

(由本局填寫)

|        |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類：    |
| IPC分類： |

A6  
B6

本案已向：

美 國 ( 地區 ) 申請專利，申請日期： 案號： ，  有  無主張優先權  
 1999,04,20 60/130,166

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）

用於氣相方法之烯烴聚合反應催化劑典型上被支撐於載體上，以便獲得可接受形態之聚合物。所期望者，聚合物顆粒係具有低微粒（界定為具有 $<125\mu\text{m}$ 顆粒尺寸之顆粒）及凝聚物（定界為具有 $>1500\mu\text{m}$ 顆粒尺寸之顆粒）及係具有可接受之體積密度（ $>0.3$ 克/毫升）。雖然二茂金屬錯合物及幾何受限催化劑之高活性特性由生產力而言係有利的，聚合物形態問題會產生，因為當其被注於反應器內，支撐催化劑係於峰值活性。此會造成太快速之聚合反應及使催化劑顆粒嚴重破碎，導致不可接受量之微粒產生，或其高放熱之結合導致凝聚物之形成。此外，催化劑注射器之結垢會產生，導致過早需停止聚合反應及清理注射器。

相反地，傳統之齊格勒-那塔型催化劑係至催化劑已被注射於反應器後才達峰值活性。此差部份係因添加共催化劑（諸如，三乙基鋁）至反應器會造成催化劑活性之延遲。參見，例如，Boor, John Jr., 齊格勒-那塔型催化劑及聚合反應，1979，Academic Press, NY, 第18章：動力學。

為控制氣相聚合反應方法中之藉由幾何受限催化劑或二茂金屬錯合物催化劑之至少一 $\alpha$ -烯烴之聚合反應，金屬錯合物活化之反應器內方法係有利的。但是，此係具問題的，因為用於烯烴聚合反應之典型金屬錯合物及共催化劑易形成格外活化之聚合反應催化劑。

USP 5,693,727揭示以液體噴灑添加催化劑組份於反應器內。此專利案提供所有或部份之共催化劑可以與金屬化合物分別地供應至反應器。此專利案未例示支撐催化劑

## 五、發明說明(2)

USP 5,763,349描述於撐體上混合二茂金屬錯合物及共催化劑。其後添加烷基金屬鹽被用以產生活性催化劑。USP 5,763,349相似地教示將烷基金屬鹽引至反應器以達成活化作用。

WO 95/10542揭示添加個別支撐於二不同載體上之催化劑及共催化劑。於引入反應器前，支撐之二茂金屬錯合物鹵化物/共催化劑具有最小(若有任何催化活性)，指示所有活化作用係產生於反應器內。此技術係依賴金屬錯合物或共催化劑之於反應器內從一顆粒遷移至另一者以達成活化作用，其可導致產物形態問題。

已知Ti(II)及Zr(II)二烯錯合物(諸如，揭示於USP 5,470,993(其全部內容在此被併入以供參考)者)可藉由三五氟苯基硼烷或硼酸鹽共催化劑活化。此等催化劑組成物一般於批次反應器內展現格外高之起始聚合反應速率、高放熱量，及延遲之反應動力分佈。

於工業中之此等於用於 $\alpha$ -烯烴氣相聚合反應之完成組成之支撐催化劑組成物發現重大優點，其展現聚合反應之延後開始、改良之反應動力分佈，及增加之催化劑壽命期間之高生產力，而同時產生具降低微粒及凝聚物之聚合物產物。

此處有關於某族之元素係依CRC出版公司於1995年出版並具著作權之元素週期表。依據之族數亦需依據使用IUPAC系統命名之此元素週期表。此間所述及之任何專利

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

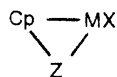
### 五、發明說明(3)

案、專利申請案、臨時申請案或公告案之完全教示在此被併入以供參考。

本發明係提供用於一或多者之 $\alpha$ -烯烴之氣相聚合反應之支撐催化劑組成物及其製備和使用之方法，該催化劑組成物包含：

A)惰性撐體

B)相對應於下述化學式之第4-10族之金屬錯合物，



其中M係元素週期表之第4至10族之金屬，其係+2或+4之氧化態，

Cp係 $\pi$ -鍵結之陰離子配位基

Z係藉由共價或配位/共價之鍵結合至Cp及結合至M之二價部份，其包含硼或元素週期表第14族之一元，且亦包含氮、磷、硫或氧；

X係具有最高達60個原子之中性共軛二烯配位基，或其二陰離子衍生物；及

c)能使該金屬錯合物轉化成活性聚合反應催化劑之陰離子共催化劑，

其中該催化劑組成物之特徵在於於氣相聚合反應方法中具有改良之動力分佈。

於一實施例中，本發明提供如前定義之支撐催化劑組成物，其具有依循下述關係之於批次反應器內之一或多者之 $\alpha$ -烯烴氣相聚合反應之動力分佈：

(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)

$$K_r = A_{30} / A_{90} \leq 1.6$$

其中 $K_r$ 係聚合反應開始30分鐘後之累計淨催化劑活性( $A_{30}$ )除以聚合反應開始90分鐘後之累計淨催化劑活性( $A_{90}$ )之比值。 $A_{30}$ 及 $A_{90}$ 係藉由計算聚合物之克數/支撐催化劑組成物之克數 $\times$ 時間(hr) $\times$ 總單體壓力(100kPa)而決定。

於另一實施例中，本發明提供支撐催化劑組成物及其製備及使用之方法，其中該支撐催化劑組成物當被注於氣相聚合反應催化劑內及與一或多者之 $\alpha$ -烯烴單體接觸時，證實 $K_r$ 係少於 $K^*_r$ 之至少10%，其中 $K^*_r$ 係使用金屬錯合物(第三丁基醯胺基)二甲基(四甲基環戊二烯基)矽烷鈦(II)1,3-戊二烯及包含仲胺陽離子(二乙基鋁氧苯基)三-(五氟苯基)硼酸鹽製得之比較之支撐催化劑組成物之累計淨催化劑活性之比值。

本發明提供完全組成之支撐之幾何受限催化劑組成物，其於增加之催化劑壽命期間展現高生產力。特別地，經由選擇與適當共催化劑結合之具有適當二烯配位子之金屬錯合物，發現相對於已知組成物(其特徵在於展現高的起始催化活性，其後係降低催化活性)，本發明組成物至少於前90分鐘之聚合反應期間展現改良之動力分佈。更特別地，本催化劑組成物可展現比比比較催化劑組成物少之放熱量之起始催化劑活性。另外，催化劑活性亦可於比比比較催化劑組成物更長期間增加之。最後，催化劑活性終極地於批次反應條件下以少於比較催化劑組成物之速率減少之。

適當金屬錯合物可為任何過渡金屬之衍生物，較佳係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

+2或+4氧化態之第4族金屬。較佳化合物包含具有一 $\pi$ -鍵結之陰離子配位基(其可為環狀或非環狀之去局部化 $\pi$ -鍵結之陰離子配位基)之幾何受限之金屬錯合物。此等 $\pi$ -鍵結之陰離子配位基之例子係共軛或非共軛、環狀或非環狀之二烯基、烯丙基、硼酸鹽苯基及芳烴基。” $\pi$ -鍵結”一辭係指配位基係藉由存在於 $\pi$ -鍵內之去局部化電子結合至過渡金屬。

去局部化之 $\pi$ -鍵結基內之每一原子可個別以選自氫、鹵素、烴基、鹵烴基、含第15族或16族雜原子之基、烴基取代之類金屬基之基取代，其中該類金屬係選自元素週期表第14族，且此等烴基-或烴基取代之類金屬基進一步以含第15或16族之雜子之部份取代。包含於”烴基”一辭內者係 $C_1$ - $C_{20}$ 之直鏈、分支及環狀之烷基、 $C_6$ - $C_{20}$ 之芳族基、 $C_7$ - $C_{20}$ 之烷基取代之芳族基，及 $C_7$ - $C_{20}$ 之芳基取代之烷基。此外，二或更多之此等基可一起形成熔合環系統，其包含部份或完全氫化之熔合環系統，或其可形成具有金屬之金屬環。適當之烴基取代之有機類金屬基包含第14族元素之單-、二-及三-取代之有機類金屬基，其中每一烴基係含1至20個碳原子。適當之烴基取代之有機類金屬基之例子包含三甲基甲矽烷基、三乙基甲矽烷基、乙基二甲基甲矽烷基、甲基二乙基甲矽烷基、三苯基鍺烷基及三甲基鍺烷基。含有第15或16族原子之部份之例子包含胺、膦、醚或硫醚或其二價衍生物，例如，結合至過渡金屬或鑰系金屬及結合至烴基或結合至含烴基取代之類金屬基之醯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

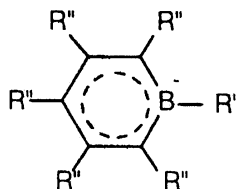
線

## 五、發明說明(6)

胺、磷化物、醚或硫醚基。

適當陰離子去局部化 $\pi$ -鍵結基之例子包含環戊二烯基、茛基、芴基、四氫茛基、四氫芴基、八氫芴基、戊二烯基、二甲基環己二烯、二甲基二炔蔥基、二甲基六氫基、戊二烯基、二甲基環己二烯、二甲基二炔蔥基、脫甲基十氫蔥基、戊二烯基、二甲基環己二烯、二甲基二炔蔥基，及硼酸鹽苯基及其 $C_{1-10}$ 烴基取代或 $C_{1-10}$ 烴基取代矽烷基取代之衍生物，但不限於此。較佳之陰離子去局部化 $\pi$ -鍵結基係環戊二烯基、四甲基環戊二烯基、茛基、2,3-二甲基茛基、芴基、2-甲基茛基、2-甲基-4-苯基茛基、四氫芴基、八氫芴基、四氫茛基、2-甲基-s-茛烯基、3-(N-吡咯啶基)茛基及環戊(1)基、戊二烯基、二甲基環己二烯、二甲基二炔蔥基。

硼酸鹽苯係相似於苯之含硼類似物之陰離子配位子。其係業界已知，且已描述於G. Herberich等人之有機金屬，1995, 14, 1, 471-480。較佳之硼酸鹽苯係相對應於下述化學式：



其中每一 $R''$ 係個別選自烴基、矽烷基、鍍烷基，每一該 $R''$ 具有最高達20個非氫原子，且選擇性地以含第15或16族元素之基取代。於包含此去局部化之 $\pi$ -鍵結基之二價衍生物之錯合物中，其一原子係藉由共價鍵或共價鍵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

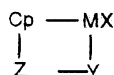
訂

線

## 五、發明說明(7)

結之二價基結合至錯合物之另一原子，藉此形成橋鍵系統。

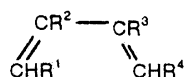
依據本發明使用之此第4族金屬配位錯合物之較佳種類係對應於下述化學式：



其中Cp係結合至M且含有最高達50個非氫原子之陰離子去局部化之 $\pi$ -鍵結基；

M係+2或+4氧化態之元素週期表第4族之金屬；

X係 $C_{4-30}$ 之共軛二烯，其係以下述化學式表示：



其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 於每一情況係個別為氫、芳族基、取代之芳族基、熔合之芳族基、取代熔合之芳族基、脂族基、取代之脂族基、含雜原子之芳族基、含雜原子之熔合芳族基或矽烷基；

Y係-O-、-S-、-NR-或-PR-；且

Z係 $\text{SiR}_2$ 、 $\text{CR}_2$ 、 $\text{SiR}_2\text{SiR}_2$ 、 $\text{CR}_2\text{CR}_2$ 、 $\text{CR}=\text{CR}$ 、 $\text{CR}_2\text{SiR}_2$ ，或 $\text{GeR}_2$ 、 $\text{BR}_2$ 、 $\text{B}(\text{NR}_2)_2$ 、 $\text{BR}_2\text{BR}_2$ 、 $\text{B}(\text{NR}_2)_2\text{B}(\text{NR}_2)_2$ ，

其中R於每一情況係個別選自氫、煙基、矽烷基、鍍烷基、氰基、鹵基及其等之混合，該R係具有最高達20個非氫原子，或相鄰R基一起形成二價衍生物(即，煙二基、矽烷二基或鍍烷二基，藉此形成熔合環系統。

依據本發明使用之此第4族金屬配位錯合物之更佳種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

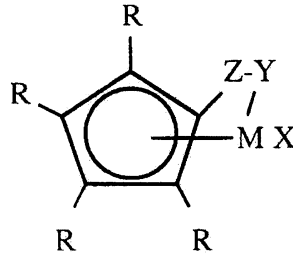
訂

線



## 五、發明說明(8)

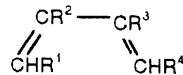
類係對應於下述化學式：



其中：

M係+2或+4氧化態之鈦或鋇；

X係C<sub>5-30</sub>之共軛二烯，其係以下述化學式表示：



其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>於每一情況係個別為氫、芳族基、取代之芳族基、熔合之芳族基、取代熔合之芳族基、脂族基、取代之脂族基、含雜原子之芳族基、含雜原子之熔合芳族基或矽烷基；

Y係-O-、-S-、-NR-或-PR-；且

Z係SiR\*<sub>2</sub>、CR\*<sub>2</sub>、SiR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub>、CR\*<sub>2</sub>CR\*<sub>2</sub>、CR\*=CR\*、CR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub>、或GeR\*<sub>2</sub>，

R及R\*於每一情況係個別選自氫、烴基、矽烷基、鍍烷基、氰基、鹵基及其等之混合，該R係具有最高達20個非氫原子，或相鄰R基一起形成二價衍生物(即，烴二基、矽烷二基或鍍烷二基，藉此形成熔合環系統。

可用於實施本發明之例示之第4族金屬錯合物包含：

(第三丁基醯胺基)(四甲基-η<sup>5</sup>-環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

(第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

(第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)1,3-丁二烯，

(第三丁基醯胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

(第三丁基醯胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)1,3-丁二烯，

(第三丁基醯胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,3-丁二烯，

(第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,3-丁二烯，

(第三丁基醯胺基)(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

(第三丁基醯胺基)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(IV)1,3-丁二烯，

(第三丁基醯胺基)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

(第三丁基醯胺基)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)2,4-己二烯，

(第三丁基醯胺基)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)3-甲基-1,3-戊二烯，

(第三丁基醯胺基)(四甲基環戊二烯基)二甲基矽烷鈦1,3-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 ( 10 )

(第三丁基醯胺基)(3-(N-吡咯啉基) 節-1-基)二甲基矽烷鈦 1,3-戊二烯，

(第三丁基醯胺基)(2-甲基-s-節烯-1-基)二甲基矽烷鈦 1,3-戊二烯，及

(第三丁基醯胺基)(3,4-環戊(1)菲-2-基)二甲基矽烷鈦 1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

於此所用之適當之活化共催化劑包含形成離子之化合物(包含於氧化條件下使用此等化合物)，特別是使用可相容之非配位陰離子，路易士酸，諸如，C<sub>1-30</sub>烴基取代之第13族化合物，特別是，三(烴基)鋁-或三(烴基)硼之化合物及其鹵化(包含全鹵化)衍生物之銨-、磷-或水合氫-、碳鎗-、矽烷鎗-、銻或二茂鐵-之鹽，其等係於每一烴基或鹵化烴基中具有1至20個碳原子，更特別係全氟三(芳基)硼化合物，且最特別係三(全氟苯基)硼烷，及前述活化共催化劑之結合。前述之活化共催化劑已於下述參考案中以有關不同金屬錯合物教示之：美國專利第 5,132,380; 5,153,157; 5,064,802; 5,321,106; 5,721,185及5,350,723號案。

路易士酸之混合，特別是於每一烷基具有1至4個碳之三烷基鋁化合物及於每一烴基具有1至20個碳之鹵化三(烴基)硼化合物(特是三(五氟苯基)硼烷)之混合，此路易士酸混合物與聚合或寡聚之鋁噁唑之進一步混合，及單一中性路易士酸(特別是三(五氟苯基)硼烷)與聚合或寡聚合之鋁噁唑之混合亦可被使用之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

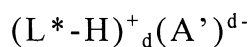
裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 11 )

於本發明之一實施例中作為共催化劑之適合離子化合物包含能供應質子之布忍斯特酸之陽離子及可相容之非配位陰離子 $A^-$ 。於此使用時，”非配位”一辭係指不會配位至含有第4族金屬之先質錯合物及自其衍生之催化衍生物或僅微弱配位至此等錯合物而藉此能保有足夠之不穩定性而可以路易士鹼(諸如，烯烴單體)替換之陰離子或物質。非配位陰離子係特別指當於陽離子金屬錯合物中作為電荷平衡陰離子時不會轉移陰離子取代基或其區段至該陽離子而藉此形成中性錯合物之陰離子。”可相容陰離子”係當起始形成之錯合物分解時不會降解成中性且不會干擾所欲之其後聚合反應或錯合物之其它使用之陰離子。

較佳之陰離子係含有配位錯合物者，其包含一或多者之負載電荷之金屬或類金屬原子，其陰離子係能平衡可於二組份結合時形成之活性催化劑物種(金屬陽離子)之電荷。再者，該陰離子需具足夠之不穩定性，以藉由烯烴、二烯烴及乙炔不飽和化合物或其它中性路易士鹼(諸如，醚或腈)替換。適當之金屬包含鋁、金及鉑，但不限於此。適當之類金屬包含硼、磷及矽。含有陰離子之化合物(其包含具有單一金屬或類金屬原子之配位錯合物)當然係已知，且許多(特別是於陰離子部份含有單一硼原子之此等化合物)係可購得。

較佳者，此等共催化劑可以下列通式表示：



其中：

(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 )

L\*係中性路易士鹼；

(L\*-H)<sup>+</sup>係布忍斯特酸；

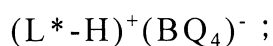
A'<sup>d-</sup>係具有電荷d<sup>-</sup>之非配位可相容陰離子，且  
d係1至3之整數。

更佳者，A'<sup>d-</sup>係對應於化學式[M\*Q<sub>4</sub>]<sup>-</sup>；

其中：

M\*係氧化態為+3之硼或鋁；

Q於每一情況中個別為選自氫負離子、二烷基醯胺基、鹵化物、烴基、鹵烴基、鹵化碳基、烴基氧化物、烴氧基取代之烴基、有機金屬取代之烴基、有機類金屬取代之烴基、有機金屬取代之烴氧基、鹵代烴氧基、鹵烴氧基取代之烴基、鹵化碳基取代之烴基及鹵基取代之矽烷基烴基(包含全鹵化之烴基-、全鹵化之烴氧基-及全鹵化之矽烷基烴基)，該Q具有最高達20個碳原子，但於不多於一種情況係Q為鹵化物者。適當Q基之例子係揭示於美國專利第5,296,433號案及WO 98/27119，及其它者。於更佳之例子中，d係1，即，相對離子具有單一之負電荷，且係A<sup>-</sup>。特別用於製備本發明催化劑之包含硼之活化共催化劑可以下列通式表示：



其中：

L\*係如前所定義；

B係氧化態為3之硼；及

Q係烴基、烴氧基、有機金屬取代之烴氧基、氟化烴

(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 )

基、氟化烴氧基，或氟化之矽烷基烴基，其具有最高達20個非氫原子，但Q於不多於一種情況係烴基。

最佳者，Q於每一情況係氟化芳基，或二烷基鋁氧苯基，特別是全氟苯基或二乙基鋁氧苯基。

可於本發明改良催化劑製備中被作為活化共催化劑之硼化合物之例示用(非限制)之例子係三取代之銨鹽，諸如

三甲基銨四苯基硼酸鹽；

甲基二(十八烷基)銨四苯基硼酸鹽；

三乙基銨四苯基硼酸鹽；

三丙基銨四苯基硼酸鹽；

三(正丁基)銨四苯基硼酸鹽；

甲基十四烷基十八烷基銨四苯基硼酸鹽；

N,N-二甲基苯胺基四苯基硼酸鹽；

N,N-二乙基苯胺基四苯基硼酸鹽；

N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯胺基)四苯基硼酸鹽；

三甲基銨四(五氟苯基)硼酸鹽；

甲基二(十四烷基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽；

甲基二(十八烷基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽；

三乙基銨四(五氟苯基)硼酸鹽；

三丙基銨四(五氟苯基)硼酸鹽；

三(正丁基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽；

三(第二丁基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽；

N,N-二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸鹽；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

N,N-二乙基苯胺基四(五氟苯基)硼酸鹽；

N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯胺基)四(五氟苯基)硼酸鹽

；

三甲基銨四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽；

三乙基銨四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽；

三丙基銨四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽；

三(正丁基)銨四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽；

二甲基(第三丁基)銨四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽；

N,N-二甲基苯胺基四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽；

N,N-二乙基苯胺基四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽；及

N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺基)四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽。

二烷基銨鹽，諸如：

二(十八烷基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

二(十四烷基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽，及

二環己基銨四(五氟苯基)硼酸鹽。

三取代之磷鹽，諸如：

三苯基磷四(五氟苯基)硼酸鹽，

甲基二(十八烷基)磷四(五氟苯基)硼酸鹽，及

三(2,6-二甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸鹽。

較佳者係於此申請案中稱為含硼陰離子之仲胺陽離子鹽，更特別，三銨鹽，其係於銨陽離子及陰離子上含有一或二個之 $C_{14}$ - $C_{20}$ 烷基，其係四五氟苯基硼酸。特別較佳之仲胺陽離子鹽共催化劑係甲基二(十八烷基)銨四(五氟苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 15 )

基)硼酸鹽及甲基二(十四烷基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽，或包含此等之混合物。此等混合物包含自含有二個C<sub>14</sub>、C<sub>16</sub>或C<sub>18</sub>烷基及一個甲基之胺衍生之質子化銨陽離子。此等胺在此被稱為仲胺，且其陽離子衍生物被稱為仲胺陽離子。此等可得自Witco公司之商品名為Kemamine™T9701及得自Akzo-Nobel之商品名為仲胺™M2HT者。

另一適當銨鹽(特別是用於非均質催化劑組成物)係於有機金屬或有機類金屬之化合物(特別是三(C<sub>1-6</sub>烷基)鋁化合物)與羥基芳基三(氟芳基)硼酸鹽化合物之銨鹽反應時形成者。形成之化合物係有機金屬氧芳基三(氟芳基)硼酸鹽化合物，其一般係不溶於脂族液體。典型上，此等化合物有利者係沈澱於撐體材料(諸如，矽石、氧化鋁或三烷基鋁鈍化矽石)上，以形成被支撐之共催化劑混合物。適當化合物之例子包含三(C<sub>1-6</sub>烷基)鋁化合物與羥基芳基三(氟芳基)硼酸鹽之銨鹽之反應產物。例示之氟芳基包含全氟苯基、全氟萘基及全氟雙苯基。

特別較佳之羥基芳基三(氟芳基)硼酸鹽包含銨鹽，特別是下述者之前述仲胺陽離子鹽：

(4-二甲基鋁氧-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二甲基鋁氧-3,5-二(三甲基矽烷基)-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二甲基鋁氧-3,5-二(第三丁基)-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二甲基鋁氧-1-苯甲基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 16 )

(4-二甲基鋁氧-3-甲基-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二甲基鋁氧-四氟-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(5-二甲基鋁氧-2-萘基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

4-(4-二甲基鋁氧-1-苯基)苯基三(全氟苯基)硼酸鹽，

4-(2-(4-(二甲基鋁氧苯基)丙烷-2-基)苯基氧)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二乙基鋁氧-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二乙基鋁氧-3,5-二(三甲基矽烷基)-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二乙基鋁氧-3,5-二(第三丁基)-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二乙基鋁氧-1-苯甲基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二乙基鋁氧-3-甲基-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二乙基鋁氧-四氟-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(5-二乙基鋁氧-2-萘基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

4-(4-二乙基鋁氧-1-苯基)苯基三(全氟苯基)硼酸鹽，

4-(2-(4-(二乙基鋁氧苯基)丙烷-2-基)苯基氧)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二異丙基鋁氧-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二異丙基鋁氧-3,5-二(三甲基矽烷基)-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二異丙基鋁氧-3,5-二(第三丁基)-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(4-二異丙基鋁氧-1-苯甲基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

(4-二異丙基鋁氧-3-甲基-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽

(4-二異丙基鋁氧-四氟-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

(5-二異丙基鋁氧-2-萘基)三(全氟苯基)硼酸鹽，

4-(4-二異丙基鋁氧-1-苯基)苯基三(全氟苯基)硼酸鹽

4-(2-(4-(二異丙基鋁氧苯基)丙烷-2-基)苯基氧)三(全氟苯基)硼酸鹽。

特別較佳之銨鹽化合物係甲基二(十四烷基)銨(4-二乙基鋁氧-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽、甲基二(十六烷基)銨(4-二乙基鋁氧-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽、甲基二(十八烷基)銨(4-二乙基鋁氧-1-苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽及其等之混合物。前述錯合物係揭示於WO 96/28490，其係相等於USSN 08/610,647 (1996年3月4日申請)及USSN 08/768,518 (1996年12月18日申請)。

另一適當之活化共催化劑包含陽離子氧化劑及非配位可相容陰離子之鹽，其係以下述化學式表示：

$(Ox^{e+})_d(A'^{d-})_e$ ，其中

$Ox^{e+}$ 係具有 $e+$ 電荷之陽離子氧化劑；

$e$ 係1至3個整數；及

$A'^{d-}$ 及 $d$ 係如前定義。

陽離子氧化劑之例子包含二茂鐵陽離子、煙基取代之二茂鐵陽離子、 $Ag^+$ 或 $Pb^{+2}$ 。 $A'^{d-}$ 之較佳實施例係先前有關含有布忍斯特酸之活化共催化劑所界定之陰離子，特別是

(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 )

四(五氟苯基)硼酸鹽。

另一適合之活化共催化劑包含一種化合物，其係碳鎗離子及非配位可相容陰離子之鹽，其下述化學式表示：

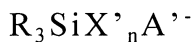


其中：

$\text{C}^+$  係  $\text{C}_{1-20}$  之碳鎗離子；且

$\text{A}^-$  係具有 -1 電荷之非配位可相容之陰離子。較佳之碳鎗離子係三基陽離子，即三苯基甲基陽離子。

進一步適當之活化共催化劑包含一種化合物，其係矽烷鎗離子及非配位可相容陰離子之鹽，其以下述化學式表示：



其中：

R 係  $\text{C}_{1-10}$  烴基，

X' 係路易士鹼，

N 係 0, 1 或 2，

且  $\text{A}'^-$  係如前所定義。

較佳矽烷鎗基鹽活化共催化劑係三甲基矽烷鎗四五氟苯基硼酸鹽、三乙基矽烷鎗四五氟苯基硼酸鹽及其醚取代之加成物。矽烷鎗基鹽已被揭示於 J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384，及 Lambert, J. B. 等人之 Organometallics, 1994, 13, 2430-2443。使用上述矽烷鎗基鹽作為加成聚合反應催化劑之活化共催化劑被揭示於 US-A-5,62,087。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 19 )

某些醇、硫醇、矽醇及胍與三(全氟苯基)硼烷之錯合物亦係有效之催化劑活化劑且可依據本發明使用之。此等共催化劑係描述於USP 5,296,433號案。

於一較佳實施例中，共催化劑係包含相對應於化學式  $(A^{+a})_b(EJ_j)^{-c}_d$  之化合物，

其中：

A係+a電荷之陽離子，

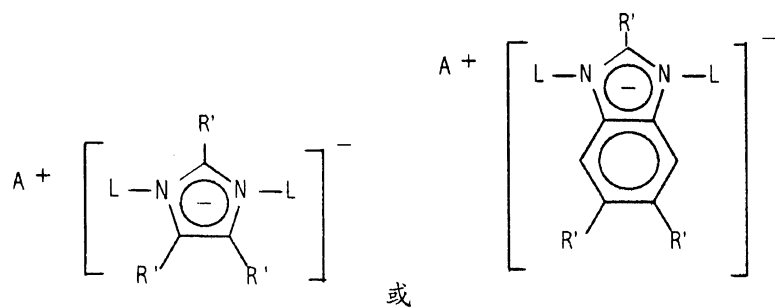
E係1至30個原子(不計算氫原子)之陰離子基，其進一步含有二或更多之路易斯鹼之位置；

J於每一情況係個別為配位於E之至少一路易士鹼位置之路易斯酸，且選擇性地二或更多之此等J基可於具有數個路易斯酸官能基之部內內一起結合，

j係2至12之數，且

a, b, c及d係1至3之整數，但  $a \times b$  係等於  $c \times d$ 。此等化合物係於USSN 09/251664(1999年2月17日申請)揭示及界定。

此類最佳共催化劑之例子係具有下述結構之咪唑化物陰離子：



其中：

## 五、發明說明 ( 20 )

A<sup>+</sup>係如前定義者，且較佳係三烴基銨陽離子，其含有一或二個C<sub>10-40</sub>烷基，特別是甲基二(十八烷基)銨陽離子，

R'於每一情況係個別選自氫、烴基、矽烷基、鍍烷基、氟基、鹵基及其等之混合，每一該R'係具有最高達30個非氫原子(特別是甲基或C<sub>10</sub>或更高之烴基)，且

L係含有三個C<sub>6-20</sub>氟芳基之三氟芳基硼或三氟芳基鋁之化合物，特別是全氟苯基。

所用催化劑/共催化劑之莫耳比例較佳範圍係1:10至10:1，更佳係1:5至5:1，最佳係1:1.5至1.5:1。較佳者，催化劑及共催化劑係以5至200(更佳係10至75微莫耳)/克撐體之量存在於撐體上。

用於本發明之較佳撐體包含高多孔性之矽石、氧化鋁、鋁矽酸鹽及其等之混合物。最佳之撐體材料係矽石。此等撐體材料可為顆粒、凝結、錠化物或任何其它物理形式。適當之物料包含可得自Grace Davison (W.R. Grace & CO. 分部)之商品名為SD 3216.30、Davison Syloid 245、Davison 948及Davison 952及Crossfield之編號為ES70及Degussa AG之編號為Aerosil 812之矽石及Akzo化學公司之編號為Ketzen B等級之氧化鋁，但不限於此。

適用於本發明之撐體較佳係具有以氮多孔計之以B.E.T.方法決定之表面積為10至1000m<sup>2</sup>/g者，且較佳係100至600m<sup>2</sup>/g。撐體之孔體積(以氮吸附決定之，)有利者係0.1與3cm<sup>3</sup>/g之間，較佳係0.2至2cm<sup>3</sup>/g。平均之顆粒大小係依

(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 )

使用方法而定，但典型上係0.5至500 $\mu\text{m}$ ，較佳係1至100 $\mu\text{m}$ 。

矽石及氧化鋁二者天生擁有小量之羥基官能基。當於此間作為撐體時，此等物料較佳係接受熱處理或結合化學處理之熱處理以降低其羥基含量。典型之熱處理係於惰性氛圍或空氣或減壓下(即，於少於200托耳之壓力)且於30 $^{\circ}\text{C}$ 至1000 $^{\circ}\text{C}$ (較佳係250 $^{\circ}\text{C}$ 至800 $^{\circ}\text{C}$ )進行10分至50小時。當於減壓下產生燒結，較佳溫度係100至800 $^{\circ}\text{C}$ 。然後，殘餘之羥基經由化學處理移除。典型之化學處理包含與路易斯酸烷基化試劑(諸如，三羥基鋁化合物、三羥基氯矽烷化合物、三羥基烷氧矽烷化合物或相似試劑)接觸。

撐體可以矽烷或氯矽烷官能基化試劑官能基化以附接側矽烷 $-(\text{Si}-\text{R})=$ 或氯矽烷 $-(\text{SiCl})=$ 官能基，其中R係 $\text{C}_{1-10}$ 烴基。適當之官能基化試劑係與撐體之表面羥基反應或與基材之矽或鋁反應之化合物。適當之官能基化試劑之例子包含苯基矽烷、六甲基二矽氮烷二苯基矽烷、甲基苯基矽烷、二甲基矽烷、二乙基矽烷、二氯矽烷及二氯二甲基矽烷。形成此等官能基化矽石或氧化鋁化合物之技術係先前揭示於美國專利第3,687,920及3,879,368號案。

另外，官能基化試劑可為鋁組份，其係選自鋁噁唑或化學式 $\text{AlR}^1_x\text{R}^2_y$ 之鋁化合物，其中：

$\text{R}^1$ 於每一情況係個別為氫負離子或 $\text{R}^{\#}$ ，

$\text{R}^2$ 係氫負離子、 $\text{R}^{\#}$ 或 $\text{OR}^{\#}$ ，

$\text{R}^{\#}$ 於每一情況係個別選自氫、烴基、矽烷基，該 $\text{R}^{\#}$ 係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 22 )

具有最高達20個非氫原子，

x'係2或3，

y'係0或1，且

x'及y'之總和係3。

適當之R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>基之例子包含甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基(所有異構物)、丙氧基(所有異構物)、丁基(所有異構物)、丁氧基(所有異構物)、苯基、苯氧基、苯甲基及苯甲基氧。較佳者，鋁組份係選自三(C<sub>1-4</sub>烴基)鋁化合物。最佳之鋁組份係三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁及其等之混合物。

此等處理典型上藉由下述產生：

(a) 添加足夠溶劑至燒結矽石以達成淤漿；

(b) 於該淤漿添加每克燒結矽石為0.1至5毫莫試劑之量之試劑，較佳係每克燒結矽石為1至2.5毫莫試劑之量，以形成處理之撐體；

(c) 清洗被處理之撐體以移除未反應試劑以形成清洗過之撐體；及

(d) 藉由加熱或結合減壓之加熱使清洗過之撐體乾燥。

用於本發明之適當撐體材料(亦稱為載體或載體物料)包含典型上用於支撐催化劑技藝(且更特別係於支撐烯烴加成聚合反應支撐催化劑之技藝)之撐體物料。其例子包含多孔樹脂物料，例如，聚烯烴(諸如，聚乙烯及聚丙烯或苯乙烯-二乙烯基苯之共聚物)及包含第2, 3, 4, 13或14族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 23 )

金屬之氧化物之固態無機氧化物(諸如，矽石、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈦、氧化鈷及矽石之混合氧化物。適當之矽石混合氧化物包含矽石及一或多者之第2或13族金屬氧化物者，諸如，矽石-氧化鎂或矽石-氧化鋁混合之氧化物。矽石、氧化鋁及矽石及一或多者之第2或13族金屬氧化物之混合氧化物係較佳之支撐物料。此等混合氧化物之較佳例子係矽石-氧化鋁。最佳之撐體物料係矽石。矽石顆粒之形狀並不重要且矽石可為顆粒狀、球形、凝聚狀、煙燻或其它形式。

適用於本發明之撐體材料較佳係具有以氮多孔計之以B.E.T.方法決定之表面積為10至1000m<sup>2</sup>/g者，且較佳係100至600m<sup>2</sup>/g。撐體之孔體積(以氮吸附決定之)典型上係52cm<sup>3</sup>/g，有利者係0.1與3cm<sup>3</sup>/g之間，較佳係0.2至2cm<sup>3</sup>/g。平均之顆粒大小係不重要，但典型上係0.5至500μm，較佳係1至100μm。

用於本發明之較佳撐體包含高多孔性之矽石、氧化鋁、鋁矽酸鹽及其等之混合物。最佳之撐體材料係矽石。此等撐體材料可為顆粒、凝結、錠化物或任何其它物理形式。適當之物料包含可得自Grace Davison (W.R. Grace & CO. 分部)之商品名為SD 3216.30、Davison Syloid™ 245、Davison 948及Davison 952及Crossfield之編號為ES70及Degussa AG之編號為Aerosil™ 812之矽石及Akzo化學公司之編號為Ketzen B等級之氧化鋁，但不限於此。

矽石及氧化鋁二者天生擁有小量之羥基官能基。當於

(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 )

此間作為撐體時，此等物料較佳係接受熱處理或結合化學處理之熱處理以降低其羥基含量。典型之熱處理係於惰性氛圍或空氣或減壓下(即，於少於200托耳之壓力)且於30°C至1000°C(較佳係250°C至800°C進行5小時或更久)進行10分至50小時。當於減壓下產生燒結，較佳溫度係100至800°C。然後，殘餘之羥基經由化學處理移除。典型之化學處理包含與路易士酸烷基化試劑(諸如，三煙基鋁化合物、三煙基氯矽烷化合物、三煙基烷氧矽烷化合物或相似試劑)接觸。

撐體可以矽烷或氯矽烷官能基化試劑官能基化以附接側矽烷-(Si-R)=或氯矽烷-(SiCl)=官能基，其中R係C<sub>1-10</sub>煙基。適當之官能基化試劑係與撐體之表面羥基反應或與基材之矽或鋁反應之化合物。適當之官能基化試劑之例子包含苯基矽烷、六甲基二矽氯烷二苯基矽烷、甲基苯基矽烷、二甲基矽烷、二乙基矽烷、二氯矽烷及二氯二甲基矽烷。形成此等官能基化矽石或氧化鋁化合物之技術係先前揭示於美國專利第 3,687,920及3,879,368號案，其教示於此間被併入以供參考。

於一實施例中製備本發明之催化劑組成物，金屬錯合物、共催化劑及催化劑撐體於可相容溶劑中一起呈淤漿，其典型上係使用大於撐體孔洞體積之溶劑量。被支撐之催化劑組成物被大量乾燥，而同時施以熱或結合真空以使被支撐之催化劑組成物實質上無溶劑。

於本發明之一較佳實施例中，依序之雙浸漬技術被使

(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 )

用。於本發明之比較佳實施例中，撐體被加熱以移除水且與適當之官能化試劑反應以形成撐體先質。撐體先質依序與金屬錯合物或共催化劑之第一溶液接觸，且其後與金屬錯合物或共催化劑之另一者之第二溶液接觸。於此二接觸步驟之每一者中，接觸溶液係以使撐體先質之孔洞體積100%不被超過之量提供之。選擇性地，撐體先質可於與第一溶液接觸後被乾燥以移除可相容之溶劑。但是，此特徵非必需，只要固體以乾燥之自由流動粉末保持。

於本發明之另一較佳實施例中，撐體被加熱以移除水且與適當之官能化試劑反應以形成撐體先質。撐體先質於金屬錯合物或共催化劑之第一溶液內呈淤漿以形成被支撐之預催化劑。足夠之可相容溶劑自支撐預催化劑移除以形成自由流動之回收之支撐預催化劑，即，其中可相容溶劑之量係少於撐體先質之孔洞體積之100%。其後，被回收之支撐預催化劑與金屬錯合物或共催化劑之另一者之第二溶液接觸，其間第二溶液係以少於撐體先質之孔洞體積之100%之量提供，以形成支撐之催化劑組成物。因第二溶液之量係不足，而使被支撐之催化劑組成物不能自由流動，額外之溶劑移除步驟係不需要。但是，若期望的話，可相容溶劑可藉由施加熱量、減壓或其等之結合而完全移除。於特別之較佳實施例中，金屬錯合物係於第一溶液中被應用，且共催化劑係於第二溶液中被應用，特別是於共催化劑易於乾燥期間之藉由加熱或與真空結合之加熱而降解時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 26 )

於此等較佳實施例之每一者之情況中，且特別是於雙浸漬技術情況中，足夠混合需被進行以確保金屬錯合物與共催化劑於撐體先質之孔洞內之均勻分佈，及確保撐體先質保持自由流動。一些例示之混合裝置包含旋轉批次摻合器、單一錐形摻合器、雙錐形摻合器、垂直錐形乾燥器等。

雖然不欲被理論所限，於曝露於聚合反應條件前之本發明催化劑組成物被認為主要保持未改變之化學形式，即，金屬錯合物及共催化劑保持相對之未改變及不具催化活性至曝露至聚合反應條件為止。一旦於單體存在之更高溫度或其等之結合之反應器內，催化劑組成物變得更具活性。因此，具有較低起始反應放熱及增加之聚合反應速率(上升之動力分佈)之催化劑可被製得，其會導致聚合反應器內之改良性能及改良之聚合物形態。

催化劑可被用於聚合具有2至100,000個碳原子之乙烯或其與乙炔結合之不飽和單體(單獨或混合)。較佳單體包含 $C_{2-20}$ 之 $\alpha$ -烯烴，特別是乙烯、丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯，長鏈巨分子之 $\alpha$ -烯烴，及其等之混合物。其它較佳單體包含苯乙烯、 $C_{1-4}$ 烷基取代之苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并環丁烷、亞乙烯基降冰片烯、1,4-己二烯、1,7-己二烯、乙烯基環己烷、4-乙烯基環己烯、二乙烯基苯及其等之與乙烯之混合物。長鏈巨分子 $\alpha$ -烯烴係於連續溶液聚合反應期間於原位形成之乙烯基終結之聚合

(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 )

物剩餘物。於適當之加工處理條件下，此等長鏈巨分子單元可與乙烯及其它短鏈烯烴單體一起輕易聚合成聚合物產物，以於形成聚合物內產生小量之長鏈分支。藉由使用本發明催化劑組成物製得之高度期望之 $\alpha$ -烯烴聚合物具有逆式分子量結構，其係指二更多烯烴之共聚物於較高分子量分率中含有增加含量之較高分子量共單體。

一般，聚合反應可於習知技藝已知之齊格勒-那塔型或卡明斯基-辛型之聚合反應之條件完成之，諸如，聚合反應溫度係0-250°C，且壓力係大氣壓力至1000大氣壓(0.1至100MPa)。典型上，最佳實施被使用，即，供料流體需被適當乾燥及脫氧以移除雜質；溫度控制需適當以使反應放熱達最小及避免脫離反應；適當清除劑依需要可被使用，例如，烷基-鋁處理之砂石、氫化鉀等。適當之氣相反應可使用用於本發明之單體之縮合，或惰性稀釋劑之縮合以自反應器移除熱。

撐體較佳係以提供催化劑(以金屬為主)：撐體之重量比例為1:100,000至1:10(更佳係1:50,000至1:20，且最佳係1:10,000至1:30)之量使用之。

於大部份聚合反應中，所用之催化劑：可聚合化合物之莫耳比例係 $10^{-12}$ :1至 $10^{-1}$ :1，更佳係 $10^{-12}$ :1至 $10^{-5}$ :1。

催化劑亦可與至少一額外之均質或非均質之聚合反應催化劑結合且於相同或個別反應器內(呈系列或平行連接)使用，以製備具有所欲性質之聚合物。此一方法之例子係揭示於WO 94/00500(其係相等於美國序號07/904,770號案

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

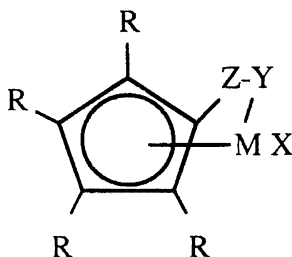
訂

線

## 五、發明說明 ( 28 )

及美國序號第 08/10958 號案，1993 年 1 月 29 日申請，其等在此被併入以供參考)。

發現於本發明之實施係較佳之下列金屬錯合物係相對應於下述化學式：



其中：

M 係 +2 或 +4 氧化態之鈦或鋳；

X 係二苯基丁二烯，或 1,6-二苯基-2,4-己二烯；

Y 係 -NR-；且

Z 係  $\text{SiR}_2$ ，

且 R 於每一情況係個別選自氫、烴基、矽烷基、鍍烷基、氟基、鹵基及其等之混合，該 R 係具有最高達 20 個非氫原子，或相鄰 R 基一起形成二價衍生物(即，烴二基、矽烷二基或鍍烷二基)，藉此形成熔合環組成物。

其間 M 係鈦且 Z 係  $\text{SiMe}_2$  且 Y 係 N-第三丁基之較佳金屬錯合物者係特別有用於本發明之實施。

另一方面，下列共催化劑(於有機金屬化合物(特別是三( $\text{C}_{1-6}$ 烷基)鋁化合物)與羥基芳基三(氟芳基)硼酸鹽化合物之鋁鹽之反應形成)被發現係用以實施本發明之較佳者。此等共催化劑可有利地被封蓋以形成有機金屬氧芳基三(氟芳基)硼酸鹽化合物，其使其不溶於己烷，且促進其沈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 29 )

澱於撐體(典型係矽石、氧化鋁或三烷基鋁鈍性矽石)上。此等共催化劑已揭示於WO 98/27119。用以實施本發明之特別佳之共催化劑包含三(C<sub>1-6</sub>烷基)鋁化合物與二乙基鋁氧芳基三(全氟芳基)硼酸鹽之反應產物。

### 範例

除非其它陳述，所有操作係於惰性氛圍(填充氬氣之套箱或於氬氣下)且使用Schlenk技術完成之。

### 試劑

(第三丁基醯胺基)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II) $\eta^4$ -1,3-戊二烯及(第三丁基醯胺基)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯係以US 5,470,993之範例A2及17製備之。雙(氬化牛脂烷基)甲基銨三(全氟苯基)(4-羥基苯基)硼酸鹽係以PCT98/27119所述製得。ISOPAR®E烴混合物係自Exxon化學公司獲得。所有其它溶劑係購自Aldrich化學公司之無水試劑，且進一步以氬氣清除及藉由使其向下通過12英吋之管柱氧化鋁(其已於250°C熱處理隔夜)而純化。所有其它試劑係購自Aldrich化學公司且係以未進一步純化使用之。

### 製備以TEA處理之948矽石

200克Davison 948矽石(得自Grace-Davison)樣品於250°C之空氣中燒結4小時，然後轉移至以氬氣充填之套箱。15克矽石樣品於90毫升己烷內呈淤漿，且30毫升之於己烷內之1.0M三乙基鋁溶液於數分鐘期間添加。添加速率係慢到避免溶劑迴流。淤漿於機械搖動器上攪拌1小時。此後

(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 )

，固體收集於燒結漏斗，以50毫升為一份之己烷清洗三次，且於真空中乾燥。

1. 製備40/40微莫耳/克 $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]Ti(B1NB)/AM2HT$   
(於TEA/矽石上)

### A. 製備1,4-雙(1-萘基)丁二烯(B1NB)

3-(1-萘基)-2-丙烯醯基氯化物

3-(1-萘基)-2-丙烯酸(7.5克，0.038莫耳)於15毫升之乙二醯氯化物內呈淤漿且迴流2小時。形成之溶液被蒸發以產生8.0克(99%)之黃色固體。

3-(1-萘基)-2-丙烯醛

於3-(1-萘基)-2-丙烯醯基氯化物(2.5克，0.012莫耳)及於50毫升丙酮內之6.03克(0.023莫耳)之三苯基磷之攪拌溶液，添加一部份為7.65克(0.013莫耳)之雙(三苯基磷)四氫硼酸鹽銅。於1小時後，溶液被過濾且過濾物被蒸發乾燥之。殘質被溶於20毫升之氯仿且以6克氯化銅處理，攪拌1小時並過濾之。溶劑被蒸發乾燥，產生1.66克(79%)之固體。

1,4-雙(1-萘基)丁二烯

於30毫升苯內之1-萘基甲基三苯基磷氯化物(3.98克，0.009莫耳)之攪拌溶液，添加苯基鋰(5毫升，0.009莫耳)之乙醚/環己烷溶液且使其攪拌30分鐘。於10毫升苯內之3-(1-萘基)丙烯醛(1.61克，0.009莫耳)溶液被添加且混合物被攪拌14小時。混合物被過濾且沈澱物以甲苯消化並過濾之。過濾物被濃縮產生黃色固體(1.2克，45%)，其係~5:1

(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 )

之反式,反式:順式,反式之異構物之混合物。反式,反式異構物選擇性地自甲苯(400毫克)再結晶。

### B. 製備 $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]Ti(B1NB)$

50 毫升燒瓶被注以  $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]TiCl_2$  (238 毫升, 0.646 毫莫耳)、1,4-雙(1-萘基)丁二烯(198 毫克, 0.646 毫莫耳)及 35 毫升之己烷。於黃色淤漿經由 25°C 之注射添加 n-BuLi (0.53 毫升, 2.5M, 1.33 毫莫耳)。觀察到立即形成棕色混合物。於攪拌 15 分鐘後, 混合物迴流 2 小時。紅/棕色之混合物被稍些冷卻, 然後經由燒結漏斗上之 Celite™ 過濾助劑過濾。濾餅以 10 毫升之己烷清洗一次。揮發物自紅色過濾物移除且由己烷再結晶產生固體, 得 163 毫升 (42% 產率) 之磚紅色固體。

### C. 製備 40/40 微莫耳 / 克 $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]Ti(B1NB)/AM2HT$ (於 TEA/矽石上)

於 4 毫升甲苯內之 TEA 處理之矽石 (如上述般製得, 2.50 克) 之淤漿以仲胺陽離子 (對-羥基苯基) 三(全氟苯基) 硼酸鹽 (2.5 毫升, 0.040M, 100 毫莫耳) 及 TEA (1.1 毫升, 0.10M, 110 毫莫耳) 之混合物處理 (藉此於原位形成仲胺陽離子 (二乙基鋁氧苯基) 三(全氟苯基) 硼酸鹽 (AM2HT))。淤漿被劇烈攪拌 20 秒, 然後添加於甲苯 (5.0 毫升, 0.020M, 100 毫莫耳) 內之 [(第三丁基醯胺基)(二甲基)(四甲基環戊二烯基) 矽烷] 鈦雙(1-萘基) 丁二烯溶液。混合物被劇烈旋轉 1 分鐘, 然後揮發物於真空移除, 產生 2.58 克之自由流動之紅/棕色固體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 32 )

2. 製備 40/40 微莫耳 / 克  $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]Ti(DBB)/AM2HT$   
(於 TEA/矽石上)

### A. 製備 1,4-二苯甲基丁二烯 (DBB)

於氬氣氛圍下，二異丁基鋁 (DIBAL-H) (82.5 毫升，1.0M，82.5 毫莫耳) 經由滴液漏斗添加至於 40 毫升己烷 (25°C) 之 3-苯基丙炔 (9.55 克，82.2 毫莫耳) 溶液。溶液被攪拌 20 分鐘，然後加熱至 56°C 持續 4 小時。冷卻後，揮發物質於真空中移除，且約 125 毫升之冷的 THF 被緩慢添加。於 5 分鐘期間，於此溶液添加固態之 CuCl (9.77 克，98.7 毫莫耳)。形成之黑色混合物被攪拌 1 小時，然後，倒入己烷及稀 HCl 之混合物。有機層被分離且水性層以 150 毫升己烷萃取三次。混合之有機層以飽和之 NaHCO<sub>3</sub> 清洗且於無水之 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 上乾燥。移除揮發物質產生黃/綠色固體。自熱己烷再結晶產生 4.4 克之淡黃色結晶 (46% 產率)。

### B. 製備 $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]Ti(DBB)$

於惰性氬氣氛圍下，50 毫升燒瓶被注以  $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]TiCl_2$  (238 毫升，0.646 毫莫耳)、1,4-二苯甲基丁二烯 (198 毫克，0.646 毫莫耳) 及 35 毫升之己烷。於黃色淤漿經由 25°C 之注射添加 n-BuLi (0.53 毫升，2.5M，1.33 毫莫耳)。觀察到立即形成棕色混合物。於攪拌 15 分鐘後，混合物迴流 2 小時。紅/棕色之混合物被稍些冷卻，然後經由燒結漏斗上之矽藻土過濾助劑過濾。濾餅以 10 毫升之己烷清洗一次。揮發物自紅色過濾物移除且由己烷再結晶產生固體，得 163 毫升 (42% 產率) 之磚紅色固體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 33 )

C. 製備 40/40 微莫耳 / 克  $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]Ti(DBB)/AM2HT$  (於 TEA/矽石上)

於 5 毫升甲苯內之 TEA 處理之矽石 (如上述般製得, 2.00 克) 之淤漿以仲胺陽離子 (對-羥基苯基) 三(全氟苯基) 硼酸鹽 (2.0 毫升, 0.040M, 80 毫莫耳) 及 TEA (0.88 毫升, 0.10M, 88 毫莫耳) 之混合物處理。淤漿被劇烈攪拌 30 秒, 然後添加於甲苯 (4.0 毫升, 0.020M, 80 毫莫耳) 內之 [(第三丁基醯胺基)(二甲基)(四甲基環戊二烯基)矽烷]鈦 1,4-二苯甲基丁二烯溶液。混合物被劇烈旋轉 1 分鐘, 然後揮發物於真空移除, 產生 2.08 克之自由流動之磚紅色固體。

D. 製備 30/30 微莫耳 / 克  $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]Ti(DBB)/AM2HT$  (於 TEA/矽石上)

於 2.86 克之如上所述製得之以 TEA 處理之矽石添加 AM2HT (1.2 毫升之 9.95 重量 % 溶液稀釋成 3 毫升) 及 TEA (0.05 毫升之 1.9M 甲苯溶液)。混合物被劇烈攪拌成自由流動粉末, 溶劑於真空中移除。其次, (第三丁基醯胺基)(二甲基)(四甲基環戊二烯基)矽烷鈦 1,4-二苯甲基丁二烯 (3.80 毫升之 0.023M 之甲苯溶液) 被添加。混合物被劇烈攪拌成自由流動粉末, 然後揮發物於真空中移除。

3. 於 TEA/矽石上製備具 AM2HT 之  $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]Ti$  (1,4-二苯基-1,3-丁二烯) 及  $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]Ti$  (1,3-戊二烯)

A. 製備 30/30 微莫耳 / 克  $[C_5Me_4SiMe_2N^tBu]Ti$  (1,4-二苯基-1,3-丁二烯) / AM2HT 催化劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 34 )

於4.0毫升之0.040M之仲胺陽離子(對-羥基苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽之甲苯溶液，添加0.1毫升之1.9M之 $\text{Et}_3\text{Al}$ 之甲苯溶液。此溶液被混合1分鐘，然後添加至4.04克之 $\text{Et}_3\text{Al}$ 處理之Davison 948矽石(如上所述製得，於10毫升之甲苯內)。於此淤漿添加3.2毫升之0.05M之(第三丁基醯胺基)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯甲基-1,3-丁二烯之甲苯溶液。溶劑於真空下移除，產生自由流動之紅/棕色固體。

B. 製備30/30微莫耳/克 $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu}]\text{Ti}(1,3\text{-戊二烯})/\text{AM2HT}$ 催化劑

於3.0毫升之0.040M之仲胺陽離子(對-羥基苯基)三(全氟苯基)硼酸鹽之甲苯溶液，添加70 $\mu\text{L}$ 之1.9M之 $\text{Et}_3\text{Al}$ 之甲苯溶液。此溶液被混合30秒鐘，然後添加至3.0克之 $\text{Et}_3\text{Al}$ 處理之Davison 948矽石(如上所述製得，於12毫升之甲苯內)。於此淤漿添加0.55毫升之0.22M之(第三丁基醯胺基)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)  $\eta^4$ -1,3-戊二烯之甲苯溶液。混合物被短時間地呈淤漿(<1分鐘)，且溶劑於真空下移除，產生自由流動之綠/棕色固體。

### 4. 聚合反應

2.5公升之攪拌固定床高壓釜被注以200克之乾燥 $\text{NaCl}$ (其含有0.67克之TEA/矽石)，且開始以300rpm攪拌。反應器被加壓至7巴之乙烯且加熱至70 $^\circ\text{C}$ 。1-己烯被引至8000ppm之量(以質譜儀上之質量84測量)。於個別容器內，0.1克之催化劑與另外之0.5克清除劑混合。混合之催化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 35 )

劑及清除劑其後被注於反應器內。乙烯壓力於供料上依需求保持，且己烯以液體供應至反應器，以保持ppm濃度。溫度藉由具冷水支管之加熱浴調節方於90分鐘後，反應器被減壓，且鹽及聚合物經傾泄閥移除。聚合物以充足之蒸餾水清洗以移除鹽，然後於50°C乾燥，活性值以乙烯吸收量為基準計算。上述製得之催化劑之結果係如下述第I表所示。

第I表

| 操作 | 催化劑# | 金屬錯合物                  | A30 <sup>a</sup> | A90 <sup>a</sup> | K <sub>r</sub> | 放熱(°C) |
|----|------|------------------------|------------------|------------------|----------------|--------|
| 1* | 3B   | CGC(PD) <sup>1</sup>   | 94               | 53               | 1.77           | 30     |
| 2  | 3A   | CGC(DPB) <sup>2</sup>  | 86               | 89               | 0.97           | 7      |
| 3  | 2D   | CGC(DBB) <sup>3</sup>  | 133              | 96               | 1.39           | 6      |
| 4  | 2C   | CGC(DBB)               | 130              | 105              | 1.24           | 5.8    |
| 5  | 2C   | CGC(DBB)               | 179              | 121              | 1.48           | 6.8    |
| 6  | 1C   | CGC(B1NB) <sup>4</sup> | 201              | 125              | 1.61           | 31.5   |
| 7  | 1C   | CGC(B1NB)              | 203              | 124              | 1.64           | 32     |
| 8  | 1C   | CGC(B1NB)              | 163              | 96               | 1.70           | 22.4   |

\* 比較例，非本發明之實施例

a. 單位係聚合物之克/支撐催化劑組成物之克·時間(小時)·乙烯壓力(100kPa)

1. (第三丁基醯胺基)二甲基(四甲基環戊二烯基)矽烷鈦1,3-戊二烯<sup>1</sup>
2. (第三丁基醯胺基)二甲基(四甲基環戊二烯基)矽烷鈦1,4-二萘基1,3-丁二烯
3. (第三丁基醯胺基)二甲基(四甲基環戊二烯基)矽烷鈦1,4-二萘甲基-1,3-丁二烯
4. (第三丁基醯胺基)二甲基(四甲基環戊二烯基)矽烷鈦1,4-二萘基-1,3-丁二烯

由上述第I表，催化劑系統3A，2C及2D之每一者展現少於1.6之K<sub>r</sub>。依序地，此等催化劑組成物之每一者展現比比較催化劑組成物3B及1C為少之延遲分佈。

(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： 延遲活性之支撐烯烴聚合反應催化劑組成物及其製造與使用方法 )

本發明提供支撐催化劑及其製備及使用之方法，其特徵在於使用具有特選二烯之有機金屬第4-10族之催化劑，當與共催化劑結合時，其形成於氣相聚合反應方法中具有改良之動力分佈之支撐催化劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱： DELAYED ACTIVITY SUPPORTED OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST COMPOSITIONS AND METHOD FOR MAKING AND USING THE SAME )

The invention provides supported catalysts and methods for making and using the same, which are characterized as employing organometallic Group 4-10 catalysts with specially selected dienes, which, when combined with a cocatalyst, result in a supported catalyst which has improved kinetic profiles in the gas polymerization process.



# 公告本

90年12月2日 修正  
補充

|      |                  |
|------|------------------|
| 申請日期 | 89.4.19          |
| 案 號  | 89107353         |
| 類 別  | COFF 10/00, 4/64 |

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

574227

## 發明專利說明書

|               |               |   |
|---------------|---------------|---|
| 一<br>發明<br>名稱 | 中 文           | 延遲活性之支撐烯烴聚合反應催化劑組成物及其製造與使用方法  |
|               | 英 文           | DELAYED ACTIVITY SUPPORTED OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST COMPOSITIONS AND METHOD FOR MAKING AND USING THE SAME |
| 二<br>發明<br>人  | 姓 名           | (1)艾德蒙 M. 卡納漢<br>(2)大衛 R. 尼薩莫<br>(3)拉維 B. 史漢卡   |
|               | 國 籍           | 美 國   |
|               | 住、居所          | (1)美國德州佛瑞斯諾·雙艾爾道4619號<br>(2)美國密西根州密德蘭市·鱒魚灣公園6007號<br>(3)美國密西根州密德蘭市·康格雷斯道4300號                                   |
| 三、申請人         | 姓 名<br>(名稱)   | 英商·BP 化學有限公司  |
|               | 國 籍           | 英 國   |
|               | 住、居所<br>(事務所) | 英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅  |
|               | 代 表 人<br>姓 名  | 邁克 T. 巴洛  |

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

## 六、申請專利範圍

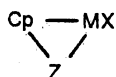
第089107353號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：92年6月6日修正

1. 一種製備烯烴聚合反應催化劑之方法，包含：

補充

(a) 選定一對應於下式之金屬錯合物：



其中，M係選自於元素週期表第4至10族之金屬，其處於+2或+4形式氧化態；

Cp係經 $\pi$ -鍵結之陰離子配基；

Z為2價部分，係以共價或配位/共價鍵結合至Cp並結合至M，包含硼或元素週期表第14族之成員，且亦包含氮、磷、硫或氧；且

X為具有至多60個原子之中性共軛二烯配基，或其雙陰離子衍生物；

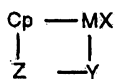
(b) 選擇一離子性共催化劑，其可使該金屬錯合物轉化為一活性聚合催化劑；

(c) 將該金屬錯合物與共催化劑載於一撐體上；

其中，該催化劑組成物之特徵在於：於氣相聚合過程中具有一改良之動力學分佈。

2. 一種製備烯烴聚合反應催化劑之方法，包含：

(a) 選定一對應於下式之金屬錯合物：



其中Cp係結合至M且含有至高為50個非氫原子之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

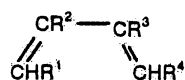
## 六、申請專利範圍

陰離子非定域化之 $\pi$ -鍵結基團；

M係+2或+4形式氧化態之元素週期表第4族之金屬

；

X係 $C_{4-30}$ 之共軛二烯，其係以下式來表示：



其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 於每一情況係個別地為氫、芳基、經取代之芳基、經稠合之芳基、經取代且稠合之芳基、脂基、經取代之脂基、含雜原子之芳基、含雜原子之稠合芳基，或矽烷基；

Y係-O-、-S-、-NR-或-PR-；且

Z係 $SiR_2$ 、 $CR_2$ 、 $SiR_2SiR_2$ 、 $CR_2CR_2$ 、 $CR=CR$ 、 $CR_2SiR_2$ ，或 $GeR_2$ 、 $BR_2$ 、 $B(NR_2)_2$ 、 $BR_2BR_2$ 、 $B(NR_2)_2B(NR_2)_2$ ；

其中R於各情況係個別地選自於氫、烴基、矽烷基、鍍烷基、氟基、鹵基及其等之組合所構成之群組中，該R係具有至高為20個非氫原子，抑或是相鄰R基一起形成一個二價衍生物(即，烴二基、矽烷二基或鍍烷二基)，藉此形成一稠合環系；

(b)從一由聚合性或寡聚性鋁噁唑、中性路易士酸、非聚合性可相容之非配位離子形成化合物、及其等之組合所構成之群組中選擇一共催化劑；

(c)使該金屬錯合物及該共催化劑載於撐體上，其中該催化劑組成物被注入氣相聚合反應批次反應器內



## 六、申請專利範圍

與乙烯接觸時，係展示一依循下述不等式之動力學分佈

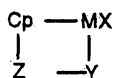
:

$$K_r = A_{30}/A_{90} \leq 1.6$$

其中  $K_r$  係聚合反應開始30分鐘後之累計淨催化劑活性(克聚合物/克催化劑·小時·巴)( $A_{30}$ )除以聚合反應開始90分鐘後之累計淨催化劑活性(克聚合物/克催化劑·小時·巴)( $A_{90}$ )之比值。

3. 一種製備烯烴聚合反應催化劑之方法，包含：

(a) 選定一對應於下式之金屬錯合物：

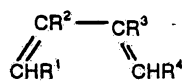


其中 Cp 係結合至 M 且含有至高為 50 個非氫原子之陰離子非定域化之  $\pi$ -鍵結基團；

M 係 +2 或 +4 形式氧化態之元素週期表第 4 族之金屬

；

X 係  $C_{4-30}$  之共軛二烯，其係以下式來表示：



其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  及  $R^4$  於每一情況係個別地為氫、芳基、經取代之芳基、經稠合之芳基、經取代且稠合之芳基、脂基、經取代之脂基、含雜原子之芳基、含雜原子之稠合芳基，或矽烷基；

Y 係 -O-、-S-、-NR- 或 -PR-；且

Z 係  $\text{SiR}_2$ ,  $\text{CR}_2$ ,  $\text{SiR}_2\text{SiR}_2$ ,  $\text{CR}_2\text{CR}_2$ ,  $\text{CR}=\text{CR}$ ,  $\text{CR}_2\text{SiR}_2$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 六、申請專利範圍

，或  $\text{GeR}_2$ ， $\text{BR}_2$ ， $\text{B}(\text{NR}_2)_2$ ， $\text{BR}_2\text{BR}_2$ ， $\text{B}(\text{NR}_2)_2\text{B}(\text{NR}_2)_2$ ；

其中R於每一情況係個別地選自於由氫、煙基、矽烷基、鍍烷基、氟基、鹵基及其等之組合所構成之群組中，該R係具有至高為20個非氫原子，抑或是相鄰R基一起形成一個二價衍生物(即，煙二基、矽烷二基或鍍烷二基)，藉此形成一稠合環系；

(b)從一由聚合性或寡聚性鋁噁唑、中性路易斯酸、非聚合性可相容之非配位離子形成化合物、及其等之組合所構成之群組中選擇一共催化劑；

(c)使該金屬錯合物及該共催化劑載於撐體上，其中該催化劑組成物被注入氣相聚合反應批次反應器內與乙烯接觸時，能展現出一Kr值，該Kr與使用[四甲基環戊二烯基(二甲基矽烷基)(N-第三丁基醯胺基)鈦(II)間戊二烯及長鏈烷基之單-及二-取代鉍錯合物之四(全氟苯基)硼酸鹽而製得之對照支撐催化劑組成物之Kr相較下低至少10%；其中

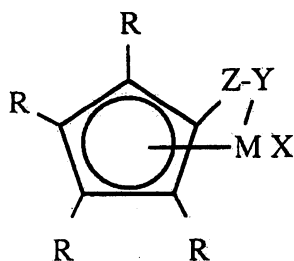
Kr係聚合反應開始30分鐘後之累計淨催化劑活性(克聚合物/克催化劑·小時·巴)(A<sub>30</sub>)除以聚合反應開始90分鐘後之累計淨催化劑活性(克聚合物/克催化劑·小時·巴)(A<sub>90</sub>)之比值。

4. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中該金屬錯合物組份係相對應於下式：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 六、申請專利範圍

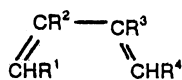


其中：

M係+2或+4形式氧化態之鈦或鋇；

R於每一情況係個別地選自於一由氫、烴基、矽烷基、鍍烷基、氟基、鹵基及其等之組合所構成之群組中，該R係具有至高為20個非氫原子，抑或是相鄰R基一起形成一個二價衍生物(即，烴二基、矽烷二基或鍍烷二基)，藉此形成一稠合環系；

各個X係C<sub>4-30</sub>之共軛二烯，其係以下式來表示：



其中R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>於每一情況係個別地為芳基、經取代之芳基、經稠合之芳基、經取代且稠合之芳基、脂基、經取代之脂基、含雜原子之芳基、含雜原子之稠合芳基，或矽烷基；

Y係-O-、-S-、-NR\*-或-PR\*-；且

Z係SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>, SiR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>CR\*<sub>2</sub>, CR\*=CR\*  
， CR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub>，或GeR\*<sub>2</sub>，其中R\*於每一情況係個別地為氫或一選自矽烷基、烴基、烴氧基及其等之組合的基團，且該R\*係具有至高為30個之碳原子或矽原子。

5. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中各個X係C<sub>6-30</sub>

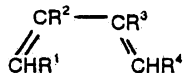
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

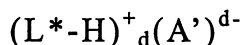
## 六、申請專利範圍

之共軛二烯，並係以下式來表示：



其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>於每一情況係個別地為芳基、經取代之芳基、稠合之芳基、經取代且稠合之芳基、脂基、經取代之脂基、含雜原子之芳基、含雜原子之稠合芳基，或矽烷基。

6. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中該共催化劑係以下列通式表示：



其中：

L\*係中性路易斯鹼；

(L\*-H)<sup>+</sup>係布忍斯特酸；

A'<sup>d-</sup>係具有電荷d<sup>-</sup>之非配位可相容陰離子，且

d係1至3之整數，

更佳者，A'<sup>d-</sup>係對應於化學式[M\*Q<sub>4</sub>]<sup>-</sup>；

其中：

M\*係形式氧化態為+3之硼或鋁；

Q於每一情況中各為選自氫化物、二烷基醯胺基、鹵化物、烴基、鹵烴基、鹵化碳基、烴基氧化物、烴氧基取代之烴基、有機金屬取代之烴基、有機類金屬取代之烴基、鹵代烴氧基、鹵烴氧基取代之烴基、鹵化碳基取代之烴基及鹵基取代之矽烷基烴基(包含全鹵化之烴基、全鹵化之烴氧基及全鹵化之矽烷基烴基)，該Q具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 六、申請專利範圍

有最高達20個碳原子，但於不多於一種情況係Q為鹵化物者。

7. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中該共催化劑係以化學式 $(L^*-H)^+(BQ_4)^-$ 表示；

其中：

L\*係中性路易士鹼；

B係形式氧化態為3之硼；及

Q係烴基、烴氧基、氟化烴基、氟化烴氧基，或氟化之矽烷基烴基，其具有至高為20個非氫原子，但Q於不多於一種情況下係烴基。

8. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中該共催化劑係以式 $[L^*-H]^+[(C_6F_5)_3BC_6H_4-O-M^0R^c_{x-1}X^a_y]^-$ 來表示，

其中 $M^0$ 係選自元素週期表第1-14族之金屬或類金屬，

$R^c$ 於每一情況下係個別地為氫或具有1至80個非氫原子之烴基、烴基矽烷基或烴基矽烷基烴基等基團；

$X^a$ 係具有1至100個非氫原子之非干擾性基團，其係經鹵基取代之烴基、經烴基胺基取代之烴基、經烴氧基取代之烴基、烴基胺基、二(烴基)胺基、烴氧基或鹵化物；

X係非0之整數，其範圍可為1至等於 $M^0$ 價數之整數；

y係0或非0之整數，其範圍可為1至比 $M^0$ 價數少1之整數；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 六、申請專利範圍

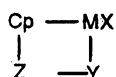
$x+y$ 等於 $M^0$ 之價數。

9. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中R1及R4各為苯甲基或經取代之苯甲基。

10. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中R1及R4各為苯基或經取代之苯基。

11. 一種具撐體之催化劑組成物，包含：

(a) 一對應於下式之金屬錯合物：

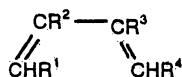


其中Cp係結合至M且含有至高為50個非氫原子之陰離子非定域化之 $\pi$ -鍵結基團；

M係+2或+4形式氧化態之元素週期表第4族之金屬

；

X係 $C_{4-30}$ 之共軛二烯，其係以下式來表示：



其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各為氫、芳基、經取代之芳基、稠合之芳基、經取代且稠合之芳基、脂基、經取代之脂基、含雜原子之芳基、含雜原子之稠合芳基或矽烷基；

Y係-O-、-S-、NR-或-PR-；且

Z係 $\text{SiR}_2$ 、 $\text{CR}_2$ 、 $\text{SiR}_2\text{SiR}_2$ 、 $\text{CR}_2\text{CR}_2$ 、 $\text{CR}=\text{CR}$ 、 $\text{CR}_2\text{SiR}_2$ ，或 $\text{GeR}_2$ 、 $\text{BR}_2$ 、 $\text{B}(\text{NR}_2)_2$ 、 $\text{BR}_2\text{BR}_2$ 、 $\text{B}(\text{NR}_2)_2\text{B}(\text{NR}_2)_2$ ；其中R於各情況下係個別地選自於由氫、烴基、矽烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 六、申請專利範圍

基、鎊烷基、氰基、鹵基及其等之組合所構成的群組中；

R具有至多為20個非氫原子，抑或是相鄰R基團一起形成一個二價衍生物(即，烴二基、矽烷二基或鎊烷二基)而形成一稠合環系；

(b)共催化劑，係選自於由聚合性或寡聚性鋁噁唑、中性路易士酸、非聚合性可相容之非配位離子形成化合物、及其等之組合所構成之群組中者；

(c)撐體，

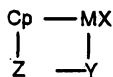
其中該催化劑組成物被注入氣相聚合反應批次反應器內與乙烯接觸時，係展現出一依循下述不等式之動力學分佈：

$$K_r = A_{30}/A_{90} \leq 1.6$$

其中 $K_r$ 係聚合反應開始30分鐘後之累計淨催化劑活性(克聚合物/克催化劑·小時·巴)( $A_{30}$ )除以聚合反應開始90分鐘後之累計淨催化劑活性(克聚合物/克催化劑·小時·巴)( $A_{90}$ )之比值。

12.一種具撐體之催化劑組成物，包含：

(a)一對應於下式之金屬錯合物：



其中Cp係結合至M且含有至高為50個非氫原子之陰離子非定域化之 $\pi$ -鍵結基；

M係+2或+4形式氧化態之元素週期表第4族之金屬

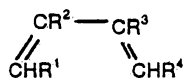
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 六、申請專利範圍

;

X係C<sub>4-30</sub>之共軛二烯，其係以下式來表示：



其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>各為氫、芳基、經取代之芳族基、稠合之芳基、經取代且稠合之芳基、脂基、經取代之脂基、含雜原子之芳基、含雜原子之稠合芳基，或矽烷基；

Y係-O-、-S-、NR-或-PR-；且

Z係SiR<sub>2</sub>、CR<sub>2</sub>、SiR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>、CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>、CR=CR、CR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>，或GeR<sub>2</sub>、BR<sub>2</sub>、B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、BR<sub>2</sub>BR<sub>2</sub>、B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>；其中R於各情況下係個別地選自於由氫、煙基、矽烷基、鍍烷基、氟基、鹵基及其組合所構成之群組中；

R具有至多為20個非氫原子，抑或是相鄰R基團一起形成一個二價衍生物(即，煙二基、矽烷二基或鍍烷二基)而形成一稠合環系；

(b) 共催化劑，係選自於由聚合或寡聚之鋁噁唑、中性路易斯酸、非聚合可相容非配位的形成離子之化合物、及其等之組合所構成之群組者；

(c) 撐體，

其中該催化劑組成物被注入氣相聚合反應批次反應器內與乙烯接觸時，展現出一Kr值，該Kr與使用[四甲基環戊二烯基(二甲基矽烷基)(N-第三丁基醯胺基)鈦(II)間戊二烯及長鏈烷基之單-及二-取代鉍錯合物之四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線



## 六、申請專利範圍

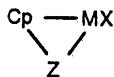
(全氟苯基)硼酸鹽而製得之對照支撐催化劑組成物之 Kr 相較下低至少 10%；其中

Kr 係聚合反應開始 30 分鐘後之累計淨催化劑活性(克聚合物/克催化劑·小時·巴)(A<sub>30</sub>)除以聚合反應開始 90 分鐘後之累計淨催化劑活性(克聚合物/克催化劑·小時·巴)(A<sub>90</sub>)之比值。

13. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之具撐體之催化劑組成物，其中 R1 及 R4 各為苯甲基或經取代之苯甲基。
14. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之具撐體之催化劑組成物，其中 R1 及 R4 各為苯基或經取代之苯基。
15. 一種催化劑組成物，包含：

A) 惰性撐體；

B) 第 4-10 族之金屬錯合物，其對應於下式：



其中 M 係元素週期表第 4 至 10 族之金屬，其處於 +2 或 +4 之形式氧化態；

Cp 係經  $\pi$ -鍵結之陰離子配基；

Z 係一藉由經共價或配位/共價之鍵結合至 Cp 及結合至 M 之二價部份，包含硼或元素週期表第 14 族之成員，且亦包含氮、磷、硫或氧；

X 係具有至高為 60 個原子之中性共軛二烯配基，或其二陰離子衍生物；及

C) 陰離子共催化劑，能使該金屬錯合物轉化成活

## 六、申請專利範圍

性聚合反應催化劑；

其中，該催化劑組成物之特徵在於：於氣相聚合反應過程中具有改良之動力學分佈。

- 16.如申請專利範圍第14項之催化劑組成物，其具有依循下述關係之於批次反應器內之一或多者之 $\alpha$ -烯烴氣相聚合反應之動力學分佈：

$$K_r = A_{30}/A_{90} \leq 1.6$$

其中 $K_r$ 係聚合反應開始30分鐘後之累計淨催化劑活性( $A_{30}$ )除以聚合反應開始90分鐘後之累計淨催化劑活性( $A_{90}$ )之比值； $A_{30}$ 及 $A_{90}$ 係藉由計算聚合物之克數/支撐催化劑組成物之克數 $\times$ 時間(hr) $\times$ 總單體壓力(100kPa)而決定。

- 17.如申請專利範圍第14項之組成物，其中該具撐體之催化劑組成物被注入氣相聚合反應器內與一或多者之 $\alpha$ -烯烴單體接觸時，展現出一 $K_r$ 值，該 $K_r$ 與使用金屬錯合物(第三丁基醯胺基)二甲基-(四甲基環戊二烯基)矽烷鈦(II)1,3-戊二烯及包含仲胺陽離子(二乙基鋁氧苯基)三-(全氟苯基)硼酸鹽而製得之對照支撐催化劑組成物之 $K^*r$ 相較下低至少10%；其中 $K^*r$ 係使用製得之比較之支撐催化劑組成物之累計淨催化劑活性之比值。