法。活化龐大配位子金屬茂觸媒化合物之其他活化劑或方法描述在例如，美國專利第5，8 4 9，8 5 2，5，8 5 9，6 5 3和5，8 6 9，7 2 3號和WO 9 8 / 3 2 7 7 5，WO 9 9 / 4 2 4 6 7(二-十八基甲基鉍-2(隻參(五氟苯基)硼烷)苯並咪唑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (47)

淀)，其以引用方式合併於本文中。

另外適當的離子形成，活化輔觸媒包含陽離子氧化劑的鹽和以下式表示之非配位之相容陰離子： $(OX^{e+})^d$ $(A^{d-})^e$ ，其中： OX^{e+} 為具有 $e+$ 電荷之陽離子氧化劑； e 為從1到3之整數；和 A^- ，和 d 如先前定義。陽離子氧化劑的例子包括：二茂鐵鎗，烴基－取代之二茂鐵鎗， Ag^+ ，或 Pb^{+2} 。 A^d 的較佳具體實施例為該等先前與包含布忍司特酸之活化劑有關定義的陰離子，尤其是肆（五氟苯基）硼酸鹽。

在本發明的範圍內，觸媒化合物可組合一個或以上的上述活化劑或活化方法。例如，活化劑的一組合物已描述於美國專利第5,153,157和5,453,410，歐洲公告EP-B1 0 573 120，和PCT公開WO 94/07928和WO 95/14044中。這些文件全部討論鋁氧烷和具有龐大配位子金屬茂觸媒化合物之離子化活化劑的使用。

I V . 撐體，載體和一的支撐技術

本發明的觸媒組成物包括撐體材料或載體，和較佳包括載體上的活化劑。例如，觸媒組成物成分，較佳活化劑化合物及／或觸媒化合物，沈積在撐體或載體上，與撐體或載體接觸，與撐體或載體蒸發，結合到撐體或載體，或合併在撐體或載體內部，吸附或吸收在撐體或載體內或上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4b)

A . 撐體材料

撐體材料為任何一種習知撐體材料。較佳撐體材料為多孔撐體材料，例如，滑石，無機氧化物和無機氯化物。其他撐體材料包括例如聚苯乙烯，官能化或交聯之有機撐體材料，例如聚苯乙烯二乙烯苯聚烯烴或聚合物，沸石，黏土，或任何其他有機或無機撐體材料和相似物，或其混合物。

較佳撐體材料為該等包括第 2，3，4，5，13 或 14 金屬氧化物的無機氧化物。較佳撐體包括氧化矽，其可被或不被脫水，煅製氧化鋁，氧化鋁 (WO 99 / 60033)，氧化矽－氧化鋁和其混合物。其他可使用的撐體包括氧化鎂，氧化鈦，氧化鋯，氯化鎂 (美國專利第 5,965,477 號)，蒙脫土 (歐洲專利 EP - B1 0 511 665)，頁矽酸鹽 (phyllosilicate)，沸石，滑石，黏泥土 (美國專利第 6,034,187 號) 和相似物。亦，可使用這些撐體材料之組合，例如，氧化矽－鎢，氧化矽－氧化鋁，氧化矽－氧化鈦和相似物。額外撐體材料可包括該等描述在 EP 0 767 184 B1 的多孔丙烯酸聚合物，其以引用方式合併於本文中。其他撐體材料包括 PCT WO 99 / 47598 所述的毫微組成物 (nanocompsites)，如 WO 99 / 48605 所述的氣凝膠，如美國專利第 5,972,510 號所述的球晶 (spherulites) 和如 WO 99 / 50311 所描述之聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (46)

合珠，其全部以引用方式合併於本文中。

一般較佳撐體材料，最佳無機氧化物，具有約 10 到約 700 公尺²/克範圍之表面積，約 0.1 到約 4.0 毫升/克範圍的孔體積和約 5 到約 500 μ m 之平均粒子大小。更佳，撐體材料之表面在約 50 到約 500 公尺²/克之範圍，孔體積約 0.5 到約 3.5 毫升/克和平均粒子大小為約 10 到約 200 μ m。最佳撐體材料之表面積在約 100 到約 400 公尺²/克之範圍，孔體積約 0.8 到約 3.0 毫升/克和平均粒子大小為約 5 到約 100 μ m。本發明撐體的平均孔大小典型地具有在 10 到 1000 Å，較佳 50 到約 500 Å，和最佳 75 到約 350 Å 的範圍的孔大小。

撐體材料可化學處理，例如以如

WO 00/12565 所述的氟化物化合物，其以引用方式合併於本文中。其他載體上的活化劑描述於例如 WO 樹脂 13792 中，其係指包含載體上的硼之固體酸錯合物。

在一較佳具體實施例中，煅製氧化矽可為自 Cabot 公司之商品名稱 Cabosil™ TS-610，作為成核劑使用或作為討論於下的觸媒成分漿液中的黏度增效劑。煅製氧化矽典型為一種具有 7 到 30 奈米子大小之氧化矽，其已以二甲基甲矽烷基氯處理致使多數的表面羥基被保護。在另一具體實施例中，利用的煅製氧化矽具有小於 40 微米，較佳小於 20 微米或較佳小於 10 微米的粒子大小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (50)

在形成載體上的觸媒組成物成分之較佳方法中，活化劑存在於其中之液體的量在小於四倍撐體材料的孔體積，更佳少於三倍，甚至更佳少於二倍；較佳在 1 . 1 倍到 3 . 5 倍之範圍和最佳在 1 . 2 到 3 倍之範圍的量。在一替代具體實施例中，活化劑存在於其中之液體的量為一倍至少於一倍之在形成載體上的活化劑中所利用之撐體材料的孔體積。

測量多孔撐體的總孔體積的步驟在該技藝為已知。這些步驟之一的細節討論於第一冊，Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) (特別是參見第 67 - 96 頁) 。這較佳步驟包括使用氮吸收用之古典 B E T 儀器。另一在該技藝已知的方法描述在 Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration 28 冊。3 號，分析化學，332 - 334 (三月，1956) 。

B . 載體上的活化劑

在一個具體實施例中，觸媒組成物包括一種載體上的活化劑。許多載體上的活化劑述在各種利和刊物中包括：美國專利第 5,728,855 號有關藉由在水解之前以二氧化矽處理三烷基鋁而形成之在載體上的低聚合烷基鋁氧烷；美國專利第 5,831,109 和 5,777,143 號討論使用非水解方法製造之載體上的甲基鋁氧烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

；美國專利第 5, 731, 451 號係有關一種藉由與三
 烷基矽氧烷部分之氧氣處理製造載體上的鋁氧烷之方法；
 美國專利第 5, 856, 255 號討論在高溫和壓力形成
 載體上的輔助觸媒（鋁氧烷或有機硼化合物）；美國專利
 第 5, 739, 368 號討論一種熱處理鋁氧烷和將其放
 在撐體上之方法；E P - A - 0 545 152 係有關
 把金屬茂加入載體上的鋁氧烷和加入更多的甲基鋁氧烷；
 美國專利第 5, 756, 416 和 6, 028, 151 號
 討論一種鋁氧烷浸漬之撐體和金屬茂和龐大烷基鋁和甲基
 鋁氧烷的觸媒組成物；E P - B 1 - 0 662 979
 討論具有和鋁氧烷反應的氧化矽之觸媒撐體的金屬茂之用
 途；P C T W O 96 / 16092 有關一種以鋁氧烷
 處理和洗滌除去未固定之鋁氧烷的熱撐體；美國專利第
 4, 912, 075, 4, 937, 301,
 5, 008, 228, 5, 086, 025,
 5, 147, 949, 4, 871, 705,
 5, 229, 478, 4, 935, 397,
 4, 937, 217 和 5, 057, 475 號，和
 P C T W O 94 / 26793 全部皆有關金茂加至載
 體上的活化劑；美國專利第 5, 902, 766 號有關一
 種具有鋁氧烷在氧化矽粒子上的特定分佈之載體上的活化
 劑；美國專利第 5, 468, 702 號有關老化載體上的
 活化劑和加入金屬茂；美國專利第 5, 968, 864 號
 討論以鋁氧烷處理固體和引入金屬茂；E P 0 747

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (52)

4 3 0 A 1 有關一種使用金屬於在載體上的甲基鋁氧烷上和三甲基鋁之方法；E P 0 9 6 9 0 1 9 A 1 討論金屬茂和載體上的活化劑之用途；E P - B 2 - 0 1 7 0 0 5 9 有關一種使用金屬茂和有關鋁化合物之聚合方法，其藉由反應三烷基鋁與含水撐體形成；美國專利第 5, 2 1 2, 2 3 2 號討論載體上的鋁氧烷和金屬茂在製備苯乙烯基質聚合物的用途；美國專利第 5, 0 2 6, 7 9 7 號討論一種使用鋁化合物的固體成分和初步以鋁氧烷處理之水不溶性多孔無機氧化物的聚合方法；美國專利第 5, 9 1 0, 4 6 3 號有關一種藉由組合脫水撐體材料，一種鋁氧烷和多官能有機交聯劑製備觸媒撐體之方法；美國專利第 5, 3 3 2, 7 0 6, 5, 4 7 3, 0 2 8, 5, 6 0 2, 0 6 7 和 5, 4 2 0, 2 2 0 號討論一種製造載體上的活化劑之方法，其中鋁氧烷溶液的體積小於撐體材料的孔體積；W O 9 8 / 0 2 2 4 6 討論以包含鋁來源和金屬茂之溶液處理氧化矽；W O 9 9 / 0 3 5 8 0 有關載體上的鋁烷和金屬茂之用途；E P - A 1 - 0 9 5 3 5 8 1 揭示載體上的鋁氧烷和金屬茂之多相觸媒系統；美國專利第 5, 0 1 5, 7 4 9 號討論一種使用多孔有機或無機吸液 (imbibier) 材料製備聚烴基 - 鋁氧烷之方法；美國專利第 5, 4 4 6, 0 0 1 和 5, 5 3 4, 4 7 4 號有關一種製備一個或以上的固定在固體粒子惰性撐體的烷基鋁氧烷類之方法和 E P - A 1 - 0 8 1 9 7 0 6 有關一種製備以鋁氧烷處理的固體氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(58)

化矽之方法。下列論文，也以引用方式完全合併本文中，也揭示可使用之載體上的活化劑和其製備方法，包括：W. Kaminsky 等人，「苯乙烯與載體上的半夾層錯合物之聚合作用」，聚合物科學期刊 37，2959-2968（1999），描述一種撐體吸附甲基鋁烷接著金屬茂吸附之方法；Junting Xu 等人「使用支撐在甲基鋁氧烷預處理之氧化矽上的二甲基甲矽烷基雙（1-茚基）鋁二氯化物」製備之等規（isotactic）聚丙烯的特性」歐洲聚合物期刊 35（1999）1289-1294，討論以甲基鋁氧烷和金屬茂處理的氧化矽之用途；史蒂芬 O'Brien 等人，「合併在中孔隙矽酸鹽 MCM-41 上之掌性烯類聚合觸媒的 EXAFS 分析」Chem. Commun. 1905-1906（1997）揭示一種在改性中孔隙氧化矽上的固定鋁氧烷；和 F. Bonini 等人，「經由載體的支撐金屬茂/MAO 觸媒之丙烯聚合作用：動力分析和模型」聚合物科學期刊，33 冊，2393-2402（1995）討論使用支撐在具有金屬茂的氧化矽之甲基鋁氧烷。在這些參考中所討論的任何一個方法可使用於製備利用於本發明的觸媒組成物之載體上的活化劑成分且全部以引用之方式合併在本文中。

在另一具體實施例中，載體上的活化劑，例如載體上的鋁氧烷，在使用於此處之前老化一段時間。請參照美國專利第 5,468,702 和 5,602,217 號，其以引用方式合併於本文中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (54)

在一具體實施例中，載體上的活化為乾燥狀態或固體。在另一具體實施例中，載體上的活化劑為實質上乾狀態或漿液，較佳在礦物油中之漿液。

在另一具體實施例中，用二種或以上分開之載體上的活化劑，或者，使用在單一撐體上的二種或以上之不同活化劑。

在另一具體實施例中，撐體材料，較佳部份或完全脫水之撐體材料，較佳 200℃ 到 600℃ 脫水氧化矽，則與有機鋁或鋁氧烷化合物接觸。較佳在使用有機鋁化合物的具體實施例中，活化劑因反應結果（例如，三甲基鋁和水）在撐體材料中和上就地形成。

在另一具體實施例中，包含路易斯鹼之撐體與路易斯酸活化劑反應以形成鍵結至路易斯酸化合物的撐體。氧化矽的路易斯鹼經基為可舉例的金屬／非金屬氧化物，其中發生這個鍵結至撐體的方法。這個具體實施例描述在美國專利申請案 09 / 191,922，申請於 1998 年 11 月 13 日，其以引用之方式合併於本文中。

支撐活化劑之其他具體實施例描述在美國專利第 5,427,991 號中，其中描述載體上非配位陰離子衍生自參全氟苯基硼；美國專利第 5,643,847 號討論第 13 族路易斯酸化合物與金屬氧化物例如氧化矽的反應且舉例說明參全氟苯基硼與矽醇基（矽的經基）的反應產生能促進過渡金屬有機觸媒化合物之鍵結陰離子以形成被鍵結陰離子相對一平衡之觸媒活性陽離子；合於碳陽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (5b)

離子聚合作用的固定之第 I I I A 族路易斯酸觸媒描述在美國專利第 5, 288, 677 號中；和詹姆士 C. W. Chien, Jour. Poly. Sci. : PtA: Poly. Chem, 29 冊, 1603-1607 (1991), 描述與氧化矽 (SiO_2) 和金屬茂反應之甲基鋁氧烷 (MAO) 的烯烴聚合作用利用性及描述一種鋁原子經由在氧化矽的表面經基之氧原子共價鍵結到氧化矽。

在一較佳具體實施例中，載體上的活化劑係藉由在攪動且溫度和壓力控制之容器中製備活化劑和適當溶劑的溶液，然後在 0°C 到 100°C 之溫度加入撐體材料，接觸撐體與活化劑溶液高至 24 個小時，然後使用熱和壓力的組合除去溶劑以產生自由流動粉末而形成。溫度可範圍在 40 到 120°C 和壓力範圍在 5 psi 到 20 psi (34.5 到 138 kPa)。也使用惰性氣體吹刮以幫助除去溶劑。可使用替代性加入之順序，例如將撐體材料在適當溶劑中製漿然後加入活化劑。

C. 噴霧乾燥之觸媒組成物成分

在另一具體實施例中撐體與一種或以上之活化劑混合和噴霧乾燥以形成載體上的活化劑。在一較佳具體實施例中，煅製氧化矽與甲基鋁氧烷混合，然後噴霧乾燥以形成載體上的甲基鋁氧烷。較佳撐體與鋁氧烷混合，噴霧乾燥及然後放置在礦物油中以形成可使用於本發明之漿液。

在另一具體實施例中，上述觸媒化合物已與選擇性撐

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (56)

體材料 (等) 及 / 或選擇性活化劑 (等) 混合 , 及在與漿液稀釋劑混合之前噴霧乾燥。

在另一具體實施例中 , 觸媒化合物及 / 或活化劑較佳與撐體材料例如粒子填充劑材料混合然後噴霧乾燥 , 較佳形成自由流動的粉末。噴霧乾燥可藉由該技藝已知的任何方法。請參見 E P A 0 6 6 8 2 9 5 B 1 , 美國專利第 5 , 6 7 4 , 7 9 5 和美國專利第 5 , 6 7 2 , 6 6 9 號和美國專利申請案系號 0 9 / 4 6 4 , 1 1 4 , 申請於 1 9 9 9 年 1 2 月 1 6 日 , 其特別描述載體上的觸媒之噴霧乾燥。一般噴霧乾燥可藉由放置觸媒化合物和選擇性活化劑於溶液 (允許觸媒化合物和活化劑反應 , 如果需要) 中 , 加入填充劑材料例如氧化矽或煅製氧化矽 , 例如 GasilTM 或 CabosilTM , 然後在高壓下壓迫溶液經過噴嘴。溶液可噴霧在表面上或噴霧以使小滴在半空中乾燥。通常採用該方法以分散氧化矽於甲苯中 , 在活化劑溶液中攪拌 , 然後在觸媒化合物溶液中攪拌。典型的漿液濃度為約 5 到 8 重量 % 。這個調配物可以漿液放置只要 3 0 分鐘並溫和攪拌或人工搖動以在噴霧乾燥之前將其以懸浮液保存。在較佳具體實施例中 , 乾燥材料的組成為約 4 0 - 5 0 重量 % 活化劑 (較佳鋁氧烷) , 5 0 - 6 0 S i O₂ , 和約 ~ 2 重量 % 觸媒化合物。

在另一具體實施例中 , 煅製氧化矽例如 GasilTM 或 CabosilTM 可加至包含一種觸媒化合物之溶液中以使當溶液加至觸媒成分漿液或射入聚合反應器內時 , 煅製氧化矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (57)

作用為“就地噴霧”乾燥之模板 (template)。

對於簡單觸媒化合物混合物，二個或以上的觸媒化合物可在最後步驟中以所需比例一起添加。在另一具體實施例中，更複雜的步驟是可能的，例如將第一個觸媒化合物加到活化劑／填充劑混合物經所指定的反應時間 t ，接著加入第二個觸媒化合物溶液，混合另一指定時間 x ，之後將混合物共噴霧。最後，在第一個金屬觸媒化合物加入之前，另一添加劑，例如約 10 體積 % 之 1-己烯可存在於活化劑／填充劑混合物中。

在另一具體實施例中黏合劑被加入混合物中。這些可以改良粒子形態學之方式加入，也就是窄化粒子大小分配，較低之粒子多孔性和允許減少鋁氧烷的量，其作用為“黏合劑”。

在另一具體實施例中龐大配位子金屬茂化合物的溶液和選擇性活化劑可與不同的漿液噴霧乾燥之觸媒化合物合併然後引入反應器內。

噴霧乾燥粒子通常以一種礦物油漿液進料至聚合反應器內。固體在油中的濃度為約 10 到 30 重量 %，較佳 15 到 25 重量 %。在一些具體實施例中，噴霧乾燥粒子可為小於約 10 微米大小高至約 100 微米，與約 50 微米的習知載體上觸媒撐比較。在較佳具體實施例中撐體具有 1 到 50 微米，較佳 10 到 40 微米之平均粒子大小。

V. 本發明的觸媒組成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (58)

爲了製備本發明的觸媒組成物，上述的觸媒成分被利用於觸媒成分漿液及／或觸媒成分溶液中。爲了本發明，漿液定義爲固體在液體中之懸浮液，其中固體可爲或不爲多孔性。觸媒成分漿液和觸媒成分溶液合併以形成觸媒組成物，其然後引入聚合反應器內。

A . 觸媒成分漿液

在一個具體實施例中，觸媒成分漿液包括一種活化劑和一種撐體，或一種載體上的活化劑。在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包括煅製氧化矽。另一具體實施例中，除了活化劑和撐體及／或載體上的活化劑之外漿液也包括觸媒化合物。在一個具體實施例中，在漿液中的觸媒化合物爲在載體上。

在另一具體實施例中，漿液包括一個或以上的活化劑（等）和撐體（等）及／或載體上的活化劑（等）及／或一個以上的觸媒（等）。例如，漿液可包括二種或以上的活化劑（例如載體上的鋁氧烷和改性之鋁氧烷）和一種觸媒化合物，或漿液包括載體上的活化劑和一個以上之觸媒化合物。較佳，漿液包含載體上的活化劑和二種觸媒化合物。

在另一具體實施例中漿液包含載體上的活化劑和二種不同的觸媒化合物，其可分開或組合可加入漿液中。

在另一具體實施例中，漿液（包含一種載體上的鋁氧烷）與觸媒化合物接觸，使反應和其後漿液與另一觸媒化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (56)

合物接觸。在另一具體實施例中包含載體上的鋁氧烷的漿液同時與二種觸媒化合物接觸，和使反應。

在另一具體實施例中，在漿液中活化劑中的金屬對觸媒化合物中的金屬之莫耳比為 1 0 0 0 : 1 到 0 . 5 : 1，較佳 3 0 0 : 1 到 1 : 1 的，更佳 1 5 0 : 1 到 1 : 1。

在另一具體實施例中漿液包含一種可為任何該技藝中已知的惰性粒子撐體的撐體材料，包括，但不限制於，例如上揭示的氧化矽，煅製氧化矽，氧化鋁，黏土，滑石或其他的撐體材料。在一較佳具體實施例中，漿液包含載體上的活化劑，例如該等上文揭示者，較佳在氧化矽撐體上之甲基鋁氧烷及／或改性甲基鋁氧烷。

在本發明方法中所用的觸媒成分漿液典型地藉由將觸媒成分，較佳撐體，活化劑和選擇性觸媒化合物懸浮在液態稀釋劑中而製備。液態稀釋劑典型為具有 3 到 6 0 個碳原子的烷基，較佳具有 5 到 2 0 個碳原子，較佳支鏈烷類，或有機組成物例如礦物油或矽酮油。較佳所使用的稀釋劑在聚合條件下為液態和較惰性。控制成分在漿液的濃度以使觸媒化合物（等）對活化劑所要，及／或觸媒化合物對觸媒化合物之比進料至反應器內。

典型地，觸媒化合物和撐體及活化劑，或載體上的活化劑，和漿液稀釋劑允許彼此接觸為至少 5 0 %，較佳至少 7 0 %，較佳至少 7 5 %，較佳至少 8 0 %，更佳至少 9 0 %，較佳至少 9 5 %，較佳至少 9 9 % 之觸媒化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (66)

沈積在撐體中或上之充份時間。在一具體實施例中，觸媒成分漿液在其使用於本發明的觸媒進料系統之前製備。混合允許的時間高至 10 個小時，典型地高至 6 個小時，4 到 6 個小時為更典型地。在本發明的一個具體實施例中，如果觸媒化合物加入漿液之後觸媒化合物在漿液之液態部分中的濃度隨時間減少，則觸媒化合物被認為是在撐體中或上。觸媒化合物在液態稀釋劑中的濃度可例如在適當濃度範圍中製備的校正曲線標準化之後，藉由感應偶合電漿光譜法 (I C P S)，或藉由紫外線 (U V) 光譜法測量，使用如該技藝已知的。因此例如，一觸媒化合物的 70 % 將被認為是已經沈積在撐體中或上，如果液體中的觸媒化合物 (不包括撐體) 的濃度從其開始的濃度減少 70 %。

在一個具體實施例中，觸媒化合物可以溶液，漿液，或粉末加至漿液中。觸媒成分漿液在其使用於本發明的聚合方法之前製備，或觸媒成分漿液可在管道中製備。

在一個具體實施例中，漿液藉由一次合併全部該等觸媒成分，例如如觸媒或在載體上的觸媒和撐體及活化劑或載體上的活化劑，製備。在另一具體實施例中，漿液藉由首先加入撐體材料，然後加入一種觸媒和活化劑成分的組合物而製備。

在另一具體實施例中漿液包含載體上的活化劑和至少一個觸媒化合物，其中觸媒化合物與漿液合併而呈溶液。較佳溶劑是礦物油。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

在另一具體實施例中，鋁氧烷，較佳甲基鋁氧烷或改性甲基鋁氧烷，與撐體例如煅燒氧化矽或煅製氧化矽組合以形成載體上的活化劑，載體上的活化劑然後分散在一液體，例如除氣礦物油，然後一個或以上的觸媒化合物加至分散液及混合以形成觸媒成分漿液。觸媒化合物較佳以固體，粉末，溶液或漿液，較佳在礦物油中的漿液，加入分散液中。如果超過一種觸媒化合物加入分散液中，觸媒化合物可順序，或同時加入。

在另一具體實施例中觸媒化合物以固體或粉末形式加至漿液中。在一較佳具體實施例中，包含第 15 族之觸媒化合物以粉末或固體形式加至漿液中。在另一較佳具體實施例中， $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ 及 / 或 $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$ 以粉末加入漿液中。

在一較佳具體實施例中，觸媒成分漿液包含礦物油及具有於 20°C 約 130 到約 2000 cP，更佳於 20°C 約 180 到約 1500 cP 和甚至更佳於 20°C 約 200 到約 800 cP 的黏度（如使用布汝克菲模型 LV DV - I H 流變計於氮沖洗乾燥箱（drybox）中測量）（在大氣中實質上沒有水分和氧下，也就是各少於幾 ppm v）。該等觸媒成分漿液在氮沖洗乾燥箱中製造，和在他們封閉玻璃容器中輾壓直到進行黏度測量之前，以便確定他們在試驗之開始完全懸浮。粘度計的溫度經由循環熱轉移液體進入粘度計內的外部溫度浴控制。流變計配備有用於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (62)

測試物質的適當回轉桿，如單位應用引導所述。典型地，使用 S C 4 - 3 4 或 S C 4 - 2 5 回轉桿。資料分析使用 Rheocalc V1.1 軟體，版權 1 9 9 5，布汝克菲工程實驗室，較佳購買和使用該單位進行。

在一個具體實施例中，觸媒成分漿液包括一種載體一的活化劑和一種或以上之式 I 至 I X 所述的觸媒化合物（等）或其組合。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包括一種載體上的活化劑和一種或以上之以上述式 I 至 I I 表示之第 1 5 族觸媒化合物（等）或其組合。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包括一種載體上的活化劑和一種或以上之以上述式 I I I 至 V I 表示之龐大配位子觸媒化合物（等）或其組合。

在另一具體實施例中，漿液包含載體上的活化劑，以上述式 I 或 I I 表示之第 1 5 族觸媒化合物（等），和以式 I I I 至 V I 表示的龐大配位子觸媒化合物（等）。

在另一具體實施例中，漿液包括一種在載體上的鋁氧烷和 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H M B z_2$ ，其中 M 為第 4 族金屬，各 B z 獨立為苯甲基及 M e 為甲基。

在另一具體實施例中，漿液包括一載體上的鋁氧烷，第 1 5 族觸媒化合物和下列之一：雙（正丙基環戊二烯基）- M X₂，（五甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基）M X₂，雙（茚基）- M X₂，或（四甲基環戊二烯基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (63)

) (正丙基環戊二烯基) MX_2 , 其中 M 為鋯 , 鈦或鈦和 X 為氯、溴或碘。

在本發明聚合方法中 , 描述於下 , 任何包括上述的觸媒成分之漿液可與任何的下述包含觸媒成分的溶液組合。除此之外 , 可使用包含超過一個觸媒成分的漿液。

B . 觸媒成分溶液

在一個具體實施例中 , 觸媒成分溶液包括一種觸媒化合物。在另一具體實施例中 , 溶液除了觸媒化合物也包括活化劑。

使用於本發明方法中的溶液典型藉由將觸媒化合物和選擇性活化劑溶解在液態溶劑中而製備。液態溶劑典型為烷類 , 例如 C_5 至 C_{30} 烷類 , 較佳 C_5 到 C_{10} 烷類。也可使用環烷類例如環己烷和芳族化合物例如甲苯。除此之外 , 礦物油可作為溶劑使用。所使用之溶液應在聚合條件下為體和較惰性。在一個具體實施例中 , 利用於觸媒化合物溶液的液體與使用於觸媒成分漿液的稀釋劑不同。在另一具體實施例中 , 利用於觸媒化合物溶液的液體與使用於觸媒成分漿液的稀釋劑相同。

在一較佳具體實施例中 , 在溶液中活化劑中之金屬對觸媒化合物中之金屬的比為 1000 : 1 到 0.5 : 1 , 較佳 300 : 1 到 1 : 1 , 更佳 150 : 1 到 1 : 1。

在一較佳具體實施例中 , 活化劑和觸媒化合物存在於溶液中高至約 90 重量 % , 較佳高至約 50 重量 % , 較佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (64)

高至約 20 重量%，較佳高至約 10 重量%，更佳高至約 5 重量%，更佳在小於 1 重量%，更佳在 100 ppm 和 1 重量%之間，基於溶劑和活化劑或觸媒化合物的重量。

在一個具體實施例中，觸媒成分溶液包含任何一個上述式 I 到 IX 之觸媒化合物。

在另一具體實施例中，觸媒成分溶液包含以上述式 I 或 II 表示的第 15 族觸媒化合物。

在另一具體實施例中，觸媒成分溶液包括以上述式 III 至 VI 表示之龐大配位子觸媒化合物（等）。

在一較佳具體實施例中，溶液包括雙（正丙基環戊二烯基） MX_2 ，（五甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基） MX_2 ，雙（茚基） $-MX_2$ ，或（四甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基） MX_2 ，其中 M 為第 4 族金屬，較佳鋯，鈦或鈦和 X 為氯、溴或碘。

在本發明聚合方法中，描述於下，任何包括上述的觸媒成分之溶液（等）可與任何的包含上述觸媒成分的漿液／漿液等組合。除此之外，可使用包含超過一個觸媒成分之溶液。

C. 觸媒組成物

本發明的觸媒組成物藉由混合任何觸媒成分漿液與任何的上述觸媒成分溶液合而形成。通常，觸媒成分漿液和觸媒成分溶液在發明方法中混合以形成最後的觸媒組成物，其然後引進聚合反應器內且與一個或以上的烯烴混合。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (66)

較佳觸媒成分漿液和觸媒成分溶液連續混合且引進聚合反應器內。

在一個具體實施例中，漿液包含至少一種撐體和至少一種活化劑，較佳載體上的活化劑，和溶液包含至少一種觸媒化合物。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含一種撐體，和一種活化劑及／或一種載體上的活化劑，和觸媒成分溶液包含至少一種觸媒化合物和至少一種活化劑。

在一個具體實施例中，漿液包含至少一種撐體和至少一種活化劑，較佳載體上的活化劑，和溶液包含一種或以上的觸媒化合物（等）及／或一種或以上的活化劑化合物（等）。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含超過一種撐體（等），活化劑（等）及／或載體上的活化劑（等），和觸媒成分溶液包含至少一種觸媒化合物。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含過一種撐體（等），活化劑（等）及／或載體上的活化劑（等），和觸媒成分溶液包含至少一種觸媒化合物和至少一種活化劑。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿包含超過一種撐體（等），活化劑（等）及／或載體上的活化劑（等），和觸媒成分溶液包含一個或以上的觸媒化合物（等）及／或一個或以上的活化劑化合物（等）。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含一種撐體，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (66)

一種活化劑及／或一種載體上的活化劑，和也包含一種觸媒化合物及／或載體上的觸媒化合物，和觸媒成分溶液包含至少一種觸媒化合物。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含一種撐體，一種活化劑及／或一種載體上的活化劑，和也包含一種觸媒化合物及／或載體上的觸媒化合物，和觸媒成分溶液包含至少一種觸媒化合物和至少一種活化劑。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含一種撐體，一種活化劑及／或一種載體上的活化劑，和也包含一種觸媒化合物及／或載體上的觸媒化合物，和觸媒成分溶液包含一個或以上的觸媒化合物（等）及／或一個或以上的活化劑化合物（等）。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含一種撐體，一種活化劑及／或一種載體上的活化劑和超過一種觸媒化合物（等）及／或在載體上的觸媒化合物，和觸媒成分溶液包含至少一種觸媒化合物。

另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含一種撐體，一種活化劑及／或一種載體上的活化劑和超過一種觸媒化合物（等）及／或在載體上的觸媒化合物，和觸媒成分溶液包含至少一種觸媒化合物和至少一種活化劑。

另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含一種撐體，一種活化劑及／或一種載體上的活化劑和超過一種觸媒化合物（等）及／或在載體上的觸媒化合物，和觸媒成分溶液包含一種或以上的觸媒化合物（等）及／或一種或以上的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(67)

活化劑化合物(等)。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含超過一種撐體(等)，活化劑(等)及／或載體上的活化劑和超過一種觸媒化合物(等)及／或在載體上的觸媒化合物(等)，和觸媒成分溶液包含至少一種觸媒化合物。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含超過一個撐體(等)，活化劑(等)及／或載體上的活化劑和超過一種觸媒化合物(等)及／或在載體上的觸媒化合物(等)，和觸媒成分溶液包含至少一種觸媒化合物和至少一種活化劑。

在另一具體實施例中，觸媒成分漿液包含超過一個撐體(等)，活化劑(等)及／或載體上的活化劑和超過一種觸媒化合物(等)及／或在載體上的觸媒化合物(等)，和觸媒成分溶液包含一個或以上的觸媒化合物(等)／及或一個或以上的活化劑化合物(等)。

在一個具體實施例中，觸媒成分，藉由混合觸媒成分漿液和觸媒成分溶液形成，具有於20℃約130到約200 cP，更佳於20℃約180到約1500 cP，甚至更佳於20℃約200到約800 cP之黏度。

在另一具體實施例中，觸媒成分溶液包含，高至80重量%，較佳高至50重量%，較佳高至20重量%，較佳高至15重量%，更佳在1到10重量%，更佳3到8重量%間之觸媒成分溶液和觸媒成分漿液的組合，基於溶液和漿液的重量的重量。在另外一較佳具體實施例中，觸媒成分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (68)

溶液包含礦物油且包含高至 90 重量%，較佳高至 80 重量%，更佳在 1 到 50 重量%，和更佳 1 到 20 重量%間之觸媒成分溶液和觸媒成分漿液的組合，基於溶液和漿液的重重。

在一個具體實施例中，觸媒成分漿液利用漿液進料進料至聚合反應器。在另一具體實施例中觸媒組成物，其包括觸媒成分漿液和觸媒成分溶液，利用漿液進料器進料至聚合反應器。漿液進料器，例如，描述於美國專利第 5,674,795 號，以引用方式合併至本文中。

在一個具體實施例中，觸媒成分溶液，包括一種觸媒化合物，與觸媒成分漿液接觸致使至少 50%，較佳至少 70%，較佳至少 75%，較佳至少 80%，更佳至少 90%，較佳至少 95%，較佳至少 99% 本來在觸媒成分溶液中的觸媒化合物沈積在撐體中或上。

在另一具實施例體，包括金屬茂觸媒化合物之觸媒成分溶液，與包括撐體和活化劑，較佳載體上的活化劑之觸媒成分漿液接觸，以形成固定觸媒組成物。在接觸之後，所有的或實質上所有的，較佳至少 50%，較佳至少 70%，較佳至少 75%，較佳至少 80%，更佳至少 90%，較佳至少 95%，較佳至少 99% 的來自觸媒成分溶液的觸媒化合物沈積在最初包含在觸媒成分漿液的撐體中或上。在一個具體實施例中，如果從溶液加入觸媒化合物之後觸媒化合物在組合物中之液態部分中的濃度隨時間減少，則觸媒化合物被認為是在撐體中或上。觸媒濃度可如上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (69)

所述測量。

在另一具體實施例中，載體上的活化劑在礦物油中，其然後在觸媒組成物引入反應器之前與金屬茂觸媒溶液接觸，較佳接觸發生在管道中。

在另一具體實施例中，固定觸媒組成物系統或其成分可與羧酸金屬鹽接觸如 P C T 公開 W O 樹脂 0 2 9 3 0 和 W O 樹脂 0 2 9 3 1 所描述，其以引用方式合併在本文中。

在另一具體實施例中，溶液包括一種觸媒化合物及漿液包括一種載體上的活化劑，例如在載體上的鋁氧烷，和二種或以上的觸媒化合物，其可與在溶液中的觸媒化合物相同或不同。二種觸媒化合物可在載體上的活化劑之前或之後加至漿液中。在一較佳具體實施例中，載體上的活化劑首先加至液態稀釋劑中以形成漿液，然後觸媒化合物加至漿液中及其後另一觸媒化合物加至漿液中。第二個觸媒較佳在第一個觸媒化合物和載體上的活化劑已接觸至少 1 分鐘，較佳至少 1 5 分鐘，更佳至少 3 0 分鐘，更佳至少 6 0 分鐘，更佳至少 1 2 0 分鐘，更佳至少 3 6 0 分鐘之後加入。

在另一具體實施例中二種觸媒化合物在相同或不同的溶液中同時加至漿液中。在另一具體實施例中，觸媒化合物在放置於漿液中前先與無載體的活化劑接觸。在一較佳具體實施例中，無載體的活化劑為一種改性或未改性鋁氧烷，例如甲基鋁氧烷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (74)

$NH H f B z_2$ ，其中各 $B z$ 獨立為苯甲基，及 $M e$ 為甲基，及溶液包括雙（正丙基環戊二烯基）- $M X_2$ ，（五甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基） $M X_2$ ，雙（茚基）- $M X_2$ ，或（四甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基） $M X_2$ ，其中 M 為鋅，鉛或鈦和 X 為氯、溴或碘。

在另一具體實施例中，漿液包括一種 $[(2, 4, 6-M e_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H Z r B z_2$ 或 $[(2, 4, 6-M e_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H H f B z_2$ ，其中各 $B z$ 獨立為苯甲基，及 $M e$ 為甲基，及漿液包括：1) 在載體上的鋁氧烷，和 2) 雙（正丙基環戊二烯基）- $M X_2$ ，（五甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基） $M X_2$ ，雙（茚基）- $M X_2$ ，或（四甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基） $M X_2$ ，其中 M 為鋅，鉛或鈦和 X 為氯、溴或碘。

在另一具體實施例中，漿液包括：1) 在載體上的鋁氧烷，和 2) 雙（正丙基環戊二烯基）- $M X_2$ ，（五甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基） $M X_2$ ，雙（茚基）- $M X_2$ ，或（四甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基） $M X_2$ ，其中 M 為鋅，鉛或鈦和 X 為氯、溴或碘，及 3) $[(2, 4, 6-M e_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2] N H Z r B z_2$ 或 $[(2, 4, 6-M e_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H Z r B z_2$ 和溶液包括一種龐大配位子金屬茂化合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (72)

在另一具體實施例中，漿液包含礦物油及一種噴霧乾燥觸媒化合物。在另一具體實施例中，噴霧乾燥觸媒化合物為包含第 1 5 族之金屬化合物。在一較佳具體實施例中，噴霧乾燥觸媒化合物包括 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H Z_r B z_z$ 或其銨類似物。

在另一具體實施例中，觸媒化合物和載體上的活化劑可與漿液稀釋劑混合前或之後混合。

在另一具體實施例中液包含一種雙茛基銻二氯化物，雙（正丙基環戊二烯基）銻二氯化物，（五甲基戊二烯基）（正丙基環戊二烯基）銻二氯化物，（四甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基）銻二氯化物，或其混合物之觸媒化合物。

在另一具體實施例中，第一個觸媒化合物與載體上的活化劑混合於漿液中及第二個觸媒化合物和活化劑混合於溶液中和其後二個在管道中進行混合。在另一具體實施例中，一個活化劑為鋁氧烷，及另一個活化劑為硼基質活化劑。

在另一具體實施例中，漿液包括礦物油，噴霧乾燥 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H Z_r B z_z$ ，及溶液包含雙（正丙基環戊二烯基）銻二氯化物。

在本發明的一具體實施例中，漿液包括載體上的活化劑及觸媒化合物和溶液包括一種在某些方面不同於漿液中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (7b)

的觸媒化合物之觸媒化合物。例如，漿液觸媒化合物可為一種上述以式 I 或 I 表示的化合物，而溶液觸媒化合物可為以式 I I I，I V，V，V I，或 V I I 描述的觸媒化合物，或反之亦然。

在另一具體實施例中，如果需要雙峰聚合物產物，一可在漿液混合中第一個觸媒化合物和活化劑，然後管道加入一種可被相同活化劑活化的不同觸媒化合物的溶液。因為二種觸媒化合物獨立引進料管內，所以其易於控制最後雙峰產物中的二種類之量，假定各觸媒產生至少一個種類之聚合物。

在另一具體實施例中，在本發明方法中包含第 1 5 族金屬之化合物和龐大配位子金屬茂觸媒化合物與載體上的鋁氧烷混合。典型地二種觸媒化合物在漿液中與載體上的鋁氧烷混合及溶液將包含二種觸媒化合物的一種或另一個之調整 (trim) 溶液。

在另一具體實施例中，在本發明方法中 [(2，4，6 - Me₃C₆H₂) N C H₂ C H₂]₂ N H Z_r B z₂，和雙 (正丙基環戊二烯基) 鋁二氯化物與載體上的甲基鋁氧烷混合。典型地二種觸媒化合物在漿液中與載體上的鋁氧烷混合，及溶液將包含二種觸媒化合物的一個或另一個。溶液較佳以調整溶液使用以藉由管道中進行改變與漿液混合之溶液的量調節在反應器中所形成的產物，也就是調整混合物。在一個具體實施例中，這個觸媒組合物然後用來於 80 到 110 °C 的聚合溫度和在一點點或甚至沒有共

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (74)

聚單體（等）例如己烯存在下聚合烯烴（等），較佳乙烯。

在另一具體實施例中漿液濃度維持在大於 0 到 90 重量 % 固體，更佳 1 到 50 重量 %，更佳 5 到 40 重量 %，甚至更佳 10 到 30 重量 %，基於漿液的重量。在另外一較佳具體實施例中，活化劑在撐體上之存在量為在約 0.5 到約 7 毫莫耳 / 克之間，較佳約 2 到約 6 毫莫耳 / 克，更佳在約 4 到約 5 毫莫耳 / 克之間。在另一較佳具體實施例中，觸媒化合物存在於撐體（較佳載體上的活化劑）上的總量為約 1 到約 40 μmol / 克，較佳約 10 到約 38 μmol / 克，更佳 30 到 36 μmol / 克。

在一個具體實施例中，觸媒化合物之金屬和活化劑的金屬的最後莫耳比（也就是在溶液和漿液混合之後）在約 1000 : 1 到約 0.5 : 1，較佳約 300 : 1 到約 1 : 1，更佳約 150 : 1 到約 1 : 1 之範圍；對於硼烷，硼酸鹽，鋁氧鹽，鋁酸鹽等，該比例較佳為約 1 : 1 到約 10 : 1 和對於烷基鋁化合物（例如與水混合氯化的二乙基鋁），該比例較佳為約 0.5 : 1 到約 10 : 1。

在一個具體實施例中，使用在漿液的觸媒化合物不溶解在使用於溶液中的溶劑。“不溶解”意謂於 20 °C 和於少 3 分鐘攪拌下不超過 5 重量 %，較佳不超過 1 重量 %，較佳不超過 0.1 重量 %，較佳不超過 0.01 重量 % 的物質溶解在溶劑內。在一較佳具體實施例中，使用於漿液

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(76

的觸媒化合物至少僅微溶解在芳族烴類中。在特佳具體實施例中，使用於漿液中的觸媒化合物不溶解於礦物油，芳族溶劑或脂族烴（戊烷，庚烷等）。

D . 觸媒組成物的遞送

在本發明方法中，觸媒成分漿液與觸媒成分溶液混合及／或反應在管道中形成觸媒組成物。如此形成的觸媒組成物然後引進聚合反應器內。通常觸媒組成物利用一種包括觸媒成分漿液存儲容器中，觸媒成分溶液存儲容器，和漿液進料器的觸媒進料系統引進反應器內。

參考圖 1，在一個具體實施例中，觸媒成分漿液，較佳包括至少一撐體和至少一種活化劑，較佳至少一種載體上的活化劑，和選擇性觸媒化合物（等）的礦物油漿液放置在容器（A）中。在一較佳具體實施例中（A）為被設計保持固體濃度均勻的攪拌存儲槽。觸媒成分溶液，藉由混合一種溶劑和至少一種觸媒化合物及／或活化劑而製得，放置在容器（C）中。觸媒成分漿液然後與觸媒成分溶液在管道中混合以形成最後觸媒組成物。成核劑，例如氧化矽，氧化鋁，煅製氧化矽或任何其他粒子物質（B）可在管道中或在容器中（A）或（C）加至漿液及／或溶液中。同樣地，額外活化劑或觸媒化合物可在管道中加入。觸媒成分漿液和溶液被較佳於一些點（E）在管道中混合一段時間。例如，溶液和漿液可藉由利用靜態混合器或攪拌容器混合。觸媒成分漿液和觸媒成分溶液的混合應允許

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(76)

觸媒成分溶液中的觸媒化合物在觸媒成分漿液中夠久以分散於觸媒成分漿液中，致使本來在溶液之觸媒成分移動到本來存在於漿液之載體上的活化劑。組合物物藉此變形成成本發明觸媒組成物之觸媒化合物在載體上的活化劑上之均勻分散液。漿液和溶液典型接觸之時間長度為高至約 1 2 0 分鐘，較佳約 1 到約 6 0 分鐘，更佳約 5 到約 4 0 分鐘，甚至更佳約 1 0 到約 3 0 分鐘。

在另一具體實施例中，烷基鋁，乙氧化烷基鋁，鋁氧烷，抗靜電劑或硼酸鹽活化劑，例如 C₁ 到 C₁₅ 烷基鋁（例如三異丁基鋁，三甲基鋁或相似物），C₁ 到 C₁₅ 乙氧化烷基鋁或甲基鋁氧烷，乙基鋁氧烷，異丁基鋁氧烷，改性鋁氧烷，或相似物在管道中加至漿液和溶液的混合物中。烷基，抗靜電劑，硼酸鹽活化劑及／或鋁氧烷類可直接加入至溶液和漿液的組合物，或可經由額外烷類（例如異戊烷，己烷，庚烷，和／或辛烷）載體流（G）加入。較佳，額外烷基，抗靜電劑，硼酸鹽活化劑及／或鋁氧烷類存在於高至約 5 0 0 p p m，更佳於約 1 到約 3 0 0 p p m，更佳於約 1 到約 3 0 0 p p m，更佳於約 1 0 到約 3 0 0 p p m，更佳於約 1 0 到約 1 0 0 p p m。較佳載體流包括異戊烷和／或己烷。烷類可加（G）到漿液和溶液的混合物，典型地於約 0 . 5 到約 6 0 磅／小時（2 7 公斤／小時）的速率。同樣地載體氣體，例如氮，氬，乙烷，丙烷和相似物可在管道中加到漿液和溶液的混合物（H）。典型地載體氣體可以約 1 到約 1 0 0 磅／小時

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(7)

(0 . 4 到 4 5 公 斤 / 小 時) , 較 佳 約 1 到 約 5 0 磅 / 小 時 (5 到 2 3 公 斤 / 小 時) , 更 佳 1 到 約 2 5 磅 / 小 時 (0 . 4 到 1 1 公 斤 / 小 時) 之 速 率 加 入 。

在 另 一 具 體 實 施 例 中 , 液 態 載 體 流 引 進 以 向 下 方 向 移 動 的 溶 液 和 漿 液 之 組 合 物 內 。 溶 液 , 漿 液 和 液 態 載 體 流 的 混 合 物 選 擇 性 可 在 與 氣 體 載 體 流 接 觸 之 前 通 過 混 合 用 的 混 合 器 或 一 長 度 管 。

同 樣 地 , 己 烯 (或 其 他 的 α - 烯 烴 或 二 烯 烴) 可 在 管 道 中 (J) 加 到 漿 液 和 溶 液 的 混 合 物 。 漿 液 / 溶 液 混 合 物 然 後 較 佳 通 過 注 射 管 (O) 到 反 應 器 (Q) 。 在 一 些 具 體 實 施 例 , 注 射 管 可 霧 化 漿 液 / 溶 液 混 合 物 。 在 一 較 佳 具 體 實 施 例 中 , 注 射 管 具 有 約 1 / 1 6 吋 到 約 1 / 2 吋

(0 . 1 6 公 分 到 1 . 2 7 公 分) , 較 佳 約 3 / 1 6 吋 到 約 3 / 8 吋 (0 . 5 公 分 到 0 . 9 公 分) , 更 佳 1 / 4 吋 到 約 3 / 8 t h s 吋 (0 . 6 公 分 到 0 . 9 公 分) 的 直 徑 。

在 一 具 體 實 施 例 中 , 循 環 氣 體 (也 稱 為 再 循 環 氣 體) 引 進 支 撐 管 (S) 內 , 在 另 一 具 體 實 施 例 中 單 體 氣 體 , 例 如 乙 烯 氣 體 , 引 入 支 撐 管 內 。 成 核 劑 (K) , 例 如 煅 製 氧 化 矽 , 可 直 接 加 到 反 應 器 中 。

在 另 一 具 體 實 施 例 中 送 氣 通 風 系 統 可 使 用 於 本 發 明 中 。 送 氣 通 風 系 統 為 一 種 用 來 在 流 化 床 氣 相 反 應 器 中 產 生 粒 子 貧 區 之 裝 置 , 如 描 述 詳 細 於 美 國 專 利 第 5 , 6 9 3 , 7 2 7 號 , 其 以 引 用 之 方 併 在 本 文 中 。 送 氣 通 風 系 統 可 具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7b)

有一，二，或更多注射噴嘴。

在另一具體實施例中，當金屬茂觸媒或其他相似的觸媒使用於氣相反應器時，氧／或氟苯可直接加至反應器或至循環氣體中以影響聚合作用速率。因此，當金屬茂觸媒（其對氧或氟苯敏感）與另一觸媒（其對氧不敏感）組合使用於氣相反應器中時，氧可用來修正金屬茂聚合速率相對於另一個觸媒的聚合速率。該一觸媒組成物的實例為雙（正丙基環戊二烯基）鋯二氯化物和 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H Z r B z_2$ ，其中 Me 為甲基或雙（茚基）鋯二氯化物和 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H Z r B z_2$ ，其中 Me 為甲基。例如如果在氮進料中的氧濃度從 0.1 ppm 改變到 0.5 ppm，將產生顯著較少來自雙茚基 $Z r C l_2$ 的聚合物，及來自 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H Z r B z_2$ 的聚合物之相對量增加。WO / 09328 揭示水及／或二氧化碳加至氣相聚合反應器中。

在另一具體實施例中，仍參考圖 1，包含礦物油，至少一種觸媒化合物，撐體和活化劑之漿液在 (A) 混合及／或 (A) 引入。包含溶劑（例如甲苯，己烷，礦物油或四氫呋喃）和觸媒化合物及／或活化劑之觸媒成分溶液在 (C) 混合及或從 (C) 引入。成核劑 (B) 和 (K)，例如煅製氧化矽，可在管道中於一個或更多的位置加入和可被濕潤或乾燥。混合漿液和溶液且典型地在 (E) 混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7b)

合。選擇性輕烷基 (F)，例如三異丁基鋁，鋁氧烷，改性甲基鋁氧烷及 / 或三甲基鋁，可直接地在管道中加至組合物中或經由烷類，例如異戊烷，進料 (G)。氫 (H) 及 / 或烯烴，例如己烯，(J) 也可在管道中加入。然後組合物可經過注射管 (O) (例如 1 / 8 吋 (0 . 3 公分) 管) 射進氣相反應器 (Q) 內。注射管 (O) 可內部支撐一較大支撐管 (S)，例如 1 吋 (2 . 5 4 公分) 管。氧可直接加到反應器 (Q) 或到再循環氣體 (P) 以改變一個或以上觸媒之活性。(R) 為至支撐管 (S) 的流體 (單體，循環氣體，烷類)。

在另一具體實施例中，觸媒球形成及 / 或一般的噴嘴污垢減少，藉由首先異戊烷載體從進料管 (G) 進料到溶液漿液的組合物，其後溶液漿液和異戊烷的組合物較佳使用氮吹刮 (H) 向下流進反應器內的垂直方向移以分散異戊烷 / 漿液混合物進入在反應器內。

觸媒注射管經由壓縮的人字形軸封通入反應器內且延伸進入流化床內距離約 0 . 1 吋到 1 0 呎 (0 . 2 5 公分到 3 . 1 公尺)，較佳約 1 吋到 6 呎 (2 . 5 公分到 1 . 8 公尺)，和更佳約 2 吋到 5 呎 (5 公分到 1 . 5 公尺)。典型地，插入的深度視反應器的直徑而定和典型地延伸反應器直徑的在約 1 / 2 0 到 1 / 2，較佳約 1 / 1 0 t h 到 1 / 2 和更佳約 1 / 5 t h 到 1 / 3 r d。管的終點可為垂直於軸切割以產生具有 0 到 9 0 度範圍，較佳約 1 0 到 8 0 度範圍之角的噴管錐體或點。孔緣可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (86)

為新的刀緣。管可被放置以減少樹脂黏著或塗佈防污劑或抗靜電化合物。管也可在距管軸線的約 0 到 80 度，較佳約 0 到 60 度之角對角切割。管的開口可與管的內徑相同或擴大或減少以產生噴嘴，具足夠的壓力降和幾何學以提供溶液漿液的分散霧及／或粉末進入反應器內，較佳進入流化床內。

注射管可選擇性在流化床中內部支撐一結構以提供結構整體性。此支撐管典型地具有約 1 / 4 吋到約 5 吋 (0 . 6 4 公分到 1 2 . 7 公分) ，較佳約 1 / 2 吋到約 3 吋 (1 . 3 公分到 7 . 6 公分) ，和更佳約 3 / 4 吋到約 2 吋 (1 . 9 公分到 5 公分) 之內徑的重壁管。支撐管較佳延伸經過反應器壁到約注射管的長度，使注射管之終端剛好在支撐管內之終端或伸直過去高至約 1 0 吋 (2 5 . 4 公分) 。較佳，注射管延伸超過支撐管的終端約 0 . 5 到 5 吋 (1 . 8 公分到 1 2 . 7 公分) 和更佳約 1 到 3 吋 (2 . 5 公分到 7 . 6 公分) 。反應器中的支撐管的終端可被切割平面和垂直於管的軸或較佳，可從約 1 0 逐漸變小於 8 0 度範圍的角。支撐管的終端可拋光或塗佈抗靜電或防污材料。

流體 (R) (典型新鮮單體，乙烯，己烷，異戊烷，循環氣體，和相似物) 之沖洗流較佳從反應器外面向下引到支撐管以幫助觸媒組成物的分散而允許良好形態的樹脂粒狀粒子的製造與減少附聚和 A P S (平均粒子大小) 在約 0 . 0 0 5 到 0 . 1 0 吋 (0 1 公分到 0 . 3 公分) 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8)

範圍。流體之沖洗流的幫助將觸媒注射管和支撐管的終端弄髒之結垢減到最少。引到支撐管之液流可包含氫；烯類或二烯類類，包括但不限制於 C_2 到 C_{40} α -烯類和 C_2 到 C_{40} 二烯類類，乙烯，丙烯，丁烯，己烯，辛烯，原冰片烯，戊烯，己二烯，戊二烯，異丁烯，辛二烯，環戊二烯，被使用於聚合反應之共聚單體，氫；烷類，例如 C_1 到 C_{40} 烷類，包括但不限制於異戊烷，己烷，乙烷，丙烷，丁烷，和相似物；礦物油，循環氣體有或沒有濃縮液體；或其任何的組合。較佳支撐管流為新鮮乙烯或可加熱的丙烯。除此之外，烷類，例如異戊烷或己烷，可以約 0.001 重量% 到約 50% 範圍之程度包含在流體中。烷類可分散在流體且可以分散液滴存在或在支撐管的出口被蒸發。液體的存在可減少在出口結垢。

流體在支撐管中的流動速度範圍在約 5 到 10,000 pph 和有時視反應器大小而定。流體在支撐管中的線性速度範圍約 10 到 500 呎/秒 (11 到 549 公里/小時)，較佳約 20 到 300 呎/秒 (22 到 329 公里/小時) 和更佳約 30 到 200 呎/秒 (33 到 219 公里/小時)。

或者，支撐管的出口可於終端作為噴嘴以形成一氣體的噴射器或分散以幫助觸媒組成物的分佈。在一個具體實施例中，支撐管內徑在終端逐漸減少約 3 到 80%，較佳約 5 到 50% 成錐形以產生噴嘴以加速及/或分散流體流動。注射管的插入不被支撐管之內錐體衝擊。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (82)

在本發明另一具體實施例中，漿液和溶液的接觸時間可改變以調節或控制活性觸媒錯合物的形成。漿液和溶液的接觸時間較佳在從 1 到 120 分鐘的分鐘，較佳在 2 分鐘到 60 分鐘的範圍，較佳 5 分鐘到 45 分鐘，更佳約 10 分鐘到約 30 分鐘之範圍。

在另一具體實施例中，漿液和溶液的接觸溫度在從 0 °C 到約 80 °C，較佳約 0 °C 到約 60 °C，更佳約 10 °C 到約 50 °C 和最佳約 20 °C 到約 40 °C 的範圍。

在另一具體實施例中，本發明提供在礦物油或表面改性劑或其組合物存在下引入固定觸媒系統如 PCT 公開 WO 96 / 11960 和申請於 1998 年 7 月 10 日之 US SN 09 / 113,261 所描述，其以引用方式合併於本文中。在另一具體實施例中，漿液或表面改性劑，例如在礦物油中的硬脂酸鋁與漿液和溶液之組合物一起引入 (T) 的反應器內。在另一具體實施例中，表面改性劑，例如硬脂酸鋁，加入漿液容器 (A) 內。

在另一具體實施例中，一個或所有的觸媒都與高至 6 重量 % 之金屬硬脂酸鹽 (較佳硬脂酸鋁，更佳二異硬脂酸鋁) 或抗靜電劑組合，基於觸媒，任何的撐體和硬脂酸鹽或抗靜電劑的重量，較佳 2 到 3 重量 %。在一個具體實施例中，金屬硬脂酸鹽或抗靜電劑的溶液或漿液進料至反應器內。硬脂酸鹽或抗靜電劑可與漿液 (A) 或溶液 (C) 組合或可與漿液和溶液的組合物一起共進料 (R)。一較佳具體實施例中，觸媒化合物及 / 或活化劑與約 0.5 到

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8b)

約 4 重量 % 之抗靜電劑，例如甲氧基化胺，例如得自 Bloomington Delawre 的 I C I 特用品之 Witco's Kemamine A S - 9 9 0 組合。

在另一具體實施例中觸媒系統或其成分與苯偶醯，木糖醇，Irganx[®] 5 6 5，山梨糖醇或相似物組合然後進料至反應器內。這些試劑可與觸媒化合物及／或活化劑組石或可在有或沒有觸媒系或其成分的溶液中進料至反應器內。同樣地這些試劑可與漿液 (A) 或溶液 (C) 組合或可與漿液和溶液的組合物一起進料 (R)。

在另一具體實施例中本發明方法可進一步包括額外溶液和漿。例如，在一較佳具體實施例中，漿液可與二種或以上具有相同或不同的觸媒化合物及／或活化劑之溶液組合。同樣地，溶液可與二種或以上各具有相同或不同的撐體，和相同或不同的觸媒化合物及／或活化劑的漿液組合或活化劑的漿液組合。同樣地本發明方法可包括二種或以上皂漿液組合二種或以上的溶液，較佳在管道中，其中漿液各包括相同或不同的撐體和可包括相同或不同的觸媒化合物及／或活化劑和溶液包括相同或不同的觸媒化合物及／或活化劑。例如，漿液可包含載體上的活化劑和二種不同的觸媒化合物，和二種溶液，各包含在漿液中的觸媒之，各獨立，在管道中與漿液組合。

E . 使用觸媒組成物控制產物性質

可使用混合溶液，漿液和上述的任何選擇性添加材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(84)

(成核劑，觸媒化合物，活化劑等)的時間，溫度，濃度，和順序改善產物性質。熔化指數，由各觸媒所產生的聚合物相對量，和聚合物之其他性質也可藉由操縱方法參數改變，其包括藉由操縱聚合系統中的氫濃度或藉由：

- 1) 改變第一個觸媒在聚合系統中的，及／或
- 2) 改變第二個觸媒在聚合系統中的，及／或
- 3) 改變聚合方法中的氫濃度；及／或
- 4) 改變觸媒在聚合方法的相對比例(和選擇性調節他們個別進料速率以維持穩定態或固定樹脂製造速率)；及／或
- 5) 改變從方法排出及／或沖洗的液體及／或氣體的量；及／或
- 6) 改變回到聚合方法中的回收液體及／或回收氣體量及／或組成物，該回收液體或回收氣體係從聚合方法卸料的聚合物中回收；及／或
- 7) 在聚合方法中使用氫化觸媒；及／或
- 8) 改變聚合溫度；及／或
- 9) 改變乙烯在聚合方法中之分壓；及／或
- 10) 改變在聚合方法中乙烯對共聚單體之比例；及／或
- 11) 改變在活化順序中活化劑對金屬過渡金屬的比例；及／或
- 12) 改變漿液及溶液的相對進料速率；及／或
- 13) 改變漿液和溶液在管道中之混合時間，溫度及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (86)

／或混合的程度；及／或

1 4) 將不同類型的活化劑化合物加至聚合方法；及
／或

1 5) 將氧或氟苯或他觸媒毒物加到聚合方法中。

例如爲了改變根據本發明使用在載體上的甲基鋁氧烷和 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H] Z r B z$ 的漿液，和雙 (N - 丙基環戊二烯基) 鋇二氧化物的溶液所產生之聚合物的流動指數及／或熔化指數可改變聚合反應器中反應的溫度，一可改變反應器中的氫濃度，或一在溶液與漿液接觸之前可改變溶液中的雙 (N - 丙基環戊二烯基) 鋇二氧化物的濃度，或一可改變觸媒成分溶液及／或觸媒成分漿液的相對進料速率。

在一較佳具體實施例中，聚合物產物之流動指數 (依照 A S T M D - 1 2 3 8 ，條件 E ，於 1 9 0 °C 之 I_{21} - 測量) 在規則間隔測量和上述因素之一，較佳溫度，觸媒化合物進料速率，二個或以上的觸媒彼此之比例，單體分壓力，氧濃度，及／或氫濃度，被改變以使流動指數至所需要之水平，如果需要。較佳用於流動指數測量的樣品藉由安裝單螺桿 (較佳具有混合頭) 或雙螺桿的擠製機中擠製而熔融 - 均質化以製造帶材或線料 (等) 。帶材及／或線料之典型切成用於流動性質測量之小塊。

在一具體實施例中，聚合物產物性質在管線中測量和反應欲組合的觸媒的比被改變。在一具體實施例中，在漿液和溶液混合形成最後觸媒組合物之後，在觸媒成分漿液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (86)

之觸媒化合物對在觸媒成分溶液中的觸媒化合物的莫耳比，為 500 : 1 到 1 : 500，較佳 100 : 1 到 1 : 100，更佳 50 : 1 到 1 : 50 和最佳 40 : 1 到 1 : 10。在另一具體實施例中，在漿液和溶液混合形成觸媒組合物之後，在漿液中之第 15 族觸媒化合物對在溶液中的龐大配位子金屬茂觸媒化合物的莫耳比，為 500 : 1，較佳 100 : 1，更佳 50 : 1，更佳 10 : 1 和甚至更佳 5 : 1。較佳，測量的產物性質為聚合物產物的流動指數，熔化指數，密度，MWD，共聚單體含量及其組合。在另一具體實施例中，當觸媒化合物的比改變時，改變觸媒組成物到反應器的引入速率，或其他的方法參數，以維持所需要的製造速率。

同樣地，撐體結構學，撐體上的官能基（例如在氧化矽上的 -OH 基）的數目，活化劑裝載和預浸漬的觸媒裝載也會影響所形成的產物。

同樣地，改變乙烯分壓改變產物性質。例如在其中溶液包括雙（正丙基環戊二烯基）鋁二氯化物及漿液包括 $(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2)_2 N H Z r B z_2$ 和在載體上的甲基鋁氧烷的系統中，乙烯在氣相反應器中的分壓從 220 增加至 240 p s i (1 . 5 - 1 . 7 M P a)，流動指數從 100 增加至超過 700 d g / 分鐘。

而不願受到任何的理論束縛或限制，發明人相信，本文中所述的方法將溶液觸媒化合物固定在撐體（較佳載體

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (87)

上的活化劑)中及上。本文中所述的管道中固定技術較佳產生載體上的觸媒系統，其當引進反應器時提供較佳粒子形態學，鬆密度，及／或較高觸媒活性和不需要爲了將觸媒化合物溶液引至反應器內的額外設備，特別是氣相或漿液相反應器。在該技藝中已知用於支撐之典型支撐技術，金屬茂觸媒化合物造成所形成載體上的觸媒之較低總生產率。在一些例子中支撐方法事實上使某些等觸媒化合物不可用在特別喜歡利用載體上的撐觸媒之商業聚合方法中。當比較將習知無載體的觸媒系統對照載體上的觸媒系統引進氣相方時，此特別真實。習知載體上的觸媒系統意謂該等藉由以種方式在各種條件下觸媒進料器設備外接觸撐體材料，活化劑和觸媒化合物所形成的載體上的觸媒系統。

支撐金屬茂觸媒系統之習知方法的例子描述在美國專利第 4, 701, 432, 4, 808, 561, 4, 912, 075, 4, 925, 821, 4, 937, 217, 5, 008, 228, 5, 238, 892, 5, 240, 894, 5, 332, 706, 5, 346, 925, 5, 422, 325, 5, 466, 649, 5, 466, 766, 5, 468, 702, 5, 529, 965, 5, 554, 704, 5, 629, 253, 5, 639, 835, 5, 625, 015, 5, 643, 847, 5, 665, 665, 5, 698, 487,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (88)

5, 7 1 4, 4 2 4, 5, 7 2 3, 4 0 0,
 5, 7 2 3, 4 0 2, 5, 7 3 1, 2 6 1,
 5, 7 5 9, 9 4 0, 5, 7 6 7, 0 3 2,
 5, 7 7 0, 6 6 4, 5, 8 4 6, 8 9 5 和
 5, 9 3 9, 3 4 8 號和美國申請系序號 2 7 1, 5 9 8
 , 申請於 1 9 9 4 年 7 月 7 日, 和 7 8 8, 7 3 6, 申請
 於 1 9 9 7 年 1 月 2 3 日和 P C T 公開 W O 9 5 /
 3 2 9 9 5, W O 9 5 / 1 4 0 4 4, W O 9 6 /
 0 6 1 8 7 和 W O 9 7 / 0 2 2 9 7, 和 E P - B 1 -
 0 6 8 5 4 9 4。令人驚訝地發現, 使用本發明方法
 時, 在氣相方法中不是商業上可支撐的觸媒系統是當固定
 時特別有效的。

V I . 聚合方法

所製得之觸媒系統和上述的觸媒系統加入的方法適合
 使用於涵蓋廣泛範圍的溫度和壓力之任何預聚合作用及/
 或聚合作用中。溫度可在從 - 6 0 °C 到約 2 8 0 °C, 較佳
 從 5 0 °C 到約 2 0 0 °C 之範圍, 和可採用之壓力可在 1 大
 氣壓到約 5 0 0 大氣壓之範圍或更高。

聚合方法包括溶液, 氣相, 漿液相和高壓法或其組合
 。特佳為一種或以上之烯烴 (其之至少一種為乙烯或丙烯
 和更佳乙烯) 之氣相或漿液相聚合作用。

在一個具體實施例中, 本發明方法係有關一種或以上
 之具有 2 到 3 0 個碳原子, 較佳 2 到 1 2 個碳原子, 和更

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (89)

佳 2 到 8 個碳原子之烯烴單體的溶液、高壓、漿液或氣相聚合方法。本發明特別適合於二種或以上之乙烯，丙烯，丁烯 - 1，戊烯 - 1，4 - 甲基 - 戊烯 - 1，己烯 - 1，辛烯 - 1 和癸烯 - 1 的烯烴單體之聚合作用。

其他使用本發明之單體包括烯鍵式不飽和單體，具有 4 到 18 個碳原子之二烯烴類，共軛或非共軛二烯，聚烯類，乙烯基單體和環烯。可使用於本發明的非限制單體可包含原冰片烯，原冰片二烯，異丁烯，異戊二烯，乙烯基苯並環丁烷，苯乙烯，烷基取代的苯乙烯，亞乙基原冰片烯，二環戊二烯和環戊烯。

在本發明方法之最佳具體實施例中，產生乙烯的共聚物，其中在氣相方法中，具有至少一種含有 3 到 15 個碳原子，較佳 4 到 12 個碳原子，和最佳 4 到 8 個碳原子的 α - 烯之共聚單體與乙烯聚合。

在本發明方法之另一具體實施例中，乙烯或丙烯與至少二種不同的共聚單體聚合，選擇性其中之一可為二烯，以形成三元共聚物。

在一具體實施例中，共聚單體對乙烯的莫耳比， C_x / C_2 ，其中 C_x 為共聚單體的量和 C_2 為乙烯的量，在約 0.001 到 0.200 之間和更佳在約 0.002 到 0.008 之間。

在一個具體實施例中，本發明係有關一種聚合方法，特別是氣相或漿液相方法，用於聚合丙烯單獨或與一種或以上之其他包括乙及 / 或其他具有 4 到 12 個碳原子之烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9b)

烴的單體。聚丙烯聚合物可藉由使用如美國專利第 5, 296, 434 和 5, 278, 264 號，二者以引用方式合併於本文中，所述的特殊橋連龐大配位子金屬茂觸媒。

典型地在氣相聚合方法中，採用一種連續循環，其中一部份之反應器系統的循環，循環氣體流，否則為已知為循環流或流化介質，藉由聚合作用的熱在反應器中加熱。這熱在另一部份循環中藉由反應器外部的冷卻系統從循環組成物移除。通常，在用於製備聚合物之氣體流化床方法中，流包含一種或以上的單體之氣體流在觸媒存在下及在反應條件下連續循環經過流化床。氣體流從流化床退出和循環回到反應器。同時地，聚合物產物從反應器退出，且加入新鮮單體以替換被聚合的單體。（例如參見美國專利第 4, 543, 399, 4, 588, 790, 5, 028, 670, 5, 317, 036, 5, 352, 749, 5, 405, 922, 5, 436, 304, 5, 453, 471, 5, 462, 999, 5, 616, 661 和 5, 668, 228 號，其全部以引用方式完全合併於本文中。）

氣相方法中的反應器壓力可約 100 p s i g (690 k P a) 變化到約 600 p s i g (4138 k P a)，較佳在約 200 p s i g (1379 k P a) 到約 400 p s i g (2759 k P a) 之範圍，更佳在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

約 2 5 0 p s i g (1 7 2 4 k P a) 到約 3 5 0 p s i g (2 4 1 4 k P a) 之範圍。

氣相方法中的反應器溫度可約 3 0 °C 變化到約 1 2 0 °C，較佳約 6 0 °C 到約 1 1 5 °C，更佳在約 7 0 °C 到 1 1 0 °C 之範圍，和最佳在約 7 0 °C 到約 9 5 °C 之範圍。

本發明方法所預期之其他氣相方法包括系列或多階段聚合方法。也為本發明所預期之氣相方法包括該等描述在美國專利第 5, 6 2 7, 2 4 2, 5, 6 6 5, 8 1 8 和 5, 6 7 7, 3 7 5 號，和歐洲公開 E P - A 0 7 9 4 2 0 0, E P - B 1 - 0 6 4 9 9 9 2, E P - A - 0 8 0 2 2 0 2 和 E P - B - 6 3 4 4 2 1, 其全部以引用方式完全合併於本文中。

在較佳具體實施例中，使用於本發明之反應器能夠且本發明的方法產生每小時大於 5 0 0 磅 (2 2 7 公斤 / 小時) 聚合物到約 2 0 0, 0 0 0 磅 / 小時 (9 0, 9 0 0 公斤 / 小時) 或更高的聚合物，較佳大於 1 0 0 0 磅 / 小時 (4 5 5 公斤 / 小時)，更佳大於 1 0, 0 0 0 磅 / 小時 (4 5 4 0 公斤 / 小時)，甚至更佳大於 2 5, 0 0 0 磅 / 小時 (1 1, 3 0 0 公斤 / 小時)，仍更佳大於 3 5, 0 0 0 磅 / 小時 (1 5, 9 0 0 公斤 / 小時)，甚至更佳大於 5 0, 0 0 0 磅 / 小時 (2 2, 7 0 0 公斤 / 小時) 和最佳大於 6 5, 0 0 0 磅 / 小時 (2 9, 0 0 0 公斤 / 小時) 到大於 1 0 0, 0 0 0 磅 / 小時 (4 5, 5 0 0 公斤 / 小時)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (92)

漿液聚合方法通常使用約 1 到約 50 大氣壓範圍的壓力和甚至更大和在 0 °C 到約 120 °C 範圍的溫度。在漿液聚合作用中，固體粒子聚合物的懸浮液在液相聚合法稀釋劑介質中形成，乙烯和共聚單體和時常氫連同觸媒一起加至其中。包括稀釋劑的懸浮液間歇地或連續地從反應器移除，其中揮發性成分從聚合物分開和選擇性地在蒸餾之後循環到反應器。使用於聚合介質中的液態稀釋劑典型為具有 3 到 7 個碳原子的烷類，較佳支鏈烷類。所使用的介質應在聚合條件下為液體及較惰性。當使用丙烷介質時必須在反應稀釋劑臨界溫度和壓力以上操作。較佳，使用己烷或異丁烷介質。

本發明一較佳聚合技術稱為粒子形式聚合作用，或溫度保持在聚合物進入溶液的溫度以下的漿液方法。該技術在該技藝中為已知，和描述在例如美國專利第 3,248,179 號，其全部以引用方式完全合併於本文中。其他的漿液方法包括該等使用環狀反應器者和該等利用多數個串連、平行或其組合的攪拌反應器。漿液方法的非限制例子包括連續環狀或攪拌槽方法。及，漿液方法的其他例子描述在美國專利第 4,613,484 和 5,986,021 號，其全部以引用方式合併於本文中。

在一具體實施例中，本發明漿液方法中所使用的反應能夠且本發明方法產生大於每小時 2000 磅的聚合物（907 公斤／小時），更佳大於 5000 磅／小時（

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (93)

2 2 6 8 公斤／小時)，和最佳大於 1 0 , 0 0 0 磅／小時 (4 5 4 0 公斤／小時)。在另一具體實施例中，使用本發明方法的漿液反應器產生大於每小時 1 5 , 0 0 0 磅 (6 8 0 4 公斤／小時) 的聚合物，較佳大於 2 5 , 0 0 0 磅／小時 (1 1 , 3 4 0 公斤／小時) 到約 1 0 0 , 0 0 0 磅／小時 (4 5 , 5 0 0 公斤／小時)。

溶液方法的例子描述在美國專利第

4 , 2 7 1 , 0 6 0 , 5 , 0 0 1 , 2 0 5 ,
5 , 2 3 6 , 9 9 8 , 5 , 5 8 9 , 5 5 5 和
5 , 9 7 7 , 2 5 1 號和 P C T W O 9 9 /
3 2 5 2 5 和 P C T W O 9 9 / 4 0 1 3 0 , 其全部以引用方式完全合併於本文中。

本發明的一較佳方法為其中方法，較佳漿液或氣相方法，在本發明的龐大配位子金屬茂觸媒系統存在下和在沒有或本質上無任何去除劑，例如三乙基鋁，三甲基鋁，三異丁基鋁和三正己基鋁和氯化二乙基鋁，二丁基鋅和相似物存在下操作。此較佳方法描述在 P C T 公開 W O 9 6 / 0 8 5 2 0 及美國專利第

5 , 7 1 2 , 3 5 2 和 5 , 7 6 3 , 5 4 3 號。其全部以引用方式完全合併於本文中。

在本發明一具體實施例中，烯烴 (等) ，較佳 C₂ 到 C₃₀ 烯烴 (等) 或 α - 烯烴 (等) ，較佳乙烯或丙烯或其組合係在主要聚合作用之前於上述本發明金屬茂觸媒系

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (94)

統存在下預聚合。預聚合作用可以批次或連續在包括高壓之氣體，溶液或漿液相中進行預聚合作用可與任何的烯類單體或其組合及／或在任何分子量控制劑例如氫存在下發生。對於預聚合方法的例子，參見美國專利第

4, 748, 221, 4, 789, 359,

4, 923, 833, 4, 921, 825,

5, 283, 278和5, 705, 578號和歐洲公開

EP - B - 0279 863和PCT公開

WO 97 / 44371, 其全部以引用方式完全合併於本文中。

在一個具體實施例中，甲苯沒有使用在本發明的製備或聚合方法中。

V I I . 聚合物產物

藉由本發明方法所產生的聚合物可使用於廣泛之產物和最終應用中。

藉由本發明方法所發生的聚合物包括線性低密度聚乙烯，彈性體，塑性體，高密度聚乙烯，中密度聚乙烯，低密度聚乙烯，多峰或雙峰高分子量聚乙烯，聚丙烯和聚丙烯共聚物。

該等聚合物，典型地乙烯基質聚合物，具有從0.86克／毫升到0.97克／毫升範圍的密度，視所需要的用途而定。對於一些應用0.88克／毫升到0.920克／毫升範圍的密度為較佳，而在其他應用，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9b)

例如管，薄膜和吹塑，0.930克／毫升到0.965克／毫升範圍的密度為較佳。對於低密度聚合物，例如薄膜應用，0.910克／毫升到0.940克／毫升的密度為較佳。密度依照標準ASTM方法測量。

藉由本發明方法所產生的聚合物可具有大於1.5到約70之分子量分佈，重量平均分子量對數目平均分子量的比 (M_w / M_n)。在一些具體實施例中所產生的聚合物具有約1.5到1.5的窄 M_w / M_n ，而在其他具體實施例中所產生的聚合物具有約30到50之 M_w / M_n 。以及，本發明的聚合物可具有窄或廣組成物分佈，如以組成物分佈寬度指數 (CDBI) 測量。測定共聚物的CDBI之進一步細節為諳熟該技藝者已知。參見，例如，PCT專利申請案WO 93/03093，公開於1993年2月18日，其全部以引用方式完全合併於本文中。在一些具體實施例中所產生的聚合物可具有80%或以上的CDBI或可具有50%或更少的CDBI。

在一個具體實施例中本發明的聚合物具有CDBI通常大於50%到100%的範圍，較佳99%，較佳55%到85%的範圍，和更佳60%到80%，甚至更佳大於60%，仍更佳大於65%。

在另一具體實施例中，使用本發明所產生的聚合物具有少於50%，更佳少於40%，和最佳少於30%的CDBI。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (96)

在一具體實施例中本發明之聚合物具有在 0.01 dg / 分鐘到 1000 dg / 分鐘，更佳約 0.01 dg / 分鐘到約 100 dg / 分鐘，甚至更佳約 0.01 dg / 分鐘到約 50 dg / 分鐘，和最佳約 0.1 dg / 分鐘到約 10 dg / 分鐘範圍之熔化指數 (MI) 或 (I_2)，如以 ASTM-D-1238-E 測量。

在具體實施例中本發明的聚合物具有從 10 到小於 25，更佳約 15 到小於 25 之熔化指數的比 (I_{21} / I_2) (I_{21} 係以 ASTM-D-1238-F 測量)。

在較佳具體實施例中本發明的聚合物具有較佳大於 25，更佳大於 30，甚至更佳大於 40，仍更佳大於 50 和最佳大於 65 之熔化指數的比 (I_{21} / I_2) (I_{21} 係以 ASTM-D-1238-F 測量)。在一具體實施例中，本發明的聚合物可具有窄分子量分佈和寬組成物分佈或反之亦然，和可為該等描述在專利美國第 5,798,427 號 (其以引用方式合併於本文中) 的聚合物。

在一個具體實施例中由本發明發明中所產生的聚合物具有多峰分子量分佈 (M_w / M_n) 或，典型地，雙峰分子量分佈。在較佳具體實施例中，所產生的聚合物具有 0.93 到 0.96 克 / 毫升的密度，0.03 - 0.10 克 / 10 分鐘之 MI (I_2) 4 - 12 克 / 10 分鐘的 FI (I_{21})，80 - 180 的 MFR (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

I_{21} / I_2 , 200, 000 到 400, 000 總 M_w ,
 5, 000 - 10, 000 總 M_n 和 20 - 50 的
 M_w / M_n 。較佳低分子量部份 (~ 500 - ~
 50, 000) 具有 0.935 - 0.975 克 / 毫升的
 密度和高分子量部份 (~ 50, 000 - ~
 8, 000, 000) 具有 0.910 - 0.950 克 /
 毫升密度。這些聚合物特別可使用於薄膜和管, 尤其, 用
 於 PE - 100 管應用。更佳, 這個具體實施例的聚合物
 具有下列分子量分佈 (MWD) 特性。MWD, 從大小篩
 析色層分佈 (SEC) 獲得, 可使用雙峰安裝程式去複雜
 (deconvoluted) 。聚合物的較佳裂解, HMW 部份之
 Wt % 和 LMW 部份重量 % 的比, 為 20 - 80 到 80 -
 20, 更佳 30 - 70 到 70 - 30, 和甚至更佳 40 -
 60 到 60 - 40 。HMW 之重量 % 高於 LMW 重量 % 為
 較佳。SEC 曲線可進一步分析以產生重量 % > 1 MM 之
 百分比, 其為具有分子量大於 1 百萬的總 MWD 的重量百
 分比, 和重量 % > 100 K, 其為分子量大於
 100, 000 的總 MWD 重量百分比。重量百分比比例
 簡為重量 % > 1 MM 除以重量 % > 100 K 。使用
 100, 000 作為總 MWD 分成 HMW (高分子量) 和
 LMW (低分子量) 區的大約平均。此比例產生簡單但敏
 感的在 MWD 的 HMW 區中之非常高分子量種類的相對量
 之指示。較佳具體實施例之聚合物具有較佳重量百分比定
 額 (WPR) 的範圍, 高於 10 但少於 30, 較佳高於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (98)

1 5 但少於 2 5 。在薄膜擠製期間吹泡的穩定性被發現如下表中示視此 W P R 而定。產生根據本發明聚合物的較佳觸媒系統包括 [(2 , 4 , 6 - M e ₃ C ₆ H ₂)

N C H ₂ C H ₂] ₂ N H Z r B z ₂ , 或 [(2 , 4 , 6 - M e ₃ C ₆ H ₂) N C H ₂ C H ₂] ₂ N H] Z r B z ₂ 與雙

(茚基) 鋯二氯化物 , (五甲基環戊二烯基) (正丙基環戊二烯基) 鋯二氯化物或 (四甲基環戊二烯基) (正丙基環戊二烯基) 鋯二氯化物及在載體上的甲基鋁氧烷。

樣品	FI	MI	MER	HMW Mw	HMW %Split	Wt%> 1MM	Wt%> 100K	Wt% Ratio	Bubble Stability
No.1	8.32	0.051	167.3	605,500	53.5%	9.7%	41.8%	23%	Poor
No.2	7.45	0.06	124	584,000	50.1%	8.7%	41.7%	21%	Good
No.3	7.99	0.047	168.7	549,900	53.3%	8.7%	40.9%	21%	Good
No.4	9.16	0.076	121.2	454,700	58.3%	7.5%	42.1%	18%	Good
No.5	8.11	0.094	86.7	471,800	53.7%	6.6%	43.3%	15%	Poor

具體實施例之聚合物的典型 S E C 曲線顯示在圖 5 中。使用去複雜化曲線可看到 H M W 和 L M W 部份之二個特色峰。

五、發明說明 (99)

	LMW	HMW	Overall
Mn:	3,231	91,514	8,076
Mw:	12,307	505,322	291,217
Mw/Mn:	3.81	5.52	36.06
Wt%:	43.57%	56.43%	

此多峰或雙峰聚合物被發現呈現優異的氣泡穩定性和良好的薄膜擠製特性。聚合物證明獲得優異的垂伸 (draw-down) 特性和薄如 0.35 密耳薄膜。薄膜外觀率為沒有凝膠斑點之優異。薄膜衝擊強度為優異的，薄膜衝擊強度為優異的，其適合於雜貨袋應用。

在另一具體實施例中由本發明所產生的聚合物具有雙峰分子量分佈 (Mw / Mn)。在一較佳具體實施例中，所產生的聚合物具有 0.93 到 0.97 克 / 毫升的密度，0.02 - 0.5 克 / 10 分鐘之 MI (I₂₁)，10 - 40 克 / 10 分鐘的 FI (I₂₁)，50 - 300 的 MFR (I₂₁ / I₂)，100,000 到 500,000 之 Mw，8,000 至 20,000 Mn 和 10 - 40 的 Mw / Mn。這些聚合物特別可使用於吹塑應用。這些雙峰聚合物呈現非常彎條 ESCR (抗周圍應力龜裂性) 性能，其遠超過雙峰 HDPE 之性能。也，吹塑製得之瓶子高整比較容易且具有不透明成品，其較佳超過單峰 HDPE 的半透明成品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (100)

在另一的具體實施例中，丙烯基質聚合物在發明方法中產生。這些聚合物包括在本發明實務中使用二種或以上的不同觸媒所產生之無規聚丙烯，等規聚丙烯，半等規和間規聚丙烯或其混合物。其他的丙烯聚合物包括丙烯段或衝擊共聚物。這些類型的丙烯聚合物在該技術為已知，例如參見美國專利第 4, 794, 096, 3, 248, 455, 4, 376, 851, 5, 036, 034 和 5, 459, 117 號，其全部以引用方式合併於本文中。

本發明的聚合物可與任何其他聚合物摻合及／或共擠製。其他聚合物的非限制例子包括經由習知齊格勒－納塔及／或龐大配位子金屬茂觸媒所產生的線性低密度聚乙烯彈性體，塑性體，高壓低密度聚乙烯，高密度聚乙烯，聚丙烯和相似物。

以本發明方法所產生的聚合物和其摻合物可使用於該等成形操作例如薄膜，片，和纖維擠製和共擠製和吹塑，射出成型和輪轉式成型中。薄膜包括以共擠製或藉由層合形成的吹塑或流延薄膜可使用作為收縮膜，黏結膜，接伸膜，密封用膜，定向薄膜，點心包裝，重型袋，雜貨袋，烘烤和冷凍食物包裝，醫藥包裝，工業襯墊，膜等，在食物接觸和非食物接觸應用。纖維為包括使用於織物或非織物形之熔融抽絲，溶液抽絲和熔融吹塑纖維操作以製造濾器，尿布織物，醫學衣服，地表織物 (geotextiles) 等。擠製物件包括醫藥用管，電線和電纜塗料，管，地表膜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (101)

(geomembranes)，和池塘襯墊。成型物件包括於瓶，槽，大中空物件，硬食物容器和玩具等的形式之單層及多層結構。

在另一具體實施例中，本發明的聚合物藉由該技藝是已知的方法製造成管。對於管應用，本發明的聚合物具有約 2 到約 10 d g / 分鐘和較佳約 2 到約 8 d g / 分鐘之 I₂₁。在另一具體實施例中，本發明之管符合於 ISO 品質。在另一具體實施例中，本發明用以製造用於小於 - 5 °C，較佳小於 - 15 °C 和更佳少於 - 40 °C 之 110 毫米管之具有預知的 S - 4 T c (ISO DIS 13477 / ASTM F1589) 的聚乙烯管。

在另一具體實施例中，聚合物具有大於約 17 磅 / 小時 / 吋的模周長 (dir circumference) 和較佳大於約 20 磅 / 小時 / 吋的模周長和更佳大於 20 磅 / 小時 / 吋的模周長。

本發明的聚烯烴可製成薄膜，成型物件 (包括管)，片，電線和電纜塗料和相似物。該等薄膜可藉由任何的該技藝之習知技術包括擠製，共擠製，層合，吹塑和延流形成。薄膜可藉由平薄膜或管狀的方法獲得，該方法可接著定向於單軸方向或二個薄膜平面中互相垂直的方向至相同或不同範圍。定向可在兩個方向中至相同範圍或可至不同的範圍。聚合物成型成薄膜之特佳方法包括在吹塑或延流薄膜膜上擠製或共擠製。

在另一具體實施例中，本發明的聚合物藉由該技藝已

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (102)

知的方法製成薄膜。對於薄膜應用，本發明的聚合物具有約 2 到約 50 d g / 分鐘，較佳約 2 到約 30 d g / 分鐘，甚至更佳約 2 到約 20 d g / 分鐘，仍更佳約 5 到約 15 d g / 分鐘和仍然更佳約 5 到約 10 d g / 分鐘之 I₃₁。

該等所產生之物體（例如薄膜，管等等）可更進一步地包含添加劑例如滑動劑，防連粘劑，抗氧化劑，顏料，填充劑，消霧劑，UV 安定劑，抗靜電劑，聚合物加工助劑，中和劑，潤滑劑，界面活性劑，顏料，染料和成核劑。較佳添加劑包括二氧化矽，合成氧化矽，二氧化鈦，聚二甲基矽氧烷，碳酸鈣，金屬硬脂酸鹽，硬脂酸鈣，硬脂酸鋅，滑石，BaSO₄，矽藻土，蠟，碳黑，阻燃添加劑，低分子量樹脂，烴樹脂，玻璃粉和相似物。添加劑可以該技藝已知的典型有效量，例如 0.001 重量% 至 10 重量% 存在。

在另一具體實施例中，本發明的聚合物藉由該技藝已知的方法製造成成型物件，例如，藉吹塑成型和射出拉伸成型。對於模塑應用，本發明的聚合物具有約 20 d g / 分鐘到約 50 d g / 分鐘和較佳約 35 d g / 分鐘到約 45 d g / 分鐘之 I₂₁。

進一步地，不願受任何理論之束縛，一般相信由本發明所產生之聚合物具有二種聚合物產物均勻混合所以二個聚合物的勻分佈橫越存在於反應器中之聚合物粒子之獨特優點。未加工，未處理之粒狀聚合物稱為淨聚合物。淨聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (103)

合物然後以標準篩子大小依照塑膠材料之

A S T M D 1 9 2 1 粒子大小 (篩子分析) , 方法 A 或 P E G 法 5 0 7 , 分成數部份。

篩子大小	收集之部份	部份名稱
10 網目	>2000 μ m	部份 1
18 網目	2000-1000 μ m	部份 2
35 網目	<1000-500 μ m	部份 3
60 網目	<500-250 μ m	部份 4
120 網目	<250-125 μ m	部份 5
200 網目 / Pan	<125 μ m	部份 6
總計		部份 6

個別部份 (部份 2 , 3 , 4 , 5) 然後測試物理性質。熔化指數依照 A S T M 1 2 3 8 , E 條件 , 1 9 0 $^{\circ}$ C 測量。

在此處所產生的聚合物的獨特屬性為不同部份的熔化指數不顯著改變。

在較佳具體實施例中部份 3 , 4 和 5 的熔指數改變不超過 4 0 % 比 (relative) , 較佳不超過 3 0 % 比 , 較佳不超過 1 0 % 比 , 較佳不超過 8 % 比 , 較佳不多於 6 % 比 , 較佳不超過 4 % 比。比表示部份 3 , 4 和 5 之值的平均數的比。

在另一具體實施例中 , 部份 2 , 3 , 4 和 5 包含超過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (105)

在另一較佳具體實施例中依照本發明所產生的聚合物包括 10 - 90 重量 % 低分子量聚合物 (低為 50 , 000 或更少 , 較佳 40 , 000 或更少) , 較佳 20 到 80 重量 % , 更佳 40 - 60 重量 % , 基於聚合物的重量。

在一具體實施例中, 該等部份具有下列特性:

篩子大小	數集之部份	重量%	I ₂₁	I ₅	I ₂	部份名稱
10 網目	>200 μ m	0.5				部份 1
18 網目	2000-1000 μ m	1.02	23.9	0.75	0.14	部份 2
35 網目	<1000-500 μ m	15.11	37.6	1.18	0.22	部份 3
60 網目	<50-250 μ m	44.05	41.0	1.28	0.20	部份 4
120 網目	>250-125 μ m	33.62	40.8	.93	0.18	部份 5
200 網目/Pan	>125 μ m	5.70				部份 6
總計		100.0	41.6	1.18	0.23	部份 6

在另一具體實施例中所產生之聚烯烴被發具有至少二種分子量存在於大於 20 重量 % , 基於聚合物的重量。

在本發明另一具體實施例中所產生之聚合物產生為雙或多峰 (在 S E C 曲線圖上) 。雙或多峰意謂聚合物的 S E C 曲線圖具有二個或以上正斜率, 二個或以上的負斜率, 和三個或以上之回折點 (回折點為曲線二次導函數變成負的點) 或曲線圖具有至少一個正傾率, 一負斜率, 一個回折點和正及 / 或負斜率改變大於 20 % 之改變前的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (106)

傾斜。在另一具體實施例中 S E C 曲線圖具有一個正傾率，一負斜率，一個回折點和 10 或更多，較佳 15 或更多，更佳 20 或更多之 M_w / M_n 。S E C 曲線圖以安裝備差式折光率檢測器的 waters 150℃ G P C 儀器的凝膠滲透色層分析法產生。該等管柱藉由進行一連串窄聚苯乙烯標準品校準，且討論中的聚合物分子量使用 Mark Houwink 係數計算。

使用本發明聚合物所產生之薄膜具有極佳外觀性質。該等薄膜具有低凝膠含量及／或具有良好的霧度和光澤。在一較佳具體實施例中 1 密耳薄膜（1.0 密耳 = 0.25 μm ）具有 7 或更多，較佳 8 或更多之 45° 光澤，如以 A S T M D 2475 測量。在較佳具體實施例中，1 密耳薄膜（1.0 密耳 = 25 μm ）具有 75，較佳 70 或更少的霧度，如以 A S T M D 1003，A 條件測量。

爲了提供包括其代表性優點之本發明的較好的了解，提供下列實例。

實例

M_n 和 M_w 藉由凝膠滲透色層分析法在裝備差式折射率檢測器之 waters 150℃ G P C 儀器上測量具。

G P C 管柱藉由進行一連串的分子量標準品校準，及使用 Mark Houwink 係數計算討論中的聚合物之分子量。

密度依照 A S T M D 1505 測量。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (107)

熔化指數 (M I) 和流動指數 (F I) I_2 和 I_{21} ,
依照 A S T M D - 1 2 3 8 , 條件 E , 於 1 9 0 ° C 測量
。

熔化指數比 (M I R) 為 I_{21} / I_2 的比 , 以
A S T M D - 1 2 3 8 測定。

重量 % 共聚單體以質子 N M R 測量。

$M W D = M_w / M_n$,

落標衝擊以依照 A S T M D 1 7 0 9 測量。

M D 和 T D 埃爾曼夫撕裂 (Elmendorf Tear) 依照
A S T M D 1 9 2 2 測量。

M D 和 T D 1 % 正割模量依照 A S T M D 8 8 2
測量。

M D 和 T D 拉伸強度和最終拉伸強度依照 A S T M
D 8 8 2 測量。

M D 和 T D 伸長和最終長依照 A S T M D 4 1 2
測量。

M D 和 T D 模量依照 A S T M 8 8 2 - 9 1 測量。

霧度依照 A S T M 1 0 0 3 - 9 5 , 條件 A 測量。

4 5 ° 光澤依照 A S T M 2 4 5 7 測量。

B U R 為吹脹比。

“ P P H ” 為每小時磅。 “ m P P H ” 為每小時毫磅
。 “ p p m w ” 為每一百萬份重量份。

實例 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (108)

S M A O 載體上的活化劑的製備

對於 1 公斤批次，1 1 5 8 . 4 3 克的從 Albemarle 公，Baton Rouge, L^A 之在甲苯中的 3 0 重量 % M A O (7 . 3 重量 % A 1)，和 2 4 0 0 克額外的甲苯進料至裝備有螺帶式攪拌器的 8 升混合槽內。9 8 4 克的 Davison 9 5 5 - 6 0 0 氧化矽在室溫下加至在 M A O 之甲苯溶液中。從 M A O 與羥基的反應發生 1 0 °C 放熱。漿液在室溫混 3 0 分鐘。然後乾藉由加熱混合槽套到約 7 0 °C 和減少壓力到 0 . 0 0 毫米 / h g 發生乾燥。當漿液變濃稠，攪拌器 r p m 減少到最小旋轉，約 4 0 - 6 0 R P M。然後旋轉慢慢增加（到約 6 0 0 R P M）及溫度升到 9 5 °C，當漿液轉變成乾粉時。在燥步驟結束期間使用氮吹刮（約每克進料氧化矽 0 . 5 毫升 / 分鐘）以幫助從氧化矽孔除去甲苯。材料典型保持於 9 5 °C 直到甲苯除去停止，和物質溫度線出自接近套子溫度。物質溫度不改變至少 3 0 分鐘，在載體上的甲基鋁氧烷（S M A O）被認為是乾火之前。殘餘的甲苯減少到小於 2 重量 %，以在固體為基準。

實例 2

在流化氣相反應器中使用較短接觸時間以包括一種載體上的活化劑之漿液活化的溶液觸媒化合物

管道中載體上的雙（正丙基環戊二烯基）鋯二化物（P - M C N）在 8 吋（2 0 . 3 公分）流化床領試工廠反

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (109)

應器中評估聚合性能。觸媒進料構造概要顯示在圖 2 中。P - M C N (在己烷中的 $1.7 \mu\text{mol} / \text{毫升}$) 以 $0.65 \text{ 克} / \text{小時}$ 管道中引入。管道中引入 $0.5 \text{ 重量} \% \text{ Ti B A}$ 在異戊烷 ($200 - 250 \text{ 毫升} / \text{小時}$ 之異戊烷基撐體及 $75 - 90 \text{ 毫升} / \text{小時}$ 的 $0.5 \text{ 重量} \% \text{ Ti B A}$)。其後包括 Kaydol 礦物油和 $16 \text{ 重量} \% \text{ SMAO}$ ($4.5 \text{ 毫莫耳} / \text{克固體}$) 之漿液在管道中引入且使與 P - M C N 和 T i B A 的溶液混合 $25 - 35 \text{ 分鐘}$ 。在混合器之後，觸媒使用具有 1.05 p p h 之 N_2 反吹的標準 $1 / 8 \text{ 吋}$ (0.32 公分) 注射管射入。

觸媒在 L L D P E 條件下， 75°C ， 350 p s i g (2.4 M P a) 總壓力， 120 p s i (0.8 M P a) 乙烯， $0.017 \text{ 己烯} - 1$ 共聚單體對乙烯比評估。因為此觸媒在所採用之條件下製造足夠氫以產生 $2 - 5 \text{ d g} / \text{分鐘}$ 之熔化指數聚合物，所以沒有氫進料到反應器中。空塔氣體速度 (S G V) 保時於 $1.54 \text{ 呎} / \text{秒}$ ($0.47 \text{ 公尺} / \text{秒}$) 和 27 磅 (12.3 公斤) 之穩態床重量。反應器連續操作，也就是每天約 13 個小時 ，通常維持床重量固定以生產接近直區段的頂端之床水平。其中可能的話，讓反應器關閉過夜而床在氮氣壓下流化。進料在異戊烷中的 T i B A (三異丁基鋁) 作為去除劑在床中，約 75 p p m 以產生商業上相關的觸媒生產率。

產物具有 $6.1 \text{ d g} / \text{分鐘}$ (12)， 17.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (110)

M F R 和 0 . 9 3 克 / 毫升密度。樹脂平均粒子大小為 0 . 0 2 2 吋 (0 . 0 5 6 公分) 具有 2 . 4 重量 % 細粉 (< 1 2 0 網目) 。沈降鬆密度為 2 7 . 4 磅 / 立方呎。 0 . 6 6 p p m 的剩餘鉛， 3 3 p p m 的鋁，和 7 5 p p m 之氧化矽以 I C P (電感偶合電漿光譜) 測量。

實例 3

在流化氣相反應器中使用較長接觸時間以包括一種載體上的活化劑之漿液活化的溶液觸媒化合物

管道中載體上的雙 (正丙基環戊二烯基) 鉛二氯化物 (P - M C N) 在 8 吋 (2 0 . 3 公分) 流化床領試工廠反應器中評估聚合性能。觸媒進料構造概要顯示在圖 3 中。 P - M C N 與 6 5 - 1 0 0 毫升 / 小時之 0 . 5 重量 % T i B A 在異戊烷以 0 . 5 6 克 / 小時進料，於 1 5 0 毫升混合器的上流與在 Kaydol 礦物油中的 1 6 重量 % S M A O (在實例 1 中製得) 接觸。使溶液和漿液混合 9 0 到 1 3 0 分鐘。使用 2 0 0 - 2 5 0 毫升 / 小時異戊烷載體以去除觸媒離開混合器至反應器。在混合器之後，觸媒使用具有 1 . 1 p p h N₂ 反吹的標準 1 / 8 吋 (0 . 3 2 公分) 注射管射入。

觸媒在 L L D P E 條件下， 7 5 °C， 3 5 0 p s i g (2 . 4 M P a) 總壓力， 1 2 0 p s i (0 . 8 M P a) 乙烯， 0 . 0 1 7 己烯 - 1 共聚單體對乙烯比評估。因

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

爲此觸媒在所採用之條件下製造足夠氫以產生 2 - 5 d g / 分鐘之熔化指數聚合物，所以沒有氫進料到反應器中。空塔氣體速度 (S G V) 保時於 1 . 3 8 呎 / 秒 (0 . 4 2 公尺 / 秒) 和 3 0 . 5 磅 (1 3 . 6 公斤) 之穩態床重量。反應器連續操作，也就是每天 1 - 1 3 個小時，通常維持床重量固定以生產接近直區段的頂端之床水平。其中可能的話，讓反應器關閉過夜而床在氮氣壓下流化。進料在異戊烷中的 T I B A (三異丁基鋁) 作爲去除劑，在床中的 3 - 7 5 p p m 以產生商業上相關的觸媒生產率。

產物具有 5 . 3 d g / 分鐘 (I ₂) ， 1 8 . 9 M F R 和 0 . 9 2 8 克 / 毫升密度。樹脂平均粒子大小爲 0 . 0 2 1 吋 / 0 . 0 5 3 公分) 具有 2 . 8 重量 % 細粉 (< 1 2 0 網目) 。沈降鬆密度爲 2 6 . 0 磅 / 立方 - 呎。 0 . 5 5 p p m 的殘餘鉛， 3 5 p p m 的鋁，和 7 8 p p m 之氧化矽以 I C P 測量。

實例 2 和 3 之數據概述在表 1 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (112)

表 1 . 8 吋 (20 . 3 公分) 流化床數據概要

反應條件	實例 2	實例 3
製備速率(1b/hr)(kg/hr)@穩定態	7.7(3.5)	7.1(3.2)
流化鬆密度(1b/ft ³)(kg/m ³)	12-13.9(192-223)	16-18.5(256-296)
晶床量(1b)(kg)	11(5)	22(10)
停機時晶床周轉	2.2	1.6
停機時理論 wt%晶床	0.11	0.19
觸媒進料參數		
觸媒進料速率(g/hr)SS,乾燥基礎	0.65	0.56
混合器上流之觸媒載體		
異戊烷(cc/hr)	200-250	Na
0.5wt%TIBA 於 iC5 中(cc/hr)	45-90	65-100
混合器下流之觸媒載體		
異戊烷(cc/hr)	n/a	200-250
N ₂ (1b/hr)(kg/hr)	1.05(0.5)	1.1(0.5)
樹脂性質：		
熔化指數 I ₂ dg/分鐘	6.1	5.3
MFR(I ₂₁ /I ₂)	17.6	18.9
密度(g/ml)	0.93	0.928
鬆密度(1b/ft ³)(kg/m ³)	27.4(439)	26(416)
平均粒子大小(in)(cm)	0.022(0.060)	0.021(0.05)
細粉<120 網目(wt%)	2.4	2.8
量(1b)Net(kg)	69(31.3)	51(23.1)
Zr 殘留(ppmw 以 IPC 測量)	0.66	0.55
Al 殘留(ppmw 以 IPC 測量)	33	35
Si 殘留(ppmw 以 IPC 測量)	75	78

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (113)

實例 4

在流化氣相反應器以包括一種載體上的活化劑之漿液活化的溶液觸媒化合物

管道中載體上的雙（正丙基環戊二烯基）鋯二氯化物（P-MCN）在 1 4 吋（3 5 . 6 公分）流化床領試工廠反應器中評估聚合性能。使用於 P-MCN 與 SMAO 管道中之活化作用的觸媒進料構造概要顯示在圖 4 中。觸媒溶液，以 1 0 毫升／小時進料，於 1 0 0 毫升攪拌混合器的上流與 1 . 0 p p h 異戊烷載體和 1 0 毫升／小時之在 Kaydol 礦物油中的 1 5 重量 % SMAO（如實例 1 中製得）接觸。在混合器之後，觸媒使用具有 2 . 0 p p h N₂ 反吹的標準 1 / 8 吋（0 . 3 公分）注射管射入。

觸媒在 L L D P E 條件下，8 5 °C，3 5 0 p s i g（2 . 4 M P a）總壓力。2 0 0 p s i（1 . 4 M P a）乙烯，0 . 0 1 8 5 己烯 - 1 共聚單體對乙烯比（C₆ / C₂）評估。在反應器中維持 2 0 0 p p m 之氫濃度。空塔氣體速度（S G V）保時於 2 . 0 呎／秒（0 . 6 公尺／秒）和 1 1 0 磅（5 0 公斤）之穩態床重量。反應器製造速率為 3 1 p p h。

使用於 P-MCN 與 SMAO 活化之管道中活化作用的觸媒進料構造顯示在圖 4 中。在混合器之後，觸媒使用具有 2 . 0 p p h N₂ 反吹的標準 1 / 8 吋（0 . 3 公分）注射管射入。觸媒，以 1 0 毫升／小時進料，於 1 0 0 毫升攪拌混合器的上流與 1 . 0 p p h 異戊烷載體

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (14)

和 10 毫升／小時之在 Kaydol 礦物油中的 15 重量 % S M A O (如實例 1 中製得) 接觸。

產物具有 5.89 dg／分鐘 (I₂)，16.6 M F R 和 0.926 克／毫升密度。樹脂平均粒子大小為具有 0.56 重量 % 細粉 (< 120 網目) 的 0.033 吋 (0.084 公分)。沈降鬆密度為 17.1 磅／立方呎。藉由 X 光螢光測得 0.28 ppm 殘餘銻和 35 ppm 的鋁。

實例 5

在流化氣相反應器中以包括一種載體上的活化劑之漿液活化的溶液雙－茛基觸媒化合物

載體上的雙－茛基銻二氯化物溶液觸媒 (雙－茛基) 在 14 吋 (35.6 公分) 流化床領試工廠反應器中評估聚合性能。使用於溶液 (雙－茛基) 金屬茂與 S M A O (得自實例 1) 之管道中活化作用的觸媒進料構造概要顯示在圖 4 中。觸媒，以 15 毫升／小時進料，於 100 毫升攪拌混合器的上流與 0.05 p p h 異戊烷載體和 15 毫升／小時之在 Kaydol 礦物油中的 15 重量 % S M A O 接觸。在混合器之後，觸媒使用具有 4.0 p p h N₂ 反吹的標準 1／8 吋 (0.3 公分) 注射管射入。

觸媒在 L L D P E 條件下，85℃，350 p s i g (2.4 M P a) 總壓力，200 p s i (1.4 M P a) 乙烯，0.016 己烯－1 共聚單體對乙烯比 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (115)

C_6 / C_2) 評估。在反應器中維持 195 ppm 之氫濃度。空塔氣體速度 (SGV) 保持於 2.0 公尺/秒) 和 110 磅 (50 公斤) 之穩態床重量。反應器製造速率為 38 pph。

產物具有 8.4 dg/分鐘 (I_2)，16.6 MFR 和 0.9273 克/毫升密度。樹脂平均粒子大小為具有 0.44 重量% 細粉 (< 120 網目) 的 0.0357 吋 (0.091 公分)。沈降鬆密度為 18.4 磅/立方呎。藉由 X 光螢光測得 < 0.10 ppm 殘餘鉛和 27 ppm 的鋁。

實例 6

在流化氣相反應器中以包括 SMAO 及第二個觸媒化合物之漿液活化的溶液 P-MCN 觸媒化合物

在 14 吋 (35.6 公分) 流化床領試工廠反應器中評估包括雙 (正丙基環戊二烯基) 鉛二氯化物觸媒化合物之溶液和包括於 Kaydol 礦物油中之 SMAO 及 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) NCH_2 CH_2]_2 NHZrBz_2$ 之漿液的聚合性能。使用於溶液之管道中活化用的觸媒進料構造使用 0.5 重量% 之雙 (正丙基環戊二烯基) 鉛二氯化物，和包含 17.3 重量% 的 SMAO (得自實例 1) 在 Kaydol 中之漿液。(SMAO 包含每克固體 4.5 毫莫耳 Al)。 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) NCH_2 CH_2]_2 NHZrBz_2$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (116)

離線加至漿液以製造 150 : 1 莫耳比 Al : Zr。漿液其餘的部分為 Kaydol 礦物油。觸媒，以 4 毫升 / 小時進料，與 75 毫升 / 小時之 SMAO / [(2, 4, 6 - Me₃C₆H₂) NCH₂CH₂]₂NH Zr Bz₂ 混合物接觸於二個串連的十吋 (25.4 公分) 長 1 / 4 吋 (0.64 公分) 直徑 Kinecs 靜態混合器的上流。在溶液和漿液之間的接觸時間為約 5 分鐘。在混合之後，觸媒使用具有 3 p p h 異戊烷載體和 5 p p h N₂ 反吹的標準 1 / 8 吋 (0.3 公分) 注射管射入。

觸媒系在下列條件下評估，105 °C，350 p s i g (2.4 M P a) 總壓力。220 p s i (1.5 M P a) 乙烯。和 0.0035 己烯 - 1 對乙烯莫耳比。反應器維持在 1800 p p m 之氫濃度。空塔氣體速度 (S G V) 維持於 2.0 呎 / 秒 (0.6 公尺 / 秒) 和 75 磅 (34 公斤) 床重量。反應器製造速率為 21 p p h。

產物具有 0.051 d g / 分鐘 (I₂)，7.74 d g / 分鐘流動指數，151 M F R 和 0.9502 克 / 毫升密度。樹脂平均粒子大小為具有 1.25 重量 % 細粉 (< 120 網目) 的 0.016 吋 (0.04 公分)。沈降鬆密度為 23.9 磅 / 立方呎。以 X 射線螢光測定包含 < 3.25 p p m 之殘餘鉛和 109 p p m 的鋁。

實例 4，5 和 6 之數據概述在表 2 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (147

表 2 . 1 4 吋 (3 5 . 6 公分) 流化床數據概述

	實例 4	實例 5	實例 6
流化鬆密度(lb/ft^3)(kg/m^3)	11.0(176)	113.0(208)	15.4(247)
Bed Turnovers at shutdown	10.3	8.7	12
樹脂性質			
熔化指數(I_2)(dg/min)	5.89	8.4	0.051
流動指數(I_{21})(dg/min)	97.65	138.7	7.74
MFR(I_{21}/I_2)	16.6	16.5	151
密度(g/cc)	0.926	0.9273	0.9502
鬆密度(lb/ft^3)(kg/m^3)	17.1(274)	18.4(295)	23.9(383)
平均粒子大小(in)(cm)	0.033(0.08)	0.0357(0.090)	0.016(0.04)
細粉<120 網目(wt%)	0.56	0.44	1.25
Zr 殘餘(以 X-射線測量之 ppm)	0.28	<0.10	3.25
Al 殘餘(以 X-射線測量之 ppm)	34.7	27	109

實例 7

從使用包括 S M A O 和 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H Z r B z_2$ 之漿液和溶液雙(正丙基環戊二烯基)鋆二氯化物(P-MCN)觸媒的聚合作用製造之幾個產物樣品評估薄膜應用。雙峰 H M W H D P E 粒狀的聚合物在 2 . 5 吋, 2 4 : 觸媒組成物 D 之單螺桿上, 安裝雙混合頭, 於 2 1 0 °C 混合和與包括 1 , 0 0 0 p p m 之 Irganox 1 0 7 6 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (118)

1,500 p p m 的 Irgafos 168 和 1,500 p p m 的硬脂酸鈣之安定劑包裝桶混之後。二個切粒樣品分別顯示 8.4 和 9.9 F I , 和 155140 M F R 。分別密度為 0.9490 。切粒聚合物在安裝 50 毫米 18 : 1 L / D 單螺桿, 具有 1 毫米模口隙距之 100 毫米模頭的 Alpine 薄膜生產線上薄膜擠製。模頭溫度設定於 210 °C 。輸出維持在約 100 磅 / 小時, 吹脹比設定在 4.0 , 和霧線高度為 36 吋。如下表 3 中所示, 雙峰聚合物顯現優異的氣泡穩定性和薄膜擠製特性。薄膜落標衝擊強度分別過 200 克和超過 300 克, 對於 1.0 密耳和 0.5 密耳厚度。薄膜樣品也呈現優異的拉伸強度和模量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (119)

表 3

樣品編號	Escorene HD 7755* (比較)		A		B	
反應溫度(°C)			105		105	
反應壓力			350		350	
C2 PP			220		220	
H2/C2(莫耳)			0.003		0.003	
H2 ppm			1800		1800	
共聚單體			C6		C6	
共聚單體/C2(莫耳)			0.004		0.0044	
MI(I2)	0.068		0.055		0.071	
MI(I5)					0.341	
FI(I21)	101		8.37		9.93	
MFR(I21/I2)	146.6		155		140	
密度(g/cc)	0.9518		0.9524		0.9490	
輸出速率(1b/hr)	100		101		104	
頭壓(psi)	7,230		7,350		7,600	
電動機負載(amp)	58		58.5		59.8	
BUR	4		4		4	
FLH(吋)	36		36		36	
熔體破裂	No	no	No	no	no	no
FAR	40	40	40	40	40	40
氣泡穩定性	Good	Fair	Good	Good	Good	Good
捲取速度(fpm)	92	182	92	184	92	184
薄膜厚度(mil)	1	0.5	1	0.5	1	0.5
落標衝擊強度(g)	250	330	200	340	230	340
拉伸強度(psi)						
MD	10,000	11,000	8,500	11,820	8,600	12,800

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (120)

TD	7,500	7,500	6,300	8,440	10,000	8,900
Elongation(%)						
MD	490	380	400	325	530	300
TD	570	390	630	370	430	380
Elmendorf Tear(g/mil)						
MD	22	12	22	11	21	12
TD	186	36	360	42	180	26
Modulus(psi)						
MD	130,400	129,400	116,000	167,200	111,000	114,000
TD	160,200	163,000	146,900	164,000	127,000	136,000

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

實例 8

線上調整之具有五甲基環戊二烯基（正丙基環戊二烯基）
 $ZrCl_2$ 的 $[(2,4,6-Me_3C_6H_2)NCH_2$
 $CH_2]_2NHZrBz_2$ 噴霧乾燥之觸媒

在操作於 $100^\circ C$ 和 350 psi 總反應器壓力及具有水冷卻熱交換器 14 吋領試工廠尺寸氣相流化床反應器中製備乙烯己烯共聚物。乙烯以約 50 磅／時的速率進料至反應器中，己烯以約 0.5 磅／時的速率進料至反應器中和氫以 20 mPPH 的速率進料到反應器。乙烯進料維持於 200 psi 之乙烯在反應器的分壓。己烯連續進料以維持 0.01 C_6/C_2 之莫耳比。控制氫進料速率以維持在循環氣體中的 0.0035 H_2/C_2 莫耳氣體比。製造速率是約 28 PPH 。將反應器安裝具有約 1200 磅／小時的循環氣體流之送氣通風系統。（送

五、發明說明 (121)

氣通風系統是一種用以在流化床氣相反應器中產生粒子貧的裝置。參見美國專利第 5,693,727 號)。具有 0.055" 孔大小之錐形觸媒注射噴嘴放置在送氣通風系統氣體流中。

製備 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H Z r B z_2 (H N 3 - Z r)$ 噴霧乾燥之漿液觸媒 (2 重量 % 固體)。觸媒的標的組成爲：34.2 % Cabosil, 12.8 % Gasil, 50.7 % MAO, 2.3 % $H N 3 - Z r$, 8.7 毫莫耳 Al / 克, 0.037 毫莫耳 Zr / 克, 和 234 Al / Zr。所得粉末加入一噴物油內以製造 25 重量 % 漿液。觸媒在進料到反應器之前進一步以己烷稀釋以製造 20 重量 % 漿液且混合 24 小時。

漿液化觸媒連續經由 1 / 8" 管以 35 毫升 / 小時速率進料。1 磅 / 小時異戊烷之額外流動速率幫助攜帶觸媒到混合 "T"。於混合 "T" 加入 3 毫升 / 小時之在純化 Kaydol 礦物油中的 0.5 重量 % 的五甲基環戊二烯基 (正丙基環戊二烯基) $Z r C l_2 (C p^*) (正丙基 C p) Z r C l_2$) 觸媒溶液, 且該等觸媒接觸於串連 2 1 / 4" Chemineer Kinecs 靜態混合器中。2 個觸媒之間的接觸時間小於 5 分鐘。觸媒最後經倒錐噴嘴與額外 1 磅 / 小時異戊烷和 4 磅 / 小時純化之氮一起射入。 $H N 3 / (C p^*) (正丙基 C p) Z r C l_2$ 觸媒之莫耳比爲約 7。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (122)

在顆粒經由布拉本德 (brabender) 擠製機處理之後分析所得聚合物。流動指數測量 6 . 5 和熔化指數測量 0 . 0 4 9 , 產生 1 3 3 M F R 。密度為 0 . 9 5 2 8 克 / 毫升。

實例 9

具有 (C p *) (正丙基 C p) Z r C l ₂ 離線浸漬的
H N 3 - Z r 噴霧乾燥之觸媒

在操作於 8 5 °C 和 3 5 0 p s i g 總反應器壓力及具有水冷卻熱交換器之 1 4 - 吋領試工廠尺寸氣相流化床反應器中製備乙烯己烯共聚物。乙烯以約 3 6 磅 / 時的速率進料至反應器中，己烯以約 0 . 7 磅 / 時的速率進料至反應器中和氫以 1 8 m P P H 的速率進料到反應器。乙烯進料維持於 2 0 0 p s i 之乙烯在反應器的分壓。己烯連續進料以維持 0 . 0 1 5 C 6 / C 2 之莫耳比。控制氫進料速率以維持在循環氣體中的 0 . 0 0 3 5 H 2 / C 2 莫耳氣體比。製造速率是約 1 9 P P H 。將反應器安裝具有約 1 2 0 0 磅 / 小時的循環氣體之氣通風系統。(送氣通風系統是一種用以在流化床氣相反應器中產生粒子貧區的裝置。參見美國專利第 5 , 6 9 3 , 7 2 7 號)。具有 0 . 0 5 5 " 孔大小之錐形觸媒注射噴嘴放置在送氣通風系統氣體流中。

離線製備具有 (C p *) (正丙基 C p) Z r C l ₂ 的 H N 3 - Z r 霧乾燥之漿液觸媒 (1 7 重量 % 固體 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (123)

8 H N₃ / (C p *) (正丙基 C p) Z r C l₂ 莫耳比)
 。觸媒的標的組成爲：34.2% Cabosil，12.8% Gasil，50.7% M A O，2.3% H N₃ - Z r，8.7 毫莫耳 A l / 克，0.037 毫莫耳 Z r / 克，和 234 A l / Z r。所得粉末加入礦物油內以製造 20 重量% 漿液。(C p *) (正丙基 C p) Z r C l₂ 加至混合物中以製造 8 : 1 H N₃ - (C p *)

(正丙基 C p) Z r C l₂ 莫耳比之觸媒。觸媒進一步以己烯稀釋以製造 17 重量% 漿液。觸媒連續經由 1 / 8" 管以 30 毫升 / 小時速率進料。1 磅 / 小時異戊烷之額外流動速率幫助攜帶觸媒到混合器。觸媒最後經倒錐噴嘴與額外 1 磅 / 小時異戊烷和 2.5 磅 / 小時純化之氮一起射入。

在顆粒經由布拉本德擠製機處理之後分析所得聚合物。流動指數測量 9.7 和熔化指數測量 0.041，產生 237 M F R。密度爲 0.9501 克 / 毫升。

實例 10實例 11 - 14 之觸媒製備 (H N₃ - Z r / M M A O / Cabosil 漿液)

製備一種包含 H N₃ - Z r，改性之甲基鋁氧烷 (M M A O) 和煅製氧化矽 (T S - 610 Cabosil) 在己烷和庚烷中的觸媒漿液。468 克的來自 Albemarle 的 M M A O，在庚烷中的 7 重量% A l 以 1 升純化之己烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (124)

稀。加入 30.1 克之 cabosil 至 3 重量 % 固體濃度。混合物攪拌 30 分鐘。加入 3.6 克 H N 3 - Z r 粉。攪拌和進料到乾燥的 2 - 升不銹鋼容器。A l / Z r 莫耳比為 150 和 H N 3 - Z r 為 0.35 重量 %。(C p *) (正丙基 C p) Z r C l₂ 溶解在純化之己烷中於 0.15 重量 % 的濃度。

實例 11

在操作於 85 °C 和 350 p s i g 總反應器壓力及具有水冷卻熱交換器之 14 - 吋領試工廠尺寸氣相流化床反應器中製備乙烯己烯共聚物。乙烯以約 60 磅 / 時的速率進料至反應器中，己烯以約 .95 磅 / 時的速率進料至反應器中和氫以 20 m P P H 的速率進料到反應器。乙烯進料維持於 220 p s i 之乙烯在反應器的分壓。己烯連續進料以維持 0.005 C₆ / C₂ 之莫耳比。控制氫進料速率以維持在循環氣體中的 0.003 H₂ / C₂ 莫耳氣體比。製造速率是約 30 P P H。

將反應器安裝送氣通風系統，進料 1600 磅 / 小時的循環氣體流。(送氣通風系統是一種用以在流化床氣相反應器中產生粒子貧區的裝置。參見美國專利第 5,693,727 號)。觸媒系統射進具有由 1 / 8" 放置在加入引射 (shroud) 管測定 1 / 4" 中心的不銹鋼管製造之 0.055" 孔大小之錐形觸媒噴嘴中。引射管包含以 10 磅 / 小時進料的氮。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (125)

觸媒漿液 (H N 3 - Z r / M M A O / Cabosil , 在實例 1 0 中製備) 經由 1 / 8 " 管使用 1 2 0 毫升 / 小時的異戊烷放置在連續攪拌的攪動容器內。觸媒漿液流動速率為 1 6 毫升 / 小時。其與 (C p *) (正丙基 C p) Z r C l ₂ 在己烷中的 0 . 1 5 重量 % 溶液 (2 4 毫升 / 小時) 和額外 0 . 2 磅 / 小時己烯接觸及使用二個串連 1 / 4 " kinecs 靜態混合器管道中混合。異戊烷選擇性在二個 kinecs 混合器之間以 0 - 1 磅 / 小時速率進料。H N 3 - Z r / (C p *) (正丙基 C p) Z r C l ₂ 觸媒之莫耳比為 1 . 4 。 (C p *) (正丙基 C p) Z r C l ₂ 溶液和 H N 3 - Z r / M M A O / Cabosil 漿液在進入反應器前的接觸時間為約 5 - 1 0 分鐘，視異戊烷流動速率而定。除觸媒和異戊烷之外，氮以 3 磅 / 小時的速率加到注射管以霧化漿液。合併所有的材料且通過 1 / 8 " 管和注射噴嘴且進入流化床內。描述整個進料遞送系統之圖解顯示在圖 6 中。

所產生的聚乙烯為 1 . 6 F I , 0 . 0 2 2 M I 和 0 . 9 4 8 7 密度。粒子大小為 0 . 0 1 3 9 吋及包含 5 重量 % 細粉。樹脂包含 0 . 2 重量 % 大於 1 0 網目篩之物質。觸媒活性是優異的，以 X 射線測定包含 1 8 p p m A l 和 1 . 2 9 p p m Z r 。

實例 1 2

在操作於 9 0 ° C 和 3 5 0 p s i g 總反應器壓力及具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (126)

有水冷卻熱交換器之 1 4 - 吋領試工廠尺寸氣相流化床反應器中製備乙烯乙烯己烯共聚物。乙烯以約 5 0 磅／時的速率進料至反應器中，己烯以約 1 磅／時的速率進料至反應器中和氫以 1 4 m P P H 的速率進料到反應器。乙烯進料維持於 2 2 0 p s i 之乙烯在反應器的分壓。己烯連續進料以維持 0 . 0 0 7 C 6 / C 2 之莫耳比。控制氫進料速率以維持在循環氣體中的 0 . 0 0 3 5 H 2 / C 2 莫耳氣體比。製造速率是約 2 5 P P H 。

將反應器安裝送氣通風系統進料，1 2 0 0 磅／小時的循環氣體流。（送氣通風系統是一種用以在流化床氣相反應器中產生粒子貧區的裝置。參見美國專利第 5 , 6 9 3 , 7 2 7 號）。觸媒系統射進具有由 1 / 8 " 放置在加入引射（ shroud ）管測定 1 / 4 " 中心的不銹鋼管製造之 0 . 0 5 5 " 孔大小之錐形觸媒噴嘴中。引射管包含以 1 0 磅／小時進料的氮。

觸媒漿液（ H N 3 / M M A O / Cabosil ，在實例 1 0 中製備）經由 1 / 8 " 管使用 3 0 0 毫升／小時的異戊烷放置在連續攪拌的攪動容器內。觸媒漿液流動速率為 1 6 毫升／小時。其與 X - 觸媒在己烷中的 0 . 1 5 重量 % 溶液（ 3 1 毫升／小時）和額外 0 . 2 磅／小時己烯接觸及使用二個串連 1 / 4 " kinecs 靜態混合器在管道中混合。異戊烷選擇性在二個 kinecs 混合器之間以 0 . 5 磅／小時速率進料。H N 3 / X 觸媒之莫耳比為 1 . 0 6 。 X - 觸媒溶液和 H N 3 / M M A O / Cabosil 漿液在進

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (127)

入反應器之前的接觸時間為約 1 . 5 分鐘。除觸媒和異戊烷之外，氮以 5 磅／小時的速率加到注射管以霧化漿液。合併所有的材料且通過 1 / 8 ”管和注射噴嘴且進入流化床內。描述整個進料遞送系統之圖解顯示在圖 6 中。

所產生的聚乙烯為 2 . 2 F I , . 0 2 8 M I 和 0 . 9 4 3 9 密度。粒子大小為 0 . 0 6 6 2 吋及包含 0 . 2 細粉。樹脂包含 4 5 . 5 重量 % 大於 1 0 網目篩之質。觸媒活性是優異的，以 X 射線測定包含 2 4 p p m A l 和 1 . 0 7 p p m Z r 。

實例 1 3

在操作於 9 0 °C 和 3 5 0 p s i g 總反應器壓力及具有水冷卻熱交換器之 1 4 - 吋領試工廠尺寸氣相流化床反應器中製備乙烯己烯共聚物。乙烯以約 5 0 磅／時的速率進料至反應器中，己烯以約 1 磅／時的速率進料至反應器中和氮以 1 4 m P P H 的速率進料到反應器。乙烯進料維持於 2 2 0 p s i 之乙烯在反應器的分壓。己烯連續進料以維持 0 . 0 0 6 8 C 6 / C 2 之莫耳比。控制氮進料速率以維持在循環氣體中的 0 . 0 0 3 5 H 2 / C 2 莫耳氣體比。製造速率是約 3 5 P P H 。

將反應器安裝具有高至 1 2 0 0 磅／小時的循環氣體之送氣通風系統。（送氣通風系統是一種用以在流化床氣相反應器中產生粒子貧區的裝置。參見美國專利第 5 , 6 9 3 , 7 2 7 號）。觸媒系統射進具有由 1 / 8 ”

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (128)

放置在加入引射 (shroud) 管測定 1 / 4 " 中心的不銹鋼管製造之 0 . 0 5 5 " 孔大小之錐形觸媒噴嘴中。引射管包含以 1 0 磅 / 小時進料的氮。

觸媒漿液 (H N 3 / M M A O / Cabosil , 在實例 1 0 中製備) 經由 1 / 8 " 管使用 1 2 0 毫升 / 小時的異戊烷放置在連續攪拌的攪拌容器內。觸媒漿液流動速率為 1 2 毫升 / 小時。其與 X - 觸媒在己烷中的 0 . 1 5 重量 % 溶液 (2 2 毫升 / 小時) 和額外 0 . 2 磅 / 小時己烯接觸及使用二個串連 1 / 4 " kinecs 靜態混合器線上混合。異戊烷選擇性在二個 kinecs 混合器之間以 0 . 5 磅 / 小時速率進料。H N 3 / X 觸媒莫耳比為 1 . 1 2 。 X - 觸媒溶液和 H 3 / M M A O / Cabosil 漿液在進入反應器之前的接觸時間為 6 分鐘。除觸媒和異戊烷之外，氮以 3 磅 / 小時的速率加到注射管以霧化漿液。合併所有的材料且通過 1 / 8 " 管和注射噴嘴且進入流化床內。描述整個進料遞送系統之圖解顯示在圖 6 中。

所產生的聚乙烯為 7 . 1 F I , 0 . 0 4 6 M I 和 0 . 9 5 1 密度。粒子大小為 0 . 0 1 2 5 吋及包含 9 . 4 % 細粉。樹脂不包含大於 1 0 網目篩之物質。觸媒活性是優異的。

實例 1 4

在操作於 9 0 ° C 和 3 5 0 p s i g 總反應器壓力及具有水冷卻熱交換器之 1 4 - 吋領試工廠尺寸氣相流化床反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (129)

應器中製備乙 烯 己 烯 共 聚 物。乙 烯 以 約 4 5 磅 / 時 的 速 率 進 料 至 反 應 器 中，己 烯 以 約 0 . 8 磅 / 時 的 速 率 進 料 至 反 應 器 中 和 氫 以 1 2 m P P H 的 速 率 進 料 到 反 應 器。乙 烯 進 料 維 持 於 2 2 0 p s i 之 乙 烯 在 反 應 器 的 分 壓。己 烯 連 續 進 料 以 維 持 0 . 0 0 6 8 C 6 / C 2 之 莫 耳 比。控 制 氫 進 料 速 率 以 維 持 在 循 環 氣 體 中 的 0 . 0 0 3 5 H 2 / C 2 莫 耳 氣 體 比。製 造 速 率 是 約 2 3 P P H。

將 反 應 器 安 裝 進 料 6 4 0 磅 / 小 時 的 循 環 氣 體 流 之 送 氣 通 風 系 統。(送 氣 通 風 系 統 是 一 種 用 以 在 流 化 床 氣 相 反 應 器 中 產 生 粒 子 貧 區 的 裝 置。參 見 美 國 專 利 第 5 , 6 9 3 , 7 2 7 號)。觸 媒 系 統 射 進 具 有 由 1 / 8 " 放 置 在 加 入 引 射 (shroud) 管 射 定 1 / 4 " 中 心 的 不 銹 鋼 管 製 造 之 0 . 0 5 5 " 孔 大 小 之 錐 形 觸 媒 噴 嘴 中。引 射 管 包 含 以 1 0 磅 / 小 時 進 料 的 氮。

觸 媒 漿 液 (H N 3 / M M A O / Cabosil , 在 實 例 1 0 中 製 備) 經 由 1 / 8 " 管 使 用 1 2 0 毫 升 / 小 時 的 異 戊 烷 放 置 在 連 續 攪 拌 的 攪 拌 容 器 內。觸 媒 漿 液 流 動 速 為 1 6 毫 升 / 小 時。其 與 X - 觸 媒 在 己 烷 的 0 . 1 5 重 量 % 溶 液 (2 5 毫 升 / 小 時) 和 額 外 0 . 2 磅 / 小 時 己 烯 接 觸 及 使 用 二 個 串 連 1 / 4 " kinecs 靜 態 混 合 器 管 道 中 混 合。異 戊 烷 選 擇 性 在 二 個 kinecs 混 合 器 之 間 以 0 . 5 磅 / 小 時 速 率 進 料。H N 3 / X 觸 媒 之 莫 耳 比 為 1 . 3 2。X - 觸 媒 溶 液 和 H N 3 / M M A O / Cabosil 漿 液 在 進 入 反 應 器 之 前 的 接 觸 時 間 為 約 6 分 鐘。除 觸 媒 和 異 戊 烷 之 外，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (130)

氮以 3 磅 / 小時的速率加到注射管以霧化漿液。合併所有的材料且通過 1 / 8 " 管和注射噴嘴且進入流化床內。描述整個進料遞送系統之圖解顯示在圖 6 中。

所產生的聚乙烯為 4 . 7 F I , 0 . 0 4 5 M I 和 0 . 9 4 9 3 密度。粒子大小為 0 . 0 2 3 1 吋及包含 2 % 細粉。樹脂包含 0 . 1 重量 % 大於 1 0 網目篩之物質。觸媒活性是優異的, 以 X 射線螢光測定包含 1 9 p p m A l 和 1 . 3 1 p p m Z r 。

在下表 4 中概述得自實例 1 1 - 1 4 之數據。實例 1 2 和 1 3 證明異戊烷和氮之不同流動速率影響所產生之粒子大小。實例 1 3 和 1 4 表示送氣通風系統流動可用以控制粒子大小。此外, 圖 7 為說明細粉和粒子大小的變化, 與送氣通風系統循環氣體流動速率的變化之曲線圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (131

表 4

實 例	11	12	13	14
FI(I21)	1.6	2.2	7.1	4.7
MI(I2)	0.022	0.028	0.046	0.045
密 度 (g/cc)	0.9487	0.9439	0.951	0.9493
APS(呎)	0.0139	0.0622	0.0125	0.0231
細 粉 (少 於 120 網 目)	5	0.2	9.4	2.0
大 於 10 網 目	0.2	43.5	0	0.1
反 應 器 溫 度 (deg C)	85	90	90	90
C2 psi	220	220	220	220
循 環 氣 體 中 的 H ₂ /C ₂	0.003	0.0035	0.0035	0.0035
循 環 氣 體 中 的 C ₆ /C ₂	0.005	0.007	0.0068	0.0068
HN3-Zr/(Cp*)(n-丙基 Cp) ZrCl ₂ 莫 耳 比	1.4	1.06	1.12	1.3
異 戊 烷 載 體 (lb/hr total)	0.8	3.5	0.7	0.7
氮 載 體 (lb/hr)	3	5	3	3
N ₂ /IC5 重 量 比	3.75	1.66	4.3	4.3
送 氣 通 風 系 統 (環 氣 體 lb/hr)	1600	1050	1200	640

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

而已藉由參考特定具體實施例描述及說明本發明，諳熟該技藝者應將了解本發明本身之變化不必說明在本文中。對此理由，則應該參考所附加的申請專利範圍以決定本發明真實範圍的目的。應知本發明的漿液和溶液的組合固

四、中文發明摘要（發明之名稱： 聚合烯烴（等）的方法以及控制聚合物性質的方法）

本發明係關於提供 聚合觸媒組成物，和將觸媒組成物引進聚合反應器的方法。更詳而言之，該方法混合包含觸媒成分之漿液和含觸媒成分之溶液以形成引進聚合反應器內的完成觸媒組成物。本發明也有關製備觸媒成分漿液，觸媒成分溶液和觸媒組成物之方法，有關利用觸媒組成物控制聚合物產物的性質之方法，和有關從其產生的聚合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

英文發明摘要（發明之名稱： **Process to polymerize olefin(s) and to control polymer properties**）

The invention provides for polymerization catalyst compositions, and for methods for introducing the catalyst compositions into a polymerization reactor. More particularly, the method combines a catalyst component containing slurry and a catalyst component containing solution to form the completed catalyst composition for introduction into the polymerization reactor. The invention is also directed to methods of preparing the catalyst component slurry, the catalyst component solution and the catalyst compositions, to methods of controlling the properties of polymer products utilizing the catalyst compositions, and to polymers produced therefrom.



圖 1

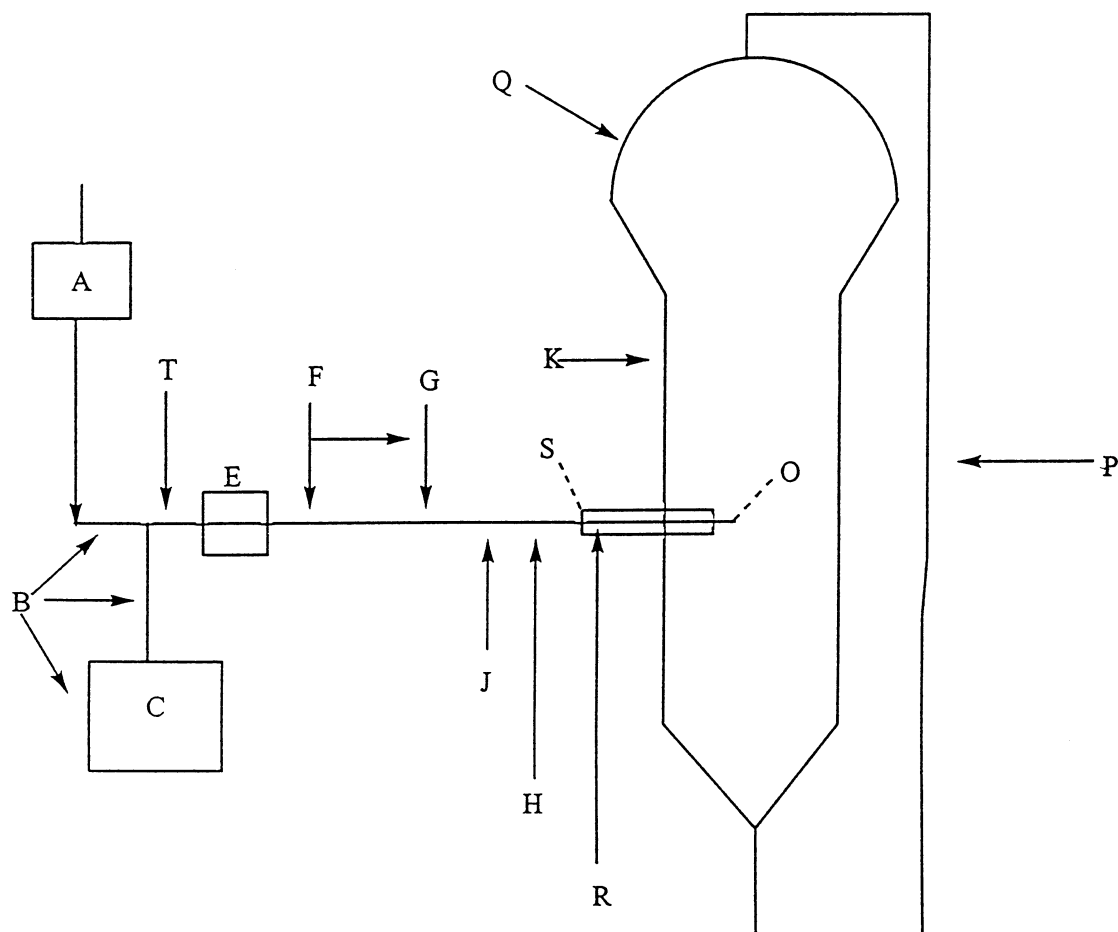


圖 2

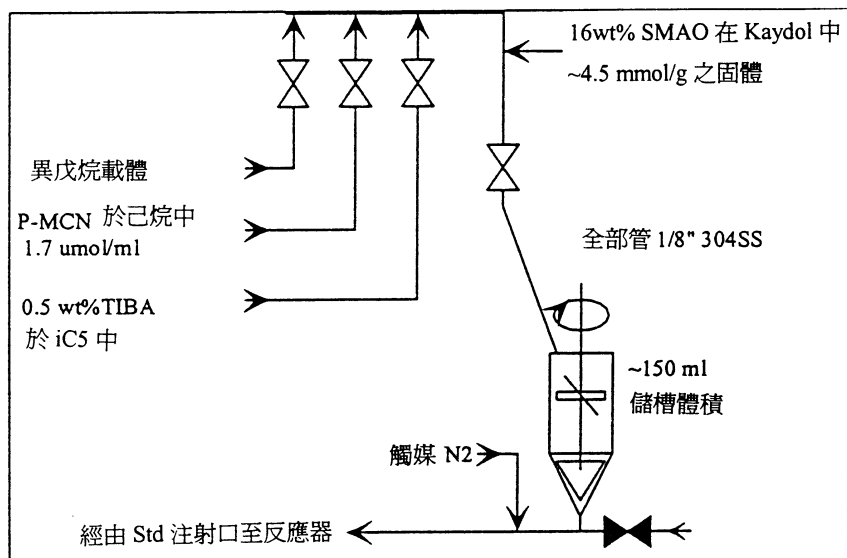


圖 3

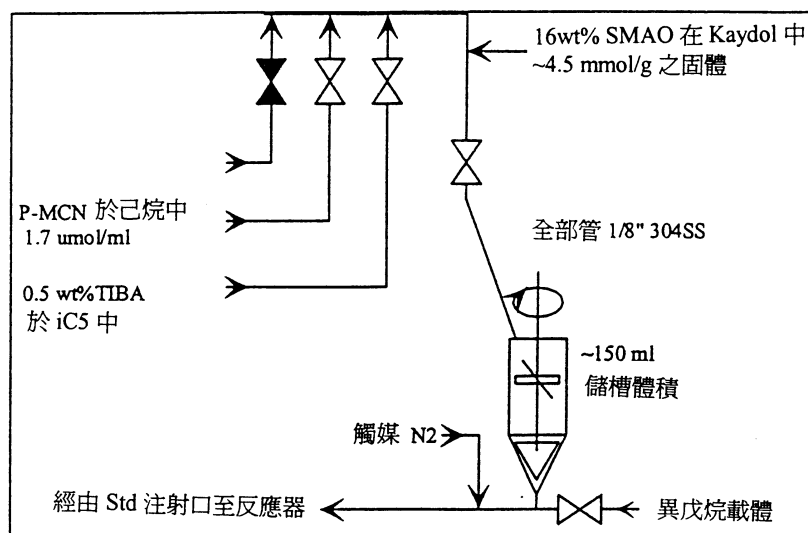


圖 4

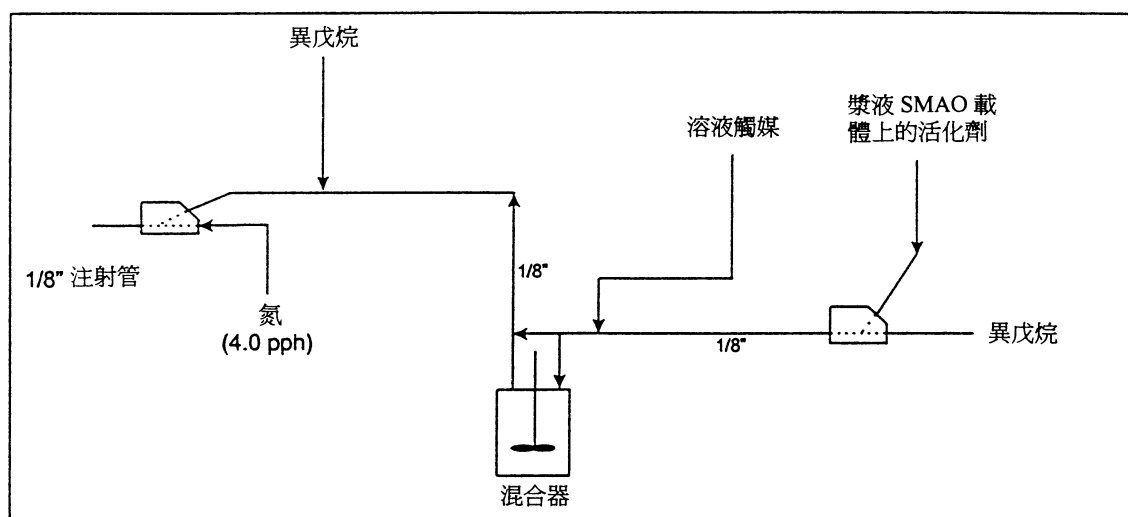


圖 5

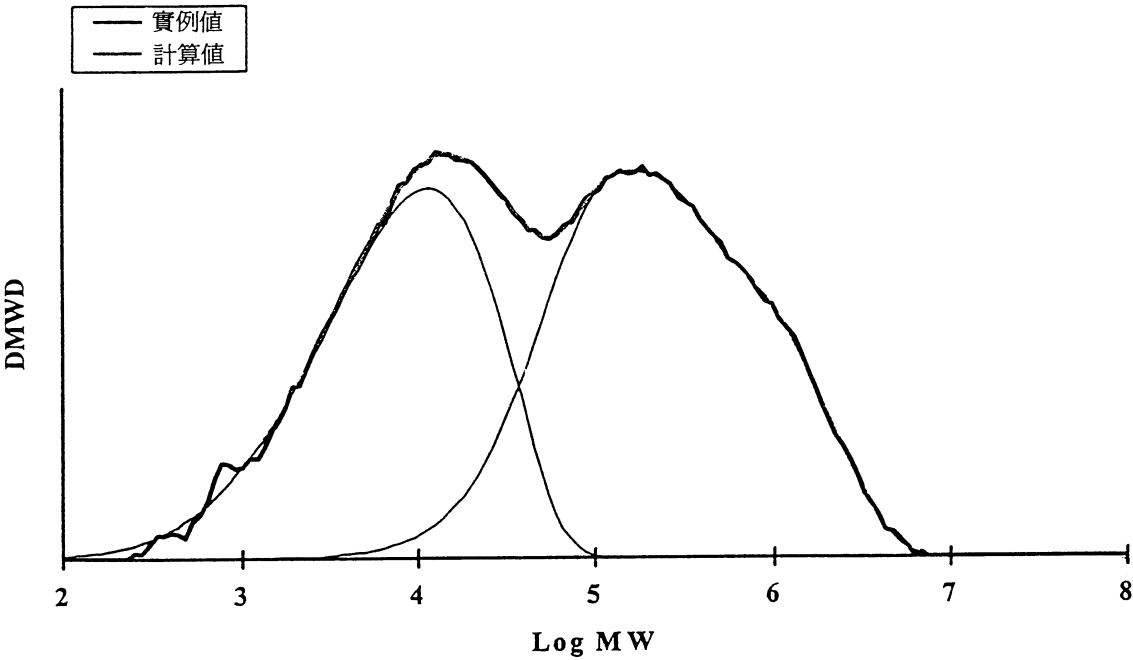


圖 6

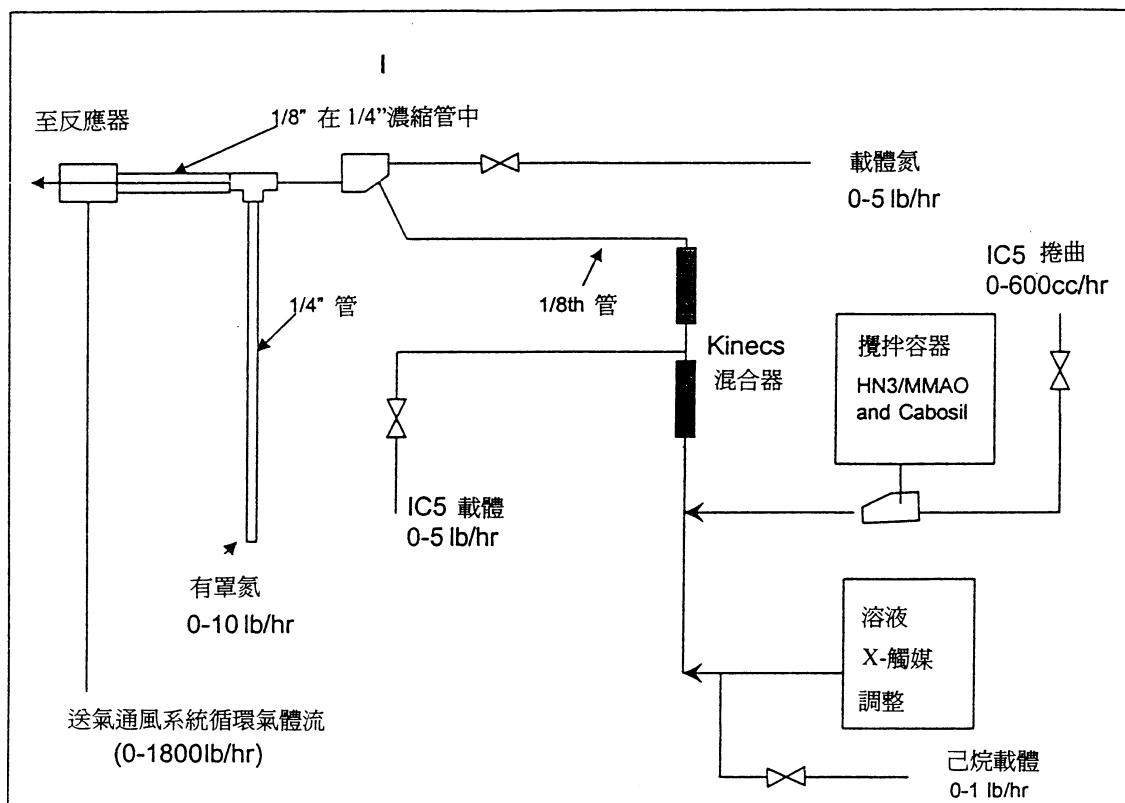
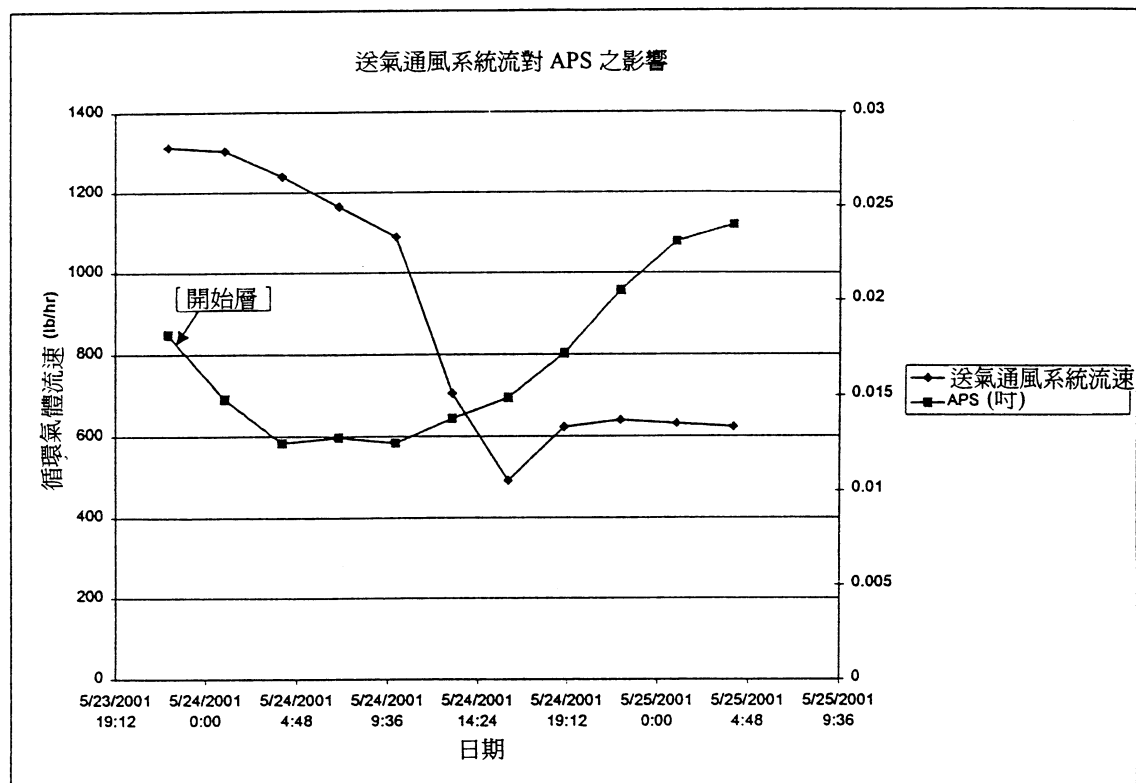


圖 7



92-2-21

附件 2

第 90129873 號

公 告 本

申請案無劃線之中文說明書替換頁

民國 92 年 2 月 7 日呈

申請日期	90 年 12 月 3 日
案 號	90129873
類 別	CO2F1/00, 2/24

A4

C4

538052

(以上各欄由本局填註)

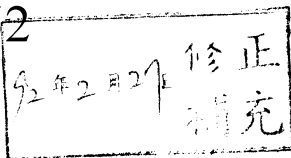
發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	聚合烯烴（等）的方法以及控制聚合物性質的方法
	英 文	Process to polymerize olefin(s) and to control polymer properties
二、發明 人	姓 名	(1) 賽門·茅森 Mawson, Simon (2) 高森楚 Kao, Sun-Chueh (3) 泰·科渥克 Kwalk, Tae Hoon
	國 籍	(1) 美國賓州藍鐘朵羅大道一〇二號 102 Doral Drive, Blue Bell, PA 19422, U.S.A.
	住、居所	(2) 美國新澤西州希爾斯波洛德漢廣場七號 7 Durham Court, Hillsboro, NJ 08844, U.S.A. (3) 美國新澤西州拜耳梅德柏克萊大道二四一號 241 Berkley Avenue, Belle Mead, NJ 08502, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 優尼維宣工業技術公司 Univation Technologies, LLC
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州休士頓聖菲利普路五五五五號一九五〇室 5555 San Felipe Road, Suite 1950, Houston, TX 77056, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 羅歐·蒙特斯 Montes, Raul R.

裝

訂

線



五、發明說明 (70)

在另一具體實施例中，觸媒化合物可於其金屬化合物和配位子之構成部份加至溶液或漿液中。例如，環戊二烯基例如經取代或未經取代之環戊二烯，節，萸基及金屬化合物例如四鹵化鋯可加漿液或溶液或二者中及允許反應。同樣地，也可將金屬化合物及／或配位子加到已經包含一種觸媒化合物的溶液及／或漿液中。金屬化合物和配位子可與在溶液或漿液中的觸媒化合物之成分相同或不同。在另一具體實施例中配位子及／或金屬化合物可加至溶液和漿液二者中。

在另一具體實施例中，觸媒成分包含一種“雙醯胺”觸媒化合物（也就是，由 D. H. McConville 等人描述在有機金屬 1 1 9 5，1 4，5 4 7 8 - 5 4 8 0 中的橋連之雙（芳基醯胺基）第 4 族化合物或描述在 W O 9 6 / 2 7 4 3 9 中的橋連雙（醯胺基）觸媒化合物）與活化劑組合，噴霧乾燥至粉末態，然後與礦物油混合以形成漿液。然後這個組合物可與各種觸媒成分溶液混合以形成特別有效之多重觸媒系統。較佳觸媒化合物包括該等如上所述如龐大配位子金屬茂觸媒者。在另外一較佳具體實施例中，漿液包括一種載體上的活化劑及溶液包括一種觸媒化合物。觸媒化合物可從上述各種包括龐大配位子金屬茂之觸媒化合物選擇。

在另一具體實施例中，漿液包括一種 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2 N H Z r B z_2$ 或 $[(2, 4, 6 - Me_3 C_6 H_2) N C H_2 C H_2]_2$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (104

樹脂樣品總重量的 90%，較佳部份 2，3 和 4 包含超過樹脂樣品總重量的 90%。

在此處所產生的聚合物另一令人想要的屬性為不同部份的 M_w/M_n 不顯著改變。在一較佳具體實施例中，部份 1，4，5 和 6 的 M_w/M_n 改變不超過相對 20%，較佳不超過相對 10%，較佳不超過相對 8%，較佳不超過相對 6%，較佳不超過相對 4%，較佳不超過相對 2%。在一較佳具體實施例中，部份 1，4 和 6 的 M_w/M_n 改變不超過相對 20%，較佳不超過相對 10%，較佳不超過相對 8%，較佳超過相對 6%，較佳不超過相對 4%，較佳不超過相對 2%。相對係表示相對於部份 1，4 和 6 之值的平均數。在另外一較佳具體實施例中，部份 2，3，4 和 5 的 M_w/M_n 改變不超過相對 20%，較佳不超過相對 10%，較佳不超過相對 8%，較佳不超過相對 6%，較佳不超過相對 4%，較佳不超過相對 2%。相對係表示相對於部份 2，3，4 和 5 之值的平均數。在另一較佳具體實施例中，部份 3，4 和 5 的 M_w/M_n 改變不超過相對 20%，較佳不超過相對 10%，較佳不超過相對 8%，較佳不超過相對 6%，較佳不超過相對 4%，較佳不超過相對 2%。相對係表示相對於 3，4，和 5 之值的平均數。

M_n 和 M_w 以安裝差式折光率檢測器的 waters 150 °C

GPC 儀器的凝膠滲透色層分析法測量。該等 GPC 管柱以進行一系列窄聚苯乙烯標準品校準，且討論中的聚合物分子量使用 1496 國家標準局之寬聚苯乙烯標準品計算。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (132

定技術可以基本形式使用，例如，與活化劑合併和進料到聚合反應器的二茂金屬觸媒化合物。

本文所描述的所有文件以引用方式合併在本文中，包括任何的優先權文件及／或測試步驟。從前面的一般描述和特殊具體實施例顯而易知，而本發明的形式已被說明且描述，各種修正可在沒有離開本發明的精神和範圍下進行。因此其不意欲本發明被其所限制。

元件符號的簡單說明

A: 容器

B: 成核劑

C: 容器

E: 某一點

F: 添加點

G: 載體流

H: 氮

J: 添加點

K: 成核劑

O: 注射管

P: 再循環氣體

Q: 反應器

R: 物料流

S: 支撐管

T: 添加點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

附件 4： 第 90129873 號 專 利 申 請 案

中 文 申 請 專 利 範 圍 無 劃 線 替 換 本

民國 92 年 2 月 7 日 呈

1 . 一 種 聚 合 烯 烴 (等) 的 方 法 , 其 包 含 :

a) 連 續 混 合 觸 媒 成 分 漿 液 與 觸 媒 成 分 溶 液 以 形 成 觸 媒 組 成 物 ;

b) 將 觸 媒 組 成 物 和 一 種 或 以 上 的 烯 烴 (等) 引 進 操 作 之 聚 合 反 應 器 內 ,

其 中 觸 媒 成 分 漿 液 包 含 一 種 選 自 : 礦 物 油 , 矽 酮 油 , 具 有 3 到 6 0 個 碳 原 子 的 烷 類 或 支 鏈 烷 類 , 及 其 組 合 所 組 成 群 的 稀 釋 劑 , 以 及

其 中 觸 媒 成 分 溶 液 包 含 一 種 選 自 : 具 有 5 到 3 0 個 碳 原 子 的 烷 類 , 環 烷 類 , 芳 族 化 合 物 , 礦 物 油 和 其 組 合 所 組 成 群 的 液 態 溶 劑 .

2 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 方 法 , 其 中 觸 媒 成 分 漿 液 進 一 步 包 括 一 種 固 體 硬 成 分 , 較 佳 撐 體 材 料 及 / 或 煅 製 氧 化 矽 , 和 選 擇 性 一 種 觸 媒 化 合 物 .

3 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 方 法 , 其 中 觸 媒 成 分 漿 液 具 有 於 2 0 ° C 在 1 3 0 c P 和 2 0 0 0 c P 間 的 黏 度 .

4 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 方 法 , 其 中 觸 媒 組 成 物 具 有 於 2 0 ° C 在 1 3 0 c P 到 2 0 0 0 c P 之 間 的 黏 度 .

5 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 方 法 , 其 中 觸 媒 成 分 溶 液 包 括 一 種 觸 媒 化 合 物 及 / 或 活 化 劑 化 合 物 .

(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

6 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒成分漿液包括一種固體成分，一種活化劑和至少一種觸媒化合物，和其中觸媒成分溶液包含另一種觸媒化合物。

7 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒成分漿液包括一種載體上的活化劑，該活化劑包括一種撐體材料，和至少一種觸媒化合物，其中至少 50 % 的至少一種觸媒化合物沈積在撐體材料中或上；和

其中觸媒溶液包括一種觸媒化合物，其中在觸媒成分溶液中的觸媒化合物與至少一種在觸媒成分漿液中的觸媒化合物相同。

8 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒成分漿液包括礦物油，和包含第 15 族之金屬觸媒化合物，和其中觸媒成分溶液包括一種龐大配位子金屬茂觸媒化合物。

9 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒成分漿液包括至少一種在放置於漿液中之前已噴霧乾燥的觸媒化合物。

10 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒組成物藉由注射管引進反應器內。

11 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚合反應器為氣相反應器。

12 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚合反應器為漿液相反應器。

13 . 一種聚合烯烴（等）的方法，包括：

a) 混合觸媒成分漿液與觸媒成分溶液，其中觸媒成

(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

分漿液包含煅製氧化矽，活化劑，和包含第 1 5 族之金屬觸媒化合物，和其中觸媒成分溶液包括龐大配位子金屬茂觸媒化合物和選擇性一種活化劑化合物；

b) 混合觸媒成分漿液和觸媒成分溶液以形成觸媒組成物；和

c) 將觸媒組成物和一種或以上烯烴（等）連續引進操作之聚合反應器內。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 3 項之方法，其中觸媒成分漿液包括一種噴霧乾燥之包含第 1 5 族之金屬茂觸媒化合物和一種鋁氧烷活化劑。

1 5 . 一種控制聚合物性質的方法，包括：

a) 連續混合觸媒成分漿液與觸媒成分溶液以形成觸媒組成物；

b) 在聚合反應器中混合觸媒組成物與一種或以上之烯烴（等）以形成聚合物產物；

c) 測量聚合物產物的樣品以獲得最初的產物性質；和

d) 改變方法參數獲得第二個產物性質，

其中觸媒成分漿液包含一種選自：礦物油，矽酮油，具有 3 到 6 0 個碳原子的烷類或支鏈烷類，及其組合所組成群的稀釋劑，以及

其中觸媒成分溶液包含一種選自：具有 5 到 3 0 個碳原子的烷類，環烷類，芳族化合物，礦物油和其組合所組成群的液態溶劑。

(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

1 6 . 如申請專利範圍第 1 5 項之方法，其中觸媒成分漿液包括第一種觸媒化合物及觸媒成分溶液包括第二種觸媒化合物。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 6 項之方法，其中在觸媒組成物中第一種觸媒化合物對第二種媒化合物的莫耳比在 5 0 0 : 1 到 1 : 5 0 0 之間。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 5 項之方法，其中產物性質選自包括流動指數，熔化指數，密度，M W D，共聚單體含量，和其組合。

1 9 . 如申請專利範圍第 1 5 項之方法，其中步驟 d) 選自包括：改變氫濃度，改變第一種觸媒數量，改變第二種觸媒數量，改變從反應器退出的液體及／或氣體之量，改變聚合溫度，改變烯烴（等）分壓，改變烯烴對共聚單體比，改變活化劑對過渡金屬比例，改變觸媒成分漿液及／或觸媒成分溶液的相對進料速率；改變混合觸媒成分漿液和觸媒成分溶液之時間或含量或溫度及其組合。

2 0 . 如申請專利範圍第 1 8 項之方法，其中產物性質為流動指數和其中方法參數選自包括溫度，觸媒化合物進料速率，第一種第二種觸媒化合物的莫耳比，單體分壓，氧濃度，氫濃度，和其組合。

2 1 . 如申請專利範圍第 2 0 項之方法，其中聚合物產物的樣品在測量流動指數之前被熔體一均化。

2 2 . 如申請專利範圍第 1 5 項之方法，其中方法參數為單體分壓。

(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

2 3 . 如申請專利範圍第 1 6 項之方法，其中第一個觸媒化合物為包含第 1 5 族之金屬化合物和其中第二種觸媒化合物為龐大配位子金屬茂化合物。

2 4 . 一種控制聚合物性質的方法，包括：

a) 連續混合觸媒成分漿液與觸媒成分溶液以形成觸媒組成物；

b) 在聚合反應器中混合觸媒組成物與一種或上之烯烴（等）以形成聚合物產物；

c) 測量聚合物產物的樣品以獲得最初的流動指數；
和

d) 改變方法參數獲得第二個流動指數，

其中觸媒成分漿液包含一種選自：礦物油，矽酮油，具有 3 到 6 0 個碳原子的烷類或支鏈烷類，及其組合所組成群的稀釋劑，以及

其中觸媒成分溶液包含一種選自：具有 5 到 3 0 個碳原子的烷類，環烷類，芳族化合物，礦物油和其組合所組成群的液態溶劑。

2 5 . 一種控制聚合物性質的方法，包括：

a) 連續混合以第一進料速率遞送之觸媒成分漿與以第一進料速率遞送之觸媒成分溶液以形成觸媒組成物；

b) 觸媒組成物與一種或以上的烯烴（等）引進於聚合反應器中以形成聚合物產物；

c) 測量聚合物產物的樣品以獲得最初的流動指數；
和

（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

d) 改變方法第一進料速率及／或第二進料速率以獲得第二流動指數，

其中觸媒成分漿液包含一種選自：礦物油，矽酮油，具有3到60個碳原子的烷類或支鏈烷類，及其組合所組成群的稀釋劑，以及

其中觸媒成分溶液包含一種選自：具有5到30個碳原子的烷類，環烷類，芳族化合物，礦物油和其組合所組成群的液態溶劑。

26. 一種由申請專利範圍第1或15項方法所製得之聚合物，其中該聚合物產物依照下表分成數部份：

篩子大小	收集之部份	部份名稱
10 網目	$>2000\ \mu\text{m}$	部份 1
18 網目	$2000-1000\ \mu\text{m}$	部份 2
35 網目	$<1000-500\ \mu\text{m}$	部份 3
60 網目	$<500-250\ \mu\text{m}$	部份 4
120 網目	$<250-125\ \mu\text{m}$	部份 5
200 網目 / Pan	$<125\ \mu\text{m}$	部份 6
總計		部份 6

及部份3，4，5之熔化指數改變不超過相對30%。

27. 一種聚合乙烯和選擇性共聚單體的方法，包括：

a) 連續混合觸媒成分漿液與觸媒成分溶液以形成觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

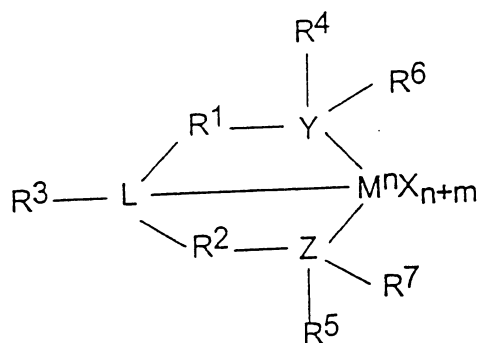
訂

線

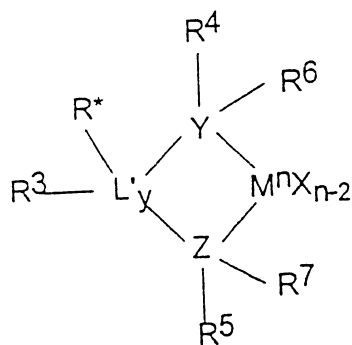
六、申請專利範圍

媒組成物，

其中觸媒成分漿液包括一種煅製氧化矽，一種選擇性活性劑和一種噴霧乾燥之以下式表示的包含第 1 5 族之金屬化合物：



式 I 或



式 2

其中

M 為第 3 到 12 族過度金屬或第 13 或 14 族主金屬；

X 各獨立為離去基；

y 為 0 或 1；

n 為 M 之氧化態；

六、申請專利範圍

m 為以 Y Z L 或 Y Z L' 表示之配位子的形式電荷；

L 為第 1 5 或 1 6 族元素；

L' 為第 1 5 或 1 6 族元素或含第 1 4 族之基；

Y 為第 1 5 族元素；

Z 為第 1 5 族元素；

R¹ 和 R² 獨立為 C₁ 到 C₂₀ 烴基，具有最多達二十個碳原子，矽，鍺，錫，鉛，或磷的含雜原子之基；

R³ 為無或烴基，氫，鹵素，包含雜原子之基；

R⁴ 和 R⁵ 獨立為烷基，芳基，經取代之芳基，環烷基，經取代之環烷基，環芳烷基，經取代之環芳烷基或多環系；

R¹ 和 R² 可彼此互相連接；

R⁶ 和 R⁷ 獨立為無，氫，烷基，鹵素，雜原子，或烴基；和

R* 為無，或為氫，包含第 1 4 族原子之基，鹵素，或包含雜原子之基；及

其中觸媒成分溶液及／或觸媒成分漿液包括一種龐大配位子金屬茂觸媒化合物，較佳選自雙（正丙基環戊二烯基）-MX₂，（五甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基）MX₂，雙（茚基）-MX₂，及（四甲基環戊二烯基）（正丙基環戊二烯基）MX₂，其中 M 為第 4 族金屬和 X 為陰離子離去基；和

b) 將觸媒組成物，乙烯和選擇性共聚單體（等）引進操作之聚合反應器內。

（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

28 . 一種由申請專利範圍第1至14項中任何一項之方法所製得之聚合物產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線