

213927

公告

申請日期	81. 08. 28.
案 號	81106791
類 別	108F-236/08

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

(修正本) 81.2.

發明  
專利說明書  
新 型

一、發明 名稱	中 文	4-甲基-1-戊烯之共聚合方法
	英 文	"A PROCESS FOR COPOLYMERIZING 4-METHYL-1-PENTENE"
二、發明 人	姓 名	1. 菲爾·馬文·史崔克蘭 2. 丹尼爾·馬克·漢森伯格 3. 派崔克·洛尼
	籍 貫 (國籍)	均美國
	住、居所	1. 美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市漢普登路1215號 2. 美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市522郵箱魯拉路1號 3. 美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市摩根區3906號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商飛利浦石油公司
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市
	代 表 人 姓 名	傑·伊·菲利普斯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

## 五、發明說明(1)

本發明係關於4-甲基-1-戊烯(在本文中亦作4MP1)的共聚合作用。更明確言之,本發明係關於4-甲基-1-戊烯和一種 $\alpha$ 烯烴共單體共聚物的形成。本發明特別適用於本體淤漿式共聚合作用。

4-甲基-1-戊烯的均聚物有一些特別想要的性質如透明度。然而,熟諳此項技藝的人們已發現,此種聚合物的某些性質可以用併入共單體來改善。一些製備4-甲基-1-戊烯共聚物的方法的實例已揭示在U.S. Patent Nos. 3,489,735和4,146,591中。

4-甲基-1-戊烯的均聚合作用和共聚合作用通常是以批式聚合作用來進行。“批式聚合作用”一詞一般指一定量的單體在反應器中聚合,然後當單體的聚合作用達到想要的程度時,從反應器回收所產生的聚合物的聚合作用。此技藝亦已知,此種聚合作用宜在會產生所要聚合物或共聚物粒子在聚合作用稀釋液中的淤漿而非聚合物或共聚物的溶液的條件下進行。這種淤漿的形成有助於所產生聚合物的分離和純化。

本申請人已經用此項技藝中教導的那些技術進行很多4-甲基-1-戊烯共聚物的批式共聚合作用。申請人已經注意到在使用先前技藝所揭示的方法的其中一項事實是所形成的聚合物質會溶解在聚合作用的溶液中形成的。吾人已注意到可溶性聚合物質經常會塗覆在反應器的內壁。如果允許此聚合物質經連續數批聚合物的累積,此可溶性聚合物會導致反應器內熱傳輸效率上顯著的減退。所以,使

## 五、發明說明(2)

用先前技藝所教導的這類聚合作用方法時，必需定期地徹底地清洗反應器以保證在進行另一批4-甲基-1-戊烯聚合作用之前可溶性聚合物質都已從反應器移走了。

另外，申請人已經注意到當共單體的量增加和當聚合的溫度升高時，越難使共聚物保持不溶解的顆粒形態。當共單體是含11個或更多個碳原子的直線烯烴時，這個現象會特別的顯著。因為催化劑的活性和生產力直接與聚合溫度有關，因此宜在至少大約50°C的溫度下進行聚合作用。

顯然地，一個能產生此種4MP1共聚物而能使此種可溶性聚合物質的形成降至最低之方法是有利的。

本發明提供會降低4-甲基-1-戊烯批式淤漿式共聚合作用所產生的可溶性聚合物質的量的方法。

依照本發明，其提供的是一種主要包含4-甲基-1-戊烯的聚合液體稀釋液，在可溶性聚合物在聚合作用期間存在的量可減少的批式聚合條件下，使4-甲基-1-戊烯和至少一個其他 $\alpha$ 烯烴共聚合的方法，該方法包含：

- (1) 將4-甲基-1-戊烯，催化劑，和共催化劑加到聚合器內，其中該催化劑主要係由三氯化鈦組成而該共催化劑則主要係由鹵化二烷基鋁組成，
- (2) 進行4-甲基-1-戊烯的均聚合作用以形成4-甲基-1-戊烯均聚物，其形成的量應足以降低在聚合作用期間在聚合液體稀釋液中稍後形成的共聚物的溶解度，
- (3) 在聚合作用繼續時將共單體加到聚合器中，及

213987

## 五、發明說明(3)

(4) 繼續進行聚合作用以形成該共聚物，該聚合作用係在至少約 50°C 的溫度下進行，而在(2)所形成的均聚合物的量不大於終產物共聚物的約 5 重量百分比。“主要由 . . . . 組成”一詞的使用是指稀釋液，催化劑和共催化劑不包括實質上會影響本發明方法所產生的共聚物的性質之成份。

本發明被認為可適用於 4 - 甲基 - 1 - 戊烯和少量一般任何  $\alpha$  烯烴 - 亦即比 4 - 甲基 - 1 - 戊烯具有更快聚合速度且用特殊催化劑系統的 1 - 烯系 - 之共聚物的形成。特別有利的  $\alpha$  - 烯烴類是每分子具有約 2 到約 18 個碳原子，較通常約 5 到約 18 個碳原子的直線形 1 - 烯烴。這種烯烴的實例包括 1 - 戊烯，1 - 己烯，1 - 辛烯，1 - 癸烯，1 - 十六烯，和類似者。使用此類的  $\alpha$  烯烴之混合物也是在本發明的範圍內。所用共單體的量可在廣大範圍內變化。然而，一般而言，所用共單體的量應使所產生聚合物中的共單體的總量在重量百分比約 0.5 到約 20，較常在約 0.5 到約 10 重量百分比之範圍內。如果想要生產含大於 2 重量百分比的每分子含有 11 個或更多個碳原子之共單體的共聚物時，本發明特別適用。

如本技藝所知，宜在適合共聚物淤漿形成的稀釋液中進行 4MP1 的共聚作用。通常聚合作用是以本體聚合作用來進行，那就是以 4 - 甲基 - 1 - 戊烯本身做為聚合作用的液體稀釋液稀釋之聚合作用。在某些情形下也可以使用其他液體替代或加到 4MP1 中，此種液體的實例包括石油醚，一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

## 五、發明說明(4)

種沸點介於180℃到220℃的石油餾分，和直線形烷烴如正己烷和正庚烷。

聚合作用所使用的催化劑系統可從任何已知的可以產生4-甲基-1-戊烯的不溶性共聚物的催化劑系統中選擇。此種催化劑在此技藝中一般被稱為立體定向催化劑，那就是已知可產生大量烴不溶性聚合物之催化劑。此種催化劑系統的一些實例已揭示在U.S. Patent Nos. 3,489,735；4,146,591；和4,798,866中。目前較佳的催化劑系統是鹵化二烷基鋁和三氯化鈦的結合。通常以鹵化二烷基鋁為共催化劑而通常以三氯化鈦成分為催化劑。含有三氯化鈦的各種不同組合物在此技藝中已知適合用為烯烴（如4-甲基-1-戊烯或丙烯）的立體定向催化劑系統。一般而言，任何含三氯化鈦的催化劑都被認為適合於本發明。

所用的特殊反應條件依照所想要的特定結果可以有相當不同的變化。一般而言，宜在沒有空氣和水之存在下或者在有限量的空氣和水之存在下來進行聚合作用因為這兩者都會使催化劑失去活性。氮氣常被用來在聚合作用之前清除反應器。通常聚合壓力是在約大氣壓力到約500psi，比較通常的是在約大氣壓力到約50psi之範圍內。

聚合溫度可在廣大範圍內變化，本發明適用的聚合溫度至少約50℃。通常，將使用約50至90℃範圍之溫度。一般而言，較高分子量之共單體需用較低的溫度。較佳地是，初始4MP1均聚合物和終產物共聚物兩者在四氫萘（Tetralin）中，135℃下以阿貝羅（Ubbelohde）粘度計測

## 五、發明說明(5)

量的粘度都小於 2.5 dl/g。

下列實例將提供對本發明及其目的和優點的更深入了解。

## 實例 1

將 50 公斤 4MP1, 4.97 克三氯化鈦催化劑, 30 克氯化二烷基鋁共催化劑, 和 4.69 莫耳氫氣裝入一個體積 115 公升已用氮氣清洗過的不銹鋼反應器中。15 分鐘後加入 1000 克的 1-癸烯。

從反應器達到 50°C 開始時每隔 15 分鐘從反應器採取樣品。反應中所取得的樣品的數據列在表 1。

表 1

實例 1 所取得的樣品

時間	轉化百分比	共單體在聚合物中的莫耳百分比	聚合物在溶液中的重量百分比
0	2.16	0	1.67
15	4.93	0	1.50
30	8.00	1.12	2.00
45	13.4	2.00	1.78
60	17.3	2.48	1.30
90	23.7	2.47	1.21

213927

A 6  
B 6

五、發明說明 (6)

120	30.5	2.23	0.93
-----	------	------	------

聚合物在溶液中的百分比在此方法保持著很低但是共聚物中的共單體含量在反應結束前達到高點然後開始降低。

實例 2

將 50 公斤 4 - 甲基 - 1 - 戊烯， 640 克 1 - 癸烯， 5.26 克的三氯化鈦催化劑， 30.0 克氯化二烷基鋁催化劑， 和 4.69 莫耳氫裝入一個體積 115 公升已經用氯氣清洗過的反應器中。攪拌這些容物並將其加熱到 50℃。全部的聚合作用時間是 120 分鐘。加入氧化丙烯和乙醯丙酮之溶液來終止聚合反應並且使去活化的催化劑可溶於液體單體中。過濾此聚合物並且以正庚烷清洗兩次以去除催化劑殘渣。此聚合物 0.1 重量百分比的艾更諾斯 1010 (Irganox 1010)， 0.2 重量百分比的 DLTPD， 和 0.04 重量百分比的硬脂酸鋅乾燥和安定。將聚合物絨毛製成小粒並以射出成型法製成供試驗機械性質之試驗件。這些性質示於表 3。整個反應中每隔一定時間採取樣品一次。這些樣品的分析列在表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 (7)

表 2

實例 2 所取得的樣品

時間	轉化百分比	共單體在聚合物中的莫耳百分比	聚合物在溶液中的重量百分比
0	2.52	3.68	17.5
15	6.05	3.25	5.49
30	9.61	2.93	5.24
60	15.52	2.76	4.25
90	21.74	2.31	3.50
120	26.85	2.18	3.28

表 3

物 理 性 質

參數	批式加入	連續加入
抗彎模數 (kpsi)	174.7	172
抗張強度 (psi)	4061	4086
伸長 %	67.6	68.6
懸臂樑式衝擊 (無缺口) (焦耳 / 米)	138.5	140.8

## 五、發明說明 (8)

小丸顏色	3.8	4.0
混濁%	1.9	1.9

實例 3

將 50 公斤 4 - 甲基 - 1 - 戊烯，5.60 克三氯化鈦催化劑，30.0 克氯化二烷基鋁共催化劑，和 5.36 莫耳氫裝入一個體積 115 公升已經用氮氣清洗過的反應器中。攪拌此內容物並將其加熱到 50℃。當此反應混合物之溫度達 50℃ 時，一次加入 2000 克的 1 - 癸烯，1 小時後，因為有大量溶解的聚合物，此反應混合物的粘度即變得高到無法有效攪拌。此反應以氧丙烯和乙醯丙酮來終止。經分離的聚合物其莫耳癸烯含量為 3.93%。這證明如果結晶性太低，即使共單體的加入稍微延遲，聚合物仍可混入溶液中。

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (9)

實例 4

將 50 公斤 4 - 甲基 - 1 - 戊烯，4.2 克三氯化鈦催化劑，30.0 克氯化二烷基鋁共催化劑，和 4.5 莫耳氫裝入一個體積 115 公升已經用氯氣清洗過的反應器中。攪拌此內容物並將其加熱到 50℃。在內容物在 50℃ 保持 10 分鐘後，一次加入 1800 克的 1 - 十六烯，共聚作用再繼續進行 140 分鐘，此時加入氧化丙烯和乙醯丙酮之溶液使催化劑失去活性。產生的共聚物含 2.01 莫耳百分比的十六烯。反應結束時，溶液中有 3.23 重量百分比的聚合物。

實例 5

重覆產生實例 4，除了在反應進行 5 分鐘時，加入 2000 克的 1 - 十六烯到反應器中。再經過 60 分鐘的聚合作用時間後，另外再加入 1000 克 1 - 十六烯。過濾和清洗共聚物。此共聚物含有 2.83 莫耳百分比的十六烯。反應中聚合物在溶液中的重量百分比從 6 到 15% 不等。

實例 6

將 50 公斤 4 - 甲基 - 1 - 戊烯，2000 克 1 - 十六烯，4.05 克三氯化鈦催化劑，30.0 克氯化二烷基鋁共催化劑，和 4.5 莫耳氫裝入一個體積 115 公升已經用氯氣清洗過的反應器中。攪拌此內容物並將其加熱到 50℃。在反應已經進行 30 分鐘後，加入額外的 750 克的 1 - 十六烯。這個時候發現共聚物已經混入溶液而反應終止了。

(請先閱讀請背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (10)

實例 7

將 2000 克 4 - 甲基 - 1 - 戊烯，43.1 克 1 - 十六烯，0.168 克三氯化鈦，0.7 克氯化二烷基鋁，和 0.085 莫耳氫裝入一個已經用氯氣清洗過的 4 公升不銹鋼反應器中。將反應器封住並加熱到 50℃ 同時攪拌。將內容物保持在 50℃ 一小時。一小時結束時，將 10 毫升的甲醇裝入反應器以使催化劑失去活性。產生的共聚物含有百分之 2.87 的十六烯而有百分之 15.27 的聚合物在溶液中。

實例 8

重覆比較實例 7，除了加到反應器的是 53.2 克的 1 - 十六烯。產生的共聚物含有百分之 3.22 的十六烯而有百分之 27.63 的共聚物在溶液中。

實例 9

重覆比較實例 7，除了加到反應器的是 61.8 克的 1 - 十六烯。在這個例子，所有的聚合物都混入溶液中。

比較實例 7，8，和 9 顯示可製得具有高可溶性物，高達某種共單體含量的 1 - 十六烯的共聚物，超過該含量，聚合物便都混入溶液中。

.....  
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....  
裝.....訂.....線.....

四、中文發明摘要(發明之名稱： 4-甲基-1-戊烯之共聚合方法 )

在 4 - 甲基 - 1 - 戊烯和至少一種  $\alpha$  烯烴，在至少約 50 °C 的溫度下以及批式聚合情況下的共聚合作用中，4 - 甲基 - 1 - 戊烯係在沒有共單體之存在下先行聚合然後把共單體加入反應器中使共聚物形成，其改良處包含先形成足量的 4 - 甲基 - 1 - 戊烯均聚物以降低稍後在聚合溫度下形成的共聚物的溶解度，該均聚物大約不多於終產物共聚物的 5 重量百分比。同時揭示此等聚合作用之產物。

英文發明摘要(發明之名稱： "A PROCESS FOR COPOLYMERIZING 4-METHYL-1-PENTENE" )

附註：本案已向 美 國(地區)申請專利、申請日期： 1991.8.13 案號： 07/745,021

六、申請專利範圍

1. 一種在主要由 4 - 甲基 - 1 - 戊烯所組成的聚合液體稀釋液中，在聚合作用間存在的可溶性聚合物之量可減少之批式聚合作用條件下，使 4 - 甲基 - 1 - 戊烯和至少一種其它直線形之具 2 至 18 個碳原子之  $\alpha$  烯烴共聚合的方法，該方法包含：
  - (1) 將 4 - 甲基 - 1 - 戊烯，催化劑，和共催化劑加到聚合器中，其中該催化劑主要係由三氯化鈦組成而該共催化劑主要係由鹵化二烷基鋁組成，
  - (2) 進行 4 - 甲基 - 1 - 戊烯的均聚作用以形成 4 - 甲基 - 1 - 戊烯均聚合物，其量應足以降低稍後在聚合作用期間在聚合液體稀釋液中形成的共聚物之溶解度，
  - (3) 在聚合作用繼續時，加入共單體到聚合器，及
  - (4) 繼續聚合作用以形成該共聚物，該聚合作用在至少 50℃ 的溫度下進行，而在 (2) 所形成的均聚合物不多於終產物共聚物的約 5 重量百分比。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種  $\alpha$  烯烴有 5 到 18 個碳原子。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其產生的共聚物主要係由 4 - 甲基 - 1 - 戊烯和從有 11 到 18 個碳原子的直線形  $\alpha$  烯烴所選擇出的共單體所組成。
4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中共聚物含有超過 2 重量百分比的該共單體。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，此方法產生 4 - 甲基

213927

A7  
B7  
C7  
D7

六、申請專利範圍

- 1 - 戊烯和 1 - 十六烯的共聚物。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該共聚物之粘度小於 2.5 dl/g。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製