

公告本

申請日期	86.05.06
案 號	86106014
類 別	C07F 5/06

A4
C4

Int. Cl.

(以上各欄由本局填註)

581768

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以非水解方法形成之聚烷基鋁氧烷組合物
	英 文	"POLYALKYLALUMINOXANE COMPOSITIONS FORMED BY NON-HYDROLYTIC MEANS"
二、發明 人	姓 名	1. 喬治 M. 史密斯 2. 史丹利 W. 波瑪克 3. 喬安納 S. 羅傑斯 4. 丹尼斯 B. 梅普斯 5. 丹尼爾 J. 蒙費斯頓
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國康乃迪克州貝斯市高德費雪山丘路12號 2. 美國紐約州揚克斯市摩貝利街6號 3. 美國紐約州羅傑斯特市艾摩斯頓路126號 4. 美國德州拉伯特市凱拉特巷10447號 5. 美國紐約州史普林山谷市泰尼特路29號
	姓 名 (名稱)	荷蘭商艾克索諾貝爾公司
三、申請人	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭亞罕市韋伯路76號
三、申請人	代 表 人 姓 名	1. 彼得. 柯尼里斯. 夏克威克 2. 高特. 菲德

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C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 1995.12.22 08/576,892

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

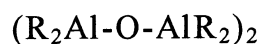
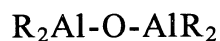
線

五、發明說明(1)

發明背景

本發明係關於一種以非水解方法形成之鋁氧烷的新穎合成法以及新穎的鋁氧烷組合物，鋁氧烷是眾所周知用來做為石蠟聚合反應觸媒的組份。

鋁氧烷化合物是含有Al-O-Al基的化學物種，雖然已知鋁氧烷物種的種類很多，但並不確知它們的實際結構，下列結構是已被寫出的幾種(其中R是烷基而X是從約1到約40的整數)：



環狀及籠串形結構也已被提出。這些物質，如熟諳此藝者所知，乃是各式各樣可輕易進行動力交換反應與結構重組之物種的複雜混合物，對於這些物質最近一次的調查研究係由 S. Pasykiewicz 所執筆，並刊載於多面體期刊 (Polyhedron)，1990 年輯，第 9 冊，頁 429-453。

甲基鋁氧烷，有時又稱做「聚甲基鋁氧烷」(PMAOs)，是眾所周知在使用單一位址或金屬基聚合觸媒的石蠟聚合反應中具有廣泛用途的物質(參見如美國專利第 4,960,878 號，授予 C. C. Crapo 等人之專利第 1 欄第 14-29 行所述)。PMAOs 傳統上是藉由三甲基鋁(TMAL)的受控水解來加以製備的，通常隨著部分的鋁流失成不可溶物種而發生水解；一般而言，PMAOs 在脂肪族溶劑中也具有非常低的溶

五、發明說明(2)

解度，以及對於包含它們的溶劑而言是非常差的貯存穩定性，而前者正侷限了它們的用途(參見如美國專利第4,960,878號，第1欄第30-46行所述)。最後，聚甲基鋁氧烷一般說來已是此種物質通類的最有用產品：其它的烷基鋁氧烷皆不如它；此外，由於TMAL是一種昂貴的原料，故由其所生成的PMAO也是昂貴的。

在PMAO₅的製備中，低產率、低溶解度、低貯存穩定性、以及昂貴的藥劑等問題在先前已被以數種方式進行改良，但僅略有小成。一種方法為主要製造PMAO₅，但尚包含由其它鋁烷基水解所產生的某些組份，以生成所謂的「改良式甲基鋁氧烷」(MMAO)，此一方法以較佳的產率及較低的成本，主要生成具有較高之溶液貯存穩定性與較高之對脂肪族溶劑溶解度的含有甲基之鋁氧烷；然而，因為非甲基之其它烷基的存在，這些物質無法如傳統PMAO般的具有良好效能。

先前包括某些發現的技藝被認為與本發明有密切的關聯，包括由T. Mole及其工作同仁所共同發表的一系列相關論文(E. A. Jeffrey等人，奧地利化學雜誌，1970年輯，第23冊，頁715-724；A. Meisters等人，化學學會雜誌，化學委員會，1972年輯，頁595-596；D. W. Harney等人，奧地利化學雜誌，1974年輯，第27冊，頁1639-1653；A. Meisters等人，奧地利化學雜誌，1974年輯，第27冊，頁1655-1663；以及A. Meisters等人，奧地利化學雜誌，1974年輯，第27冊，頁1665-1672)，這些文章描述了含氧有機

五、發明說明 (3)

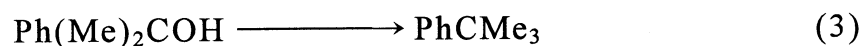
基質為三甲基鋁徹底甲基化(為簡化起見下文皆縮寫為"TMAL")以下列舉者為這些文章所發表的若干反應：



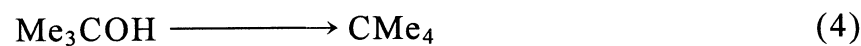
過量 TMAL , 19 小時 , 80 °C



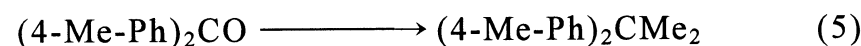
過量 TMAL , 20 小時 , 85 °C



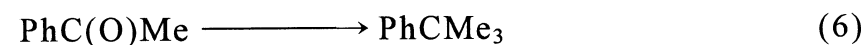
過量 TMAL , 18 小時 , 110 °C



過量 TMAL , 42 小時 , 120 °C



過量 TMAL , 微量苯甲酸 , 2 小時 , 170 °C



過量 TMAL , 65 小時 , 122 °C



過量 TMAL , 80 小時 , 175 °C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

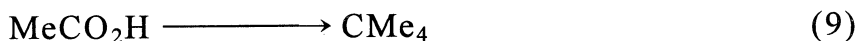
訂

線

五、發明說明(4)



過量 TMAL, 24 小時, 130-150 °C



過量 TMAL, 23 小時, 130 °C

該工件的重點集中在有機基質的轉化，僅偶而探究一下反應所生成的含鋁產物，他們所作的若干評論包括：例如 Meisters 等人所提的方程式(6)(奧地利化學雜誌，1974年輯，第27冊，頁1655-1663)顯示 $[\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2]$ 是一種純理論性的產物；而 Meisters 等人所提的方程式(6)(奧地利化學雜誌，1974年輯，第27冊，頁1665-1672)也顯示 $[\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2]$ 是一種純理論性的產物。在這些發現中所做的另一個相關評論是：這些反應都沒有保持均相(參見 Harney 等人在奧地利化學雜誌，1974年輯，第27冊，頁1639-1653所發表之論文中第1643頁的註腳部分)。

另一項相關評論出現在由紐約 Pergamon 的 E. W. Abel 等人，於1995年所編纂之有機金屬化學大全第二輯，第一冊，第452頁，書中並提出幾種鋁氧烷的製備方法，包括如書中方程式(54)至(57)所述及圖表8所示者，然而，由這些製備方法所生成的鋁氧烷據述不適合用來做為單一位址觸媒的共同觸媒。

此一技藝中另一眾所周知的問題即是，在聚甲基鋁氧烷(PMAO)中不可避免地會有三甲基鋁(TMAL)的存在，特別

五、發明說明(6)

下文中將對於該方法做較詳盡的描述。此一最終可藉由上述之非水解方法被轉化成所想要之鋁氧烷產物的中間性鋁氧烷先質組合物，是由以一種含有碳氧鍵的化學藥劑，來處理一種三烷基鋁化合物或其混合物所形成的，接著這種用來生成中間性鋁氧烷先質組合物的處理之後的，便是上述使中間性鋁氧烷先質組合物變成一種具有觸媒用途之鋁氧烷組合物的非水解轉化。毋庸贅言地，本文所描述的方法可用來形成本專利說明書中，本節第一段所述的新穎種類之烷基鋁氧烷，以及傳統仍含有TMAL物種的聚甲基鋁氧烷組合物，而存在於其中的TMAL則是由產物的氫原子(^1H)核磁共振(NMR)光譜所測得：當然，此處所述之方法是可以用來形成烷基鋁氧烷的，一般而言，是形成聚甲基鋁氧烷。在大部份情況下，可能是令人滿意地獲得游離TMAL含量極低的聚甲基鋁氧烷產物，然而，殘留於鋁氧烷組合物中的游離TMAL的量可以藉由在製程中控制化學計量及反應狀況的方式加以調整，調整的範圍在極微量到超過50%之間。

本發明，在其一較佳具體實例中，使人們能夠生產具有較高溶液穩定性，且與脂肪族烴類溶劑，(如己烷、庚烷、辛烷、癸烷等)具有所想要之相容特性的聚甲基鋁氧烷組合物。此方法在製造所想要之產物的過程中給與了極高的鋁數值回復率(產率)，另外，此方法也生成了一種在石蠟族單體的聚合反應中能引發高度反應活性的甲基鋁氧烷產物。

五、發明說明(7)

圖式說明

形成本專利說明書之一部分的圖式並此附於本文之後，用以進一步說明本發明的特質。圖1以由一個來自於甲基鋁氧烷物種的寬波峰，與一個來自於三甲基鋁物種的明顯次波峰兩者所構成的光譜，說明了具商業用途之PMAO的氫原子(^1H)核磁共振(NMR)；圖2顯示一種可以根據本發明方法之一特殊具體實施例製成的新穎PMAO產物，該產物易於處理、儲運且功能良好，卻幾乎完全不含有可被氫原子(^1H)核磁共振(NMR)個別辨識出的TMAL物種。

較佳具體實施例說明

正如前文所述，本發明的較佳具體實施例係關於(1)一種以具有適當結構之烷基鋁氧烷先質組合物的非水解轉化，形成具有觸媒用途的甲基鋁氧烷組合物的方法，以及(2)幾乎完全不含有三甲基鋁的聚甲基鋁氧烷組合物與具有觸媒用途的甲基鋁氧烷組合物。

該中間性先質組合物是一種有機鋁組合物，以含有初始鍵結於鋁原子之烷基的形式所構成，此種烷基能夠對也包含於先質中且含有碳氧鍵的其它基團進行烷基化。當含有碳氧鍵的這些基團發生烷基化時，在本製程的該部分期間，亦即中間性先質被轉化成所想要之鋁氧烷產物的期間，包含於在先質中的這些基團中的氧原子被併入烷基鋁的部分。

熟諳此藝者深知有許多方式可以形成此種必定含有若干烷基鋁基團，以及若干與氧原子有化學鍵結且易於被烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

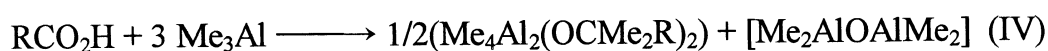
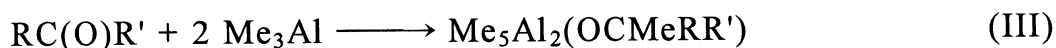
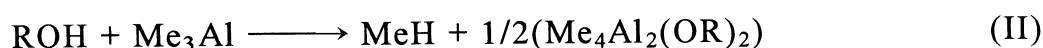
訂

線

五、發明說明(9)

被發現特別適於用來作用的無機藥劑是二氧化碳。

在本發明的較佳具體實施例中，這種先質組合物是由一種與氧化合的有機化合物(如醇、酮、羧酸或二氧化碳)處理三甲基鋁而形成的，在羧酸或二氧化碳的情況中，一些鋁氧烷部分將會形成(參見如現正共同審理中之美國專利申請書系列編號08/651,290，1996年5月22日建檔)。在所有這些情況中，如此項技藝中已為人所熟知者(參見如上開參考文獻中所述關於完全甲基化之例證，以及其中所列舉之其它參考文獻)，烷氧基鋁或芳香基烷氧基鋁部分將會形成，下列方程式代表可能但非局限性的三甲基鋁與和氧化合的有機分子反應，進而形成以烷氧基鋁或芳香基烷氧基鋁為基質之鋁氧烷先質組合物的實例(R和R'可相同或不同，且選自烷基和/或芳香基，而TMAL表示三甲基鋁)：



當形成含有烷氧基鋁或芳香基烷氧基鋁部分的甲基鋁氧

五、發明說明(10)

烷先質以及所想要的甲基鋁氧烷產物時，本發明之最佳具體實施例為使用羧酸或二氧化碳。

一旦此種較佳之甲基鋁氧烷先質組合物形成時，本發明之關鍵要素為此先質進一步形成所想要的具有觸媒用途之甲基鋁氧烷組合物的熱和/或觸媒轉化。雖然先前技藝教示這些先質組合物可被轉化以形成完全甲基化的衍生物，但其既未揭示具觸媒活性之鋁氧烷組合物的形成作用，也未明示形成此一含有甲基鋁氧烷且具觸媒用途之組合物的適當條件。有關該先前技藝的最近一次調查研究(有機金屬化學大全第二輯，第一冊，第452頁)提出下述見解，實際上，以羧酸類藥劑為基礎的聚甲基鋁氧烷製法「不會生成適合觸媒用途的鋁氧烷」；此外，該先前技藝也無法彰顯以本發明之方法所製造之產物所具有的對脂肪族烴類溶劑之穩定性與較高之貯存穩定性等特色，以及本發明某些具體實例中製造新穎之低TMAL含量產物的可能性。該先前技藝對於二氧化碳的完全甲基化似乎也未完全明白記載。不僅如此，如下文中所舉實例亦說明了，我們已經發現與先前技藝之非均相實例形成強烈對比的，能令此一反應維持均相的條件。

本發明還發現，舉例而言，在某些具體實施例中，由本發明所提出的PMAO之製備方法可生成一種幾乎沒有TMAL的產物，因為從該產物的氫原子(^1H)核磁共振(NMR)光譜中不曾觀察到獨立的PMAO與TMAL信號。

相較於以本技藝傳統上已知的製造鋁氧烷之水解法而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

言，本發明所提出的方法可產生較高的鋁回復率，而相較於以本技藝傳統上已知的製造鋁氧烷之水解法而言，本發明所提出的方法也能夠產生具有較高之貯存穩定性的聚甲基鋁氧烷；最後，不同於以本技藝傳統上已知的製造鋁氧烷之水解法，本發明所提出的方法能夠在脂肪族溶劑的存在下，以高產率生成聚甲基鋁氧烷。

轉化甲基鋁氧烷先質的較佳方法為視需要將一具催化效果之份量的甲基鋁氧烷與該先質加在一起，並在足以將其有效轉化成所想要之甲基鋁氧烷組合物的最低溫度下加熱一段合理的時間。如果在此方法中使用溶劑作為選擇性成分，則也可藉由移除或以其它方式限制溶劑之量來增加有機金屬物種之濃度，而使反應更易於進行。

本發明在其最佳之具體實施例中，為一以產生聚甲基鋁氧烷組合物來形成具有觸媒用途之聚甲基鋁氧烷的新穎方法，在某些具體實施例中，該聚甲基鋁氧烷組合物是一種幾乎不含有三甲基鋁的新穎聚甲基鋁氧烷組合物，此方法包括如先前所述之被適當取代的先質組合物之熱和/或觸媒轉化。一種製備先質組合物的較佳方法為以羧酸或二氧化碳處理三甲基鋁，然而，如將為熟諳此藝者所知，尚有許多其它方法可用來製備此種能轉化成所想要之最終產物的先質組合物。

必要時，有載體的聚烷基鋁氧烷組合物可在一適當之載體材料存在的情況下以進行前述反應來加以製備；此外，有載體的烷基鋁氧烷也可藉由以分離的、獨立的步驟形成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

本發明之烷基鋁氧烷，並接著使該烷基鋁氧烷與該載體材料反應的方式來加以製備。氧化物的載體材料，如二氧化矽，是特別好的選擇。最好是把烷基鋁氧烷置於一種已加熱至足夠高溫(例如至少85℃，較佳約100℃)之適當溶劑中，令烷基鋁氧烷溶解，而在與載體材料結合之後，於整個系統被冷卻時，將會由溶液中析出並與載體接觸(例如，至少85℃，最好是大約100℃)。

目前發現由本發明所形成的非水解PMAO(PMAO-IP)相較於傳統上前述有載體甲基鋁氧烷("SMAO")製程中由水解法所製備的PMAO而言，具有令人意想不到的優點。PCT專利出版品第WO 96/16092號中描述了一種以在惰性氣體中及在足以使鋁氧烷凝固於載體材料的溫度下，加熱一種含有鋁氧烷的載體材料所製備的有載體觸媒組份，在此一專利出版品中，該鋁氧烷和載體首先與一種在加熱處理步驟前被移除的稀釋劑或溶劑接觸，此一發現端賴於使用由三甲基鋁物種之受控水解所製備的鋁氧烷，本發明之應用揭示了形成鋁氧烷之新穎的非水解路徑，此路徑先前未曾被應用於製備有載體觸媒組份的問題上。令人驚訝的是，根據本發明，利用非水解聚甲基鋁氧烷(PMAO-IP)取代傳統的水解甲基鋁氧烷(PMAO)，容許了以較高的鋁回收率、較少的可萃取鋁量、優越的與過渡金屬組份之結合能力來製備有載體之鋁氧烷觸媒組份，該過渡金屬組份可被轉化成一種具有優越聚合活性的觸媒。當一相對應的有載體鋁氧烷觸媒組份係由傳統水解法製成的PMAO所製備時，可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

見到極低的鋁回復率，而其所產生的有載體鋁氧烷觸媒組份則僅有極差的例如與銻金屬之結合能力。

如將為熟諳此藝者所知，本發明方法所製造之鋁氧烷產物適用作為單一位址(金屬基)觸媒系統中之共觸媒，該觸媒系統適用於石蠟單體聚合反應，而其使用之方式類似於目前已知且被同樣使用之鋁氧烷組合物。

本發明將進一步以實例說明如下。

實例

使用標準的無氣套手工作箱及 Schlenk 線技術，在己烷中，於 85°C，150 psig 的總壓力下(乙烯加己烷加氫氣)，用 1:30 的外消旋-二氯乙烯雙茛基銻：三甲基鋁比，在鋁氧烷以 1000:1 的鋁：銻比之存在條件下進行聚合反應試驗，甲苯中的三甲基鋁(鋁重量百分率 37.2)和聚甲基鋁氧烷(PMAO)(鋁重量百分率 9.0)係得自於美國德州小鹿公園市(Deer Park, TX)的 Akzo Nobel 化學公司，並使用原進貨物料；而二苯甲酮與苯甲酸則得自於 Aldrich 化學公司，並置於氮氣壓中，且亦為使用原進貨物料。

實例 1

一份三甲基鋁溶液(2.00 克三甲基鋁，15.6 克甲苯)以一份二苯甲酮溶液(4.02 克二苯甲酮，15.6 克甲苯)處理之，並將所得混合物在 60°C 下加熱一個半小時，以生成一整體組成為 $((C_6H_5)_2MeCO)_{0.8}AlMe_{2.2}$ 的烷基鋁芳香基烷氧化物溶液，此一產物的氫原子(1H)核磁共振分析結果顯示它是一種不同化合物 $((C_6H_5)_2MeCO)_1AlMe_2$ 與 $((C_6H_5)_2MeCO)_1Al_2Me_5$

五、發明說明 (14)

的混合物，根據氫原子(^1H)核磁共振分析的結果可知，此一產物能夠在 60°C 下加熱許多小時而仍維持不變。

將一具催化效果份量的PMAO (0.35克，鋁重量百分率9.0)添加到該烷基鋁芳香基烷氧化物溶液中，並將其混合物在 60°C 下加熱3.2小時，當加熱時間終了時，此一產物的氫原子(^1H)核磁共振分析結果顯示烷氧基鋁物種已不復存在，而鋁氧烷部分則依然存在。使用Akzo Nobel化學公司所製造之傳統PMAO的乙烯聚合反應試驗中，對每克鋯而言通常每小時可產生700公斤的聚乙烯(700 kg PE/g Zr hr)，但如用此種聚甲基鋁氧烷來取代的話，則對每克鋯而言每小時可產生1380公斤的聚乙烯(1380 kg PE/g Zr hr)。

實例 2

一份三甲基鋁溶液(2.00克三甲基鋁，3.10克甲苯)以一份苯甲酸溶液(1.35克苯甲酸在18.4克甲苯中)在 0°C 下處理之，甲烷氣體被釋放出來。此一產物的氫原子(^1H)核磁共振分析結果顯示它是一種包含 PhMe_2COAl 與 Me-Al 和 Al-O-Al 部分的混合物，當此一混合物在 80°C 下加熱24小時，並不會發生變化。

將一具催化效果之份量的PMAO (0.83克，鋁重量百分率9.0)添加到烷基鋁烷氧化物和鋁氧烷的溶液中，並以抽真空方式移除溶劑，以形成一澄清、微黏性的液體。將此液體在 80°C 下加熱1小時又55分鐘，以形成一澄清、非結晶狀、可溶於甲苯的固體，此一固體的氫原子(^1H)核磁共振分析結果顯示烷氧基鋁物種已不復存在，而鋁氧烷部份則

五、發明說明 (15)

依然存在。由於沒有不可溶的含鋁副產物產生，故本製備法容許了具觸媒用途之聚甲基鋁氧烷的量產。在一於50℃溫度下進行的加速老化試驗中，由此一實例所製備的聚甲基鋁氧烷在直到第十天時仍能維持澄清、均相且無膠之狀態；而一由傳統水解法所製備的商用PMAO則於三到五天之內，在相同的溫度下即顯示有膠態的形成。使用此種聚甲基鋁氧烷的乙烯聚合反應試驗中，對每克鋁而言每小時可產生680公斤的聚乙烯(680 kg PE/g Zr hr)。

實例 3

令TMAL (15.00 克)與甲苯(9.25 克)混合，而後在室溫下與二氧化碳(3.74 克)反應以形成一烷氧基鋁和含有烷基鋁氧烷的PMAO先質組合物，此一混合物在100℃下加熱24小時以形成一澄清、微黏性的液體，其氫原子(^1H)核磁共振分析結果顯示它已經被轉化成PMAO，烷氧基鋁物種不再能被氫原子(^1H)核磁共振分析所偵測到。由於沒有不可溶的含鋁副產物產生，故本製備法容許了具觸媒用途之聚甲基鋁氧烷的量產。使用此種聚甲基鋁氧烷物質的乙烯聚合反應試驗中，在其一次為時三十分鐘的試驗中，對每克鋁而言每小時可產生2400公斤的聚乙烯(2400 kg PE/g Zr hr)。

實例 4

使用如實例2中所述的相同程序，在9.51克甲苯中的TMAL (8.00 克)以清潔的苯甲酸(5.40 克)處理之，以形成一含有芳香基烷氧基鋁的甲基鋁氧烷先質，在80℃的溫度下

五、發明說明 (16)

加熱此一混合物五個小時，以使其轉化成PMAO，由於沒有不可溶的含鋁副產物產生，故本製備法容許了具觸媒用途之聚甲基鋁氧烷的量產。

圖1顯示了得自於商品來源的傳統PMAO之氫原子(^1H)核磁共振光譜中的Me-Al區域，該光譜明顯包含了兩個信號，一個來自於甲基鋁氧烷物種的寬信號，以及一個來自於三甲基鋁物種的較尖銳信號；圖2顯示了由本實例所製備之PMAO的氫原子(^1H)核磁共振光譜中的相同區域。不同於商業可得之PMAO，本發明之物質在該區域中僅顯示了一個寬信號，由於沒有清楚的來自於TMAL的氫原子(^1H)核磁共振信號可供識別，故本產物為幾乎不含有TMAL的物質。

實例5

一份三甲基鋁溶液(8.0克三甲基鋁在4.94克癸烷中)被以二氧化碳(1.9克的二氧化碳)處理八小時，此一混合物的氫原子(^1H)核磁共振分析結果顯示它含有 $(\text{CH}_3)_3\text{CO-Al}$ 、 $\text{CH}_3\text{-Al}$ 、與 Al-O-Al 等部分，在 100°C 的溫度下將這些樣品加熱二十四小時不會在其氫原子(^1H)核磁共振光譜中引起任何變化。然而，當在 120°C 的溫度下加熱五個鐘頭時，此反應混合物會變得稍微有雲霧狀，冷卻後並形成一黏性液體，由於不須要從本產物中分離固體的含鋁副產物，故本製備法容許了具觸媒用途之聚甲基鋁氧烷的量產。氫原子(^1H)核磁共振分析的結果顯示有來自於癸烷溶劑的信號、來自於微量之殘留第三丁氧基的信號、以及一個來自

五、發明說明 (17)

於甲基鋁氧烷物種的寬信號。

使用本實例所製備之聚甲基鋁氧烷的乙烯聚合反應試驗中。對每克鋁而言每小時可產生1100公斤的聚乙烯(1100 kg PE/g Zr hr)。

實例 6-15

在這些實例中的所有操作都是以最有用的無氣技術來進行，包括 Schlenk 線操作和鈍大氣套手工作箱技術，對工作箱內之大氣的線上監視通常顯示有 0.1-1.5 ppm 的氧氣(當打開前艙門時主衝程可達 2-6 ppm)與 0.5-3 ppm 的水(主衝程可達約 6 ppm)。聚合反應試驗則在一產自於高壓鍋工程公司，名為 ZIPPERCLAVE 的有套一公升不銹鋼壓熱鍋內進行，聚合反應在以 150 psig 壓力之乙烯有需要即供應至一裝填有 25-50 毫克之觸媒(含有 1-2 微莫耳的鋁，視其預期活性與預計試驗時間而定)，500 毫升己烷、及 2 莫耳 TEAL (做為清淨劑而存在)的反應器中進行，在每一次聚合反應試驗之前，反應器本體都被清除乾淨，並在 100°C - 120°C 的溫度下置於烘箱內乾燥一小時(與排自於加熱/冷卻夾套的水一起)。反應器總是在剛從烘箱取出，本體還燒燙的時候重新組合，且在反應器稍微冷卻時以氮氣噴淨 15-30 分鐘，噴淨後，重新接上再循環水浴，並將反應器加熱到 50°C，反應器以在己烷(300 毫升)中的 TEAL (0.2 莫耳)預處理之。

在使用之前，將 DAVISON 948 的微球狀氧化矽置於一氮氣流體化床中以煅燒法進行乾燥，表 1 摘要了本工作中所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明 (18)

使用的氧化矽。

由非水解法所製造的聚甲基鋁氧烷 (PMAO-IP) 係根據此處實例 3 所涵蓋之通用方法所製備。

表 1 煅燒結果

	煅燒溫度，°C	重量損失，(%)	殘留OH，毫莫耳/克
氧化矽 A	200°C	3.9	1.52
氧化矽 B	400°C	6.2	1.06
氧化矽 C	400°C	5.5	1.06
氧化矽 D	600°C	7.1	0.65
氧化矽 E	600°C	6.2	0.71

製造 SMAO 的一般程序：此為表 2 及 3 中所有樣品所使用的程序。一裝置有氣體入口、燒結玻璃遮斷器之氣體出口、溫度感應器及高架攪拌器(月牙形槳葉)的三頸玻璃反應器(250 毫升)被置於氮氣壓中，並裝填有 10.11 克的氧化矽(氧化矽 D)，將甲苯(45 克)加入其中以形成漿狀，同時開始攪拌，然後在 23-24°C 的溫度下於 0.5 小時內，在持續攪拌的狀況下逐滴添加一定量的 PMAO-IP 溶液(14.91 克，鋁重量百分率 14.8)，在添加完畢後，將該反應混合物加熱到 100 °C 以確保 PMAO-IP 的溶解作用，並維持於該溫度下一個小時。在反應混合物冷卻回室溫後，經由一外徑 1/4 英吋的聚乙烯環管將其傳送到一裝置有氣體入口、燒結玻璃遮斷器之氣體出口、及溫度感應器之底部燒結的三頸玻璃反應器(250 毫升)中，將上浮液移除，而 SMAO 產物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明 (19)

則經由底部的玻璃質混合物以過濾的方式分離出來，將過濾液收集並置於一旁等待分析。而後SMAO在一水浴中於50℃的溫度下，以抽真空的方式加以乾燥而獲得一自由流動的粉末，其結果摘錄於接下列表2及3中：

表2 SMAO 製備資料摘要

	SiO ₂	SiO ₂ (克)	PMAO	PMAO (鋁重量百分率)	甲苯 (總克數)	SMAO (克)	SMAO (鋁重量百分率)
比較實例A	氧化矽B	5.0	傳統型	9.0	60.2	5.5	9.7
實例6	氧化矽A	10.0	PMAO-IP	14.8	89.41	13.2	12.2
實例7	氧化矽C	20.0	PMAO-IP	15.1	186.7	20.97	11.4
實例8	氧化矽D	10.0	PMAO-IP	14.8	90.2	12.83	12.3
實例9	氧化矽E	10.0	PMAO-IP	13.3	66.2	14.1	14.1
實例10	氧化矽E	100	PMAO-IP	13.3	801	144	13.3

表3 SMAO 製備摘要

樣品	鋁：氧化矽 ¹ (克/克)	鋁 (重量百分率)	以SMAO形 ² 式存在之鋁 (百分率)	溶液中鋁含量 ³ (重量百分率)	可溶解鋁 ⁴ (百分率)
比較實例A	0.18	9.7	60	0.43	16
實例6	0.18	12.2	91	0.13	8
實例7	0.18	11.4	68 ⁵	0.28	6
實例8	0.18	12.3	88	<0.01	0
實例9	0.22	14.1	90	<0.01	0
實例10	0.22	13.3	87	<0.01	0

五、發明說明 (20)

- ¹ 所裝填之鋁的克數除以所裝填之乾燥氧化矽的克數。
- ² SMAO 中所回收之鋁的分率，以百分率表示之。
- ³ 由 SMAO 製備中所傾出或所濾出之上浮液中的鋁濃度。
- ⁴ 由過濾液或傾析液中所回收之鋁的分率，以百分率表示之。
- ⁵ 在此樣品中有異常的貯存損失。

轉化成觸媒：

表 3 中的 SMAO 樣品以容許與 SMAO 結合的鋁：鋁比高達 1:100 的狀況，從雙茛基二甲基鋁 (BIZ-M) 的甲苯溶液中，轉化成單一位址基的乙烯聚合反應觸媒，將具有包含熱電偶的少許螺紋之氣體入口轉接器、塞子、以及燒結之氣體轉接器的 250 毫升觸媒製備燒瓶 (三頸且底部燒結) 裝置妥當並進行抽真空測試，在套手工作箱中進行工作，將所選定之 SMAO 樣品 5 公克裝填於該儀器中，並以一高架攪拌器的轉軸置換該中央塞子，與此同時，在有橡皮蓋的玻璃瓶中備妥一份 10 克及三份 15 克裝填量的乾燥甲苯，此時另外也準備一個裝有 BIZ-M (通常為 100 毫克) 的 50 毫升隔片瓶與一根小的攪拌棒，加入足量的甲苯 (典型為 30 克) 以獲致完全的溶解。

在 Schlenk 線上進行工作，將第一份 10 克裝填量的甲苯用來使氧化矽泥漿化，然後開始溫和地攪拌，而後添加足量溶於 SMAO 中，可提供 1:100 之鋁：鋁比的 BIZ-M 溶液於其中，且將混合物加熱至 50°C 歷一小時，然後加以過濾；其

五、發明說明 (21)

後以兩份 15 克裝填量之甲苯來沖洗觸媒。將所有的過濾液集合在一起。

以塞子置換該攪拌器，將觸媒於室溫下以抽真空的方式加以乾燥直到觸媒的「噴泉現象」(由於溶劑蒸氣的出氣作用)無法再被觀察到為止(通常少於三十分鐘)，其後，觸媒在室溫下被追加乾燥三十分鐘，而後於 35℃ 的溫度下再乾燥三十分鐘。下列表 4-5 顯示觸媒製備及其性能資料摘要：

表 4 觸媒製備摘要⁶

SMAO	觸媒	鋁 ⁷ 重量	鋁 ⁸	可溶鋁 ⁹	鋁 ¹⁰ 重量	鋁 ¹¹	可溶鋁 ¹²	鋁/鋁比	D10	D50	D90
樣品	樣品	百分率	回收率	百分率	百分率	回收率	百分率		(微米)		
組合物A	組合物B	8.3	81	0.13	0.21	47	74	133	15	56	83
實例6	實例11	11.9	96	0.03	0.39	90	<8	103	25	51	76
實例7	實例12	11.4	74	<0.01	0.38	96	<8	101	30	53	80
實例8	實例13	11.9	88	<0.01	0.40	96	<8	101	20	49	73
實例9	實例14	13.9	93	<0.01	0.43	85	<8	109	22	48	72
實例10	實例15	13.3	95	<0.01	0.44	92	<8	102	17	51	79

⁶ 在本表以及後續的表格中利用表 3 做為樣品之索引。

⁷ 在分離出來之觸媒中的鋁濃度。

⁸ 由分離出來的觸媒中所回收之鋁的分率，以百分率表示之。

⁹ 由觸媒製備中所傾出或所濾出之上浮液中的鋁濃度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明 (22)

- ¹⁰ 在分離出來之觸媒中的鋁濃度。
- ¹¹ 由分離出來的觸媒中所回收之鋁的分率，以百分率表示之。
- ¹² 由觸媒製備中所傾出或所濾出之上浮液中的鋁濃度。

表 5 性能結果摘要

SMAO 樣品	觸媒樣品	活性公斤聚 乙烯/克小時	D10	D50 (微米)	D90	PBD公克/ 毫升
組合物A	組合物B	0.5	-	-	-	0.39
實例6	實例11	0.6	306	388	468	0.32
實例7	實例12	0.7	-	-	-	0.34
實例8	實例 13	0.65	-	-	-	0.34
實例9	實例14	1.6	432	507	573	0.36
實例10	實例15	1.3	392	451	492	0.36

上述資料顯示 PMAO-IP 煅燒後對氧化矽之結合比傳統的 PMAO-IP 更為完全，進而容許了以較高的鋁荷載來製備 SMAO，並產生可與鋁物種結合得更完全的 SMAO，也因此形成了更具有活性的觸媒。

前述之實例，由於其僅列述了本發明的某些具體實施例，故不應認定本發明僅侷限於此，本發明所尋求之專利權保護範圍如以下申請專利範圍所述。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 以非水解方法形成之聚烷基鋁氧烷組合物)

本發明係關於一種包括將鋁氧烷先質組合物非水解轉化成具有觸媒用途之鋁氧烷組合物的方法，該鋁氧烷先質組合物包含了可被烷基鋁部分烷基化的碳氧鍵。在本發明之一具體實施例中，此種具有觸媒用途的鋁氧烷組合物乃是一種幾乎完全不含有三甲基鋁的聚甲基鋁氧烷，而該中間性先質係藉由一種三烷基鋁化合物或一種三烷基鋁化合物之混合物，與一種包含碳氧鍵的化合物(如醇類、酮類、羧酸類或二氧化碳等)反應所形成，此方法可形成無載體或有載體的聚甲基鋁氧烷組合物。

英文發明摘要 (發明之名稱： "POLYALKYLALUMINOXANE COMPOSITIONS FORMED BY NON-HYDROLYTIC MEANS")

The present invention relates to a process which comprises the non-hydrolytic transformation of an aluminosilane precursor composition, comprising carbon-to-oxygen bonds which can be alkylated by an alkylaluminum moiety, into a catalytically useful aluminosilane composition. In one embodiment of this invention, the catalytically useful aluminosilane composition is a polymethylaluminosilane composition substantially free of trimethylaluminum. The intermediate precursor is formed by the reaction of a trialkylaluminum compound, or a mixture of trialkylaluminum compounds, and a compound containing a carbon-to-oxygen bond, such as an alcohol, ketone, carboxylic acid, or carbon dioxide. Either unsupported or supported polymethylaluminosilane compositions can be formed.

五、發明說明(5)

p18 ✓

是L. Resconi等人在巨分子雜誌(Macromol)，1990年輯，第23冊，頁4489-4491所發表的論文以及文中所列舉的參考文獻等，都顯示以一般方法製備的PMAO同時包含有甲基鋁氧烷物種與TMAL物種，這些研究者格外在PMAO的氫原子(^1H)存在兩個核磁共振(NMR)信號的基礎上獲致結論。圖1形成了本專利說明書的一部分，它以由一個來自於甲基鋁氧烷物種的寬波峰，與一個來自於三甲基鋁物種的明顯次波峰兩者所構成的光譜，說明了具商業用途之PMAO的氫原子(^1H)核磁共振。而由M. S. Howie在德州休士頓觸媒顧問公司於1993年舉行之研討會論文集集中所發表的論文：「甲基鋁氧烷及其它鋁氧烷類的-合成、特性描述與產製」中，也已提到PMAO無可避免地會含有TMAL，例如，在該論文集第247頁上敘述道：「MAO總是含有少量的TMA」；Howie更進一步提到：「從MAO中將TMA完全去除的可能性尚無法證明，而從MAO中將TMAL減量到極低程度的行為將衍生其它的問題」。

發明概述

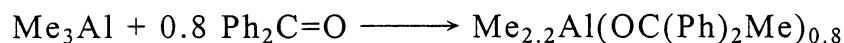
本發明在其一具體實施例中，係關於一種新穎的組合物，它是一種具有觸媒用途的組合物，包括幾乎完全不含有三烷基鋁的烷基鋁氧烷，例如由本發明之產物的氫原子(^1H)核磁共振(NMR)光譜中，無法個別地以單一物種辨識出存在於其中的TMAL。

本發明亦關於一種以非水解方式(例如，以熱和/或觸媒法)由特殊種類之鋁氧烷先質組合物形成鋁氧烷的方法，

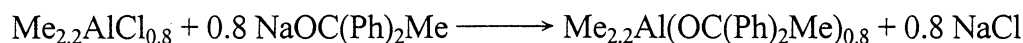
五、發明說明 (8)

修正
補充
本93年2月12日

鋁基團進行烷基化之碳原子的中間性先質組合物。為了說明這些先質組合物的性質，下列討論將提供形成那種形式之適當組合物方法的實例，但無論如何，此一討論不應被解釋成僅將本發明侷限為此處所舉實例的特殊方法，例如，僅是為了製備其中可能含有許多不確知其化學結構之化學物種的較佳鋁氧烷先質組合物的方法；舉例來說，如下文說明將交待清楚的，若某種酮，如苯并酚酮，與某種三烷基鋁化合物反應，如三甲基鋁，則將發生一加成反應，其結果將生成一種含有烷基鋁基團(在本例中為三甲基鋁)以及碳原子也鍵結到氧原子上之官能基(在本例中為1,1-二苯基乙氧基官能基團)的組合物：



同功異質體的先質組合物可以其它替代方法形成，在下文中將有較詳盡的描述；如另一實例，某種鹽類的置換反應可被寫成如下之型式：



如稍早所述，該先質中間體組合物可藉由使用某種含有碳氧化學鍵的藥劑來加以形成，可採用的適當化學藥劑可由醇類、酮類、以及羧酸類等代表性樣本中選取，一種已

六、申請專利範圍

1. 一種製備聚甲基鋁氧烷組合物之方法，其包括：
 - (a) 製備一種聚甲基鋁氧烷先質組合物，其係經非水解方法令三烷基鋁化合物或三烷基鋁化合物之混合物及含碳 - 氧鍵之化合物反應，其中氧對鋁之莫耳量比例為 0.5 至 1.0；
 - (b) 視需要添加觸媒量之聚甲基鋁氧烷，其中添加之觸媒鋁的莫耳量為不大於初始鋁量之約 10%；及
 - (c) 於溫度在約 60°C 至約 120°C 下熱轉化先質成聚甲基鋁氧烷組合物。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中含碳 - 氧鍵之化合物為二氧化碳。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中含碳 - 氧鍵之化合物係選自由醇、酮及羧酸所組成之群。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中三烷基鋁化合物之混合物包含三烷基鋁及一或多種包括含有二或更多個碳原子之烷基之三烷基鋁化合物。
5. 一種基本上無三烷基鋁之聚甲基鋁氧烷產物，其係由根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法所形成。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之聚甲基鋁氧烷產物，其係經載體化的。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之聚甲基鋁氧烷產物，其係經矽載體化的。
8. 一種用於烯烴聚合作用之觸媒組合物，其包括由根據

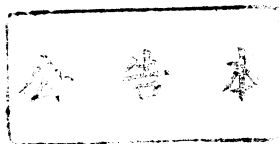
六、申請專利範圍

申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法所形成之聚

甲基鋁氧烷，其視需要位於載體上。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中氧對鋁之莫耳量比例為 0.67 至 0.8。

第 086106014 號專利申請案
中文圖式修正本(91 年 8 月)



1 8 2 ✓

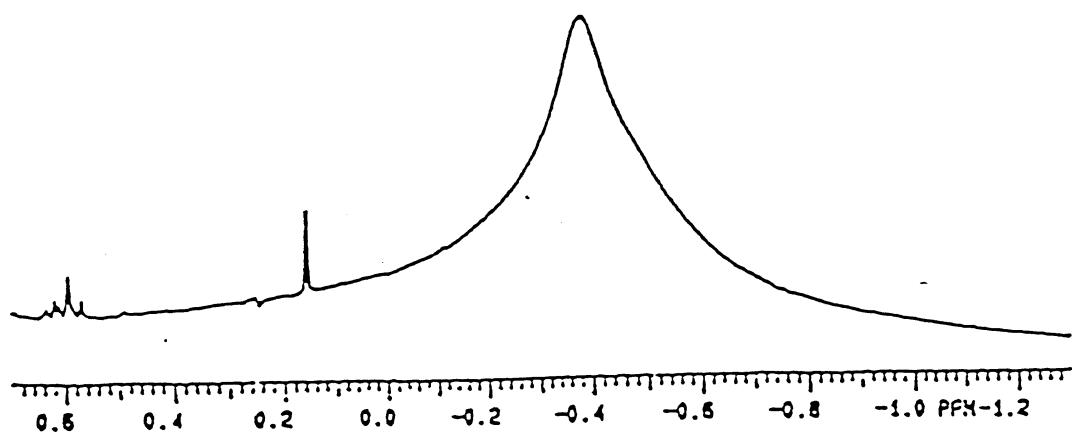


圖 1

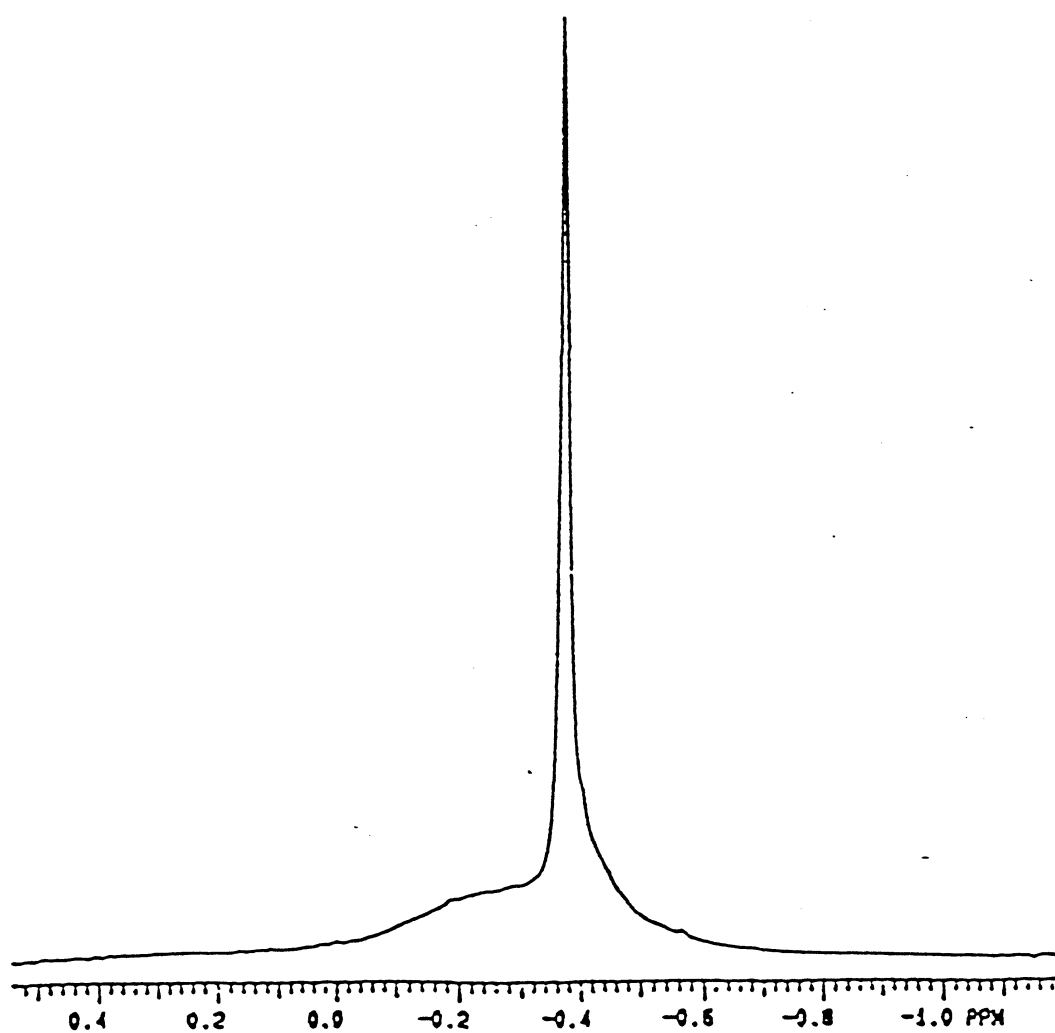


圖 2