

發明專利說明書 200533676

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93140042

※申請日期：93年12月22日

※IPC分類：C07F17/00, B01J31/00

一、發明名稱：

(中) 觸媒組份及其用於烯烴聚合上的用途

(英) Catalyst components and their use in the polymerization of olefins

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 芬娜工業技術股份有限公司
(英) FINA TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 羅伯特 啓派屈克
(英) 1. KILPATRICK, ROBERT D.

地址：(中) 美國德州休士頓第六七四四一二號郵政信箱
(英) P.O. Box 674412, Houston, TX 77267-4412, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 佛第米爾 馬林
(英) MARIN, VLADIMIR

國籍：(中) 俄羅斯
(英) RUSSIA

2. 姓名：(中) 艾巴斯 雷薩維
(英) RAZAVI, ABBAS

國籍：(中) 伊朗
(英) IRAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2004/01/02 ; 10/751,243 有主張優先權

發明專利說明書 200533676

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93140042

※申請日期：93年12月22日

※IPC分類：C07F17/00, B01J31/00

一、發明名稱：

(中) 觸媒組份及其用於烯烴聚合上的用途

(英) Catalyst components and their use in the polymerization of olefins

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 芬娜工業技術股份有限公司
(英) FINA TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 羅伯特 啓派屈克
(英) 1. KILPATRICK, ROBERT D.

地址：(中) 美國德州休士頓第六七四四一二號郵政信箱
(英) P.O. Box 674412, Houston, TX 77267-4412, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 佛第米爾 馬林
(英) MARIN, VLADIMIR

國籍：(中) 俄羅斯
(英) RUSSIA

2. 姓名：(中) 艾巴斯 雷薩維
(英) RAZAVI, ABBAS

國籍：(中) 伊朗
(英) IRAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2004/01/02 ; 10/751,243 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於烯烴聚合反應觸媒及其於乙烯系不飽和單體之聚合反應上之用途。

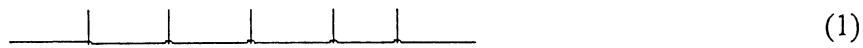
【先前技術】

烯烴聚合物（如：聚乙烯、聚丙烯，其為雜連或立體有擇，如：等規或間規）和乙烯－高碳 α 烯烴共聚物（如：乙烯－丙烯共聚物）可於各式各樣聚合反應條件和使用各式各樣聚合反應觸媒製得。這樣的聚合反應觸媒包括 Ziegler-Natta 觸媒和非 Ziegler-Natta 觸媒，如：二茂金屬和其他過渡金屬觸媒，其基本上與一或多種輔助觸媒併用。此聚合反應觸媒可為經負載或未經負載者。

α 烯烴均聚物或共聚物可於各種條件下於聚合反應器（其可為批次反應器或連續反應器）中製得。連續聚合反應器基本上為迴路型反應器形式，其中，單體流連續引入且聚合物產物連續引出。例如，聚合物（如：聚丙烯、聚乙烯或乙烯－丙烯共聚物）之產製包含將單體流與適當觸媒系統引至連續迴路型反應器中，以製得所欲烯烴均聚物或共聚物。所得聚合物以“蓬鬆”形式自迴路型反應器排出，之後經處理而製成細粒形式（丸粒或顆粒）的聚合物原料。以 C_{3+} α 烯烴（如：丙烯）或經取代的乙烯系不飽和單體（如：苯乙烯或氯乙烯）為例，所得聚合物產物之特徵在於立體規則性（如：等規聚丙烯或間規聚丙烯）。

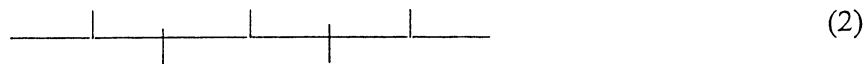
(2)

等規聚丙烯結構可以描述成具有甲基接於連續單體單元之三級碳原子上，落於聚合物主鏈之假想平面同側，如：甲基皆於平面上方或下方。使用 Fischer 投影式，等規聚丙烯的立體化學序列如下：



式 1 中，各個直立鏈段代表聚合物骨架相同側上的甲基。描述結構的另一方式是使用 NMR。Bovey 對於前述等規五素組的 NMR 命名為 $\square m m m m \square$ ，各個 m 代表一個“內消旋”二素組，或聚合物鏈該平面上的連續甲基對。如此技術已知者，鏈結構的任何衍化或變化會降低聚合物的等規度和晶度。

相對於等規結構，間規聚丙烯聚合物具有甲基接於連續單體單元之三級碳原子上，落於聚合物主鏈平面的不同側。間規聚丙烯的 Fischer 投影式可以外消旋二素組表示，間規五素組的 NMR 命名為 $r r r r$ ，其為如下者：



此處，直立鏈段代表甲基（以間規聚丙烯為例）或其他末端基團（如：氫或苯基）（以間規聚氯乙烯為例）。

可與相當短鏈 α 烯烴（如：乙烯和丙烯）聚合或共聚的其他不飽和烯烴包括二烯（如：1,3-丁二烯或 1,4-己二

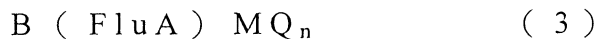
(3)

烯) 或乙炔系不飽和化合物(如: 甲基乙炔)。

【發明內容】

根據本發明, 提出觸媒組成物和用於乙烯系不飽和單體聚合形成聚合物(包括均聚物和共聚物)之反應之方法。可根據本發明聚合或共聚的單體包括乙烯、 C_{3+} 、 α 烯烴和經取代的乙烯基化合物(如: 苯乙烯和氯乙烯)。本發明之特別佳的應用是於丙烯之聚合反應, 包括丙烯製備聚丙烯之均聚反應(以等規聚丙烯為佳)和乙烯與 C_{3+} α 烯烴之製造乙烯- α 烯烴共聚物(尤其是乙烯-丙烯共聚物)之共聚反應。

實施本發明時, 提出一種烯烴聚合反應觸媒, 其特徵在於其式為:



式(3)中, Flu是至少4或5位置經具至少3個碳原子的龐大烴基取代的萘基。A是經取代或未經取代的環戊二烯基或茚基或雜有機基團XR(其中X是選自元素週期表第15或16族的雜原子, R是有機基團)。較佳情況中, X是氮、磷、氧或硫。更佳情況中, X是氮。R是具1至20個碳原子的烷基或環烷基或經取代或未經取代的單核芳基。此外, 式(3)中, B是自基團A至Flu的結構橋, 其賦予配位結構立體剛性。較佳情況中, 橋B之特徵在於

(4)

式 $ER'R''$ ，其中 E 是碳、矽或鍺原子，R'和 R''分別是烷基、芳基或環烷基。此外，式 (3) 中，M 是第 4 或第 5 族過渡金屬，以鈦、鋯或鉛為佳。Q 選自氯、溴、碘、烷基、胺基、芳基和其混合。n 是 1 或 2 且當過渡金屬是鋯、鉛或鈦時， $n=2$ 。

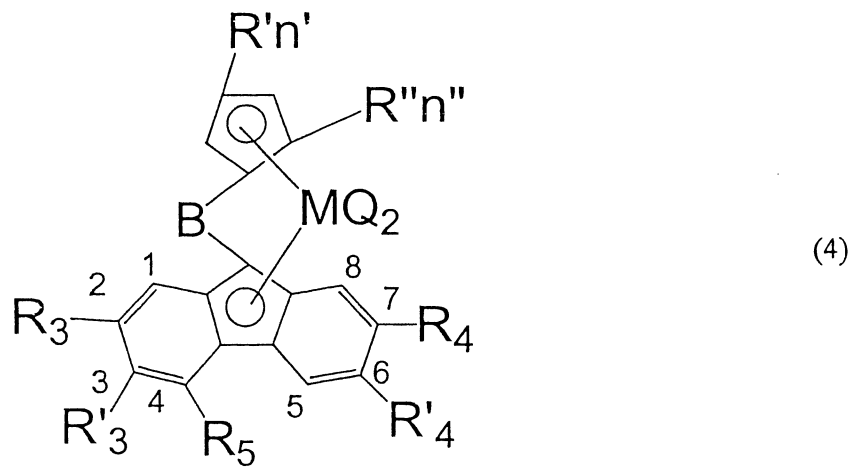
本發明的一個實施例中，萘基的 4 或 5 位置經具至少 3 個碳原子的龐大烴基取代。此龐大烴基可選自異丙基或第四丁基或苯基或經取代的苯基。萘基的 4 和 5 位置皆經取代時，基團 A 經取代或構形改變，以提供自橋基延伸至過渡金屬原子之配位基結構之不對稱性。藉此，A 可為萘基（經取代或未經取代）或環戊二烯基（其 3 或 3 和 5 位置經取代）。

本發明的另一實施例中，萘基的 4（或 5）位置經單取代且餘者未經取代或者是 2,7 位置經烷基或苯基或經取代的苯基二取代。本發明的另一特點中，萘基的 4（5）位置經龐大取代基（特別是異丙基或第三丁基或經取代或未經取代的苯基）取代和 2,7 位置經取代基二取代。本發明的一個實施例中，2,7 位置的取代基分子量比 4（5）位置的取代基來得低。本發明的另一實施例中，萘基除了 2,7 位置經取代以外，3,6 位置亦經二取代。3,6 位置的取代基可以與 2,7 位置的取代基相同，但通常分子量比 2,7 位置來得低。利用本發明之此實施例時，較佳情況中，2,7 位置的取代基相同，3,6 位置的取代基相同。本發明之較佳實施例中，配位基組份 A 是 3 位置經第三丁基取代的環戊

(5)

二烯基，萘基的 4 (5) 位置被經取代或未經取代的苯基所取代。本發明的另一實施例中，環戊二烯基的 5 位置亦經甲基取代。

本發明的另一實施例中，烯烴聚合反應觸媒摻有經取代或未經取代的環戊二烯基和經取代的萘基，觸媒組份表示式為：

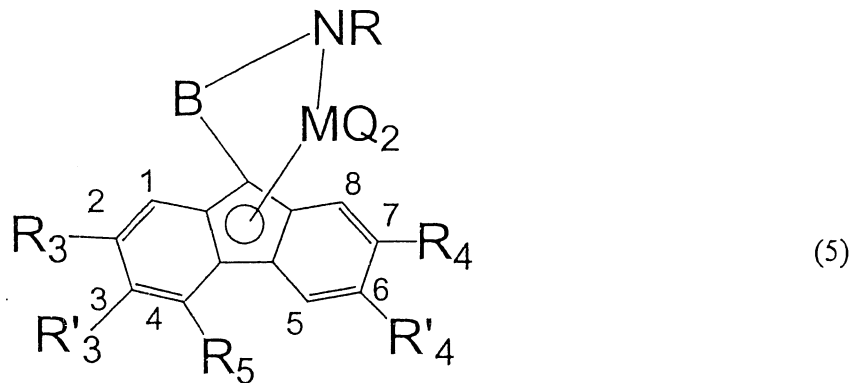


式 (4) 中，R' 是 C₁-C₄ 烷基或芳基，R'' 是甲基，n' 和 n'' 分別是 0 或 1。B 是介於萘基和環戊二烯基之間的結構橋，M 是鈦、鋯和鉛。Q 是式 (3) 所示者，R₃ 和 R₄ 相同或相異，是氫或異丙基、第三丁基、苯基或經取代的苯基。R₅ 是分子量比 R₃ 和 R₄ 來得高的烷基或芳基。R'₃ 和 R'₄ 分別是氫或者 R₃ 和 R₄ 是異丙基或第三丁基，R'₃ 和 R'₄ 亦為異丙基或第三丁基。本發明的一個較佳實施例中，式 (4) 中的 R' 是第三丁基，n' 是 1，R₃ 和 R₄ 分別是異丙基或第三丁基，R₅ 是經取代或未經取代的苯基。n'' 以 1 為佳。因此，環戊二烯基的 3 位置經第三丁基且 5 位置

(6)

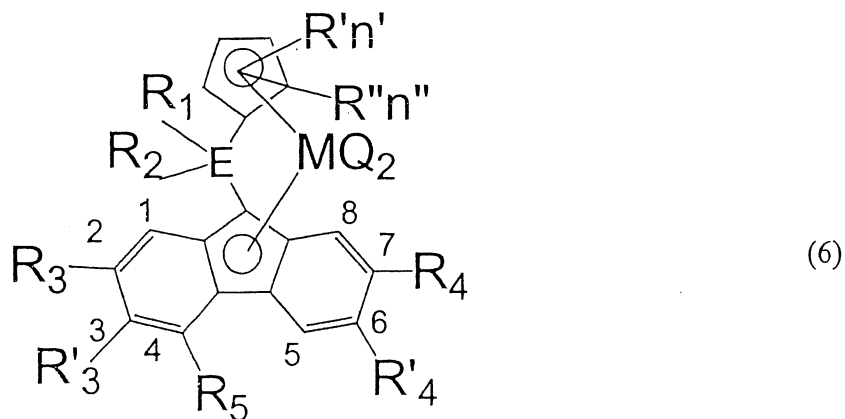
經甲基取代。本發明的此實施例中， R_5 以 4-第三丁基苯基為佳。

本發明的另一實施例中，觸媒組份特徵在於橋連的雜原子-萸基配位基結構，烯烴聚合反應觸媒特徵式如下：



式 (5) 中， R 是具 1 至 20 個碳原子的單核芳基或烷基或環烷基。 B 是介於萸基和雜原子基團 NR 之間的結構橋，且 M 、 Q 、 R_3 和 R_4 、 R'_3 、 R'_4 和 R_5 如式 (4) 之定義。

本發明的另一實施例中，烯烴聚合反應觸媒以下列式表示：



(7)

式 (6) 中， R' 是 C_1-C_4 烷基或芳基， n' 是 0 (當 n'' 也是 0 時，構成未經取代的環戊二烯基) 至 3 (構成經三取代的環戊二烯基)， R'' 是分子量比 R' 來得低的烷基， n'' 是 0 或 1。E 是 -C- 或 -Si-，延伸於萸基和環戊二烯基之間， R_1 和 R_2 相同或相異，分別是甲基、苯基或經取代的苯基。M 是鈦、鋯或鉛，Q 是氫、甲基或苯基。 R_3 和 R_4 相同或相異，分別是氫或 C_1-C_4 烷基、苯基或經取代的苯基， R_5 是烷基或芳基，其分子量比 R_3 或 R_4 為高。 R'_3 和 R'_4 相同或相異，是氫或 C_1-C_4 烷基，但當 R_3 和 R_4 是氫時， R'_3 和 R'_4 也是氫。 R_3 和 R_4 是烷基時， R'_3 和 R'_4 是氫或烷基， R'_3 和 R'_4 分子量以低於 R_3 和 R_4 分子量為佳。較佳情況中， R_5 是第三丁基、苯基或 4-第三丁基。

本發明的另一實施例中，提出一或多種乙烯系不飽和單體製造相對應均聚物或共聚物之聚合法。實施本發明之聚合法時，使用前述式 (3)、(4)、(5) 和 (6) 所示過渡金屬觸媒。除過渡金屬觸媒組份以外，亦提出活化用的輔助觸媒組份，如：鋁氧烷。此觸媒組份和輔助觸媒組份於聚合反應區中與乙烯系不飽和單體於聚合反應條件接觸，以製得聚合物產物，之後自反應區回收產物。較佳情況中，活化用的輔助觸媒包含甲基鋁氧烷 (MAO) 或三異丁基鋁氧烷 (TIBAO) 或它們的混合物。或者，此活化用的輔助觸媒可選自未配位的陰離子類型，如：肆 (五氟苯基) 鋁酸三苯基碳陰離子或肆 (五氟苯基) 硼酸三苯基碳陰離子。較佳情況中，乙烯系不飽和單體是 $C_{3+\alpha}$ 烯烴。

(8)

更特定言之， α 烯烴是丙烯，實施聚合反應以製造等規聚丙烯。

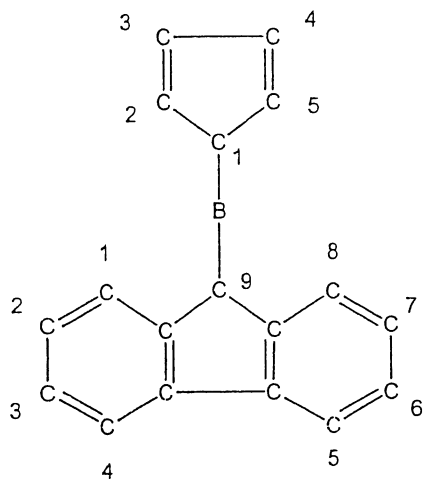
【實施方式】

本發明包含橋連的過渡金屬觸媒及其於烯烴聚合反應之用途。可聚合（藉均聚反應或共聚反應）的特定烯烴包括乙烯、丙烯、丁烯和前述單芳族或經取代的乙烯基化合物。本發明之橋連觸媒組份摻有元素週期表第 4 或 5 族過渡金屬，特別是摻有元素週期表第 4 族過渡金屬。用於本發明之觸媒組份中的較佳過渡金屬是鈦、鋯和鈦，特別佳者是鋯。

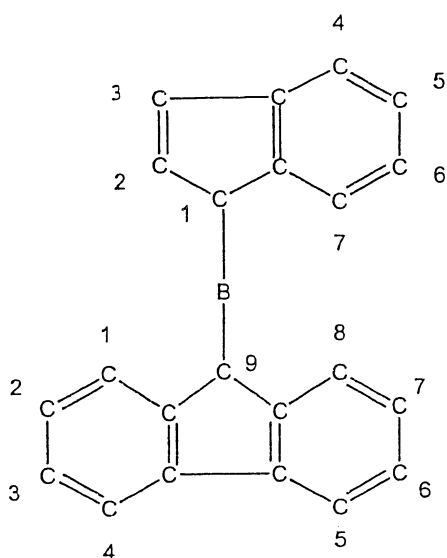
本發明之觸媒組份摻有經取代的萸基，其橋連至經取代或未經取代的環戊二烯基或茛基或雜有機基團且經取代而使得配位基結構與貫穿橋和過渡金屬之對稱平面不均衡。更特定言之，本發明之觸媒組份包含二茂金屬配位基結構，其摻雜經取代的萸基，該萸基橋連至經取代或未經取代的環戊二烯基或茛基或雜有機基團且經取代而使得配位基結構與自橋延伸至過渡金屬之對稱平面不對稱。

下列圖示所示者是可用以實施本發明之二茂金屬配位基結構（和此結構的編號）。圖示（7）為環戊二烯基－萸基配位基結構，圖示（8）茛基－萸基配位基結構和圖示（9）雜原子（XR）-萸基配位基結構。

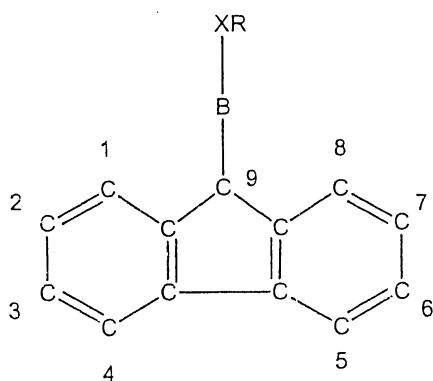
(9)



(7)



(8)



(9)

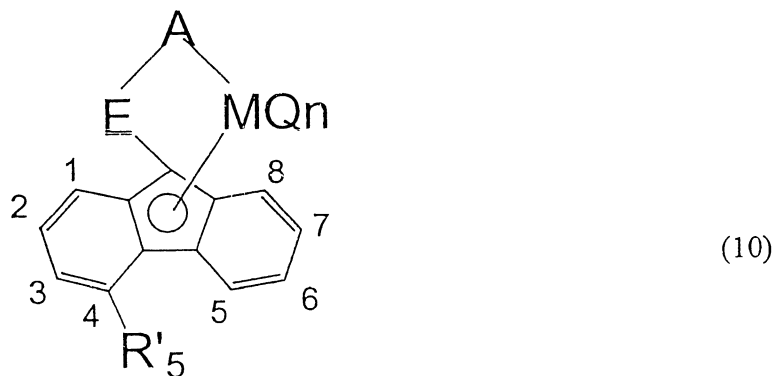
具編號的圖示用以指出圖示(7)、(8)和(9)所示各式各樣配位基上的取代基位置。關於結構(8)，節基可為4,5,6,7-四氫節基，更常是未經氫化的節基。圖示(7)、(8)和(9)中，二茂金屬配位基結構之特徵在

(10)

於對稱平面延伸垂直於紙面通過橋連基團 B，圖示 (7)、(8) 和 (9) 中的過渡金屬 (未示) 向上突出紙面。

關於下文的各種例子和圖示 (7) 中所述者，環戊二烯基可以未經取代且萘基的 4 位置經相當龐大的異烷基 (特別是四級丁基) 或苯基 (經取代或未經取代) 取代。如果無其他取代基或者如果環戊二烯基或萘基經其他對稱取代，萘基上的 4 位置對等於 5 位置且其關係以位置 4 (5) 表示。

本發明包含橋連的過渡金屬觸媒 (其具有具較龐大取代基位於 4- (5-) 萘基位置的萘基配位基) 及其於烯烴聚合反應之用途。本發明中所述之萘基配位基之 4-和 5-位置的較龐大取代基提供觸媒特徵，特別是於 α -烯烴聚合反應 (如：丙烯聚合反應) 中。本發明之觸媒先質以下式表示：

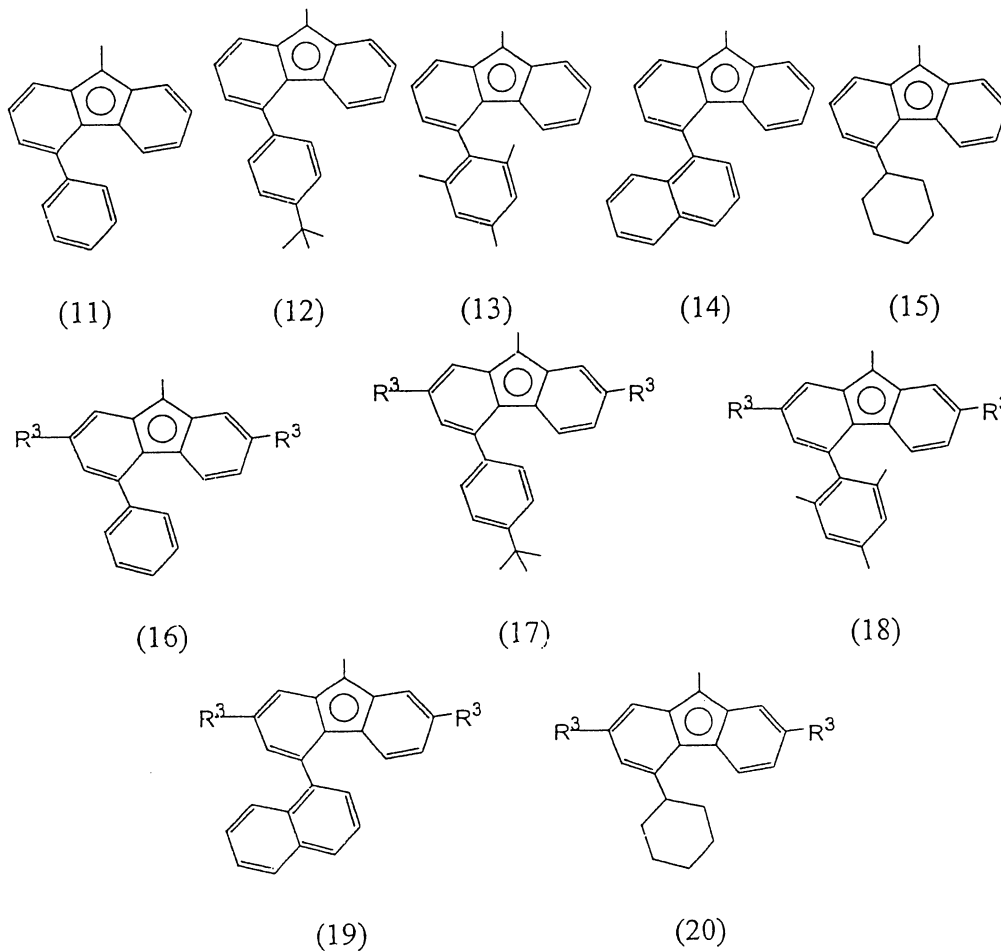


其中萘基配位基的 4-或 5-位置被至少一個龐大基團 (至少 3 個碳原子) 所取代； R'_5 是龐大取代基。亦即，立體阻

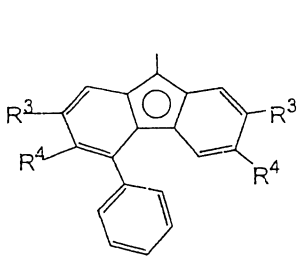
(11)

礙基團可選自烷基（以支鏈為佳）、烯基（以支鏈為佳）、環烷基、雜環狀、烷基芳基和芳基，其含有 3 至 30 個碳原子。A、B、M、Q 和 n 為前述關於式 3 所述者。

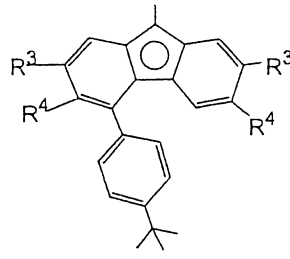
萘基配位基的非限制例包括：



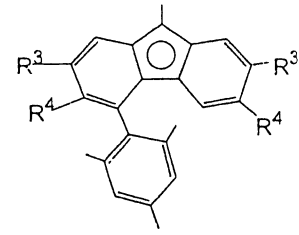
(12)



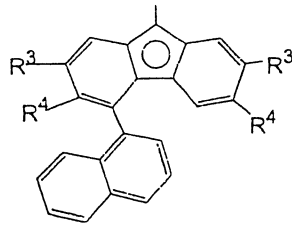
(21)



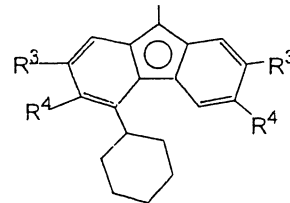
(22)



(23)



(24)



(25)

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 分別是烷基或芳基。

本發明之觸媒可以有利地用於丙烯聚合反應而以高產率製得高分子量、高規律性和高熔點的等規聚丙烯。本發明之觸媒的所欲特徵源自於觸媒結構參數、環戊二烯基和萘環之取代基及存在的兩種立體異構物（二者皆製造等規聚合物）的獨特組合。此外，本發明之觸媒可用於丙烯與烯烴（如：乙烯）之共聚反應，以製得無規或耐衝擊共聚物。

適用以實施本發明以製造等規聚丙烯的配位基結構包括，參考圖示（7），3-第三丁基、5-甲基環戊二烯基、2,7-二第三丁基、4-苯基萘、相同配位基結構但萘結構 5 位置和相同配位基結構但 4 或 5 位置經 4-第三丁基苯基經取代者。亦即，相對於萘基上之苯基取代之最遠處，苯基經第三丁基取代。

可用以製造等規聚丙烯的其他適當配位基結構包括前

(13)

述配位基結構，但環戊二烯基的 3 位置經第三丁基單取代。萸基的 2 和 7 位置亦經第三丁基取代且 4 位置經苯基或 4-第三丁基苯基取代。

可根據本發明使用之經類似取代的配位基結構包括雙萸基萸基取代基結構，其以圖示 (8) 表示。基本上，因為萸基結構的不均衡特性，萸基 (或 4,5,6,7-四氫萸基) 無其他取代。此萸基配位基組份可經前述取代，因此，其可為 4 位置經龐大基團 (如：第三丁基和苯基) 取代或 4 和 5 位置經龐大基團 (如：第三丁基和苯基) 二取代。此外，萸基配位基結構可於 4 和 5 位置之一經取代基取代或 2 和 7 位置經取代基 (此取代基比 4 或 5 位置者來得小) 二取代。

圖示 (9) 所示雜原子配位基結構的萸基可經前述關於圖示 (7) 和 (8) 所述類似取代。因此，例如，萸基的 2 和 7 經第三丁基取代且 4 位置被經取代或未經取代的苯基所取代。或者，萸基的 2 和 7 位置未經取代且 4 位置經異丙基、第三丁基、苯基或經取代的苯基所取代。

本發明之觸媒組份用於聚合反應程序時，它們與活化用輔助觸媒併用。適當的活化用觸媒是常用於二茂金屬催化之聚合反應的輔助觸媒。因此，活化用觸媒可以是鋁輔助觸媒。鋁氧烷輔助觸媒亦被稱為鋁氧烷或多烴基鋁氧化物。這樣的化合物包括具下列式所示重覆單元的低聚或聚合化合物：

(14)



其中 R 是烷基，通常具 1 至 5 個碳原子。鋁氧烷為此技術所習知，通常藉有機鋁化合物與水之反應而製得，但嫻於此技術者也知道其他合成途徑。鋁氧烷可為直鏈聚合物或可為環狀，此揭示於美國專利案第 4,404,344 號。因此，鋁氧烷是低聚或聚合的鋁氧化合物，其含有交替的鋁和氧原子鏈，藉此，鋁帶有取代基（以烷基為佳）。直鏈和環狀鋁氧烷結構表示式通常是 $-(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_m$ （環狀鋁氧烷）、 $\text{R}_2\text{Al}-\text{O}-(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_m-\text{AlR}_2$ （直鏈化合物），其中 R 分別是 C_1-C_{10} 烴基（以烷基為佳）或鹵素，m 是 1 至約 50 的整數，以至少約 4 為佳。鋁氧烷亦以籠或簇化合物構形存在。鋁氧烷基本上是水與鋁烷基的反應產物，除烷基以外，可含有鹵素或烷氧基。數種不同的鋁烷基化合物（如：三甲基鋁和三異丁基鋁）與水反應，得到所謂經修飾或混合的鋁氧烷。較佳鋁氧烷是甲基鋁氧烷和經少量其他高碳烷基（如：異丁基）修飾的鋁氧烷。鋁氧烷通常含有少量起始的鋁烷基化合物。較佳輔助觸媒（三甲基鋁或三異丁基鋁製得者）通常分別被稱為聚（甲基鋁化氧）和聚（異丁基鋁化氧）。

此烷基鋁氧烷輔助觸媒組份以任何適當量用以提供烯烴聚合反應觸媒。適當的鋁過渡金屬莫耳比在 10 : 1 至 20,000 : 1 範圍內，以在 100 : 1 至 5,000 : 1 範圍內為

(15)

佳。通常，過渡金屬觸媒組份和鋁氧烷或下文所述其他活化用輔助觸媒於引至聚合反應器中之前以 Ewen 等人的美國專利案第 4,767,735 號中所述操作模式混合。此聚合法亦可以批次、連續或半連續方式實施，但較佳情況中，一或多種烯烴單體之聚合反應於前述專利案第 4,767,735 號中所提出的迴路型反應器中實施。典型迴路型反應器包括單一迴路反應器和所謂的雙迴路反應器，其中，聚合程序以兩個連接的迴路反應器進行。如 Ewen 等人的專利案中所述者，當觸媒組份調合在一起時，它們可用於線型管狀預聚合反應器，在被引至主要迴路型反應器中之前。其於此反應器中與預聚合反應單體（一或多種）接觸相當短時間。引至主要反應器中之前，各種觸媒組份混合物的適當接觸時間可在數秒鐘至 2 天範圍內。可用以實施本發明之適當連續聚合法之進一步描述可參考前述專利案第 4,767,735 號，茲將其中所述者列入參考。

可用以實施本發明之其他適當的活化用輔助觸媒包括用以形成觸媒陽離子及包含一或多個硼原子之陰離子的觸媒。例如，活化用輔助觸媒可為 Elder 等人的美國專利案第 5,155,080 號中所揭示的肆（五氟苯基）硼酸三苯基碳陰離子。如其中所述者，此活化用輔助觸媒製造陰離子作為過渡金屬觸媒系統中的穩定用陰離子。適當的非配位用陰離子包括 $[W(PhF_5)]^-$ 、 $[Mo(PhF_5)]^-$ （其中 PhF_5 是五氟苯基）、 $[ClO_4]^-$ 、 $[S_2O_6]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbR_6]^-$ 、 $[AlR_4]^-$ （其中各個 R 分別是 Cl 、 C_1 - C_5 烷基（以甲基為佳）、芳

(16)

基（以苯基或經取代的苯基為佳）或氟化芳基）。依 Elder 等人的專利案中所述程序，肆（五氟苯基）硼酸三苯基碳陰離子可與本發明的吡啶基鏈結的雙胺基配位基於溶劑（如：甲苯）反應，以製得配位的陽離子－陰離子錯合物，關於此活化用輔助觸媒的進一步描述請參考前述美國專利案第 5,155,080 號，茲將其中所述者列入參考。

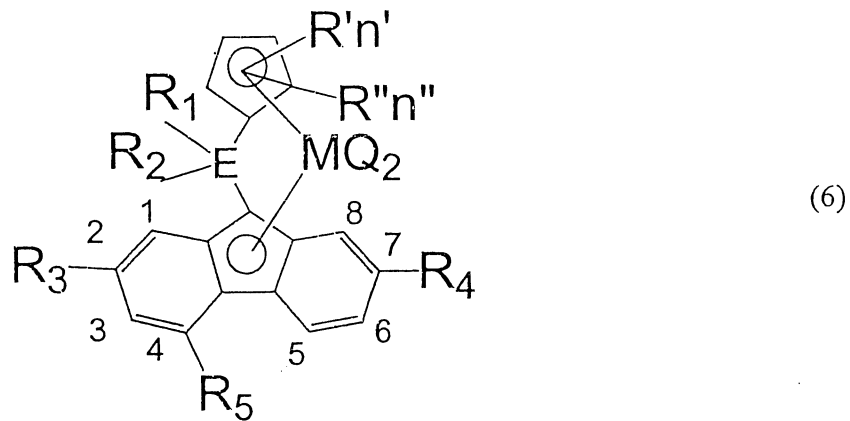
除使用活化用輔助觸媒以外，聚合反應可於清除劑或聚合反應輔助觸媒（其與觸媒組份和活化用輔助觸媒一併加至聚合反應器中）存在時進行。這些清除劑一般是元素週期表第 1A、2A 和 3B 族金屬的有機金屬化合物。實際上，有機鋁化合物常作為聚合反應中的輔助觸媒。特定例子包括三乙基鋁、三異丁基鋁、二乙基氯化鋁、二乙基氫化鋁之類。常於本發明的清除用輔助觸媒包括甲基鋁氧烷（MAO）、三乙基鋁（TEAL）和三異丁基鋁（TIBAL）。

橋連的萸基配位基結構和相對應的過渡金屬觸媒組份可藉適當技巧製得。基本上，就伸甲基橋連的環戊二烯基萸基配位基結構而言，萸基經甲基鋰處理以形成 9 位置經鋰取代的萸基，其之後與 6,6-取代的富烯反應。例如，6,6-二甲基富烯可用以製造經異亞丙基環戊二烯基取代的萸基配位基結構。就其中的 E 是鍺或矽原子的配位基結構而言，鋰化的萸基與，如，二苯基甲矽烷基二氯，反應，製得二苯基甲矽烷基取代基位於萸基的 9 位置。此組份之後與鋰化的環戊二烯基或經取代的環戊二烯基反應以製得橋。此配位基結構之後經甲基鋰處理，之後與適當過渡金

(17)

屬、氯（如：四氯化銻）反應，製得相對應的二茂金屬二氯化物。

式（6）所示橋連的環戊二烯基萘基配位基結構

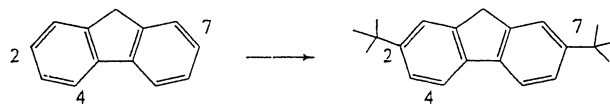


其中 R_3 和 R_4 相同且是氫或第三丁基， R_5 是龐大的烷基或芳基（如：苯基或第三丁基苯基）

通常以下列程序製備：

配位基製備的主要步驟：

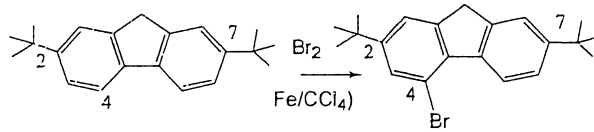
1. 保護萘基配位基的 2 和 7-位置



步驟 1 中，氟與 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚於氯化鋁存在時反應，得到 2,7-二-第三丁基萘。

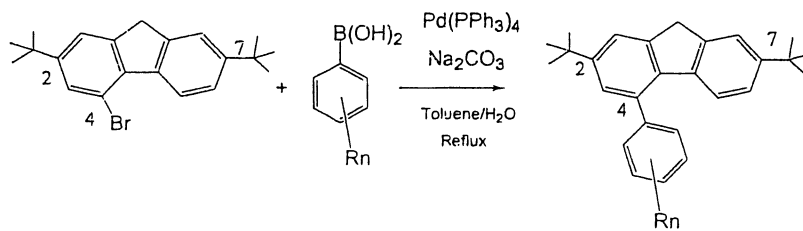
2. 2,7-二-第三丁基萘之溴化反應

(18)



第步驟 2 中，2,7-二-第三丁基萸選擇性地與溴於鐵觸媒存在時反應，製得 4-溴-2,7-二-第三丁基萸。

3. 偶合反應：接上 4-萸基取代基



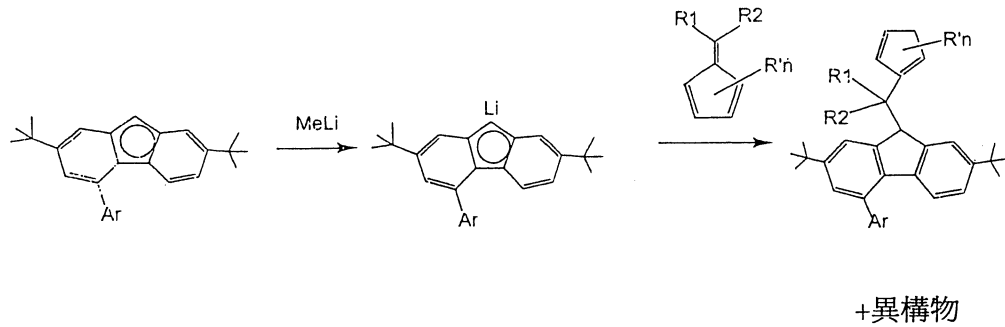
方法的步驟 3 中，4-溴-2,7-二-第三丁基萸與芳基硼酸於鈀觸媒存在時反應，形成 4-芳基-2,7-二-第三丁基萸。另一方法中，4-碘-2,7-二-第三丁基萸與烷基 Grignard 物劑反應得到相對應的 4-烷基-2,7-二-第三丁基萸。各種芳基硼酸和 Grignard 物劑使得不同取代基接於萸的 4 位置。

4. 橋連配位基之合成

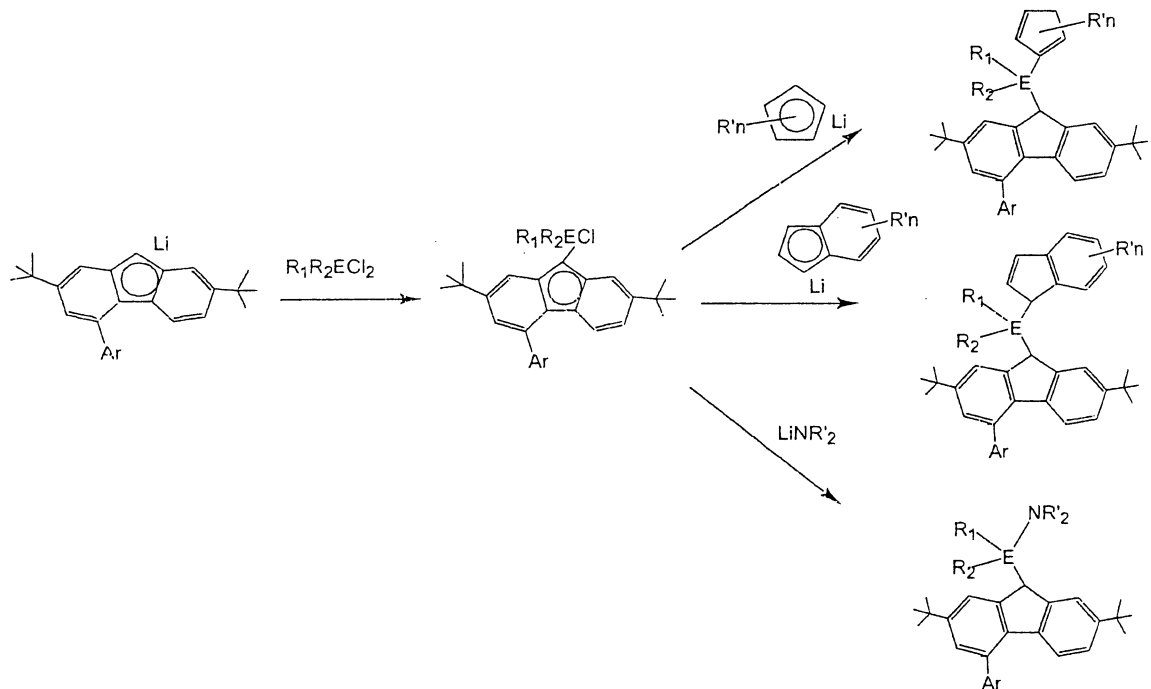
步驟 4 中，使用 4-取代的萸合成橋連配位基。一個方法中，藉由與至少一當量甲基鋰或丁基鋰反應，4-取代的萸被去質子化。所得陰離子與富烯反應以製得橋連配位

(19)

基。



另一方法中，4-取代的萸的鋰鹽與二氯矽烷反應。此矽-萸基化合物之後與環戊二烯基鋰、茛基鋰或鋰醯胺反應：

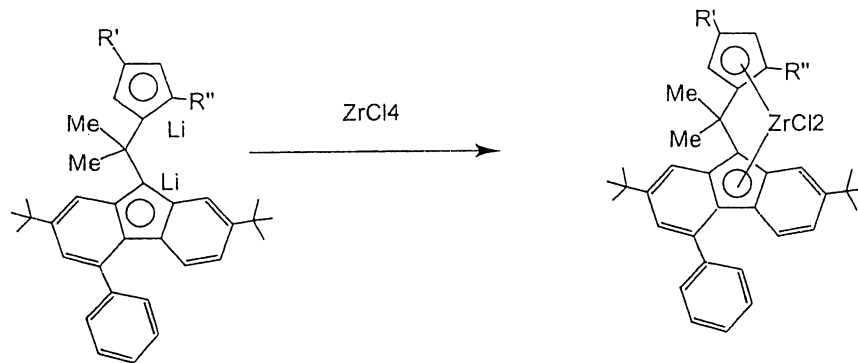


藉根據本發明之反應製得的配位基係製自非常簡單且有效的方法，其使用不昂貴的起始物並包含產率高的單一

(20)

反應步驟。此外，此方法不須耗費人力和時間的純化程序，並因此特別適用於大規模產製。

此二茂金屬錯合物可製自相關鋰鹽 MCl_n ($M=Ti$ 、 Zr 、 Hf 、 V ， $n=3$ 、 4)，例如：

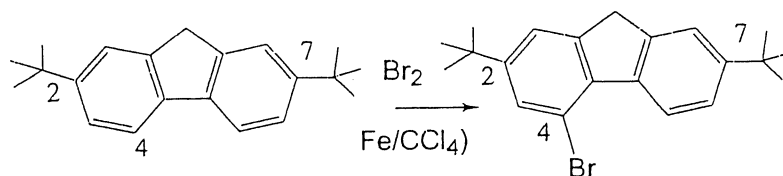


下列實例用以說明本發明所用的某些二茂金屬之製備及其於丙烯聚合反應之用途。

實例 1 - 4-溴-2,7-二-第三丁基萘之合成

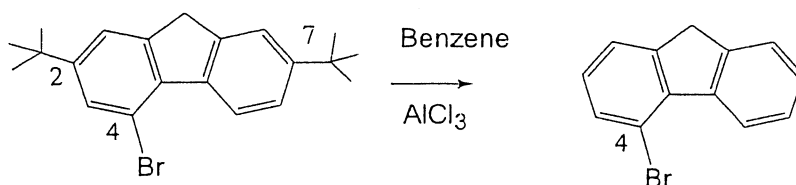
2,7-二-第三丁基萘 (5.95g, 21.4 毫莫耳) 和催化量的鐵粉於 CCl_4 (40ml) 中之混合物加至溴 (3.9g, 24.3 毫莫耳) 於 CCl_4 (10ml) 的 $0^\circ C$ 溶液中。反應混合物於室溫攪拌超過 3 小時，之後以水中止反應。以乙醚萃取此混合物，乙醚溶液以 10% NaOH 溶液清洗，以 $MgSO_4$ 乾燥，真空蒸發得到渣質，其自熱乙醇結晶，得到 4-溴-2,7-二-第三丁基萘 (6.7g, 87.6%)。 ^1H-NMR ($CDCl_3$) : δ 8.44 (d, 1H, $J=8.4$, H5), 7.6-7.4 (m, 4H, H1, H3, H6 和 H8), 3.89 (s, 2H, H9), 1.38, 1.36 (皆是 s, 9H, t-Bu)。

(21)



實例 2 - 4-溴-萸之合成

得自實例 1 的 4-溴-2,7-二丁基萸 (5.0 毫莫耳) 和 AlCl_3 (0.5 毫莫耳) 於苯 (50ml) 中於 50°C 加熱 6 小時。以水中止反應，之後，有機層以乙醚萃取並以 MgSO_4 乾燥。於真空移除溶劑。於真空、 100°C 抽取渣質，得到 4-溴-萸。

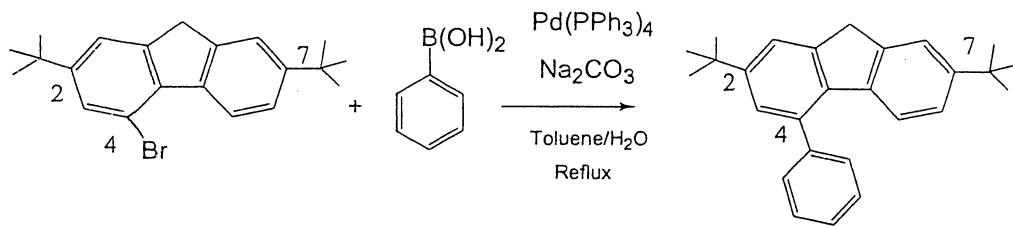


實例 3 - 4-苯基-2,7-二-第三丁基萸之合成

於 4-溴-2,7-二-第三丁基萸 (3.10g, 8.68 毫莫耳) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (700mg) 於甲苯 (100ml) 之混合物中添加苯基硼酸 (1.59g) 於 EtOH (20ml) 中之溶液和 Na_2CO_3 (2.9g) 於水 (15ml) 中之溶液。此反應混合物於迴餾條件下攪拌 3 小時。以水中止反應，之後，以乙醚萃取並以 MgSO_4 乾燥，於真空蒸發，得到的渣質經管柱層析術 (矽膠，己烷) 純化，得到 4-苯基-2,7-二-第三丁基萸 (2.50g, 81%)。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) : δ 7.60, 7.57 和

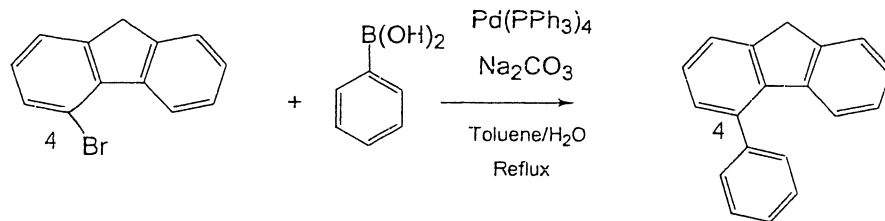
(22)

7.24 (d 或 br s , H1 , H3 , 和 H8) , 7.48 (m , 5H , Ph) , 7.03 (dd , 1H , J=8.1Hz , J=1.5Hz , H6) , 6.86 (d , 1H , J=8.1Hz , H5) , 3.93 (s , 2H , H9) , 1.41 和 1.33 (皆是 s , 9H , t-Bu) 。



實例 4 - 4-苯基-萸之合成

重覆與實例 2 相同的程序，但藉使用 4-溴-丁基萸進行反應。

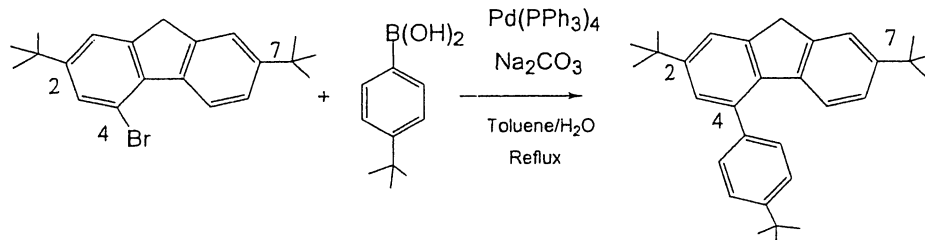


實例 5 - 4-(4-第三丁基苯基)-2,7-二-第三丁基萸之合成

於 4-溴-2,7-二-第三丁基萸 (1.34g , 3.75 毫莫耳) 和 Pd (PPh₃)₄ (300mg , 0.26 毫莫耳) 於甲苯 (50ml) 之混合物中添加 4-第三丁基苯基硼酸 (1.00g , 5.62 毫莫耳) 於 EtOH (10ml) 中之溶液和 Na₂CO₃ (1.19g) 於水 (15ml) 中之溶液。此反應混合物於迴餾條件下攪拌 20 小時。以水中止反應，之後，以乙醚萃取並以 MgSO₄ 乾

(23)

燥，於真空蒸發，得到的渣質經管柱層析術（矽膠，己烷 / $\text{CH}_2\text{Cl}_2=5:1$ ）純化，得到 4-苯基-2,7-二-第三丁基萘（1.50g，97%）。 $^1\text{H-NMR}$ （ CD_2Cl_2 ）： δ 7.7-7.4（m，6H，Harom），7.23（d，1H， $J=1.5\text{Hz}$ ），7.10（dd，1H， $J=8.4\text{Hz}$ ， $J=1.5\text{Hz}$ ，H6），6.93（d，1H， $J=8.4\text{Hz}$ ，H5），3.92（s，2H，H9），1.44.1.40 和 1.33（皆是 s，27H，t-Bu）。

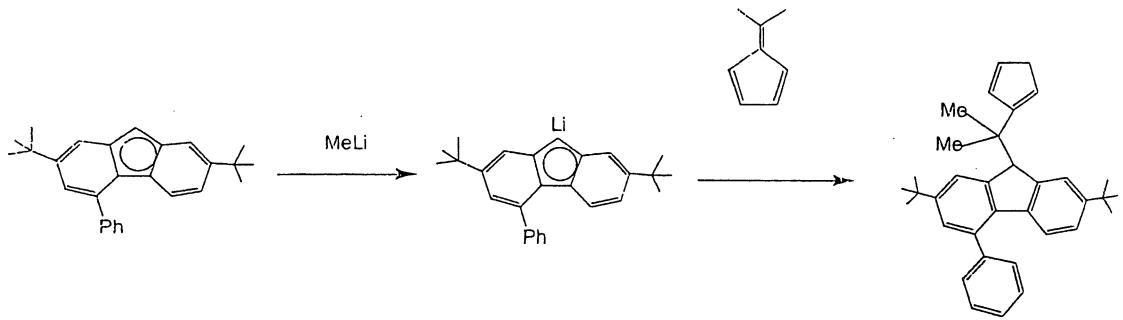


實例 6 - 2,2-[(環戊二烯基)-(4-苯基-2,7-二-第三丁基萘基)]-丙烷之合成

甲基鋰（1.9ml，1.6M 於 Et_2O 中，3.04 毫莫耳）加至 4-苯基-2,7-二-第三丁基萘（1.00g，2.82 毫莫耳）的 THF（20ml）溶液（ -78°C ）中。使反應混合物溫熱至室溫並攪拌 4 小時。6,6'-二甲基富烯（0.300g，2.83 毫莫耳）加至 0°C 反應混合物中。反應物於室溫攪拌一夜。以水中止反應，有機相以乙醚萃取並以 MgSO_4 乾燥。於真空蒸發溶劑，得到的渣質經管柱層析術（矽膠，己烷和己烷 / $\text{CH}_2\text{Cl}_2=6/1$ ）純化，得到所欲配位基（0.67g，52%）。 $^1\text{H-NMR}$ （ CD_2Cl_2 ）： δ 7.46（m，5H，Ph），7.24（d，1H， $J=8.4\text{Hz}$ ，Flu），7.20-6.90（4H，Flu），6.8-5.9

(24)

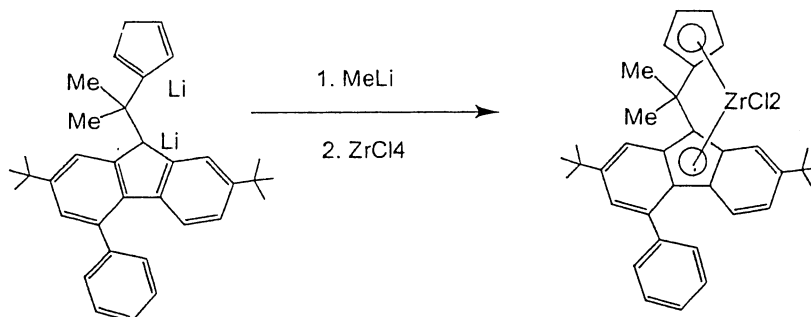
(4H , Cp)) , 4.15 和 4.10 (s , 1H , H9 Flu) , 3.20 和 3.09 (br s , 2H , Cp) , 1.30 和 1.23 (皆是 s , 9H , t-Bu , Flu) , 1.12 和 1.10 (6H , Me-橋) 。



實例 7 - [環戊二烯基 (4-苯基 -2,7-二 -第三丁基萸基) 丙烷] 二氧化鋯 (觸媒 1)

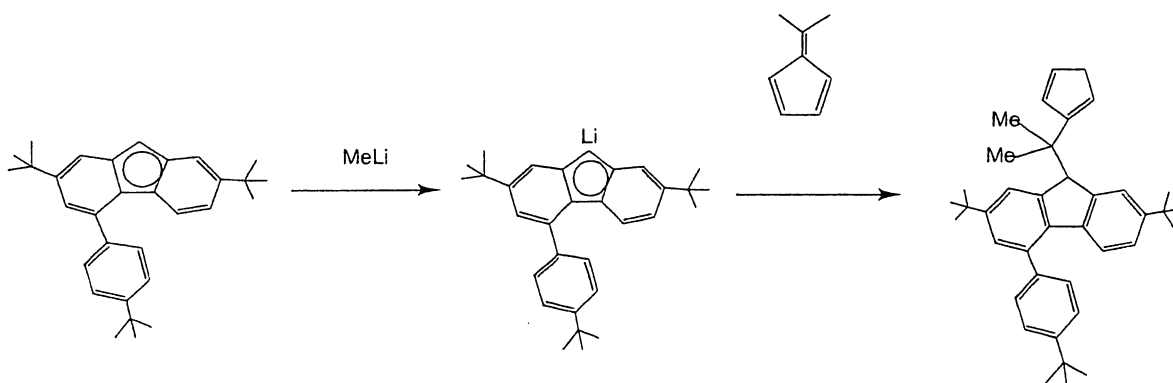
甲基鋰 (1.7ml , 1.6M , 2.72 毫莫耳) 添加至 2,2- [(環戊二烯基) - (4-苯基 -2,7-二 -第三丁基萸基)] 丙烷 (0.61 克 , 1.32 毫莫耳) 的 THF (20ml) 溶液 (-78°C) 中。使反應混合物達室溫 , 反應持續 6.5 小時。於真空移除溶劑。ZrCl₄ (307mg , 1.32 毫莫耳) 加至反應混合物中。添加己烷 (20ml) , 反應物於室溫攪拌一夜。於真空移除溶劑。添加甲苯 (30ml) 並過濾溶液。於真空移除甲苯。¹H-NMR (C₆D₆) : δ 7.6-6.9 (Ph , Flu) , 6.11 (br s (m) 2H Cp) , 5.82 (dd , 2H , J=6.9Hz , J=1.5Hz , Cp) , 1.35 和 1.27 (皆是 s , 9H , t-Bu , Flu) , 1.31 (s , 6H , Me-橋) 。

(25)



實例 8 - 2,2-[(環戊二烯基)-4-(4-第三丁基苯基-2,7-二-第三丁基)-丙烷]之合成

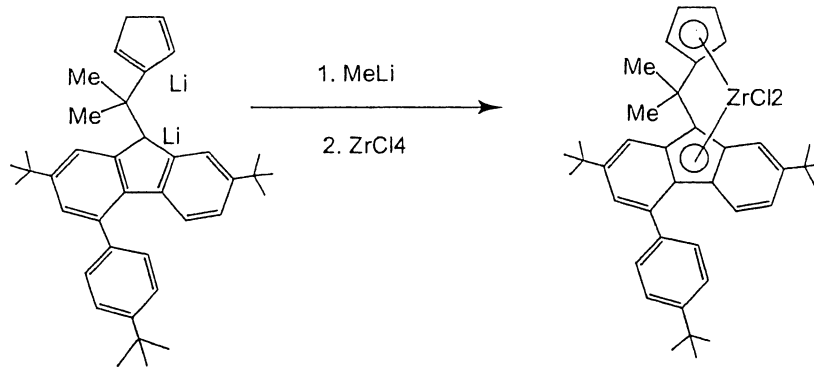
重覆與實例 6 相同的程序，但使用 4-(4-第三丁基苯基)-2,7-二-第三丁基萘進行反應。



實例 9-[環戊二烯基-(4-(4-第三丁基)苯基-2,7-二-第三丁基萘基)丙烷]二氯化鋯(觸媒 2)

重覆與實例 7 相同的程序，但使用得自實例 8 的配位基進行反應。

(26)



實例 10-2,2-[(3-第三環戊二烯基)-[(4-苯基-2,7-二-第三丁基萸基)]丙烷

10(1) 6,6'-二甲基-3-第三丁基富烯

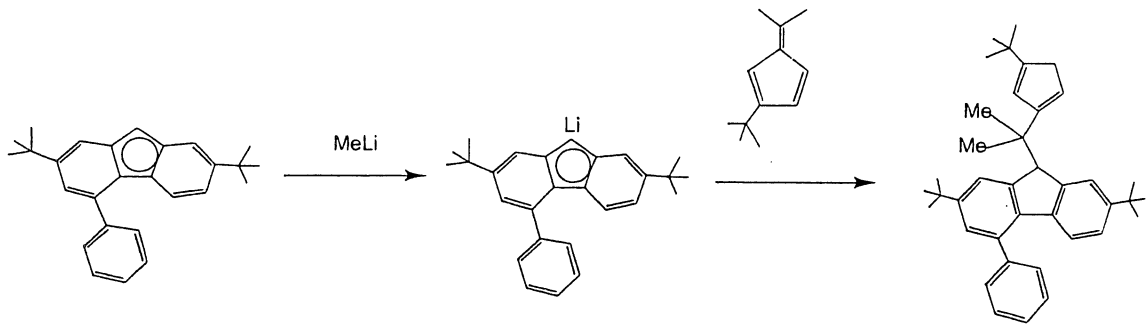
吡啶 (19.0ml, 0.225 莫耳) 加至第三丁基環戊二烯 (20.4g, 0.15 莫耳) 於甲醇 (200ml) 和丙酮 (16.5ml, 0.225 莫耳) 之溶液中。反應混合物攪拌一夜。以水中止反應，有機相以乙醚萃取並以 MgSO_4 乾燥。溶劑於真空蒸發，得到渣質，其於真空 75°C / 4-5 巴蒸餾。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 6.56 (br s, 2H, Cp), 6.19 (br s, 1H, Cp), 2.19 (s, 6H, Me-6,6'), 1.25 (s, 9H, t-Bu)。

10(2)

甲基鋰 (2.3ml, 1.6M 於 Et_2O 中, 3.68 毫莫耳) 加至 4-苯基-2,7-二-第三丁基萸 (1.26g, 3.56 毫莫耳) 於 THF (20ml) 溶液 (-78°C) 中。使反應混合物達室溫並攪拌 3 小時。6,6'-二甲基-3-第三丁基富烯 (0.578g, 3.56 毫莫耳) 加至反應混合物中。此反應物於室溫攪拌一夜。以水中止反應，有機相以乙醚萃取並以 MgSO_4 乾燥。溶劑於真

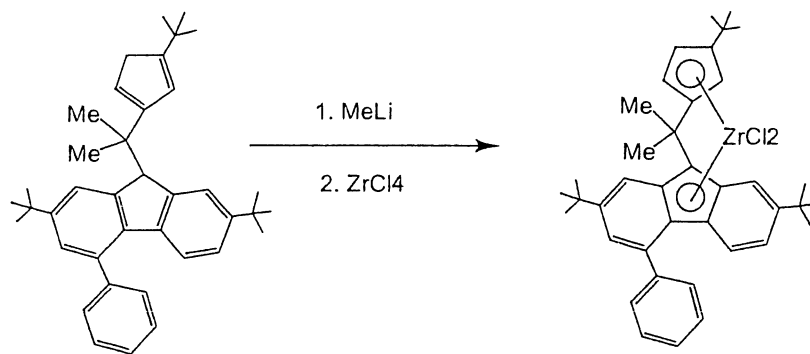
(27)

空蒸發，得到渣質，其藉管柱層析術（矽膠，己烷）純化，得到所欲配位基（0.70g）。



實例 11 - 2,2-[(3-第三環戊二烯基)-[(4-苯基-2,7-二-第三丁基芴基)]-丙烷]二氯化鋯（觸媒 3）

重覆與實例 7 相同的程序，但使用得自實例 10 的配位基進行反應。



實例 12 - 2,2-[(3-第三丁基-5-甲基-環戊二烯基)-[(4-苯基)-2,7-二-第三丁基芴基)]-丙烷

12 (1) 1-甲基-3-第三丁基-環戊二烯

200ml 第三丁基鋰（0.34 毫莫耳，1.7 莫耳）置於 1 升瓶中。於此溶液中添加 100ml 0°C 乙醚。之後，添加含

(28)

有 21.33 g (0.227 莫耳) 3-甲基-2-環戊酮的 50ml 乙醚溶液。此反應混合物於室溫攪拌 24 小時。此棕色混合物移至 NH_4Cl 飽和溶液 (50/50) 和冰的 1 : 1 溶液中。橙色溶液以乙醚萃取。萃取之後，黃色有機相以 MgSO_4 乾燥，過濾之後蒸發。剩餘的黃色油藉蒸餾 (65°C / 3.9 巴) 純化，產量 6.0 克。

12 (2) 1,6,6'-三甲基-3-第三丁基富烯

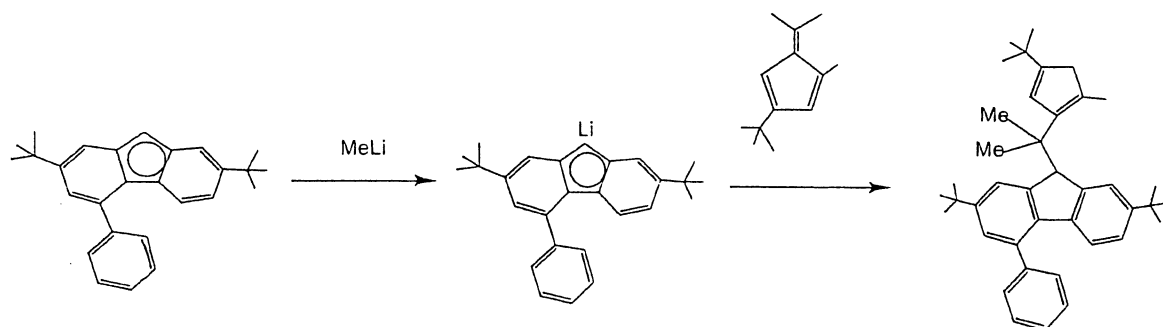
吡啶烷 (15.0ml , 0.18 莫耳) 加至 1-甲基-3-第三丁基-環戊二烯 (5.8g , 46.8 毫莫耳) 的甲醇 (40ml) 和丙酮 (7.9g , 0.136 莫耳) 溶液中。此反應混合物攪拌 4 天。以水中止反應，有機相以乙醚萃取並以 MgSO_4 乾燥。於真空蒸發溶劑，得到渣質，其藉管柱層析術 (矽膠，己烷) 純化，得到配位基 (6.0g) 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 6.22 和 6.03 (皆是 m , 1H , Cp) , 2.22 (d , 3H , $J=1.2\text{Hz}$, CH_3-1) , 2.17 和 2.16 (s , 6H , Me-6,6') , 1.16 (s , 9H , t-Bu) 。

12 (3)

甲基鋰 (1.3ml , 1.6M 於 Et_2O , 2.08 毫莫耳) 添加至 4-苯基-2,7-二-第三丁基萘 (0.71g , 2.00 毫莫耳) 的 THF (20ml) 溶液 (-78°C) 中。使反應混合物達室溫並攪拌 3 小時。1,6,6'-三甲基-3-第三丁基富烯 (0.36g , 2.08 毫莫耳) 加至反應混合物中。此反應於室溫進行 3 小時。於真

(29)

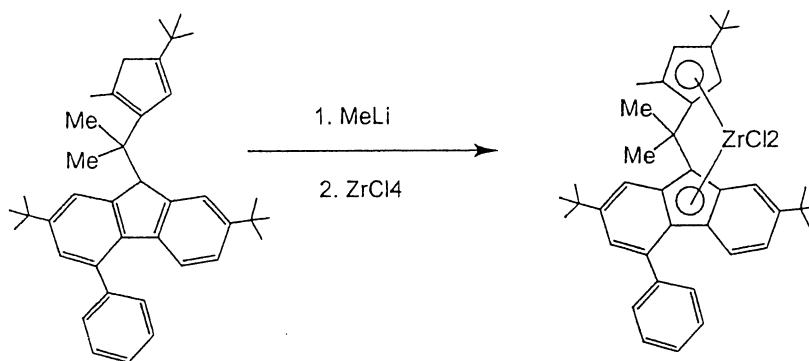
空蒸發溶劑，得到渣質，其藉管柱層析術（矽膠，己烷）純化，得到配位基（0.97g，91%）。¹H-NMR（CD₂Cl₂）：δ 7.4-7.2（br s，2H，H1 和 H8 Flu），7.46（m，5H，Ph），7.16（d，1H，J=1.5Hz，H3（Flu）），6.99（dd，1H，J=8.4Hz，J=1.5Hz，H6，Flu），6.70（d，1H，J=8.4Hz，H5），6.34 和 5.98（s，1H，Cp）4.34 和 4.26（s，1H，H9 Flu），3.06 和 3.00（br s，2H，Cp），1.33 和 1.24（皆是 s，9H，t-Bu，Flu），1.23 和 1.19（s，9H，t-Bu，Cp），1.40-1.15（9H，Me-橋+Me（Cp））。



實例 13 - 2,2-[(3-第三-3-丁基-環戊二烯基)-[(4-苯基-2,7-二-第三丁基萘基)]-丙烷]二氯化鋇（觸媒 4）

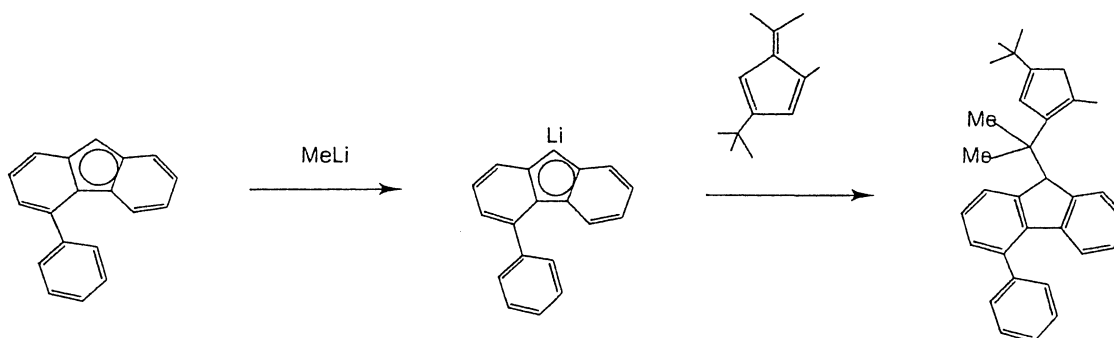
重覆與實例 7 相同的程序，但使用得自實例 12 的配位基進行反應。

(30)



實例 14 - 2,2-[(3-第三丁基-5-甲基環戊二烯基)-[(4-苯基-萸基)]丙烷]

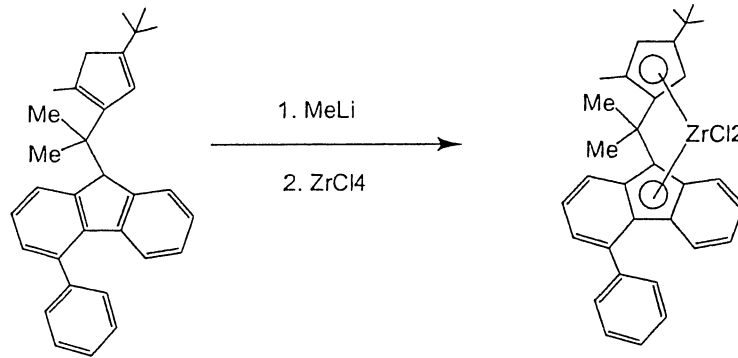
重覆與實例 12 相同的程序，但使用得自實例 4 的萸進行反應。



實例 15 - 2,2-[(3-第三丁基-3-甲基-環戊二烯基)-[(4-苯基-萸基)]-丙烷]二氯化鋯 (觸媒 5)

使用與實例 7 相同的程序，但使用得自實例 14 的配位基進行反應。

(31)

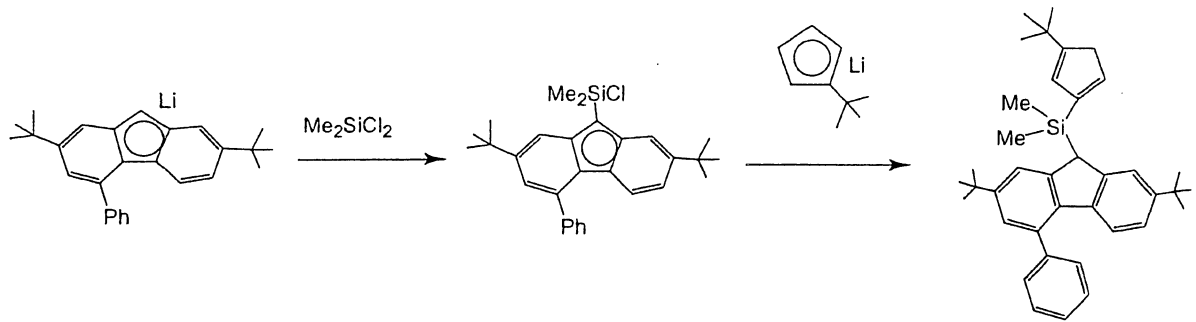


實例 16 - (3-第三丁基環戊二烯基) - (4-苯基-2,7-二-第三丁基芴基) 二甲基矽烷

甲基鋰 (2.8ml, 1.6M 於 Et_2O 中, 4.48 毫莫耳) 添加至 4-苯基-2,7-二-第三丁基芴 (1.50g, 4.24 毫莫耳) 於 THF (20ml) 之溶液 (-78°C) 中。使反應混合物達室溫並攪拌 4 小時。反應混合物加至 Me_2SiCl_2 (2.73g, 21.2 毫莫耳) 的 THF (20ml) 溶液 (0°C) 中。此反應物於室溫攪拌一夜, 於真空移除溶劑和過量 Me_2SiCl_2 , 得到黃色油。THF (20ml) 添加至粗產物中, 懸浮液冷卻至 0°C 。自 t-BuCp 和 BuCl 於己烷中製得的 t-BuCpLi (0.56 克, 4.29 毫莫耳) 加至此冷懸浮液中, 所得混合物再於室溫攪拌 10 小時。於真空移除溶劑。產物藉管柱層析術 (矽膠, 己烷) 純化。產率 1.05 克, 46%。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) : δ 7.40-7.60 (2H, H-Flu, 與 Ph 重疊), 7.50 (m, 5H, Ph), 7.23 和 7.14 (d 或 br s, 1H, H-Flu, 兩種異構物), 7.08, 7.00 (dd, 1H, $J=8.1\text{Hz}$, $J=1.5\text{Hz}$, H6 Flu 源自兩種異構物), 6.93, 6.80 (d, 1H, $J=8.4\text{Hz}$, H5 Flu 源自兩種異構物) 6.54, 6.11, 5.63

(32)

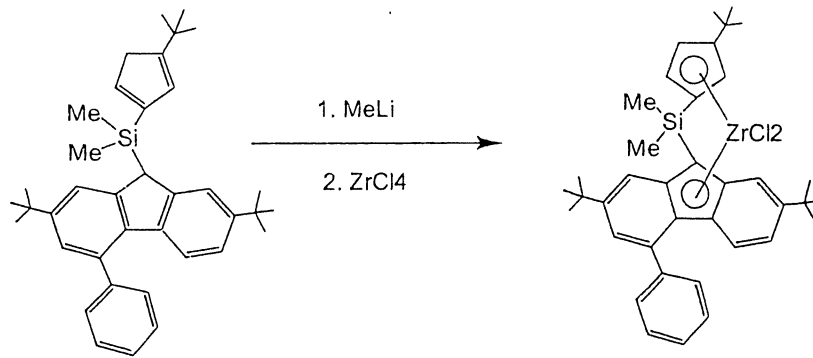
和 5.54 (m , 2H , H (Cp) 源自兩種異構物) , 3.90 和 3.93 (s , 2H , H9 源自兩種異構物) , 2.85-3.10 和 2.50-2.65 (m , 2H , H (Cp) 源自所有異構物) , 1.41 和 1.33 (皆是 s , 9H , t-Bu) ., 1.09 (s , 9H , t-Bu 源自 Cp)



實例 17 [(3-第三丁基-環戊二烯基) - (4-苯基-2,7-二-第三丁基萘基) 二甲基矽烷] 二氯化鋯 (觸媒 6)

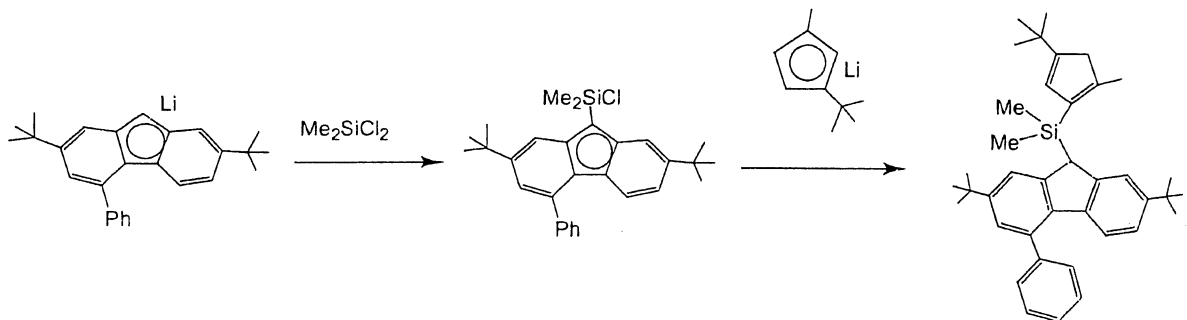
甲基鋰 (2.6ml , 1.6M 於 Et_2O 中 , 4.16 毫莫耳) 添加至 (3-第三丁基環戊二烯基) - (4-苯基-2,7-二-第三丁基萘基) 二甲基矽烷 (1.05g , 1.97 毫莫耳) 於 THF (20ml) 之溶液 (-78°C) 中。使反應混合物達室溫並攪拌 5 小時。於真空移除溶劑, 得到渣質, 其以己烷清洗。於 -78°C 添加 ZrCl_4 (0.459g , 1.97 毫莫耳))。乙醚 (20ml) 加至反應混合物中。使此反應物達室溫並攪拌一夜。於真空移除溶劑, 得到橙色固體, 其未經純化便直接於丙烯聚合反應中測試。

(33)



實例 18 - (3-第三丁基 -5-甲基 -環戊二烯基) - (4-苯基 - 2,7-二 -第三丁基芴基) 二甲基矽烷

重覆與實例 16 相同程序，但使用甲基第三丁基環戊二烯基鋰進行反應。



實例 19 - [(3-第三丁基 -5-甲基 -環戊二烯基) - (4-苯基 - 2,7-二 -第三丁基芴基) 二甲基矽烷] 二氯化鋯 (觸媒 7)

重覆與實例 17 相同程序，但使用實例 18 的配位基進行反應。

實例 20-30 丙烯聚合反應

所有聚合反應於 2 升實驗用反應器中進行。反應器中引入 700g 丙烯。各個聚合反應係藉由注入特定量的活化

(34)

觸媒而進行。觸媒經 MAO 溶液 (30 重量 % 於甲苯中) 活化，使得 Al/Zr 比是 1,000。

(35)

附表 1. 丙烯聚合反應 (丙烯整體, Zr/MAO=1/1000, 1 小時)

實例	觸媒	mg	T, °C	H ₂ , ppm	PP, g	活性, g PP/g 觸媒 / 小時	M.p., °C	M _w	D
20	1	20.0	60	0	50	2,500		2,600	
21	3	20.0	60	0	15	750	155.0	670,000	
22	4	20.0	60	0	16	800	156.0	560,000	
23	6	8.5	50	0	32	3,800	151.5(145.0)	92,500	4.0
24	6	7.5	60	0	45	6,000	150.3(142.4)	57,600	3.8
25	6	30.0	60 ^a	0	320	10,600	150.9(142.2)	52,200	3.5
26	6	8.3	70	0	72	8,700	150.5(141.2)	36,600	3.3
27	6	5.5	60	20	45	8,200	154.7(149.4)	42,200	3.3
28 ^b	6	3.8	60	60	45	39,500	155.7(148.7)	30,100	3.3
29 ^b	6	3.3	70	40	106	107,100	154.9(147.9)		
30 ^b	6	3.0	70	60	166	184,400	155.6(148.5)		

^a 反應溫度未經控制^b 聚合反應時間 20 分鐘

附表 2. 製得的 PP 強度 (五素組%) (自 PP 樣品的 ^{13}C NMR 分析得到的數據)

	實例 23	實例 24	實例 26	實例 27	實例 28
m m m m	85.1	81.7	85.2	86.6	88.4
m m m r	5.7	6.9	5.6	5.0	4.7
r m m r	0.3	0.5	0.3	0.3	0.4
m m r r	4.4	5.9	4.4	4.2	3.2
x m r x	1.3	1.2	1.3	1.1	1.1
m r m r	0.4	0.3	0.4	0.2	0.1
r r r r	0.1	0.4	0.3	0.4	0.4
r r r m	0.4	0.3	0.4	0.1	0.0
m r r m	2.3	2.9	2.2	2.0	1.5
內消旋%	94.1	92.7	94.0	94.7	95.8
內消旋%	5.9	7.3	6.0	5.3	4.2
誤差%	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0
def/1000C	29.3	36.3	29.8	26.3	21.0

(37)

如前述實驗所示者，丙烯之製造等規聚丙烯的聚合反應中，使用本發明之觸媒效能高。亦即，雖然使用少量共聚單體（如：乙烯，基本上其量低於總進料量的 5 重量 %），根據本發明製得的等規聚丙烯為丙烯均聚物形式。根據本發明製造等規聚丙烯的期間內，較佳情況中，使用前文中式（6）所示觸媒組份，其環戊二烯基和萘基均經取代。較佳情況中，環戊二烯基以 3 位置經第三丁基或類似的相對龐大基團取代且 5 位置經較低分子量取代基取代。特定言之，環戊二烯基可以是 4 位置經異丁基取代且 5 位置經甲基取代者。較佳情況中，萘基以 2 和 7 位置經二取代且 3 位置經苯基或經取代的苯基所取代。實施本發明，以製造等規聚丙烯之特別佳的觸媒組份是配位基結構，其為 3-第三丁基環戊二烯基、2,7-二-第三丁基、4-苯基（或 4-第三丁基）萘基，及環戊二烯基的 5 位置亦被甲基所取代之相關的配位基結構。

在前文已描述本發明的特定實施例之後，可瞭解的是，嫻於此技術者當可思及各種修飾，而所有的此類修飾應視為已含括於所附申請專利範圍內。

五、中文發明摘要

發明之名稱：觸媒組份及其用於烯烴聚合上的用途

用於乙烯系不飽和單體製造聚合物（特別是丙烯製造等規聚丙烯和共聚物，尤其是乙烯-丙烯共聚物）之聚合反應之觸媒組成物和方法。一種烯烴聚合反應觸媒，其特徵在於其式為：



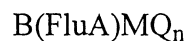
其中，Flu 是在 4 (5) 位置上經具至少 3 個碳原子的龐大烴基取代的萘基，A 是經取代或未經取代的環戊二烯基或茚基或雜有機基團 XR，其中 X 是選自元素週期表第 15 或 16 族的雜原子（如：氮）。R 是烷基或環烷基或單核芳基（其可經取代或未經取代）。B 是結構橋，其賦予配位基結構立體剛性。橋 B 之特徵在於式 ER'R"，其中 E 是碳、矽或鍺原子，R'和 R"分別是烷基、芳基或環烷基。M 是第 4 或第 5 族過渡金屬，如：鈦、鋯或鉛。Q 是氟、溴、碘、烷基、胺基或芳基。n 是 1 或 2。萘基的 4 或 5 位置

六、英文發明摘要

發明之名稱：

CATALYST COMPONENTS AND THEIR USE IN THE POLYMERIZATION OF OLEFINS

Catalyst compositions and processes for the polymerization of ethylenically unsaturated monomers to produce polymers specific to the polymerization of propylene to produce isotactic polypropylene and copolymer, specifically an ethylene-propylene copolymer. An olefin polymerization catalyst is characterized by the formula:



wherein Flu is a fluorenyl group substituted at the 4(5) position by a bulky hydrocarbonyl group having at least 3 carbon atoms, A is a substituted or unsubstituted cyclopentadienyl or indenyl group or a heteroorgano group, XR, in which X is a heteroatom from Group 15 or 16 such as nitrogen. R is an alkyl group or cycloalkyl group or a mononuclear aromatic group which may be substituted or unsubstituted. B is a structural bridge which imparts stereorigidity to the ligand structure. The bridge B is characterized by the formula ER'R", in which E is a carbon, silicon or

五、中文發明摘要

可經具至少 3 個碳原子的龐大烴基取代。A 可為茛基（經取代或未經取代）或環戊二烯基（其 3 或 3 和 5 位置經取代）。萸基可在 4（或 5）位置上經單取代且其他位置未經取代或 2,7 位置經烷基或苯基或經取代的苯基二取代。

六、英文發明摘要

germanium atom, and R' and R" are each independently an alkyl group, an aromatic group or a cycloalkyl group. M is a Group 4 or Group 5 transition metal such as titanium, zirconium or hafnium. Q is chlorine, bromine, iodine, an alkyl group, an amino group or an aromatic group. n is 1 or 2. The fluorenyl group may be substituted at both of the 4 or 5 positions with a bulky hydrocarbyl group containing at least 3 carbon atoms. A may take the form of an indenyl group which is substituted or unsubstituted, or a cyclopentadienyl group which is substituted at the 3 or the 3 and 5 positions. The fluorenyl group may be mono-substituted at the 4 (or 5) position and is otherwise unsubstituted or is di-substituted at the 2,7 positions with alkyl or phenyl or substituted phenyl groups.

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種烯烴聚合反應觸媒，其特徵在於其式為：



其中：

a. Flu 是至少 4 或 5 位置之一經具至少 4 個碳原子的龐大烴基取代的萸基；

b. A 是經取代或未經取代的環戊二烯基、經取代或未經取代的茛基、或雜有機基團 XR，其中 X 是選自元素週期表第 15 或 16 族的雜原子，且 R 是具 1 至 20 個碳原子的烷基、環烷基或芳基；

c. B 是介於 A 與 Flu 之間的結構橋，其賦予配位基結構 (FluA) 立體剛性；

d. M 是第 4 或第 5 族過渡金屬；

e. Q 選自 Cl、Br、I、烷基、胺基、芳基和其組合；

和

f. $n=1$ 或 2。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中 Flu 的 4 和 5 位置均經含有至少 4 個碳原子的龐大烴基取代。

3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中 Flu 在 4 (5) 位置上經單取代且其他位置未經取代。

4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中 Flu 在 4 (5) 位置上經單取代且在 2,7 位置上經烷基或苯基或經取代的

(2)

苯基所二取代（取代基可相同或相異）。

5.如申請專利範圍第 4 項之觸媒，其中蒴基 Flu 的 2,7 位置經分子量比 4（5）位置的取代基來得低的取代基所二取代。

6.如申請專利範圍第 4 項之觸媒，其中蒴基 Flu 的 3,6 位置經烷基二取代，該烷基取代基的分子量比 4（5）位置的取代基來得低。

7.如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中 A 是雜有機基團 XR 且 X 是 N、P、O 或 S。

8.如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中 X 是 N，R 是含 1 至 20 個碳原子的單核芳族基團或烷基或環烷基。

9.如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中該結構橋 B 之特徵式為 ER'R''，其中 E 是 C、Si 或 Ge，且 R'和 R''分別是烷基、芳基或環烷基。

10.如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中 A 是經取代或未經取代的環戊二烯基。

11.如申請專利範圍第 10 項之觸媒，其中 M 是鈦、鋯或鉛。

12.如申請專利範圍第 11 項之觸媒，其中 Flu 的 4 或 5 位置之一被苯基（經取代或未經取代）所取代。

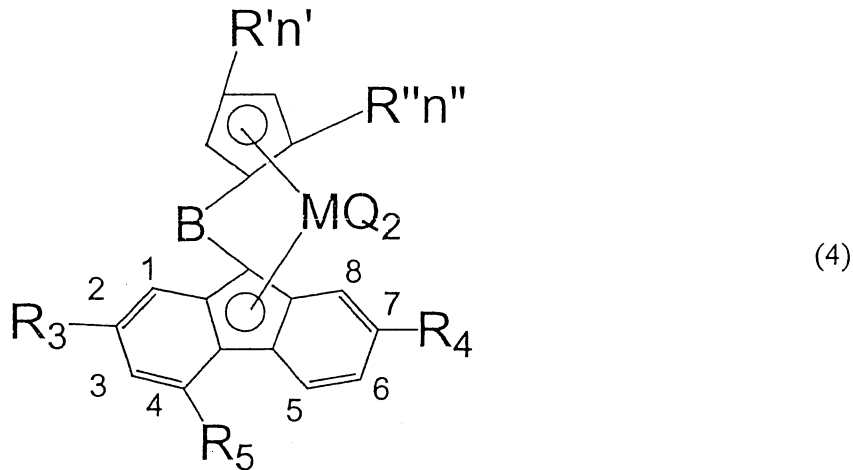
13.如申請專利範圍第 12 項之觸媒，其中 A 是 3 位置經第三丁基取代的環戊二烯基。

14.如申請專利範圍第 13 項之觸媒，其中該環戊二烯基的 5 位置經甲基取代。

(3)

15. 如申請專利範圍第 13 項之觸媒，其中該萸基的 2,7-位置經異丙基或第三丁基二取代。

16. 一種烯烴聚合反應觸媒，其特徵在於其表示式為



其中：

a. R' 是 C₁-C₄ 烷基或芳基；

b. R'' 是甲基或乙基；

c. n' 是 0 或 1；

d. n'' 是 0 或 1；

e. B 是介於萸基和環戊二烯基之間的結構橋；

f. M 是鈦、鋯或鉛；

g. Q 選自 Cl、Br、I、烷基、胺基、芳基和它們的組合；

h. R₃ 和 R₄ 相同或相異，分別是氫或異丙基或第三丁基或苯基或經取代的苯基；

i. R₅ 是分子量比 R₃ 或 R₄ 來得高的烷基或芳基。

17. 如申請專利範圍第 16 項之觸媒，其中 R' 是第三丁

(4)

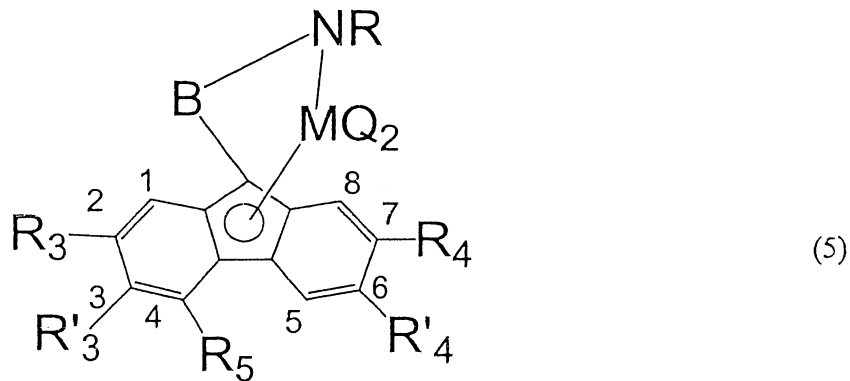
基， n' 是 1， R_3 和 R_4 是第三丁基， R_5 是經取代或未經取代的苯基。

18. 如申請專利範圍第 17 項之觸媒，其中 n'' 是 1。

19. 如申請專利範圍第 18 項之觸媒，其中 R'' 是甲基。

20. 如申請專利範圍第 17 項之觸媒，其中 R_5 是 4-第三丁基苯基。

21. 一種烯烴聚合反應觸媒，其特徵在於其表示式為



其中：

a. R 是具 1 至 20 個碳原子的單核芳基或烷基或環烷基；

b. B 是介於萸基和雜原子基團 NR 之間的結構橋；

c. M 是鈦、鋯或鉛；

d. Q 選自 Cl 、 Br 、 I 、烷基、胺基、芳基和它們的組合；

e. R_3 和 R_4 相同或相異，分別是氫或 C_1 - C_4 烷基或苯基或經取代的苯基；

f. R'_3 和 R'_4 分別是氫或 C_1 - C_4 烷基，但當 R_3 和 R_4 是

(5)

氫時， R'_3 和 R'_4 是氫；且

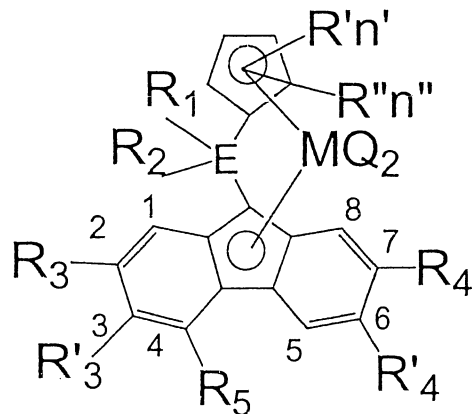
g. R_5 是分子量比 R_3 或 R_4 來得高的烷基或芳基。

22. 如申請專利範圍第 21 項之觸媒，其中 R_3 和 R_4 是第三丁基， R'_3 和 R'_4 是 C_1 - C_4 烷基， R_5 是經取代或未經取代的苯基。

23. 如申請專利範圍第 22 項之觸媒，其中 R 是第三丁基。

24. 如申請專利範圍第 21 項之觸媒，其中 R_3 和 R_4 是氫， R_5 是第三丁基、苯基或經取代的苯基。

25. 一種烯烴聚合反應觸媒，其特徵在於其表示式為



(6)

其中：

a. R' 是 C_1 - C_4 烷基或芳基；

b. n' 是 0 至 3；

c. R'' 是分子量比 R' 低的烷基；

d. n'' 是 0 或 1；

e. E 是 $-C-$ 或 $-Si-$ ；

f. R_1 和 R_2 相同或相異，分別是甲基、苯基或經取代

(6)

的苯基；

g.M 是鈦、鋯或鉛；

h.Q 是氫、甲基或苯基；

i.R₃ 和 R₄ 相同或相異，分別是氫或 C₁-C₄ 烷基或苯基或經取代的苯基；

j.R'₃ 和 R'₄ 分別是氫或 C₁-C₄ 烷基，但當 R₃ 和 R₄ 是氫時，R'₃ 和 R'₄ 是氫；和

k.R₅ 是分子量比 R₃ 或 R₄ 來得高的烷基或芳基。

26.如申請專利範圍第 25 項之觸媒，其中 n'和 n''是 0，R₃ 和 R₄ 是氫，R₅ 是第三丁基或經取代或未經取代的苯基。

27.如申請專利範圍第 25 項之觸媒，其中 R₃ 和 R₄ 分別是 C₁-C₄ 烷基，R₅ 是經取代或未經取代的苯基。

28.如申請專利範圍第 25 項之觸媒，其中 R₃ 和 R₄ 是第三丁基，R₅ 是經取代或未經取代的苯基，n'和 n''是 0。

29.如申請專利範圍第 25 項之觸媒，其中 n'是 1，R'是第三丁基，其取代該環戊二烯基的 3 位置。

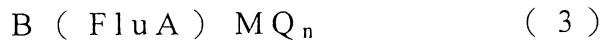
30.如申請專利範圍第 29 項之觸媒，其中 R₃ 和 R₄ 是第三丁基，R₅ 是苯基或 4-第三丁基苯基。

31.如申請專利範圍第 29 項之觸媒，其中 n''是 1，R''是甲基，其取代該環戊二烯基的 5 位置。

32.一種用於乙烯系不飽和單體之聚合方法，其包含：

a.使用其式如下的過渡金屬觸媒

(7)



i. Flu 是至少 4 或 5 位置之一經具至少 4 個碳原子的龐大烴基取代的萘基；

ii. A 是經取代或未經取代的環戊二烯基、經取代或未經取代的茚基或雜有機基團 XR，其中 X 是選自元素週期表第 15 或 16 族的雜原子，R 是具 1 至 20 個碳原子的烷基、環烷基或芳基；

iii. B 是介於基團 A 和 Flu 之間的結構橋，其賦予配位基結構 (FluA) 立體剛性；

iv. M 是第 4 或第 5 族過渡金屬；

v. Q 選自 Cl、Br、I、烷基、芳基和它們的組合；和

vi. n 是 1 或 2；

b. 使用活化用輔助觸媒組份；

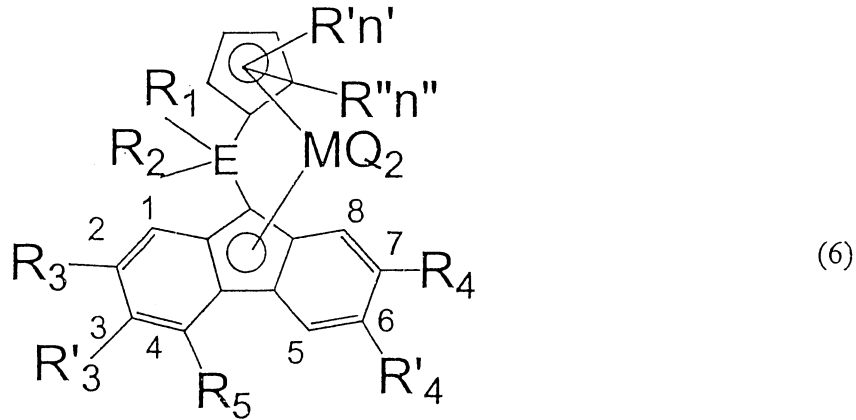
c. 使該觸媒組份與該輔助觸媒組份於聚合反應區中與乙烯系不飽和單體於聚合反應條件下接觸，藉該單體之聚合反應製得聚合物產物；和

d. 自該反應區回收該聚合物產物。

33. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中該單體包含丙烯且該聚合物產物是聚丙烯均聚物或共聚物。

34. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該過渡金屬觸媒之特徵在於其式為

(8)



其中：

- a. R' 是 C₁-C₄ 烷基或芳基；
 - b. n' 是 0 至 3；
 - c. R'' 是分子量比 R' 來得低的烷基；
 - d. n'' 是 0 或 1；
 - e. E 是 -C- 或 -Si-；
 - f. R₁ 和 R₂ 相同或相異，分別是甲基、苯基或經取代的苯基；
 - g. M 是鈦、鋯或鉛；
 - h. Q 是氫、甲基或苯基；
 - i. R₃ 和 R₄ 相同或相異，分別是氫或 C₁-C₄ 烷基或苯基或經取代的苯基；
 - j. R'₃ 和 R'₄ 分別是氫或 C₁-C₄ 烷基，但當 R₃ 和 R₄ 是氫時，R'₃ 和 R'₄ 是氫；
 - k. R₅ 是烷基或芳基，其分子量比 R₃ 或 R₄ 為高；
- 且該聚合物產物是等規聚丙烯。
35. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中 n' 是 1 且 R' 是第三丁基，其取代該環戊二烯基的 3 位置。

(9)

36.如申請專利範圍第 34 項之方法，其中 R_3 和 R_4 是第三丁基， R_5 是苯基或 4-第三丁基苯基。

37.如申請專利範圍第 35 項之方法，其中 n'' 是 1 且 R'' 是甲基，其取代該環戊二烯基的 5 位置。

七、指定代表圖：
(一)、本案指定代表圖為：第 () 圖
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

