

(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
 日本 1999年10月21日 11-299186 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)

裝

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)

本發明背景

發明範圍

本發明係關於一種製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法。更明確的說本發明係關於一種製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法，在金屬茂觸媒存在下，由烯烴或烯烴與至少一種可與之共聚合的共聚單體作連續淤漿聚合或連續氣相聚合，此方法其中包括：(1)提供聚合器；及(2)將觸媒移入聚合器中且當連續地將烯烴或烯烴及共聚單體餵入聚合器時將觸媒引入聚合器中，從而造成烯烴之均聚合或烯烴及共聚單體之共聚合，其中，此觸媒包含過渡金屬化合物其內含過渡金屬且其具有 η -鍵結連至環狀陰離子性配體，且在其中，在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴之均聚合之前或在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴及該共聚單體之共聚合之前，先將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理。

本發明方法係有利於在金屬茂觸媒存在下經由連續淤漿聚合或連續氣相聚合生產烯烴均聚物或烯烴共聚物，可穩定地執行而未發生無限定形式的聚合物。即經由本發明方法，由聚合器引出所製作的聚合物的收回管可預防塞滿無限定形式的聚合物，而使烯烴均聚物或烯烴共聚物可穩定地、有效地經由商業量產規模工廠作連續操作而製作。

先前之技藝

如慣常用於製備烯烴均聚物或烯烴共聚物(以下將均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

聚物及共聚物兩者共同簡稱為“烯烴聚合物”)的觸媒，已習知有下三種型態的觸媒：其中包括內含鈦之化合物及有機鋁化合物的一種內含鈦之觸媒；其中包括內含鈳之化合物及有機鋁化合物的一種內含鈳之觸媒；及一種內含鉻之觸媒。

除此類觸媒之外，作為烯烴聚合觸媒，最近已提出所謂的“金屬茂觸媒”，其中包含內含過渡金屬的金屬茂化合物。已習知金屬茂觸媒其有利點不僅在具有高聚合活性，且亦在當在金屬茂觸媒存在下執行烯烴的均聚合或共聚，可製作具有窄分子量分佈的烯烴均聚物，或不僅具有窄分子量分佈且亦具有均勻的共聚分佈的烯烴共聚物（即，構成共聚物的不同成分單體單位之比例亦均勻分佈）。也已習知，當上述具有該有利性質的烯烴聚合物帶有高的分子量，此烯烴聚合物將展示卓越的機械的性質，例如高勁度、高衝擊抗性及高環境—應力—抗裂性（ESCR）。具有該卓越機械性質的高分子量烯烴聚合物係高度有希望的作為模製材料以用於生產各種物品，例如瓶子、管及薄膜。因此，經由使用金屬茂觸媒的方法生產高分子量烯烴聚合物係已所欲求的。

在其中包括過渡金屬化合物的金屬茂觸媒存在下，用以聚合烯烴代表性之實施例方法，可提及一種溶液聚合方法，其中該聚合係在一種反應溶劑執行，此溶劑為所欲求之烯烴聚合物的溶劑，且因此將所欲求之烯烴聚合物製成溶在溶劑中之形式；及所謂的“微粒型聚合方法”，尤

五、發明說明(3)

其是一種方法其中烯烴聚合物係製作成微粒形式。該微粒型聚合方法之實施例包括淤漿聚合方法及氣相聚合方法。

此溶液聚合方法之問題在隨著聚合物分子量之增加，所製作的聚合物溶液黏度係大幅地提高，而使難以生產具有高分子量的聚合物。因此，當有須要經由在金屬茂觸媒存在下執行烯烴聚合以生產高分子量烯烴聚合物，必須使用微粒型聚合方法。

另一方面，金屬茂觸媒傾向於引起以下問題。金屬茂觸媒一般而言在聚合起始階段展示尤其高的聚合活性。因此，當該金屬茂觸媒用於微粒型聚合方法，在聚合起始階段發生強烈的聚合反應，且因此，聚合熱激烈地產生。熱生成速率變得高於自反應系統移除熱之速率。因此，於微粒聚合物製作中將形成局部的高溫度部分（熱點），且該熱點之溫度增加至相同或高於聚合物熔化之溫度。生成的熔融的聚合物顆粒相互融，從而產生無限定形式的聚合物。當於連續聚合方法中形成該無限定形式的聚合物，自聚合器收回所製作的聚合物之管將塞滿此無限定形式的聚合物，而使其變得不可能經由管自聚合器中收回製作聚合物，因此使得不可能連續地執行聚合。當一種方法不能連續地製備烯烴聚合物，且因此此方法之效率低，將使其難於以商業量產規模方法實施。

同時，已嘗試合成可有效解決上述問題的卓越的觸媒其，且已提出各種的方法合成該卓越的金屬茂觸媒。然而，所提出合成金屬茂觸媒之方法帶有問題，觸媒合成的聚

(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)

合行為之重現性係不良的。即，即使若經由相同方法合成金屬茂觸媒，每次觸媒合成時，不僅得到的觸媒的聚合活性改變，且得的觸媒抑制上述的問題（即，發生無限定形式的聚合物）的能力也改變。因此，已強烈地須要發展製備烯烴聚合物的微粒型聚合方法，其有利點在於即使當使用該慣常的金屬茂觸媒，可穩當地解決發生無限定形式的聚合物的問題，因此使能夠以商業量產規模連續生產烯烴聚合物。

本發明概要

在此情況下，本案發明人已作廣泛的及透徹的研究，基於發展改良的製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法，其在金屬茂觸媒存在下能夠穩定的連續生產烯烴聚合物。結果，未料到地已發現，在製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法中，由烯烴或烯烴與至少一種可與之共聚合的共聚單體，在金屬茂觸媒存在下，經由連續淤漿聚合或連續氣相聚合，可獲得上述目標，非常有效者，其中，在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴之均聚合之前或在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴及該共聚單體之共聚合之前，先將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理。基於上述新穎的發現，完成本發明。

因此，本發明主要目的在提供改良的製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法，其有利點在於金屬茂觸媒存在下，經由淤漿聚合或氣相聚合可連續生產烯烴均聚物或烯烴共

五、發明說明(5)

聚物，可穩定地執行而未發生無限定形式的聚合物，故可預防該無限定形式的聚合物塞滿聚合物收回管，因此使能夠以商業量產規模連續生產烯烴均聚物或烯烴共聚物。

經由以下詳細的描述與附加的申請專利範圍，本發明前述的及其它目標、特色及優點將顯見於那些熟悉此技藝的專業人士。

本發明詳細描述

依據本發明，提供一種製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法，其係在金屬茂觸媒存在下，由烯烴或烯烴與至少一種可與之共聚合的共聚單體，經由連續淤漿聚合或連續氣相聚合，

此方法其中包括：

(1) 提供聚合器；及(2) 將觸媒輸送入聚合器中且將觸媒引入聚合器中而連續地餵料烯烴或連續地餵料烯烴及共聚單體入聚合器中，從而造成烯烴之均聚合或烯烴及共聚單體之共聚合，此觸媒其中包括：

(A) 一種過渡金屬化合物其中包括其中具有 η -鍵結至環狀陰離子性配體的過渡金屬，

(B) (B-1) 活化劑化合物其中包括陽離子與一種未配位、相容的陰離子且能與過渡金屬化合物(A)反應以形成具有催化活性的金屬複合體，與(B-2)有機金屬化合物之混合物，(C) 一種固體成分，及視需要地

(D) 一種有機鋁化合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

其中，在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴之均聚合之前或在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴及該共聚單體之共聚之前，先將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理。

為易於了解本發明，如下列舉本發明實質上特色及各種較佳的具體之實施例。

1. 一種製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法，在金屬茂觸媒存在下，經由連續淤漿聚合或連續氣相聚合，由烯烴或烯烴與至少一種可與之共聚的共聚單體，該方法其中包括：

(1) 提供聚合器；及

(2) 將觸媒輸送入聚合器中且將觸媒引入聚合器中而連續地餵料烯烴或連續地餵料烯烴及共聚單體入聚合器中，從而造成烯烴之均聚合或烯烴及共聚單體之共聚，此觸媒其中包括：

(A) 一種過渡金屬化合物其中包括其中具有 η -鍵結至環狀陰離子性配體的過渡金屬，

(B) (B-1) 活化劑化合物其中包括陽離子與一種未配位、相容的陰離子且能與過渡金屬化合物(A)反應以形成具有催化活性的金屬複合體，與(B-2)有機金屬化合物之混合物，

(C) 一種固體成分，及視需要地

(D) 一種有機鋁化合物，

其中，在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴之均聚合之前或在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴及該共聚單體之共

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

聚合之前，先將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理。

2. 依據項目1之方法，其中在將該觸媒引入聚合器之前，先將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理。

3. 依據項目1之方法，其中將該觸媒引入聚合器之同時，將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理。

4. 依據項目1之方法，其中，在作觸媒氫氣處理時，該氫氣用量在0.5至50,000倍於該過渡金屬化合物(A)的莫耳量，其中該量的氫氣定義為內含在該氫氣中氫分子的莫耳量。

5. 依據項目2之方法，其中該聚合器帶有觸媒輸送管以作連接，在步驟(2)中，使用觸媒輸送介質將該觸媒輸送，此介質係流動在該觸媒輸送管中，且於其中經由將氫氣引入觸媒輸送介質中而執行該觸媒之氫氣處理，從而於經由觸媒輸送管輸送觸媒期間使氫氣接觸觸媒。

6. 依據項目5之方法，其中該觸媒輸送管聯結至其側壁，由一導管將氫氣餵料入觸媒輸送管，且於其中經由該導管將氫氣餵料入觸媒輸送管而將該氫氣導入觸媒輸送介質中。

7. 依據項目6之方法，其中該條將氫氣餵入觸媒輸送管的導管，係聯結至該聚合器中的觸媒輸送管。

8. 依據項目3之方法，其中具有觸媒輸送管連接的該聚合器，當將該觸媒引入聚合器中時，將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理，其係經由觸媒近端而引入氫氣。

9. 依據項目8之方法，其中將觸媒及氫引入聚合器

五、發明說明(8)

，係經由其中帶有具噴嘴的內管其及具噴嘴的外管的雙壁管，且其中係經由將觸媒餵入內管且將氫氣餵入外管而執行將氫氣引入。

10. 依據項目8方法，其中該聚合器具有管嘴以將該氫氣引入該聚合器中觸媒輸送管近端，且其中經由通過該噴嘴引入氫氣而執行氫氣引入。

11. 依據項目1、2或3中任何一項之方法，其中使用於該觸媒氫氣處理的氫氣其純度在99.99%莫耳比或更多。

12. 依據項目1、2或3中任何一項之方法，其中該烯烴為選自乙烯及C₃-C₂₀α-烯烴。

此外，考量項目1至12，可使用氮或路易斯酸取代該氫氣。

如下，將更詳細地描述本發明。

本發明中，本文之“聚合”意指均聚合或共聚。

考量發生無限定形式的聚合物之原因，可經由本發明方法加以預防，其中，在將觸媒導入聚合器之前，將觸媒與氫氣接觸而對觸媒作氫氣處理，尚未有完整的解釋。然而，其原因可假定如下。

(1) 在經由該觸媒對該烯烴之均聚合或該烯烴及該共聚單體之共聚之前，對金屬茂觸媒作氫氣處理，可適當地降低在聚合起始階段的觸媒聚合活性，而使可抑制在聚合起始階段強烈的產生聚合熱。

(2) 由於存在的氫氣已用於對金屬茂觸媒作氫氣處

(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)

理，在引入聚合器中的觸媒周圍的烯烴分壓暫時的降低，而使聚合速率在聚合起始階段適當地降低，從而抑制強烈的產生聚合熱。

在本發明方法中，作為烯烴均聚合或烯烴與至少一種可與之共聚合的共聚單體的共聚合反應模式，使用連續淤漿聚合或連續氣相聚合。其中較佳的聚合模式為連續淤漿聚合。

一般而言，在連續淤漿聚合中，在聚合反應介質中加入觸媒、至少一種單體及分子量調節劑（例如氫氣或二烯鋅），從而執行聚合反應。於聚合反應期間，反應系統呈固體微粒聚合物懸浮液形式。經由連續淤漿聚合執行烯烴聚合，在聚合器中連續地引入烯烴或烯烴與至少一種可與之共聚合的共聚單體之混合物，且連續地或間歇地引入觸媒、分子量調節劑（例如氫氣或二烯鋅）及聚合反應介質，而連續地或間歇地自聚合器中收回固體微粒聚合物懸浮液。將收回的固體微粒聚合物懸浮液輸送至裝備而於其中將懸浮液作後續的步驟，例如分離步驟及乾燥步驟。

當經由連續淤漿聚合執行本發明方法，聚合反應介質在聚合反應之下條件係呈液體的形成，且其係對聚合反應具惰性，且不會降低觸媒的聚合活性。

用於連續淤漿聚合的聚合反應介質之實施例，可提及惰性烴反應介質。進一步的，烯烴本身亦可使用作為聚合反應介質。

該惰性烴反應介質之實施例包括脂肪族的烴，例如丙

五、發明說明(10)

烷、正丁烷、異丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷及煤油；脂肪族環的烴，例如環戊烷、環己烷及甲基環戊烷；芳香族烴，例如苯、甲苯及二甲苯；鹵化烴，例如氯乙烷、氯苯及二氯甲烷；及其混合物。

在此類惰性烴反應介質之中，己烷、戊烷及異丁烷係較佳的。

另一方面，當經由連續氣相聚合執行本發明方法，於聚合反應條件之下，將內含烯烴或炔烴與至少一種可與之共聚合的共聚單體之混合物的氣體連續地流經包含觸媒之流動層。在聚合器中將所製作的烯烴聚合物連續地取代以新鮮烯烴或新鮮炔烴／共聚單體混合物，此係經由連續地將內含新鮮烯烴或新鮮炔烴／共聚單體混合物的氣體流經流動層，且連續地或間歇地自流動層收回內含製作烯烴聚合物的氣體。進一步的，考量用於連續氣相聚合的觸媒，將用過的觸媒連續地或間歇地自聚合器中收回而連續地或間歇地將新鮮觸媒引入聚合器中。

在本發明方法中，聚合器宜具有觸媒輸送管連接，且在步驟(2)中，將觸媒與觸媒輸送介質作輸送，其係在觸媒輸送管中流動。

作為該觸媒輸送介質之實施例，可提及惰性烴介質。

該惰性烴質之實施例包括脂肪族的烴，例如丙烷、正丁烷、異丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷及煤油；脂肪族環的烴，例如環戊烷、環己烷及甲基環戊烷；芳香族烴，例如苯、甲苯及二甲苯；鹵化烴，例如氯

五、發明說明(11)

乙烷、氯苯及二氯甲烷；及其混合物。在本發明方法中，烯烴單體，其在本發明方法中用作為製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之單體生料，亦可使用作為觸媒輸送介質。

當經由連續淤漿聚合執行本發明方法，觸媒輸送介質及聚合反應介質可相同或不同。例如可使用一組合物以己烷作為聚合反應介質且以甲苯作為觸媒輸送介質。

在本發明方法中，由烯烴製作烯烴均聚物，或由烯烴與至少一種可與之共聚合的共聚單體製作烯烴共聚物。

用於本發明方法烯烴之實施例包括乙烯及 $C_3 - C_{20}$ α -烯烴。特定的 $C_3 - C_{20}$ α -烯烴之實施例包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯及1-癸烯。用於本發明的共聚單體亦可為烯烴。即至少二種不同之烯烴，其係選自上述的烯烴之實施例而其可相互共聚合者。

若須要，用於本發明共聚單體化合物可以為烯烴以外者。該烯烴以外的共單體之實施例包括芳香族乙烯基化合物，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及對-甲基苯乙烯；極性乙烯基化合物，例如氯乙烯及丙烯腈；二烯，例如丁二烯及異噁烯(isoprene)；脂環族的烯烴，例如環己烯及原冰片烯；脂環族的二烯烴，例如環己二烯及原冰片二烯；炔類，例如可聚合的乙炔；及醛類，例如2-丙醛。

在本發明方法中，較佳地將乙烯均聚合或與至少一種選自 $C_3 - C_{20}$ α -烯烴的共聚單體作共聚合。更佳將乙烯均聚合或與至少一種選自 $C_3 - C_8$ α -烯烴的共聚單體

五、發明說明 (12)

作共聚合。

在本發明方法中，較佳地連續淤漿聚合或連續氣相聚合的反應壓力為介於一大氣壓下至50大氣壓。較佳地連續淤漿聚合或連續氣相聚合之反應溫度為介於40℃至120℃，更有利地在60℃至120℃。

當經由連續淤漿聚合執行本發明方法，較佳地在淤漿反應系統中形成聚合物之重量百分比（即，淤漿濃度）為60%重量比或較低，更有利地在40%重量比或較低。

在本發明方法中，在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴之均聚合或該烯烴及該共聚單體之共聚合之前，該觸媒必需作與氫氣接觸的氫氣處理。較佳地在該觸媒接觸烯烴或該共聚單體之前，將該觸媒先經過與氫氣接觸的氫氣處理。

該氫氣處理之實施例包括：（i）將該觸媒引入聚合器中之前，將該觸媒作與氫氣接觸的氫氣處理，及（ii）將該觸媒引入聚合器中之同時，將該觸媒作與氫氣接觸的氫氣處理。

以上方法（i）定義本發明中執行氫氣處理之實施例包括：（I）一種方法，其中，在本發明方法之步驟（2）中，將觸媒與觸媒輸送介質共同輸送，且經由將氫氣引入觸媒輸送介質中而執行觸媒氫氣處理，從而於觸媒輸送期間使氫氣接觸觸媒；及（II）一種方法，其中，在本發明方法步驟（2）之前（即，在開始將觸媒輸送入聚合器中之前），將觸媒置於，例如觸媒儲存槽中，再將氫氣引

五、發明說明 (13)

入內含觸媒的觸媒儲存槽中，從而使氫氣接觸觸媒。

以上項目 (i) 之氫氣處理方法可經由本發明方法的一種模式有效地執行，其中聚合器具有觸媒輸送管連接，且在步驟 (2) 中，將觸媒與觸媒輸送介質共同輸送，該觸媒輸送介質係在觸媒輸送管中流動，且經由將氫氣引入觸媒輸送介質中而執行觸媒氫氣處理，從而於經由觸媒輸送管輸送觸媒期間使氫氣接觸觸媒。

考量上述的本發明方法的模式，其中於經由觸媒輸送管輸送觸媒期間執行氫氣處理，較佳地觸媒輸送管將流體緊密地聯結至其側壁，一分支導管將氫氣餵料入觸媒輸送管中，且將氫氣引入觸媒輸送介質係經由將氫氣經導管餵入觸媒輸送管而執行。導管可聯結至觸媒輸送管，或在聚合器內或在聚合器外。

作為執行本發明中定義的氫氣處理之方法進一步之實施例，可提及一種方法，其中，在步驟 (2) 之前，經由將觸媒與內含氫氣的觸媒輸送介質混合而執行觸媒的氫氣處理，從而使氫氣接觸觸媒，且在步驟 (2) 中，將觸媒與觸媒輸送介質同時輸送。

以上執行本發明中定義的氫氣處理方法 (ii) 之實施例包括：一種方法，其中，以具有噴嘴之內管及具有噴嘴之外管的雙壁管將觸媒及氫引入聚合器中，且其中執行該氫氣的引入係經由將觸媒餵入內管且將氫氣餵入外管；或其中，該聚合器具有一噴嘴以將該氫氣引入該聚合器近端開口以引入觸媒，例如觸媒輸送管末端，且其中經由該噴

五、發明說明(14)

嘴引入氫氣而執行氫氣引入。

在本發明方法中，其中，經由噴嘴將氫氣引入觸媒輸送管近端，較佳地供應氫氣之噴嘴之頂端離引入觸媒開口例如觸媒輸送管末端，在聚合器內徑 $1/5$ 或較低，更佳者在聚合器內徑的 $1/10$ 或較低，最佳地在聚合器內徑的 $1/20$ 或較低。

考量本發明中觸媒的氫氣處理，較佳地氫氣使用量在 0.5 至 $50,000$ 倍於內含在金屬茂觸媒中的過渡金屬化合物(A)的莫耳量，其中氫氣用量定義為內含在氫氣中氫分子的莫耳量。當用於觸媒氫氣處理的氫氣用量少於 0.5 倍的過渡金屬化合物(A)莫耳量，將不能達成抑制發生無限定形式的聚合物之效應。另一方面，當用於觸媒氫氣處理的氫氣用量為大於 $50,000$ 倍的過渡金屬化合物(A)莫耳量，金屬茂觸媒之聚合活性會不利地減低。在本發明方法中，更佳者用於觸媒氫氣處理的氫氣用量為 10 至 $30,000$ 倍，更有利地為 100 至 $10,000$ 倍的過渡金屬化合物(A)莫耳量，其中氫氣用量定義為內含在氫氣中氫分子的莫耳量。

在本發明方法中，當該觸媒與觸媒輸送介質共同引入聚合器中，觸媒輸送介質中觸媒之高峰濃度較佳者在 $0.05 - 5 \text{ g / 公升}$ ，更佳在 $0.05 - 3 \text{ g / 公升}$ ，最佳地在 $0.05 - 0.5 \text{ g / 公升}$ 。本文之“高峰濃度”意指引入聚合器中觸媒的用量除以引入聚合器中觸媒輸送介質的用量之最大值。其限制條件為“觸媒用量”意指

五、發明說明 (15)

下列之總重：(A) 一種過渡金屬化合物其中包括具有 η 一鍵結至環狀陰離子性配體的過渡金屬，(B) 一種 (B-1) 與 (B-2) 之混合物，(B-1) 為其中包括陽離子與未配位的活化劑化合物，其係相容的陰離子且能與過渡金屬化合物 (A) 反應以形成具有催化活性的金屬複合體，且 (B-2) 為有機金屬化合物，(C) 一種固體成分，及 (D) 一種有機鋁化合物。

當將該觸媒引入聚合器，將觸媒餵入聚合器中線性速度較佳者為 $0.01 \text{ m/s} - 5 \text{ m/s}$ ，更佳為 $0.01 \text{ m/s} - 3 \text{ m/s}$ ，且更佳者為 $0.01 \text{ m/s} - 1 \text{ m/s}$ 。其限制條件為“線性速度”意指觸媒輸送介質用量除以引入觸媒的開口之橫切面，例如進入聚合器的觸媒輸送管末端。

使用於以金屬茂觸媒作氫氣處理之部分或所有氫氣，可用以作為分子量調節劑。尤其是，例如使用作為分子量調節劑的，可使用作為觸媒的氫氣處理，經由將氫氣引入觸媒輸送介質，其係與觸媒共同輸送至聚合器者（其中，於氫氣已與觸媒及觸媒輸送介質共同輸送引入聚合器之後，在聚合器中將氫氣用作為分子量調節劑）。在此案例中，當用於觸媒作氫氣處理的氫氣為部分的使用作為分子量調節劑氫氣，氫氣殘留部分作為分子量調節劑者，係直接的送入聚合器中，經由例如氫氣引入管且液密聯結至聚合器。

在本發明方法中，在觸媒的氫氣處理中考量介於金屬

五、發明說明 (16)

茂觸媒及氫氣之間的接觸時間，係無特定的限制；然而，較佳地接觸時間為 10 分鐘或較低，更有利地在 5 分鐘或較低，而更有利地在 1 分鐘或較低，而更有利地在 30 秒或較低，最有利地在 20 秒或較低。另一方面，較佳地接觸時間為 0.01 秒或更多，更有利地為 0.1 秒或更多。

較佳地在使用於觸媒的氫氣處理中氫氣的純度為 99.99% 莫耳比或更多，更有利地為 99.999% 莫耳比或更多，而更有利為 99.9999% 莫耳比或更多。該高純度氫氣可容易地得到，經由將氫氣接觸吸附劑，例如分子篩、活化的氧化鋁或銅氧化物，以自氫氣中去除雜質（例如水、氧、硫、一氧化碳、二氧化碳及氮氧化物）。氫氣中純度可經由氣體色層分析法測量（例如使用氣體色層分析法裝置模式 GC 8A，由 Shimadzu Corporation, Japan 製作及銷售）。

在本發明方法中，使用金屬茂觸媒作為烯烴聚合觸媒。

於此使用參考符號及下標以記述各種分子式，係分別地用以表明特定的元素，特定的取代基或其類似者，及特定的數字或其類似者，僅連接特定使用的分子式的參考符號及下標，且因此，相同參考符號及下標用於不同之分子式並不總是意指相同元素，取代基或其類似者及相同數字或其類似者，分別地。

於此於用週期表係指經由 CRC Press, Inc., 1989 發表且有版權的週期表。使用在此的“基團”係依據上述的週期表

五、發明說明 (17)

及 I U P A C 系統以對基團編號。

本文在此使用之” 烴基基團 ” 意指任何脂肪族的、環脂肪族的、芳香族基團或任何其組合。

本文在此使用之” 烴基氧基基團 ” 意指具有氧的烴基基團，其係經由氧鍵結而鍵結至化合物的金屬原子、類金屬、或碳、氮或磷原子。

本文在此使用之” 矽烷基基團 ” 意指內含矽基團鍵結，經由矽鍵結至化合物的金屬原子，類金屬，或碳，氮或磷原子。

本文在此使用之” 甲鍍烷基基團 ” 意指內含鍍基團鍵結，經由鍍鍵結至化合物的金屬原子，類金屬、或碳、氮或磷原子。

用於本發明方法包含烯烴聚合觸媒：

(A) 一種過渡金屬化合物其中包括具有 η - 鍵結至環狀陰離子性配體的過渡金屬；

(B) 一種 (B - 1) 與 (B - 2) 之混合物，(B - 1) 為其中包括陽離子與未配位的活化劑化合物，其係相容的陰離子且能與過渡金屬化合物 (A) 反應以形成具有催化活性的金屬複合體，且 (B - 2) 為有機金屬化合物；(C) 一種固體成分，及 (D) 一種有機鋁化合物。

如下，考量過渡金屬化合物 (A) 說明，其中包括具有 η - 鍵結至環狀陰離子性配體的過渡金屬 [以下稱為，簡單地引用作 ” 成分 (A) ”] 。

作為用於本發明的成分 (A) 之實施例，可提及由以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

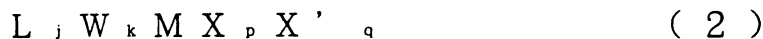
裝

訂

線

五、發明說明 (18)

下式 (2) 代表之化合物：



其中：

L 係各自獨立為 η - 鍵結的，環狀陰離子性配體，其係選自：環戊二烯基基團、茛基基團、四氫茛基基團、萸基基團、四氫萸基基團及八氫萸基基團，其中 η - 鍵結的，環狀陰離子性配體視需要地帶有 1 至 8 個取代基，其各自獨立帶有多至 20 個非氫原子且係獨立選自：C₁ - C₂₀ 烴基團、鹵素、C₁ - C₂₀ 經鹵素取代的烴基團、C₁ - C₁₂、氨基烴基基團、C₁ - C₁₂ 烴基氧基基團、C₁ - C₁₂ 二烴基氨基基團、C₁ - C₁₂ 烴基磷基基團、矽烷基基團、氨基矽烷基基團、C₁ - C₁₂ 烴基氧基矽烷基基團及鹵矽烷基基團；

M 為過渡金屬，其係選自週期表第 4 族的過渡金屬，係各個獨立具有式氧化反應態為 + 2、+ 3 或 + 4，過渡金屬係以 η^5 鍵結模式鍵結至少一種 L；

W 為二價取代基其具有多至 50 個非氫原子，其帶有一價鍵結至 L 及一價鍵結至 M，而使 W、L 及 M 共同形成金屬環；

X 係各自獨立為配體其具有多至 60 個非氫原子，其係單價 σ - 鍵結的陰離子性配體其具有二個價鍵結至 M，或二價 σ - 鍵結的陰離子性配體其具有一價鍵結至 M 及一

五、發明說明 (19)

價鍵結至 L ；

X' 係各自獨立為中性的路易士鹼配基化合物其具有多至 40 個非氫原子；

j 為 1 或 2，其限制條件為，當 j 為 2，二種 L 配體視需要地共同鍵結，經由具有多至 20 個非氫原子的二價基團，其係選自：C₁-C₂₀ 烴基二基團、C₁-C₁₂ 鹵烴基二基團、C₁-C₁₂ 烯基氧基基團、C₁-C₁₂ 烯基氨基基團、矽烷基二基團，鹵矽烷基二基團及氨基矽烷；

k 為 0 或 1 ；

p 為 0、1 或 2，其限制條件為當 X 為單價 σ-鍵結的陰離子性配體或二價 σ-鍵結的陰離子性配體鍵結，其具有一價鍵結至 M 且一價鍵結至 L，p 為整數其係比 M 式氧化反應態小一或更小的，且當 X 為二價 σ-鍵結的陰離子性配體其具有二價鍵結至 M，p 為整數其係比 M 式氧化反應態小 (j + 1) 或更小的；及

q 為 0、1 或 2。

用於以上式 (2) 化合物之 X 配體的實施例包括鹵素、C₁-C₆₀ 烴基團、C₁-C₆₀ 烴基氧基基團、C₁-C₆₀ 烴基醯胺基基團、C₁-C₆₀ 烴基磷基團、C₁-C₆₀ 烴基硫離子基基團、矽烷基基團及其組合物。

用於以上式 (2) 化合物的 X' 中性的路易士鹼配基化合物之實施例包括磷、醚類、胺類、C₂-C₄₀ 烯烴，C₁-C₄₀ 二烯及源自此類化合物的二價基團。本發明中，較佳地成分 (A) 為過渡金屬化合物由以上式 (2) 代

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

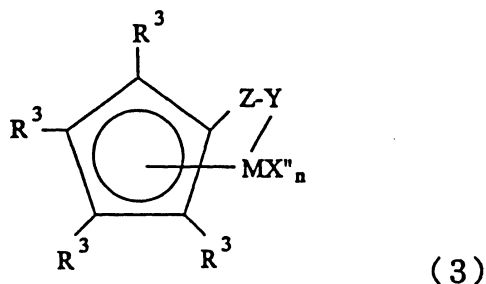
訂

線

五、發明說明 (20)

表，其中 j 為 1。

以上式 (2) 其中 j 為 1 之化合物較佳的實施例包括由以下式 (3) 代表之化合物：



其中：

M 為過渡金屬，其係選自鈦、鋯及鉛，係各個獨立為具有式氧化反應態為 + 2、+ 3 或 + 4；

R^3 係各自獨立為具有多至 20 個非氫原子的取代基，其係選自：氫、 $C_1 - C_8$ 烴基團、矽烷基基團、甲鍍烷基基團、氰基基團、鹵素及其組合物，其限制條件為，當取代基 R^3 為 $C_1 - C_8$ 烴基團、矽烷基基團或甲鍍烷基基團、二種相鄰的 R^3 取代基視需要地共同鍵結以形成二價基團，從而形成環結合一介於在環戊二烯基環上二種碳原子之間的鍵結，其係分別地鍵結至二種相鄰的 R^3 取代基；

X^n 係各自獨立為具有多至 20 個非氫原子的取代基，其係選自：鹵素、 $C_1 - C_{20}$ 烴基團、 $C_1 - C_{18}$ 烴基氧基基團、 $C_1 - C_{18}$ 烴基氨基基團、矽烷基基團、 $C_1 - C_{18}$ 烴基醯胺基基團、 $C_1 - C_{18}$ 烴基磷離子基團、 $C_1 - C_{18}$ 烴基硫離子基團及其組合物，其限制條件為二種 X^n 取代基視需要地共同形成中性的 $C_4 - C_{30}$ 共軛二烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

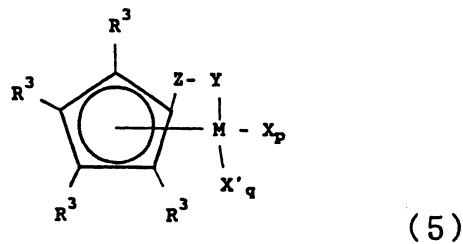
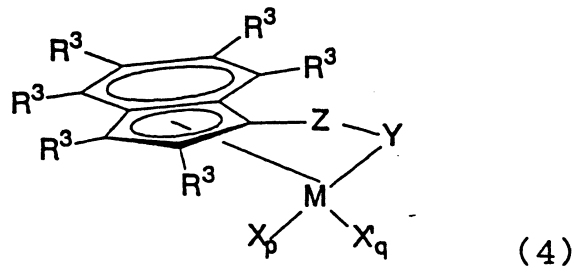
或隨意的共同形成二價基團；

Y 代表 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*-$ 或 $-PR^*-$ 其中 R^* 代表氫、 C_1-C_{12} 烴基團、 C_1-C_8 烴基氧基基團、矽烷基基團、 C_1-C_8 鹵化烷基基團及 C_6-C_{20} 鹵化芳基基團或其組合物；

Z 代表 SiR^*_2 、 R^*_2 、 $SiR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*=CR^*$ 、 $CR^*_2SiR^*_2$ 或 GeR^*_2 其中 R^* 之定義如上；及

n 為 1, 2 或 3。

其中 j 為 1 的上式 (2) 之化合物更佳之實施例包括由以下式 (4) 或 (5) 代表之化合物：



其中：

M 為係選自鈦、鋯及鉛之過渡金屬，係各個獨立為其具有式氧化反應態在 + 2、+ 3 或 + 4；

R^3 係各自獨立為具有多至 20 個非氫原子的取代基，

五、發明說明 (22)

其係選自：氫、 $C_1 - C_8$ 烴基團、矽烷基基團、甲鍺烷基基團、氰基基團、鹵素及其組合物，其限制條件為，當 R^3 取代基為 $C_1 - C_8$ 烴基團、矽烷基基團或甲鍺烷基基團，二種相鄰的 R^3 取代基視需要地共同鍵結以形成二價基團，從而形成環結合一介於在環戊二烯基環上二種碳原子之間的鍵結，其係分別地鍵結至二種相鄰的 R^3 取代基；

X 係各自獨立為具有多至 20 個非氫原子的取代基，其係選自：鹵素、 $C_1 - C_{20}$ 烴基團、 $C_1 - C_{12}$ 烴基氧基基團、 $C_2 - C_{12}$ 二（烴基）醯胺基基團、 $C_2 - C_{12}$ 二（烴基）磷離子基團、 $C_1 - C_{12}$ 烴基硫離子基基團、矽烷基基團及其組合物，或為安定陰離子性配體其係選自：烯丙基基團、2 - (N, N - 二甲氨基) 苯基基團及 2 - (N, N - 二甲氨基) 苄基基團，或為二價基團源自 $C_4 - C_{30}$ 共軛雙烯，其限制條件為 X 及 M 視需要地共同形成金屬環戊烯基團；

X' 係各自獨立為中性的共軛或非連結的雙烯其具有多至 40 個碳原子，其係未取代的或經取代以至少一種 $C_1 - C_{12}$ 烴基團且其與 M 共同形成 π - 複合體；

Y 代表 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*-$ 或 $-PRR^*-$ ，其中 R^* 為氫、 $C_1 - C_{12}$ 烴基團、 $C_1 - C_8$ 烴基氧基基團、矽烷基基團、 $C_1 - C_8$ 鹵化烷基基團及 $C_6 - 20$ 鹵化芳基基團或其組合物；

Z 代表 SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $\dot{S}iR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*_2 = CR^*_2$ 、 $CR^*_2SiR^*_2$ 或

五、發明說明 (23)

$G e R^*_{2}$ ，其中 R^* 之定義如上；

P 為 0、1 或 2；及

q 為 0 或 1，

前題為：

當 P 為 2， q 為 0，且 M 之式氧化反應態為 + 4 X 係各自獨立為具有多至 20 個非氫原子的取代基且其係選自：鹵素、 $C_1 - C_{20}$ 烴基團、 $C_1 - C_{12}$ 烴基氧基基團、 $C_2 - C_{12}$ 二（烴基）醯胺基基團、 $C_2 - C_{12}$ 二（烴基）磷離子基團、 $C_1 - C_{12}$ 烴基硫離子基基團、矽烷基基團及其組合物；

當 p 為 1， q 為 0，且 M 之式氧化反應態為 + 3 且 X 為安定陰離子性配體，其係選自：烯丙基基團、2 - (N ， N - 二甲氨基) 苯基基團及 2 - (N ， N - 二甲氨基) - 苄基基團，或 M 之式氧化反應態為 + 4 且 X 為二價基團其源自 $C_4 - C_{30}$ 共軛二烯或 X 及 M 共同形成金屬環戊烯基團；及

當 p 為 0， q 為 1，且 M 之式氧化反應態為 + 2 且 X' 為中性的共軛或非連結的雙烯其具有多至 40 個碳原子，其係未取代的或經取代以至少一種 $C_1 - C_{12}$ 烴基團近其與 M 共同形成 π - 複合體。

用於本發明的 (A) 成分特定之實施例包括：

[(N - 第三丁基醯胺基) (四甲基 - η^5 - 環戊二烯基) - 1，2 - 乙烷二基] 二甲基鈦，

((N - 第三丁基醯胺基) (四甲基 - η^5 - 環戊二烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

基)二甲基矽烷]二甲基鈦，

{(N-甲基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)
二甲基矽烷]二甲基鈦，

{(N-苄基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)
二甲基矽烷]二甲基鈦，

{(N-苄基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)
二甲基矽烷]二甲基鈦，

{(N-第三丁基醯胺基)(η^5 -環戊二烯基)-1
，2-乙烷二基]二甲基鈦，

{(N-第三丁基醯胺基)(η^5 -環戊二烯基
)。i m 乙基矽烷]二甲基鈦，

{(N-甲基醯胺基)(η^5 -環戊二烯基)-1，2
-乙烷二基]二甲基鈦，

{(N-甲基醯胺基)(η^5 -環戊二烯基)二甲基矽
烷]二甲基鈦，

{(N-第三丁基醯胺基)(η^5 -節基)二甲基矽烷
]二甲基鈦，及

{(N-苄基醯胺基)(η^5 -節基)二甲基矽烷]鈦
二甲基。

進一步的，用於本發明的(A)成分特定之實施例亦包括那些化合物，其具有如上述的特定之實施例(A)成分相同命名者，除了本文之“二甲基”，其出現在各個命名之後且緊接地出現本文之下列“鈦”之後，且其相應於以上式(3)中之X”，係取代以任何以下術語：“二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

苄基”、“2 - (N , N - 二甲氨基) 苄基”、“2 - 丁烯 - 1 , 4 - 二基”、“s - 反 - η^4 - 1 , 4 - 聯苯基 - 1 , 3 - 丁二烯”、“s - 反 - η^4 - 3 - 甲基 - 1 , 3 - 戊二烯”、“s - 反 - η^4 - 1 , 4 - 二苄基 - 1 , 3 - 丁二烯”、“s - 反 - η^4 - 2 , 4 - 六二烯”、“s - 反 - η^4 - 1 , 3 - 戊二烯”、“s - 反 - η^4 - 1 , 4 - 二甲苯基 - 1 , 3 - 丁二烯”、“s - 反 - η^4 - 1 , 4 - 雙 (三甲基矽烷基) - 1 , 3 - 丁二烯”、“s - 順 - η^4 - 1 4 - 聯苯基 - 1 , 3 - 丁二烯”、“s - 順 - η^4 - 3 - 甲基 - 1 , 3 - 戊二烯”、“S - 順 - η^4 - 1 4 - 二苄基 - 1 , 3 - 丁二烯”、“s - 順 - η^4 - 2 , 4 - 六二烯”、“s - 順 - η^4 - 1 3 - 戊二烯”、“s - 順 - η^4 - 1 4 - 二苯亞甲基異 - 1 , 3 - 丁二烯”及“s - 順 - η^4 - 1 4 - 雙 (三甲基矽烷基) - 1 , 3 - 丁二烯”。

用於本發明之過渡金屬化合物 (A) 可為一般經由慣常的方法合成的。作為如用於本發明的過渡金屬化合物如成分 (A) 的合成方法之較佳的實施例，可提及一種方法其揭示於 U.S. Patent No. 5 , 4 9 1 , 2 4 6 。

如下，說明用於本發明的混合物 (B) [以下通常稱為“成分 (B) ”] 。成分 (B) 為下列之混合物：

(B - 1) 一種活化劑化合物 [以下通常稱為成分 (B - 1) ”] 其較佳者存在 0 . 5 至 1 0 倍於過渡金屬化合物 (A) 的莫耳量，及 (B - 2) 一種有機金屬化合物 [以下通常稱為“成分 (B - 2) ”] 其較佳者存在量為

五、發明說明 (26)

0.05 至 20 倍於活化劑化合物 (B - 1) 的莫耳量，其中活化劑化合物 (B - 1) 包含陽離子與未配位、相容的陰離子，其中活化劑化合物 (B - 1) 能過渡金屬化合物 (A) 與反應以形成具有催化活性的金屬複合體。

較佳地有機金屬化合物 (B - 2) 係由以下式 (1) 代表：



其中：

M 為一種元素，其係選自週期表 1 至 15 族之元素，

R 係各自獨立為 C₁ - C₁₂ 線性的、分支的或環烷基基團或 C₆ - C₂₀ 芳基基團，

X 係各自獨立為鹵素、氫或 C₁ - C₁₀ 烷氧基基團，

m 為 M 的式氧化反應態，且

n 為 1 至 m 之整數，其中 m 之定義如上。

在用於本發明方法的觸媒中，經由介於成分 (A) 及 (B - 1) 之間的反應形成金屬複合體，且此金屬複合體作為觸媒活化種類，其展示高的烯烴聚合活性。

在用於本發明方法的觸媒中，成分 (C) 用作載體以在其上支持上述的活化種類 (即，經由介於成分 (A) 及 (B - 1) 之間的反應形成金屬複合體) 。

在用於本發明方法的觸媒中，成分 (B - 2) 作用以在介於活化種類及成分 (C) 之間形成鍵結。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

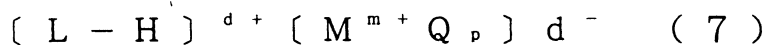
線

五、發明說明 (27)

較佳地使用作為成分 (C) 的固體成分大體上已無羥基基團。

考量本文之“未配位、相容的陰離子”，說明如下。本文之“未配位”意指陰離子能與成分 (A) 過渡金屬形成配位鍵結，或陰離子能僅與過渡金屬形成弱的配位鍵結，而使容易地經由中性的路易士鹼取代，例如 α -烯烴。進一步的，本發明中，“未配位”陰離子為一種陰離子當其不與過渡金屬形成配位鍵結（在該案例中，陰離子作為電價平衡陰離子，在用於本發明方法的觸媒中）時，將不經歷降解，而使可避免中和以上提及複合體作為活化種類 (A) 成分，且由於陰離子降解形成中性的副產物。本文之“相容的”意指陰離子即使當活化劑化合物 (B - 1) 降解，陰離子將不降解成中性，且陰離子將不會有害地影響使用在本發明中觸媒之聚合。

(B - 1) 成分之實施例包括由以下式 (7) 代表之化合物：



其中：

$[L - H]^{d+}$ 為供質子的布忍斯特酸，

其中

L 為中性的路易士鹼，及

d 為 1 至 7 之整數；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

$[M^{m+} Q_p]^{d-}$ 為未配位、相容的陰離子，其中

M 為選自週期表 5 至 15 族的金屬或非金屬，

Q 係各自獨立選自下列群類：氫化物、鹵素、 $C_2 - C_{20}$ 二烴基醯胺基基團、 $C_1 - C_{30}$ 烴基氧基基團、 $C_1 - C_{30}$ 烴基團及 $C_1 - C_{40}$ 經取代烴基團，其中單獨的 Q 視需要地為鹵化物，

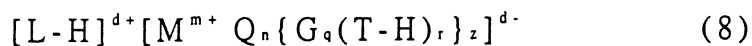
m 為 1 至 7 之整數，

p 為 2 至 14 之整數，

d 之定義如上，及

$p - m = d$ 。

用於本發明 (B - 1) 成分較佳的實施例包括由以下式 (8) 代表之化合物：



其中：

$[L-H]^{d+}$ 為供質子的布忍斯特酸，

其中

L 為中性的路易士鹼，及

d 為 1 至 7 之整數；及

$[M^{m+} Q_n \{ G_q (T-H)_r \}_z]^{d-}$ 為未配位、相容的陰離子，

其中

M 為選自週期表 5 至 15 族的金屬或非金屬，

五、發明說明 (29)

Q 係各自獨立選自下列群類：氫化物， $C_2 - C_{20}$ 二烷基醯胺基基團、 $C_2 - C_{20}$ 、烷氧化物基團、 $C_6 - C_{30}$ 芳族烴基氧化物基團、 $C_1 - C_{30}$ 烴基團、 $C_1 - C_{40}$ 經鹵素取代的烴基團及 $1 - C_{40}$ 烴基 - 或 $1 - C_{40}$ 鹵烴基 - 經取代有機非金屬基團，其中單獨的 Q 視需要地為鹵化物，

G 係各自獨立為 $C_1 - C_{30}$ 多價的烴基團其具有價數 $(r + 1)$ ，

T 代表 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 或 $-PR-$ 其中 R 代表氫、 $C_1 - C_{12}$ 烴基基團、 $C_1 - C_8$ 三烴基矽烷基基團或 $C_1 - C_8$ 三烴基鍍基團，

m 為 1 至 7 之整數，

n 為 0 至 7 之整數，

q 為 0 或 1，

r 為 1 至 3 之整數，

Z 為 1 至 8 之整數，

d 之定義如上，及

$n + z - m = d$ 。

考量在式 (8) 中的 G 基團，當 G 基團為二價基團，較佳地 G 基團以鍵結至 M 及 T 兩者。更佳用於本發明 (B - 1) 成分之實施例包括由以下式 (9) 代表之化合物：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

其中：

(L - H) ⁺ 為供質子的布忍斯特酸，其中

L 為中性的路易士鹼內含碳、氮、磷或硫；及

[B Q₃ Q'] ⁻ 為未配位、相容的陰離子，其中

Q 各自獨立代表 C₆ - C₂₀ 芳基基團，其係未取代的或經取代以至少一種取代基，其係選自：C₆ - C₂₀ 烴基團及鹵素，及

Q' 為 C₆ - C₂₀ 芳基基團經取代以烴基基團。

在以上式 (9) 中，較佳地 L 係由以下式代表之化合物：

$$M R_n$$

其中：

M 代表碳、氮、磷或硫；

R 各自代表氫、C₁ - C₃₀ 線性的、分支的或環烷基基團、C₁ - C₂₀ 烷氧基基團或 C₆ - C₈₀ 芳基基團，其限制條件為，當二種 R 基團為 C₁ - C₃₀ 線性的或分支的烷基基團，二種烷基基團視需要地共同鍵結以與 M 共同形成環；及

n 為 2 或 3，前題為：

當 n 為 2，M 代表碳或硫，及

當 n 為 3，M 代表氮或磷。

用於本發明的供質子的布忍斯特酸特定之實施例包括

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

三烷基銨陽離子，其得經以三烷基基團取代四分之三的銨陽離子，例如三乙基銨、三丙基銨、三（正丁基）銨、三甲基銨、三（第三丁基）銨、三（辛基）銨、二乙基甲基銨、二丁基甲基銨、二丁基乙基銨、二己基甲基銨、二辛基甲基銨、二癸基甲基銨、二—十二烷基甲基銨、二—十四碳烷基甲基銨、二—十六碳烷基甲基銨、二—十八碳烷基甲基銨、二—二十碳烷基甲基銨及雙（氫化獸脂烷基）甲基銨；及N，N—二烷基苯胺陽離子，例如N，N—二甲基苯銨、N，N—二乙基苯銨、N，N—2，4，6—五甲基苯銨，N，N—二甲苳基苯銨。供質子的布忍斯特酸進一步之實施例包括二烷基銨陽離子，例如二（異丙基）銨及二環己基銨；三芳族烴基鎘陽離子，例如三苯基鎘、三（甲基—苯基）鎘及三（二甲基苯基）鎘；二烷基銦陽離子，例如二甲基銦及二乙基銦；及二芳族烴基銦陽離子，例如二苯基銦。用於本發明的未配位、相容的陰離子特定之實施例包括：三苯基（羥基苯基）硼酸鹽；聯苯基二（羥基苯基）硼酸鹽；三苯基（2，4—二羥基苯基）硼酸鹽；三（對—甲苯基）（羥基苯基）硼酸鹽；三（五氟苯基）（羥基苯基）硼酸鹽；三（2，4—二甲基苯基）（羥基苯基）硼酸鹽；三（3，5—二甲基苯基）（羥基苯基）硼酸鹽；三（3，5—二—三氟甲基苯基）（羥基苯基）硼酸鹽；三（五氟苯基）（2—羥基乙基）硼酸鹽；三（五氟苯基）（4—羥基丁基）硼酸鹽；三（五氟苯基）（4—羥基環己基）硼酸鹽；三（五氟苯基）〔4

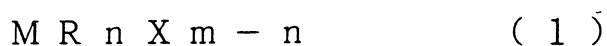
五、發明說明 (32)

— (4' - 羥基苯基) 苯基 } 硼酸鹽 ; 及三 (五氟苯基) (6 - 羥基 - 2 - 萘基) 硼酸鹽。

在此類硼酸鹽化合物之中，三 (五氟 - 苯基) (羥基苯基) 硼酸鹽係最佳地。

可用於本發明的其它未配位、相容的陰離子特定之實施例包括硼酸鹽化合物，其係經由以 - N H R 基團取代在上述硼酸鹽化合物的特定實施例之羥基基團而得到，其中 R 為甲基基團、乙基基團或第三丁基基團。本發明中，較佳地成分 (B - 1) 用量在成分 (A) 莫耳量的 0 . 5 至 1 0 倍。更佳者成分 (B - 1) 莫耳量為成分 (A) 莫耳量的 0 . 8 至 5 倍，更有利地為 1 至 2 倍。

本發明中，較佳地有機金屬化合物 (B - 2) [以下通常稱為 " 成分 (B - 2) "] 係由以下式 (1) 代表：



其中：

M 為一種元素，其係選自週期表 1 至 1 5 族之元素，

R 係各自獨立為 C₁ - C₁₂ 線性的、分支的或環烷基團或 C₆ - C₂₀ 芳基基團，

X 係各自獨立為鹵素、氫或 C₁ - C₁₀ 烷氧基基團；

m 為 M 的式氧化反應態；及

n 為 1 至 m 之整數，其中 m 之定義如上。

考量用於本發明的成分 (B - 2) ，更佳為：

五、發明說明 (33)

在式 (1) 中 M 為一種元素，其係選自：週期表 2 及 13 至 15 族之元素；及

在式 (1) 中 R、X、m 及 n 之定義如上式 (1)。

成分 (B - 2) 可為複數的型態的由式 (1) 代表的化合物之混合物。

用於本發明的成分 (B - 2) 最佳地之實施例包括由以下式 (10) 代表之有機鋁化合物：



其中

R 係各自獨立為 C₁ - C₁₂ 線性的、分支的或環烷基基團或 C₆ - C₂₀ 芳基基團；

X 係各自獨立為鹵素、氫或 C₁ - C₁₀ 烷氧基基團；
及

n 為 1、2 或 3。

在式 (10) 中代表成分 (B - 2) 較佳的形式之 R 基團之實施例包括甲基基團、乙基基團、丁基基團、己基基團、辛基基團、癸基基團、苯基基團及甲苯基基團。在式 (10) 中代表成分 (B - 2) 較佳的形式之 X 基團之實施例包括甲氧基基團、乙氧基基團、丁氧基基團及氫原子。

用於本發明的 (B - 2) 成分之特定實施例包括三烷基鋁，例如三甲基鋁、三乙基鋁、三丁基鋁、三己基鋁、

五、發明說明 (34)

三辛基鋁及十三碳烷基鋁，以及其中三烷基鋁化合物與醇反應之產物，此醇例如甲、乙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、癸醇或其類似者。該反應產物之實施例包括甲氧基二甲基鋁、乙氧基二乙基鋁及丁氧基二丁基鋁。在生產該反應產物中，較佳地介於三烷基鋁與醇之間的混合比例係 0.3 至 20，更有利地在 0.5 至 5，而更有利地在 0.8 至 3，就 A1 / OH 比例而言。當得自烷基鋁與醇以混合比例為 1（就 A1 / OH 莫耳比而言）的反應產物的有代表性之實施例，可提及甲氧基二甲基鋁、乙氧基二甲基鋁、乙氧基二乙基鋁及其類似者。本發明中，較佳的（B-2）成分實施例包括三甲基鋁、三乙基鋁或三丁基鋁。

本發明中，較佳地（B-2）成分莫耳量為 0.05 至 20 倍於成分（B-1）的莫耳量。更佳者成分（B-2）用量在 0.07 至 2 倍，更有利地在 0.1 至 1 倍，最有利地 0.2 至 0.8 倍於成分（B-1）的莫耳量。

本發明中，成分（B）〔其係經由成分（B-1）及（B-2）以特定的莫耳比相互混合且接觸而得到〕可牢固地附於成分（C）上。為強化成分（B）附於成分（C）上的牢固度，有須要將成分（B-1）及成分（B-2）相互反應而得到成分（B）的反應混合物，而不是成分（B-1）與（B-2）的簡單混合物。尤其是，當成分（B-1）由以上式（8）代表之化合物，成分（B-1）帶有 1 至 3 個 T-H 基團〔例如在式（9）中的羥基基

五、發明說明 (35)

團)，且因此可與有機鋁化合物（例如三烷基鋁）反應，其係成分（B-2）較佳的實施例，從而生產反應其混合物，其中一部分或所有成分（B-1）已與成分（B-2）反應。成分（B-1）與成分（B-2）反應之比例可容易地控制，經由改變混合比例為成分（B-1）及（B-2）。例如當成分（B-1）帶有一個T-H基團（例如羥基基團），成分（B-1）及（B-2）可以1或更多的〔（B-1）／（B-2）〕莫耳比相互反應，取決於在成分（B-2）中反應性有機基團之數目。當成分（B-1）的莫耳量相同或小於門檻量，此門檻量指在成分（B-2）中所有反應性的有機基團已經由與成分（B-1）反應而耗盡，所有成分（B-1）與成分（B-2）反應。當成分（B-1）的莫耳量大於門檻量，其中在成分（B-2）中所有反應性的有機基團經由與成分（B-1）反應而耗盡，成分（B-1）之一部分保持未與成分（B-2）反應。當成分（B）為得自部分的或所有的成分（B-1）與成分（B-2）的反應混合物，成分（B）可非常牢固地附於成分（C）上。

在生產用於本發明方法的觸媒，成分（B）可牢固地附於成分（C）上，且然後，成分（A）可經由成分（B）牢固地附於成分（C）上。供選擇地，亦可經由一方法執行本發明方法觸媒之生產，其中首先將成分（A）與成分（B）接觸以得到成分（A）與（B）之複合體，且然後將所得到複合體與觸成分（C）接，從而經由成分（B

五、發明說明 (36)

) 而造成使成分 (A) 牢固地附於成分 (C) 上。

本發明中，成分 (C) (即，固體成分較佳者其具有大體上無羥基基團) 係使用以在其上支撐成分 (A) 及 (B) 而共同形成觸媒活化種類。

其大體上不帶有羥基基團的成分 (C)，可經由將固體物質 [以下通常稱為 " 成分 (C) 之前驅物 "] 作下述處理而得到，以自成分 (C) 之前驅物之表面去除羥基。

成分 (C) 的前驅物之實施例包括多孔的聚合物材料，其中該基質包含例如聚乙烯、聚丙烯或苯乙烯 - 二乙烯苯共聚物；及週期表 2 至 4，1 3 及 1 4 族之元素的無機固體氧化物，例如二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、氯化鎂、氧化銦、二氧化鈦、氧化硼、氧化鈣、氧化鋅、氧化物銦，釩 (V) 氧化物，氧化鉻、氧化鈦、其混合物及其氧化物錯合物。內含二氧化矽之氧化物錯合物之實施例包括二氧化矽與選自週期表 2 或 1 3 族之元素的氧化物兩者之氧化物錯合物，例如二氧化矽 - 氧化鎂及二氧化矽 - 氧化鋁。本發明中，較佳地成分 (C) 之前驅物係選自二氧化矽、氧化鋁及二氧化矽與選自週期表 2 或 1 3 族之元素的氧化物兩者之氧化物錯合物。在此類無機固體氧化物之中，尤佳者為二氧化矽。

考量使用作為成分 (C) 之前驅物的二氧化矽產物之形態學，其無特定的限制，且二氧化矽可呈粒狀的，球形的，凝塊的或煙薰的或任何其它形式。商購之二氧化矽產物較佳的實施例包括 S D 3 2 1 6 - 3 0，

五、發明說明 (37)

S P - 9 - 1 0 0 4 6 , Davison Syloid™ 245, Davison 948 及 Davison 952 (所有製作及銷售係經由 Grace Davison(W.R.Grace & Co.,USA 之部門)) ; Aerosil 8 1 2 (製作及銷售係經由 Degussa AG,Germany) ; E S 7 0 X (製作及銷售係經由 Crossfield,USA) ; 及 P - 6 及 P - 1 0 (製作及銷售係經由 Fuji SilysiChemical Ltd.,Japan) 。

較佳地用於本發明的成分 (C) 具有比表面積在 1 0 至 1 , 0 0 0 m^2 / g , 更有利在 1 0 0 至 6 0 0 m^2 / g , 其測定經由氮多孔計使用 Brunauer-Emmet 第三-Teller MET.) 方法。具有該高比表面積的成分 (C) 之代表性實施例為成分 (C) 其包含多孔的材料而具有大數目的孔。

本發明中, 成分 (C) 之孔度一般而言在 5 cm^3 / g 或較低, 較佳在 0 . 1 至 3 cm^3 / g , 更佳者在 0 . 2 至 2 cm^3 / g , 其係經由氮多孔計作測定。

用於本發明的成分 (C) 之考量平均粒度, 無特定的限制。成分 (C) 之平均粒度一般而言在 0 . 5 至 5 0 0 μm , 較佳者在 1 至 2 0 0 μm , 更佳者在 5 至 1 0 0 μm 。

本發明中, 大體上不帶有羥基基團的成分 (C) , 可經由將成分 (C) 之前驅物作化學處理以使得而得到, 去除成分 (C) 的前驅物表面之羥基基團。

進一步的, 本發明中, 較佳地將成分 (C) 之前驅物作熱處理以使得去除水 (例如結晶水或吸附水) 。可執行成

五、發明說明 (38)

分 (C) 前驅物之熱處理，例如在 1 5 0 °C 至 1 , 0 0 0 °C 之溫度，較佳者在 2 5 0 °C 至 8 0 0 °C，在惰性氣體下或減壓下熱處理 1 小時至 5 0 小時。

本發明中，更佳為，於熱處理脫水之後，將成分 (C) 之前驅物進一步的作化學處理以使自成分 (C) 之前驅物表面去除羥基基團，以得到成分 (C)。

考量執行化學處理以自成分 (C) 之前驅物去除羥基基團，建議使用化學處理，其中將成分 (C) 之前驅物與有機金屬化合物接觸。使用於化學處理的有機金屬化合物之實施例包括週期表 2 至 1 3 族元素之化合物。在此類化合物之中，尤佳者為有機鋁化合物及有機鎂化合物。

用於成分 (C) 之前驅物之化學處理的有機鋁化合物較佳的實施例係由以下式 (1 0) 代表：



其中

R 係各自獨立為 C₁ - C₁₂ 線性的、分支的或環烷基基團或 C₆ - C₂₀ 芳基基團；

X 係各自獨立為鹵素、氫或 C₁ - C₁₀ 烷氧基基團；

及

n 為 1、2 或 3。

以上由式 (1 0) 代表之化合物可個別地使用或合併使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

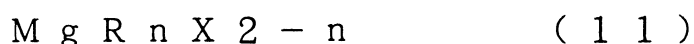
線

五、發明說明 (39)

在式 (1 0) 中 R 基團之實施例 [其代表用於成分 (C) 之前驅物的化學處理的有機鋁化合物較佳的形式] 包括甲基基團、乙基基團、丙基基團、丁基基團、己基基團、辛基基團、癸基基團、苯基基團及甲苯基基團。在式 (1 0) 中 X 基團之實施例 [其代表用於成分 (C) 之前驅物的化學處理的有機鋁化合物較佳的形式] 包括甲氧基基團、乙氧基基團、丁氧基基團，氫原子及氟原子。

用於成分 (C) 之前驅物的化學處理的有機鋁化合物的特定之實施例包括三烷基鋁，例如三甲基鋁、三乙基鋁、三丁基鋁、三己基鋁、三辛基鋁及十三碳烷基鋁；及這些三烷基鋁化合物與醇的反應產物，此醇例如甲、乙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、癸醇或其類似者。該反應產物之實施例包括甲氧基二甲基鋁、乙氧基二乙基鋁及丁氧基二丁基鋁。於生產該反應產物中，三烷基鋁對醇的較佳地比例為介於 0 . 3 至 2 0 ，更有利地在 0 . 5 至 5 ，而更有利地在 0 . 8 至 3 ，就 A l / O H 莫耳比而言。

用於對成分 (C) 之前驅物作化學處理的有機鎂化合物較佳的實施例為由以下式 (1 1) 代表者：



其中 R 各自獨立地為 C₁ - C₁₂ 線性的、分支的或環烷基基團或 C₆ - C₂₀ 芳基基團；

X 係各自獨立為鹵素、氫或 C₁ - C₁₀ 烷氧基基團；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

及

n 為 1 或 2 。

由以上式 (1 1) 代表化合物可個別地使用或合併使用。

在式 (1 1) 中 R 基團之實施例 [其代表用於對成分 (C) 之前驅物作化學處理的有機鎂化合物的較佳的的形式] 包括甲基基團、乙基基團、丙基基團、丁基基團、己基基團、辛基基團、癸基基團、苯基基團及甲苯基基團。在式 (1 1) 中 X 基團之實施例 [其代表用於對成分 (C) 之前驅物作化學處理的有機鎂化合物的較佳的的形式] 包括甲氧基基團、乙氧基基團、丁氧基基團，氫原子及氯原子。

用於對成分 (C) 之前驅物作化學處理的有機鎂化合物的特定之實施例包括二乙基鎂、二丁基鎂、丁基乙基鎂及丁基辛基鎂。

在對成分 (C) 之前驅物作化學處理中，上述的有機鋁化合物及上述之有機鎂化合物可使用其混合物的形成。

本發明中，若須要，有機鋁化合物 (D) [以下通常稱為 " 選擇性成分 (D) "] 可視需要地用於觸媒。

經由在用於本發明方法的觸媒中使用選擇性成分 (D)，經由成分 (A) 及 (B) 形成的活化種類，經由物理吸附可更牢固地支撐在成分 (C) 之上。

當成分 (B) 含有未反應的成分 (B - 1)，使用選擇性成分 (D) 係尤佳的。在該案例中，經由使用選擇性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(41)

成分(D)，使可能穩當地預防活化種類經由化學鍵結而鍵結至成分(C)。

選擇性成分(D)較佳的實施例由以下式(10)代表：



其中

R係各自獨立為C₁-C₁₂線性的、分支的或環烷基基團或C₆-C₂₀芳基基團；X係各自獨立為鹵素、氫或C₁-C₁₀烷氧基基團；及

n為1, 2或3。

選擇性成分(D)可為複數的型態的由以上式(10)代表化合物之混合物。

在代表成分(D)較佳的形式的式(10)中R基團之實施例包括甲基基團、乙基基團、丙基基團、丁基基團、己基基團、辛基基團、癸基基團、苯基基團、氫原子及甲苯基基團。在代表成分(D)較佳的形式的式(10)中X基團之實施例包括甲氧基基團、乙氧基基團、丁氧基基團，氫原子及氟原子。

用於本發明(D)成分特定之實施例包括三烷基鋁，例如三甲基鋁、三乙基鋁、三丁基鋁、三己基鋁、三辛基鋁及十三碳烷基鋁；及三烷基鋁化合物與有醇反應的產物，此醇例如甲、乙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、癸醇或

五、發明說明(42)

其類似者。該反應產物之實施例包括甲氧基二甲基鋁、乙氧基二乙基鋁及丁氧基二丁基鋁。在生產該反應產物中，三烷基鋁對醇較佳的比例為介於0.3至20，更有利地在0.5至5，而更有利地在0.8至3，就A1/OH莫耳比而言。

本發明中，當使用選擇性成分(D)，成分(D)莫耳量為成分(B-1)莫耳量的0.01至1,000倍，較佳者0.1至100倍，更佳者1至10倍。

考量用於本發明方法中觸媒之生產方法，此觸媒可經由將成分(A)接觸(C)及視需要地接觸成分(D)而得到。

考量用於本發明方法中觸媒之特定生產方法，無特定的限制。用於本發明方法中觸媒之特定生產方法之實施例包括：

(a) 一種方法其中包括下列步驟：

(i) 將成分(B-1)及(B-2)相互緊密地混合且接觸以形成成分(B)，

(ii) 將成分(A)與(B)相互緊密地混合且接觸從而得到成分(A)與(B)之混合物，及

(iii) 將所得到的成分(A)與(B)之混合物與成分(C)相互緊密地混合且接觸，

其中於步驟(i)之後的任何時間可視需要地加入成分(D)；及

(b) 一種方法，其中包括下列步驟：

五、發明說明(43)

(i) 將成分(B-1)及(B-2)相互緊密地混合且接觸以形成成分(B)，

(ii) 將成分(B)與(C)相互緊密地混合且接觸從而得到成分(B)與(C)之混合物，及

(iii) 將成分(A)與所得到的成分(B)與(C)之混合物相互緊密地混合且接觸，

其中於步驟(i)之後的任何時間可視需要地加入成分(D)；及

除上述的用於本發明金屬茂觸媒成分之外，其它有利於烯烴聚合的成分亦可含在此觸媒中。作為該觸媒額外成分之實施例，可提及芳香族酯類化合物，例如乙基苯甲酸鹽。

此外，考量路易士酸，其可用以取代氫氣，路易士酸之實施例包括一氧化碳、二氧化碳、氧、氮氧化物、 H_2O 、醛、酮、羧酸、胺、醯胺及腓。

執行本發明的最佳模式

如下，將參照以下實施例及比較例更詳細描述本發明，其不應解釋為限制本發明範圍。

實施例 1

經由如下連續淤漿聚合執行乙烯與1-丁烯之共聚合

提供200公升容器類型聚合器，其中裝有攪拌器且

五、發明說明(44)

其連接有觸媒輸送管、單體混合物餵料管及淤漿收回管。此觸媒輸送管可聯結至其側壁，將氫氣餵入觸媒輸送管的分支導。使用金屬茂觸媒作為觸媒者，此金屬茂之製作包括三乙基鋁—處理的二氧化矽載體，其上附著有觸媒活化種類，此活化種類中包含下列之混合物：{ (N—第三丁基醯胺基) (四甲基— η^5 —環戊二烯基) 二甲基矽烷) 鈦 1, 3—戊二烯、雙(氫化獸脂烷基) 甲基鉍、三(五氟苯基) (4—羥基苯基) 硼酸鹽及甲基鋁噁烷。在上述容器類型聚合器中連續地引入下列單體之混合物：乙烯與 1—丁烯、己烷(作為聚合反應介質)，氫氣(其純度在 99.99 或更多% 莫耳比) 及上述金屬茂觸媒，而連續地製作所欲求之乙烯聚合物，即乙烯/1—丁烯共聚物，其生產速率在 10 公斤/小時。

更明確的說，此聚合反應執行如下。

考量金屬茂觸媒及氫氣，將其引入聚合器中係經由一方法執行，於其中使彼相互混合且將生成的混合物經由觸媒輸送管中輸送至聚合器。即己烷(其使用作為聚合反應介質) 亦使用作為觸媒輸送介質。己烷之引入速率維持於 60 公升/小時。

將氫氣送入聯結至側壁觸媒輸送管的氫氣輸送分支導管，流速為 18 NL/小時 [NL 意指 L (公升) 其係於一般溫度及壓力條件之下測量，換言之在 0 °C 且於 1 大氣壓之下]。此氫氣之流速係相應於必須得到乙烯/1—丁烯共聚物之需求量，此共聚物具有所欲求之分子量且其係

五、發明說明 (45)

經由所製作的共聚物之熔融指數而測量。將氫氣送入氫氣輸送分支導管使其流入觸媒輸送管，使金屬茂觸媒與己烷之混合物輸送至聚合器中。因此，於將觸媒輸送至聚合器期間使觸媒與氫氣接觸。

經由單體混合物餵料管將乙烯與 1 - 丁烯之單體混合物喂入。

於共聚合期間，反應溫度維持於 70 °C，且反應壓力維持於 10 公斤 / $\text{cm}^2 - \text{G}$ 。1 - 丁烯之流速亦控制使在聚合器中 1 - 丁烯在氣相中之濃度維持於 0.1 % 莫耳比，基於乙烯及異丁烯的總莫耳數。

經由線上氣體色層分析法，測量乙烯與 1 - 丁烯在聚合器氣相中之濃度。

經由淤漿收回管將製作共聚物生成的淤漿（液體相）連續地自聚合器中收回，而使內含在聚合器中淤漿維持固定的量。將收回的淤漿連續地輸送至後續的乾燥步驟。

因為未發生淤漿阻塞收回管，共聚合可穩定地執行連續操作，而不須任何中止操作。於完成共聚合連續操作之後，檢查聚合器內部。沒有觀察到無限定形式的聚合物。

共聚合之反應條件及結果展示於表 1。

比較例 1

大體上如實施例 1 相同地執行共聚合，除了直接將氫氣送入在聚合器中的氣相，其流速為 1.8 NL / 小時，而取代將氫氣餵入聯結至側壁觸媒輸送管的氫氣輸送分支導

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (46)

管。即在將觸媒引入聚合器之前，觸媒未與氫氣接觸。

於開始共聚合之後，發生淤漿阻塞收回管，因此使得不可能控制內含在聚合器中淤漿之量，而使得必須關閉連續聚合方法。於關閉共聚合連續操作之後，檢查淤漿收回管內部。觀察到許多無限定形式的聚合物黏著於內壁管。

共聚合之反應條件及結果展示於表 1。

實施例 2

使用如用於實施例 1 相同容器類型聚合器及相同金屬茂觸媒，經由如下連續淤漿聚合執行乙烯與 1 - 丁烯之共聚合。

在容器類型聚合器中連續地引入下列單體之混合物：乙烯與 1 - 丁烯、己烷（作為聚合反應介質），氫氣（其純度在 99.99 或更多 % 莫耳比）及金屬茂觸媒，而使連續地製作乙烯 / 1 - 丁烯共聚物，生產速率為 10 公斤 / 小時。

更明確的說，聚合反應之執行如下。考量金屬茂觸媒及氫氣，係經由一方法將其引入聚合器中，此方法使二者相互混合且將生成的混合物經由觸媒輸送管中輸送至聚合器中。即己烷（其使用作為聚合反應介質）亦使用作為觸媒輸送介質。己烷之引入速率維持於 60 公升 / 小時。

以 20 NL / 小時之流速將氫氣喂入聯結至側壁觸媒輸送管的氫氣輸送分支導管。此氫氣之流速係使相應的量必須得到乙烯 / 1 - 丁烯共聚物其具有所欲求之分子量，

五、發明說明(47)

此分子量係經由所製作的共聚物之熔融指數而測量。將氫氣送入氫氣輸送分支導管使流入觸媒輸送管，由此可將其金屬茂觸媒與己烷之混合物輸送至聚合器。因此，於將觸媒輸送至聚合器期間使觸媒與氫氣接觸。

乙烯與1-丁烯之單體混合物喂入經由單體混合物餵料管。於共聚期間，反應溫度維持於70℃，且反應壓力維持於10公斤/cm²-G。控制異丁烯之流速故使在聚合器中1-丁烯在氣相中之濃度維持於0.3%莫耳比，基於乙烯與1-丁烯的總莫耳。

在聚合器氣相中乙烯與1-丁烯之濃度的測量係經由線上氣體色層分析法。

經由淤漿收回管，將製作共聚物所生成的淤漿(液體相)連續地自聚合器中收回，而使內含在聚合器中淤漿維持固定的量。將收回的淤漿連續地輸送至後續的乾燥步驟。

因為未發生淤漿阻塞收回管，共聚合可穩定地執行連續操作，而不須任何中止操作。於完成共聚合連續操作之後，檢查聚合器內部。沒有觀察到無限定形式的聚合物。

共聚合之反應條件及結果展示於表1。

比較例2

大體上如實施例2相同地執行共聚合，除了直接將氫氣送入在聚合器中的氣相，其流速為20NL/小時，而取代將氫氣餵入聯結至側壁觸媒輸送管的氫氣輸送分支導

五、發明說明 (48)

管。即在將觸媒引入聚合器之前，觸媒未與氫氣接觸。

於開始共聚合之後，發生淤漿阻塞收回管，因此使得不可能控制內含在聚合器中淤漿之量，而使得必須關閉連續聚合方法。於關閉共聚合連續操作之後，檢查淤漿收回管內部。觀察到許多無限定形式的聚合物黏著於內壁管。

共聚合之反應條件及結果展示於表 1。

實施例 3

大體上如實施例 2 相同地執行共聚合，除了將氫氣送入氫氣輸送分支導管（聯結至側壁觸媒輸送管）之流速改為 10 NL / 小時，且氫氣亦直接的送入在聚合器中的氣相，其流速為 9 NL / 小時。氫氣的總量（19 NL / 小時）係相應於必須得到乙烯 / 1 - 丁烯共聚物使其具有所欲求之分子量，此分子量係經由所製作的共聚物之熔融指數而測量。

經由淤漿收回管，將製作共聚物所生成的淤漿（液體相）連續地自聚合器中收回，而使內含在聚合器中淤漿維持固定的量。將收回的淤漿連續地輸送至後續的乾燥步驟。

因為未發生淤漿阻塞收回管，共聚合可穩定地執行連續操作，而不須任何中止操作。於完成共聚合連續操作之後，檢查聚合器內部。沒有觀察到無限定形式的聚合物。

共聚合之反應條件及結果展示於表 1。

五、發明說明 (49)

實施例 4

大體上如實施例 1 相同地執行共聚合，除了將氫氣送入氫氣輸送分支導管（聯結至側壁觸媒輸送管）之流速改為 4 N L / 小時，且氫氣亦直接的送入在聚合器中的氣相，其流速為 1 0 N L / 小時。氫氣的總量（1 4 N L / 小時）係相應於必須得到乙烯 / 1 - 丁烯共聚物使其具有所欲求之分子量，此分子量係經由所製作的共聚物之熔融指數而測量。

經由淤漿收回管，將製作共聚物所生成的淤漿（液體相）連續地自聚合器中收回，而使內含在聚合器中淤漿維持固定的量。將收回的淤漿連續地輸送至後續的乾燥步驟。

因為未發生淤漿阻塞收回管，共聚合可穩定地執行連續操作，而不須任何中止操作。於完成共聚合連續操作之後，檢查聚合器內部。沒有觀察到無限定形式的聚合物。

共聚合之反應條件及結果展示於表 1。

實施例 5

大體上如實施例 1 相同地執行共聚合，除了將氫氣送入氫氣輸送分支導管（聯結至側壁觸媒輸送管）之流速改為 1 . 5 N L / 小時，且氫氣亦直接的送入在聚合器中的氣相，其流速為 1 3 N L / 小時。氫氣的總量（1 4 . 5 N L / 小時）係相應於必須得到乙烯 / 1 - 丁烯共聚物使其具有所欲求之分子量，此分子量係經由所製作的共聚物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(51)

表 1

	反應溫度(°C)	(1-丁烯/乙烯+1-丁烯)×100(mol%)	所製作共聚物之性質		觸媒引入速率		將氬氣 ³ 引入觸媒轉移管之流速		氬氣對鈦 ⁴ 之莫耳比	氬氣直接引入聚合器之流速(NL/hr)	聚合器中無限定形式的聚合物	連續生產性
			MI ¹⁾	密度(g/cm ³)	(g/hr)	莫耳鈦/小時 ²⁾	(NL/hr)	(mol/hr)				
實施例 1	70	0.1	2.3	0.953	4.17	0.00025	18	0.804	3,216	0	未觀察到	管未阻塞
實施例 2	70	0.3	3.4	0.945	4.35	0.00026	20	0.893	3,434	0	未觀察到	管未阻塞
實施例 3	70	0.3	2.8	0.945	3.57	0.00021	10	0.446	2,124	9	未觀察到	管未阻塞
實施例 4	70	0.1	3.0	0.953	3.23	0.00019	4	0.179	942	10	未觀察到	管未阻塞
實施例 5	70	0.1	3.5	0.953	4.55	0.00027	1.5	0.067	248	13	未觀察到	管未阻塞
比較例 1	70	0.1	3.4	0.953	3.57	0.00021	0	0.000	0	18	觀察到	管發生阻塞
比較例 2	70	0.3	3.9	0.945	2.50	0.00015	0	0.000	0	20	觀察到	管發生阻塞

註 1)MI:熔融指數

註 2)觸媒莫耳(鈦)/小時之值意指每小時所引入觸媒之量。

註 3)純度:99.99 莫耳%或更高。

註 4)氬氣對鈦的莫耳比=
$$\frac{[\text{氬氣} \text{ "莫耳" / 小時} \text{ 之值}]}{\text{觸媒} \text{ "莫耳(鈦) / 小時" 之值}} \times 0.9999$$

[在上式中,因為氬氣純度為 99.99 莫耳%,氬氣的 "莫耳/小時" 之值(即喂入觸媒轉移管中氬氣之莫耳量)須乘以(99.99 ÷ 100=)0.9999。]

四、中文發明摘要(發明之名稱: 製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法)

一種製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法，在金屬茂觸媒存在下，由烯烴或烯烴與至少一種可與之共聚合的共聚單體作連續淤漿聚合或連續氣相聚合，此方法其中包括將觸媒移入聚合器中且當連續地將烯烴或烯烴及共聚單體餵入聚合器時將觸媒引入聚合器中，從而造成烯烴之均聚合或烯烴及共聚單體之共聚合，其中，在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴之均聚合之前或在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴及該共聚單體之共聚合之前，先將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理。本發明方法在連續生產烯烴均聚物或烯烴共聚物中係有利的，可穩定地執行而未發生無限定形式的聚合物，故可預防該無限定形式的聚合物塞滿聚合物收回管，因此使能夠以商業量產規模連續生產烯烴均聚物或烯烴共聚物。

英文發明摘要(發明之名稱:)

Method for producing an olefin homopolymer or an olefin copolymer

A method for producing an olefin homopolymer or an olefin copolymer from an olefin or an olefin and at least one comonomer copolymerizable therewith by continuous slurry polymerization or continuous gaseous phase polymerization in the presence of a metallocene catalyst, the method comprising transferring the catalyst to a polymerizer and introducing the catalyst into the polymerizer while continuously feeding the olefin or the olefin and the comonomer into the polymerizer, to thereby effect a homopolymerization of the olefin or a copolymerization of the olefin and the comonomer, wherein, prior to a homopolymerization of said olefin in the polymerizer by said catalyst or a copolymerization of said olefin and said comonomer in the polymerizer by said catalyst, said catalyst is subjected to hydrogen gas-treatment in which said catalyst is contacted with hydrogen gas. The method of the present invention is advantageous in that continuous production of an olefin homopolymer or an olefin copolymer can be stably performed without suffering the occurrence of indefinite forms of polymer, so that a polymer withdrawal pipe can be prevented from being clogged with such indefinite forms of polymer, thus enabling continuous production of an olefin homopolymer or an olefin copolymer on a commercial scale.

公告本

申請日期	89年4月14日
案號	89107017
類別	C08F 2/32, 2/34, 1/00, 4/52

修正
補充
90年4月10日

A4
C4

526209

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法
	英 文	Method for producing an jolefin homopolymer or an olefin copolymer
二、發明 人	姓 名	(1) 小池達也
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國岡山縣倉敷市四十瀬五一七一一六
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成股份有限公司 旭化成株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號
	代 表 人 姓 名	(1) 山本一元

裝

訂

線

附件 E

五、發明說明 (50)

之熔融指數而測量。

經由淤漿收回管，將製作共聚物所生成的淤漿（液體相）連續地自聚合器中收回，而使內含在聚合器中淤漿維持固定的量。將收回的淤漿連續地輸送至後續的乾燥步驟。

因為未發生淤漿阻塞收回管，共聚合可穩定地執行連續操作，而不須任何中止操作。於完成共聚合連續操作之後，檢查聚合器內部。沒有觀察到無限定形式的聚合物。

共聚合之反應條件及結果展示於表 1。

圖式簡單說明

第 1 圖展示申請專利範圍 2 之實施例。

第 2 圖展示申請專利範圍 3 之實施例。

第 3 圖展示申請專利範圍 9 之實施例。

圖號說明

- 1：聚合器
- 2：觸媒輸送管
- 3：觸媒輸送管
- 4：氫氣輸送管
- 5：引入該觸媒之噴嘴
- 6：引入該氫氣之噴嘴
- 7：觸媒進料用之內管
- 8：氫氣進料用之外管

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (51)

產業利用性

本發明方法係有利於生產烯烴均聚物或烯烴共聚物，在金屬茂觸媒存在下，經由連續淤漿聚合或連續氣相聚合，可穩定地執行而未發生無限定形式的聚合物。即經由本發明方法，由聚合器引出所製作的聚合物的收回管可預防塞滿無限定形式的聚合物，而使製作烯烴均聚物或烯烴共聚物可穩定地、有效地由商業型工廠連續操作。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

公告本

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

附件 A：

第 89107017 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 7 月 19 日修正

1. 一種製備烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法，在金屬茂觸媒存在下，由烯烴或烯烴與至少一種可與之共聚合的共聚單體經由連續淤漿聚合或連續氣相聚合，其中該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理，

其中，在作觸媒氫氣處理時，該氫氣用量在 0.5 至 50,000 倍於該過渡金屬化合物 (A) 的莫耳量，其中該量的氫氣定義為內含在該氫氣中氫分子的莫耳量。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法包括：

(1) 提供聚合器；及

(2) 將觸媒輸送入聚合器中且將觸媒引入聚合器中而連續地餵料烯烴或連續地餵料烯烴與共聚單體入聚合器中，從而造成烯烴之均聚合或烯烴及共聚單體之共聚合，此觸媒包括：

(A) 一種過渡金屬化合物包括具有 η -鍵結至環狀陰離子性配體的過渡金屬，

(B) (B-1) 活化劑化合物其中包括陽離子與一種未配位、相容的陰離子且能與過渡金屬化合物 (A) 反應以形成具有催化活性的金屬複合體，與視需要地 (B-2) 有機金屬化合物之混合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

視需要地 (C) 一種固體成分，及

視需要地 (D) 一種有機鋁化合物，

其中，在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴之均聚合或在聚合器中經由該觸媒造成該烯烴及該共聚單體之共聚合之前或同時，將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理。

3 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在將該觸媒引入聚合器之前，先將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理。

4 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中將該觸媒引入聚合器之同時，將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理。

5 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該金屬茂觸媒包括 Z r , H f 或 T i 之過渡金屬。

6 . 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該聚合器帶有觸媒輸送管以作連接，在步驟 (2) 中，使用觸媒輸送介質將該觸媒輸送，此介質係流動在該觸媒輸送管中，且於其中經由將氫氣引入觸媒輸送介質中而執行該觸媒之氫氣處理，從而於經由觸媒輸送管輸送觸媒期間使氫氣接觸此觸媒。

7 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該觸媒輸送管聯結至其側壁，由一導管將氫氣餵料入觸媒輸送管，且於其中經由經該導管將氫氣餵料入觸媒輸送管而將該氫氣導入觸媒輸送介質中。

8 . 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該條將氫氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

餵入觸媒輸送管的導管，係聯結至該聚合器中的觸媒輸送管。

9 . 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中具有觸媒輸送管連接的該聚合器，當將該觸媒引入聚合器中時，將該觸媒經過與氫氣接觸的氫氣處理，其係經由觸媒近端而引入氫氣。

10 . 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中將觸媒及氫引入聚合器，係經由其中帶有具噴嘴的內管其及具噴嘴的外管的雙壁管，且其中係經由將觸媒餵入內管且將氫氣餵入外管而執行將氫氣引入。

11 . 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該聚合器具有管嘴以將該氫氣引入該聚合器中觸媒輸送管近端，且其中經由通過該噴嘴引入氫氣而執行氫氣引入。

12 . 如申請專利範圍 1 或 2 項之方法，其中使用於該觸媒氫氣處理的氫氣其純度在 99 . 99 % 莫耳比或更多。

13 . 如申請專利範圍 1 或 2 項之方法，其中該烯烴為選自乙烯及 $C_3 - C_{20} \alpha$ - 烯烴。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

526209

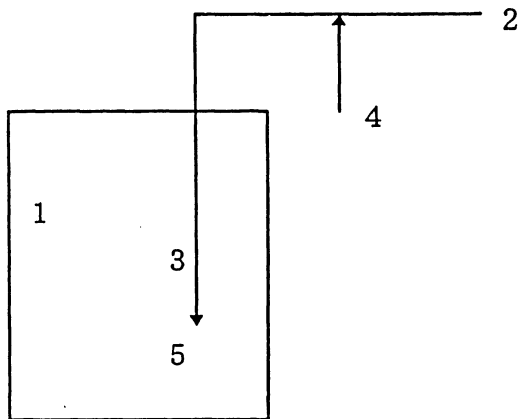
附件C

第 89107017 號專利申請案
中文圖式修正本 民國 91 年 7 月 19 日修正

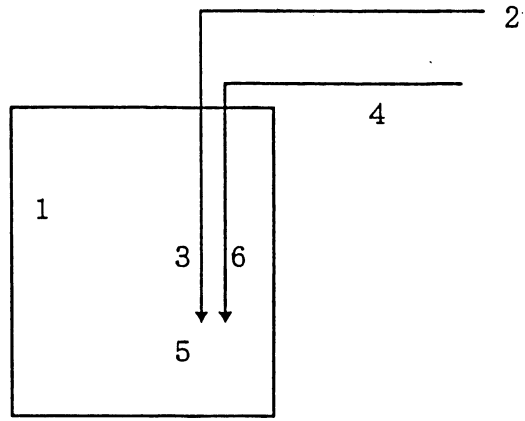
公 告 本

736718

第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

