

| | |
|------|----------------|
| 申請日期 | 87 年 11 月 25 日 |
| 案 號 | 87119593 |
| 類 別 | 6854/E |

A4
C4

593379

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
~~新 型~~

| | | |
|------------|---------------|---|
| 一、發明 名稱 | 中 文 | 烯烴聚合觸媒及用彼使烯烴聚合之方法 |
| | 英 文 | Olefin polymerization catalyst and method for polymerizing an olefin using the catalyst |
| 二、發明 人 | 姓 名 | (1) 松下文夫 (2) 藤原昭夫 |
| | 國 籍 | (1) 日本 (2) 日本 |
| 住、居所 | | (1) 日本國岡山縣倉敷市堀南八八〇一一四 |
| | | (2) 日本國岡山縣倉敷市片島町二二一—— |
| 三、申請人 | 姓 名 (名稱) | (1) 旭化成工業股份有限公司 旭化成工業株式会社 |
| | 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

(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 1997年12月1日 9-343632 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

發明範圍

本發明係關於新穎的烯烴聚合觸媒及用彼使烯烴聚合之方法。更特別地，本發明係關於新穎的烯烴聚合觸媒包含：(A)一過渡金屬化合物，其中包含帶有 η -鍵結於一環狀陰離子配基之過渡金屬；(B)為(B-1)活化劑化合物與(B-2)特定有機金屬化合物之混合物，(B-2)含有一選自週期表中1至15族之元素，其中活化劑化合物(B-1)包含一陽離子與一非配位、相容的陰離子且可與過渡金屬化合物(A)反應而形成帶有觸媒活性之金屬絡合物；(C)基本上不含羥基基團之固體成分；及選擇性地(D)有機鋁化合物，其中該觸媒係得自接觸成分(A)至(C)及選擇性地成分(D)。本發明烯烴聚合觸媒有利地不只在具有高聚合活性，而也在於具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物而可高效率地由懸浮聚合(漿液聚合)或氣態聚合，同時可防止發生聚合物黏附於聚合器內壁，攪拌葉片及其類似物。因為此絕佳性質，本發明之觸媒賦予烯烴聚合物絕佳粉末特性，可高效率地使用商業化規模工廠以連續方式製造。使用本發明觸媒製造之烯烴聚合物可有利地用於製造各種物品，如薄膜，模製物品(如吹模模製物品，射出模製物品及旋轉模製物品)，纖維，管件，及電纜或電線包覆或外罩材料。本發明也關於使用此觸媒製造烯烴均聚物或烯烴共聚物之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

先前技藝

包含一鈦化合物及一有機鋁化合物之齊格勒那塔 (Ziegler-Natta) 觸媒已被廣泛地用作為製造烯烴均聚物及烯烴共聚物之觸媒。

另一方面，最近發現當觸媒系統包含溶劑可溶的過渡金屬化合物含有鹵素，如二(環戊二烯)鋁二氯化物與環氧乙烷鋁(其為一類型有機鋁氧基化合物)，可用於乙烯均聚合或乙烯與 α -烯烴共聚合，此觸媒系統具有高聚合活性。關於此技術之細節可參考例如，Examined Japanese Patent Application Publication No. 4-12283 (相對應於DE 3127133.2)。

在Unexamined Japanese Patent Application LaidOpen Specification Nos. 60-35006, 60-35007及60-35008(各自相對應於U.S. Patent No. 4,937,299)中，已提出，當上述觸媒系統之過渡金屬化合物成分包含一過渡金屬化合物及一環氧乙烷鋁，可使用至少兩種金屬茂或一取代金屬茂之混合物，以控制最終乙烯聚合物之分子量及分子量分佈或改進乙烯與 α -烯烴之共聚合性。

如上敘述之先前技藝文件中所提出之觸媒系統，各自包含過渡金屬化合物及有機鋁氧基化合物，為溶於聚合溶劑。因此，難於以傳統觸媒支撐方法將此觸媒系統牢固地支撐於載體上，例如，一方法使用觸媒系統溶液與分散液(得自將載體分散於觸媒系統之非溶劑中)，再將此觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

系溶液統加入含有觸媒系統非溶劑之分散液中，而造成觸媒系統沉澱並支撐於載體上。當以傳統載體-支撐方法將觸媒系統支撐於載體上，而用於懸浮聚合或氣態聚合，將造成在聚合中觸媒系統自載體上分離的問題，由已知技藝可知，當觸媒系統自載體分離，將不利地製造出不確定的聚合物形式，使得聚合物難於控制。因此，只能製造出帶有不良的粉末特性之聚合物。此外，在聚合中，此不確定的聚合物形式傾向易於黏附於各種聚合器內表面，如聚合器內壁，攪拌葉片，溫度計外壁，及其類似物，如此形成聚合物鍋垢黏著內表面。此外，在聚合中一部分分離自載體的觸媒系統將黏附於上述各種聚合器內表面，故聚合將發生於此內表面，如此形成聚合物鍋垢黏附於此內表面。由已知技藝可知，聚合物鍋垢黏著於聚合器內表面將造成嚴重問題，過多的熱量無法有效地自聚合器移除，攪拌葉片之攪拌效率將會降較低，且反應溫度無法以溫度計準確量測。這些問題使得無法連續地執行聚合。因此，此觸媒系統（包含過渡金屬化合物與有機鋁氧基化合物）無法用於以懸浮聚合或氣態聚合進行烯烴聚合物商業規模生產。因此，這些觸媒系統無可避免地被限於溶液聚合方法。然而溶液聚合方法有其問題，當以溶液聚合製造帶有高分子量之聚合物，聚合物溶液之黏度將大幅地增加，故此方法之生產率變得非常低。因此，這些觸媒系統之缺點在難於作商業應用。

為解決上述問題，已有人嘗試以懸浮聚合或氣態聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

法聚合烯烴，使用之觸媒包含多孔性無機氧化物作為載體，如二氧化矽，氧化鋁或二氧化矽-氧化鋁，在其上負載至少一化合物，係選擇自含有過渡金屬化合物及有機鋁氧基化合物之群組。

例如，Unexamined Japanese Patent Application Laid-Open Specification Nos. 60-106808 及 60-106809 (兩者相對應於 EP 0142143) 揭示一方法，其中將第一項填料接觸高活性觸媒成分(其中包含碳氫化合物溶劑可溶的鈦化合物及/或碳氫化合物溶劑可溶的鋯化合物)而得到接觸處理產物，而乙烯之均聚物合或與 α -烯烴之共聚合係在不只上述接觸處理產物，而也在有機鋁化合物，及第二項填料(其對聚烯烴之親和力等於或高於第一項填料對聚烯烴之親和力)存在下，而得到包含乙烯聚合物及第一項與第二項填料之組成物。

然而在此方法中，不可能將高活性觸媒成分強力地鍵結於於填料上，故不只其觸媒活性低，而所得到的乙烯聚合物也具有不良的粉末特性。此外，在此方法中，無論設計者是否想要將填料加於聚合物中，無可避免地造成所得到的聚合物中包含填料。

Unexamined Japanese Patent Application Laid-Open Specification No. 61-31404 (相對應於 DE 3424697.5) 揭示了一方法其中乙烯均聚物合或與 α -烯烴共聚合在一觸媒存在下，該觸媒係包含一過渡金屬化合物，與一有機鋁氧基化合物-負載物質(其係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

由含水無機物質與有機鋁化合物如三烷基鋁接觸而得)之混合物。

然而當含水無機物質接觸有機鋁化合物，只有含水無機物質中之水與有機鋁化合物反應而形成反應產物，並無化學鍵結於無機物質，故所形成之反應產物無法牢固地負載於無機物質。此外，水與有機鋁化合物之反應為激烈的放熱反應，因此當控制有機鋁氧基化合物分子量在適當程度，非常困難選擇性地只合成有機鋁氧基化合物，故難於得到分子量在有效促成聚合範圍之有機鋁氧基化合物。因此，此方法無法有效地發揮實用。

Unexamined Japanese Patent Application Laid-Open Specification No. 4-224808 揭示了一使用固體觸媒聚合 α -烯烴之方法。此固體觸媒為由環氧乙烷鋁與無機化合物(含有結晶水或在其上帶有吸附水)接觸，而得到固體產物，且接著將所得到的固體產物與金屬茂化合物，以及選擇性地與有機金屬化合物接觸。此外，Unexamined Japanese Patent Application Laid-Open Specification No. 6-145238 揭示了一使用固體觸媒聚合烯烴之方法。此固體觸媒係將環氧乙烷鋁與無機氧化物(不含水或在其上帶有不高於10%重量比的吸附水)接觸並反應，而得到固體輔助觸媒(其中含有在其上負載環氧乙烷鋁之無機氧化物)，並將所得到的固體輔助觸媒接觸過渡金屬化合物及有機烷基鋁化合物，而製備固體觸媒，其係於製備後立即使用。然而在這些方法中，此環氧乙烷鋁無法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

牢固地負載於無機固體。當此負載有環氧乙烷鋁之無機固體用作為觸媒，在聚合中環氧乙烷鋁將不利地自無機固體分離。此分離的環氧乙烷鋁與金屬茂化合物反應而形成帶有聚合活性之絡合物，此絡合物不利地造成聚合物形成不確定的形式而非所期望的形式，如顆粒形式。如上所述，此不確定形式的聚合物傾向於黏附於聚合器內壁及其類似物。因此，這些方法無法完全利用觸媒負載於載體上之優點。因此這些方法難於作商業應用。

Unexamined Japanese Patent Application Laid-Open Specification Nos. 60-35006, 60-35007 及 60-35008 敘述過渡金屬化合物與有機鋁氧基化合物可以負載於於載體上（如二氧化矽，氧化鋁或二氧化矽-氧化鋁）之效應，以及所得之產物可用作為觸媒。

Unexamined Japanese Patent Application LaidOpen Specification Nos. 61-108610, 61-296008 及 5155931 揭示一方法其中使用觸媒聚合烯烴，該觸媒包含一無機氧化物作為載體（在其上負載一過渡金屬化合物，如銻茂（zirconocene））與環氧乙烷鋁。

然而這些方法之任何一項中，觸媒無法牢固地負載於於載體上。因此，在聚合中，觸媒不利地自載體上脫離，且此脫離之觸媒具有在原處的聚合活性，造成所得之聚合物具不確定的形式。不確定形式聚合物傾向於黏附於聚合器內壁，攪拌葉片，緩衝板及其類似物，如此造成不可能

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

連續地以商業規模執行聚合。

Unexamined Japanese Patent Application Laid-Open Specification No. 63-280703 (相對應於 EP 0294942) 揭示了一項烯烴聚合觸媒，其中包含有機金屬化合物，顆粒狀載體，環氧乙烷鋁，含有選自週期表第四族金屬的過渡金屬之化合物，以及由預先聚合形成之烯烴聚合物。此外，Unexamined Japanese Patent Application Laid-Open Specification No. 5-

155930 揭示了一預先聚合烯烴之方法，使用顆粒狀載體，在其上帶有吸附水且在其表面帶有羥基基團，各自有其特定用量。

預期這些方法可提供某些優點，預先聚合可改進最終聚合物之粉末特性，且由預先聚合形成之聚合物可保護(內含過渡金屬化合物與有機鋁氧基化合物)且防止觸媒隨時間而去活化。然而雖然此聚合物粉末特性被改良至某種程度，此改進並不令人滿意。此外，這些方法也有問題，因為必須額外地使用預先聚合步驟，不只最終聚合物之品質傾向於有所分佈，同時聚合物生產成本也高。

(作為金屬茂觸媒系統促進劑的)環氧乙烷鋁的取代基，Japanese Patent Application prior-to-examination Publication(kohyo) No. 1-502036 (相對應於 W 0 8 8 / 0 5 7 9 3) 及 Japanese Patent Application Laid-Open Specification No. 8-34809 (相對應於 W 0 9 4 / 0 7 9 2 7, U.S. Patent No. 5,599,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

7 6 1 及 E P 0 2 7 7 0 0 4) 揭示一整體的非配位離子促進劑，其中包含一陰離子(其中包含複數的親油性基團共價配位於且遮蔽於一中央的，具式量電位的金屬或準金屬原子)。在這些先前技藝文件中，敘述了離子促進劑之優點不只在高聚合活性，也在於具有絕佳共聚合性。然而上述離子促進劑之陰離子不包含反應性取代基，如烷基基團包含於環氧乙烷鋁之中，其中烷基基團可直接與載體(如二氧化矽)表面之羥基基團反應。因此，上述離子促進劑不能與載體形成化學鍵結，故難於牢固地支撐離子促進劑於載體上。就支撐離子促進劑於載體上而言，必須使用敘述於 W 0 9 1 / 0 9 8 8 2 之方法，該方法包含將載體脫水，以烷基鋁溶液處理此脫水載體而得到惰性載體，再將離子促進劑物理吸附於所得到之惰性載體上。然而由此方法，離子促進劑無法牢固地支撐於載體上，因而無法防止在聚合中發生聚合物鍋垢黏附於聚合器內表面。

Japanese Patent Application prior-to-examination
Publication(kohyo) No. 7-501573 (相對應於
W 0 9 3 / 1 1 1 7 2 與 U.S. Patent No. 5, 427
, 991) 揭示了一項促進劑，其中包含一聚陰離子部分(其中包含複數的金屬)或含有準金屬原子的非配位陰離子基團(其係懸垂於且化學鍵結於一觸媒系統核心成分)。此外，W 0 9 6 / 2 8 4 8 0 揭示了一方法其促進劑包含一相容的陰離子(其中帶有一含有至少一活性氫部分之取代基)，且此促進劑支撐於業經有機金屬化合物處理之載體上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

上述先前技藝文件其技術之目的在經由在兩者間形成化學鍵結，而將促進劑牢固地支撐於載體上。使用述先前技藝文件之技術，可防止發生聚合物鍋垢黏附於聚合器內表面至某種程度。然而這些技術有其缺陷，當促進劑化學鍵結於載體上，將無可避免地會改變促進劑之化學性質，故支撐於載體上之促進劑其觸媒活性相較於支撐於載體上之前，變得不利地低觸媒活性。

如上敘述，先前技藝技術有其問題，不可能由懸浮聚合(漿液聚合)或氣態聚合製造具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物，達到高聚合活性並防止在聚合中發生聚合物鍋垢黏附於聚合器內壁，攪拌葉片及其類似物。

因此，有必要發展出新穎的觸媒，其不只具有高聚合活性，也能夠商業化生產出具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物，並防止在聚合中發生聚合物鍋垢黏附於聚合器內壁，攪拌葉片及其類似物。

本發明概要

在此情況下，本篇之發明者，針對解決上述問題及先前技藝，已做了廣泛且密集的研究。結果出乎預期地發現由接觸數種特定成分所得到的烯烴聚合觸媒，不只具有高聚合活性，同時也可由懸浮聚合(漿液聚合)或氣態聚合製造出具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物，並防止不好的現象，如發生聚合物黏著於各種聚合器內表面。更特定言之，本篇之發明者出乎預期地發現可解決先前技藝之問題，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

經由使用烯烴聚合觸媒，其中包含：(A)一過渡金屬化合物，其中包含帶有 η -鍵結於一環狀陰離子配基之過渡金屬；(B)為(B-1)活化劑化合物與(B-2)特定有機金屬化合物之混合物，(B-2)含有一選自週期表中1至15族之元素，其中活化劑化合物(B-1)包含一陽離子與一非配位、相容的陰離子且可與過渡金屬化合物(A)反應而形成帶有觸媒活性之金屬絡合物；(C)基本上不含羥基基團之固體成分；及選擇性地(D)有機鋁化合物，其中該觸媒係得自接觸成分(A)至(C)及選擇性地成分(D)。使用此觸媒，其形成於成分(A)與(B-1)間反應之觸媒活性種類係非常牢固地支撐於載體成分(C)上(基於成分(B-2)的物理吸附而非化學鍵結)，因而防止觸媒活性種類自載體成分脫離，可由商業規模工廠的連續製程有效地製造具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物，並防止不好的現象，如發生聚合物黏著於各種聚合器內表面。基於上述新穎的的發現而完成本發明。

因此，本發明目的在提供一烯烴聚合觸媒，尤其是乙烯聚合觸媒，其優點不只在具有高聚合活性，也可由懸浮聚合(漿液聚合)或氣態聚合製造具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物，並防止不好的現象，如發生聚合物黏著於各種聚合器內表面，因此可由商業規模工廠的連續製程，有效地製造具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物。

本發明另一目的在提供一方法，在使用本發明觸媒有效地並高效率地製造乙烯均聚物或乙烯共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(11)

由下列詳細敘述與所附之申請專利範圍，本發明前述的及其它的目的，特色及優點將顯見於熟於此技藝之人士。

本發明之詳細敘述

本發明觀點之在提供一烯烴聚合觸媒，其中包含：

(A) 一過渡金屬化合物，其中包含帶有 η -鍵結於一環狀陰離子配基之過渡金屬；

(B) 為一混合物，內含

(B-1) 一活化劑化合物其含量為過渡金屬化合物(A)莫耳量的0.5至10倍，及

(B-2) 一有機金屬化合物其含量為活化劑化合物(B-1)莫耳量的0.05至20倍，此活化劑化合物(B-1)包含一陽離子及一非配位、相容的陰離子，此活化劑化合物(B-1)可與過渡金屬化合物(A)反應形成帶有觸媒活性之金屬絡合物，

此有機金屬化合物(B-2)可以下列分子式(1)代表：



其中：

M 代表元素其係選自含有自週期表中1至15族的元素之群組，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

R 各自分別代表 $C_1 - C_{12}$ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 $C_6 - C_{20}$ 芳香族基團，

X 各自分別代表鹵素，氫或 $C_1 - C_{10}$ 烷氧基基團，

m 代表式量氧化狀態為 M，及

n 為由 1 至 m 之整數，其中 m 定義如上；

(C) 一固體成分其基本上不含羥基基團；及選擇性地

(D) 一有機鋁化合物，

該觸媒係由接觸成分 (A) 至 (C) 及選擇性地成分 (D) 而得。

本發明另一觀點，在使用如申請專利範圍第 1 項之觸媒，而提供一製造乙烯均聚物或乙烯共聚物之方法，其中包含乙烯之均聚合，或乙烯與至少一共同單體之共聚合，該共同單體係選自含有以下列分子式 $H_2C = CHR$ 代表之 α -烯烴之群組，其中 R 為甲基基團，乙基基團， $C_3 - C_{18}$ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 $C_6 - C_{20}$ 芳香族基團， $C_3 - C_{20}$ 環狀烯烴，及 $C_4 - C_{20}$ 線型、分枝的或環狀二烯。

為便於瞭解本發明，列舉本發明本質特色及各種較佳體系如下。

1. 烯烴聚合觸媒包含：

(A) 一過渡金屬化合物，其中包含帶有 η -鍵結於一環狀陰離子配基之過渡金屬；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

(B) 為一混合物，內含

(B - 1) 一活化劑化合物其含量為過渡金屬化合物 (A) 莫耳量的 0 . 5 至 1 0 倍，及

(B - 2) 一有機金屬化合物其含量為活化劑化合物 (B - 1) 莫耳量的 0 . 0 5 至 2 0 倍，此活化劑化合物 (B - 1) 包含一陽離子及一非配位、相容的陰離子，此活化劑化合物 (B - 1) 可與過渡金屬化合物 (A) 反應形成帶有觸媒活性之金屬絡合物，

此有機金屬化合物 (B - 2) 可以下列分子式 (1) 代表：



其中：

M 代表元素其係選自含有自週期表中 1 至 15 族的元素之群組，

R 各自分別代表 C₁ - C₁₂ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 C₆ - C₂₀ 芳香族基團，

X 各自分別代表鹵素，氫或 C₁ - C₁₀ 烷氧基基團，

m 代表式量氧化狀態為 M，及

n 為由 1 至 m 之整數，其中 m 定義如上；

(C) 一固體成分其基本上不含羥基基團；及選擇性地

(D) 一有機鋁化合物，

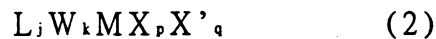
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

該觸媒係由接觸成分 (A) 至 (C) 及選擇性地成分 (D) 而得。

2 . 如上述第一項之觸媒，其中該過渡金屬化合物 (A) 係以下列分子式 (2) 代表：



其中

L 各自分別代表 η - 鍵結的環狀陰離子配基，其係選自含有環戊二烯基團，茛基基團，四氫茛基基團，芴基基團，四氫芴基基團及八氫芴基基團之群組，其中此 η - 鍵結，環狀陰離子配基選擇性地帶有 1 至 8 取代基，各個分別帶有高達 20 個非氫原子，且分別係選自含有 C_{1-20} 碳氫化合物基團，鹵素， C_{1-12} 鹵素-取代碳氫化合物基團， C_{1-12} 氨基烴基基團， C_{1-12} 烴基氧基基團， C_{1-12} 二烴基氨基基團， C_{1-12} 烴基磷基基團，矽烷基基團，氨基矽烷基基團， C_{1-12} 烴基氧基矽烷基基團及鹵素矽烷基基團之群組；

M 代表一過渡金屬，其係選自週期表第 4 族之過渡金屬，各自分別帶有 + 2，+ 3 或 + 4 之式量氧化狀態，此過渡金屬係以 η^5 鍵結形式鍵結於至少一個 L；

W 代表二價取代基，帶有高達 50 個非氫原子，其中帶有一價鍵結於 L 且一價鍵結於 M，故 W，L 及 M 共同形成一金屬環；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

X 各自分別代表一配基，帶有高達 60 個非氫原子，其為一單價 σ -鍵結陰離子配基，一個二價 σ -鍵結其帶有兩價均鍵結於 M，或一個二價 σ -鍵結陰離子配基帶有一價鍵結於 M 及一價鍵結於 L；

X' 各自分別代表一中性路易士鹼 (Lewis base) 配基化合物，帶有高達 40 個非氫原子；

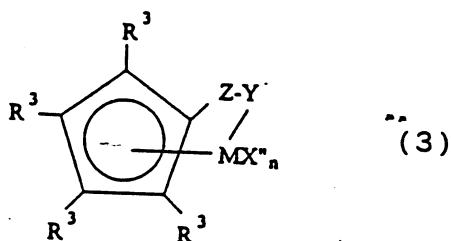
j 為 1 或 2，具但書，當 j 為 2，二個 L 配基係選擇性地鍵結在一起，經由帶有高達 20 非氫原子之二價基團，其係選自含有 C₁-C₂₀ 烴二基基團，C₁-C₁₂ 鹵化烴二基基團，C₁-C₁₂ 烴基氧基基團，C₁-C₁₂ 烴基氨基基團，二矽烷基基團，鹵化二矽烷基基團及氨基矽烷之群組；

k 為 0 或 1；

p 為 0，1 或 2，具但書，當 X 為單價 σ -鍵結陰離子配基或二價 σ -鍵結陰離子配基，其中一價鍵結於 M 且一價鍵結於 L，p 為整數其係 1 或小於 M 之式量氧化狀態數目，且當 X 為二價 σ -鍵結陰離子配基帶有兩個價均鍵結於 M，p 為整數其係 (j + 1) 或小於 M 式量氧化狀態之數目；且

q 為 0，1 或 2。

3. 如上述第一項之觸媒，其中該過渡金屬化合物 (A) 係以下列分子式 (3) 代表：



五、發明說明 (16)

其中：

M 代表一過渡金屬其係選自含有鈦，銻及鉛之群組，各自分別帶有 + 2，+ 3 或 + 4 之式量氧化狀態；

R³ 各自分別代表一取代基，其帶有多達 20 個非氫原子，其係選自含有氫，C₁-C₈ 碳氫化合物基團，矽烷基基團，三氫鍍基基團，氰基基團，鹵素及其組合之群組，具但書，當 R³ 取代基為 C₁-C₈ 碳氫化合物基團，矽烷基基團或三氫鍍基基團，二個相鄰 R³ 取代基係選擇性地鍵結在一起共同形成二價基團，因而形成一環，協同在環戊二烯環上二個碳原子間之鍵結，其係鍵結於二個相鄰 R³ 取代基；

X'' 各自分別代表一取代基，其帶有多達 20 個非氫原子，係選自含有鹵素，C₁-C₂₀ 碳氫化合物基團，C₁-C₁₈ 烴基氧基基團 C₁-C₁₈ 烴基氨基基團，矽烷基基團，C₁-C₁₈ 烴基醯胺基基團，C₁-C₁₈ 烴基磷基基團，C₁-C₁₈ 烴基亞磺基基團及其組合之群組，具但書，二個 X'' 取代基選擇性地共同形成中性 C₄-C₃₀ 共軛二烯或選擇性地共同形成二價基團；

Y 代表 -O-，-S-，-NR*- 或 -PR*-，其中 R* 代表氫，C₁-C₁₂ 碳氫化合物基團，C₁-C₈ 烴基氧基基團，矽烷基基團，C₁-C₈ 鹵化烷基基團及 C₆-C₂₀ 鹵化芳香族基團或其組合；

Z 代表 SiR*₂，CR*₂，SiR*₂SiR*₂，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

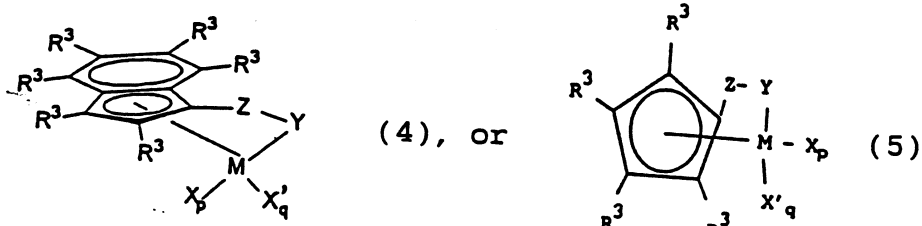
五、發明說明 (17)

$C R^* {}_2 C R^* {}_2$, $C R^* = C R^*$, $C R^* {}_2 S i R^* {}_2$ 或

$G e R^* {}_2$. 其中 R^* 定義如上 ; 且

n 為 1 , 2 或 3 .

4 . 如上述第一項之觸媒 , 其中該過渡金屬化合物 (A) 係以下列分子式 (4) 或 (5) 代表 :



其中 :

M 代表一過渡金屬 , 其係選自含有鈦 , 鎳及鉛之群組 , 各自分別帶有 + 2 , + 3 或 + 4 之式量氧化狀態 ;

R^3 各自分別代表一取代基 , 其帶有高達 20 個非氫原子 , 其係選自含有氫 , $C_1 - C_8$ 碳氫化合物基團 , 矽烷基基團 , 三氫鎳基基團 , 氰基基團 , 鹵素及其組合之群組 , 具但書 , 當 R^3 取代基為 $C_1 - C_8$ 碳氫化合物基團 , 矽烷基基團或三氫鎳基基團 , 二個相鄰 R^3 取代基係選擇性地鍵結在一起共同形成二價基團 , 因而形成一環 , 協同在環戊二烯環上二個碳原子間之鍵結 , 其係鍵結於二個相鄰 R^3 取代基 ;

X 各自分別代表一取代基 , 其帶有高達 20 個非氫原子 , 其係選自含有鹵素 , $C_1 - C_{20}$ 碳氫化合物基團 ,

$C_1 - C_{12}$ 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) 磷基基團 , $C_1 - C_{12}$ 烴基亞磺基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(18)

基團，矽烷基基團及其組合之群組，或代表一穩定陰離子配基，其係選自含有烯丙基基團，2-(N,N-二甲基氨基甲基)苯基基團及2-(N,N-二甲基氨基)苯甲基基團之群組，或代表二價基團，其係衍生自C₄-C₃₀共軛二烯，具但書，X與M選擇性地共同形成一金屬環戊烯基團；

X，各自分別代表一中性共軛或非共軛之二烯，其帶有高達40個碳原子，其為未取代或經以至少一C₁-C₁₂碳氫化合物基團取代並與M共同形成π-絡合物；

Y代表-O-，-S-，-NR*-或-PR*-，其中R*代表氫，C₁-C₁₂碳氫化合物基團，C₁-C₈烴基氧基基團，矽烷基基團，C₁-C₈鹵化烷基基團及C₆-C₂₀鹵化芳香族基團或其組合；

Z代表SiR*₂，CR*₂，SiR*₂SiR*₂，CR*₂CR*₂，CR*=CR*，CR*₂SiR*₂或GeR*₂，其中R*定義如上；

p為0，1或2；且

q為0或1，

具但書：

當p為2，q為0，且M之式量氧化狀態為為+4，X各自分別代表一取代基，其帶有高達20個非氫原子，其係選自含有鹵素，C₁-C₂₀碳氫化合物基團，C₁-C₁₂烴基氧基基團，C₂-C₁₂二(烴基)醯胺基基團，C₂-C₁₂二(烴基)膦基基團，C₁-C₁₂烴基亞磺基基團，矽烷基基團及其組合之群組；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

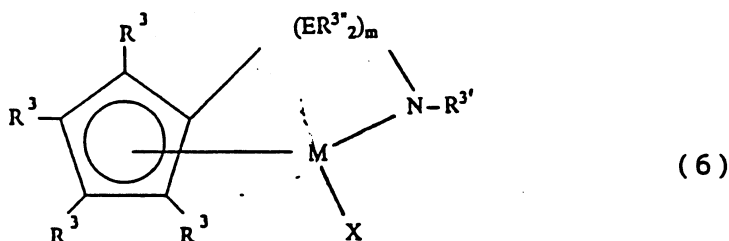
訂

五、發明說明 (19)

當 p 為 1， q 為 0，且 M 之式量氧化狀態為 $+3$ ， X 代表一穩定陰離子配基，其係選自含有烯丙基基團，2-(N,N-二甲基氨基甲基)苯基基團及 2-(N,N-二甲基氨基)苯甲基基團之群組，或 M 之式量氧化狀態為 $+4$ 且 X 代表二價基團，其係來自 C_4-C_{30} 共軛二烯或 X 及 M 共同形成金屬茂環戊烯基團；且

當 p 為 0， q 為 1，且之式量氧化狀態為 $+2$ ， X 代表中性共軛或非共軛二烯帶有高達 40 碳原子，其未取代或經以至少一 C_1-C_{12} 碳氫化合物基團取代，並與 M 共同形成 π -絡合物。

5. 如上述第一項之觸媒，其中該過渡金屬化合物 (A) 係以下列分子式 (6) 代表：



其中：

M 代表鈦；

X 代表 s -反二烯係選自含有 s -反- η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯， s -反- η^4 -3-甲基-1,3-戊二烯， s -反- η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯， s -反- η^4 -2,4-己二烯， s -反- η^4 -1,3-戊二烯， s -反- η^4 -1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯及 s -反- η^4 -1,4-二(三甲基矽烷基)-1,3-丁二烯之群組，或代表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

s - 順二烯其與 M 形成 π - 絡合物，且係選自含有 s - 順 - η^4 - 1, 4 - 二苯基 - 1, 3 - 丁二烯，s - 順 - η^4 - 3 - 甲基 - 1, 3 - 戊二烯，s - 順 - η^4 - 1, 4 - 二苯甲基 - 1, 3 - 丁二烯，s - 順 η^4 - 2, 4 - 己二烯，s - 順 η^4 - 1, 3 - 戊二烯，s - 順 η^4 - 1, 4 - 二甲苯基 - 1, 3 - 丁二烯及 s 順 η^4 - 1, 4 - 二 (三甲基矽烷基) - 1, 3 - 丁二烯之群組；

R^3 各自分別代表一取代基，其係選自含有氫， $C_1 - C_{10}$ 碳氫化合物基團，矽烷基基團及其組合之群組，具但書，當此 R^3 取代基為 $C_1 - C_{10}$ 碳氫化合物基團或矽烷基基團，二個相鄰 R^3 取代基係選擇性地鍵結在一起共同形成二價基團，因而形成一環，協同在環戊二烯環上二個碳原子間之鍵結，其係鍵結於二個相鄰 R^3 取代基；

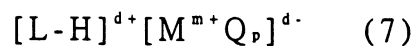
$R^{3'}$ 代表 $C_1 - C_{10}$ 烴基基團；

$R^{3''}$ 各自分別代表氫或 $C_1 - C_{10}$ 烴基基團

E 各自分別代表矽或碳；且

m 為 1 或 2。

6. 由上述第 1 至 5 項中任一項之觸媒，其中活化劑化合物 (B - 1) 係以下列分子式 (7) 代表：



其中：

[L - H] ^{d+} 代表提供質子的布朗士 (Brønsted) 酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

其中

L 代表中性路易士鹼，

且

d 為 1 至 7 之整數；且

$[M^{m+}Q_p]^{d-}$ 代表一非配位、相容的陰離子，

其中

M 代表一金屬或準金屬族，其係選自週期表第 5 至 15 族，

Q 各自分別係選自含有氫化物，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} 碳氫化合物基團及 C_1-C_{40} 取代碳氫化合物基團之群組，其中單一 Q 係選擇性地為鹵化物，

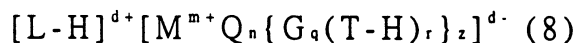
m 為 1 至 7 之整數，

p 為 2 至 14 之整數，

d 定義如上，且

$p - m = d$ 。

7. 如上述 1 至 5 項中任一項之觸媒，其中活化劑化合物 (B - 1) 係以下列分子式 (8) 代表：



其中：

$[L-H]^{d+}$ 代表一提供質子的布朗士 (Brønsted) 酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

其中

L 代表中性路易士鹼，

且

d 為 1 至 7 之整數；且

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

其中

M 代表一金屬或準金屬族，其係選自週期表第 5 至 15 族，

Q 各自分別係選自含有氫化物，C₂-C₂₀二烷基醯胺基基團，C₁-C₂₀烷氧化物基團，C₆-C₃₀芳香族羥基氧化物基團，C₁-C₃₀碳氫化合物基團，C₁-C₄₀鹵素-取代碳氫化合物基團及 C₁-C₄₀羥基-或 C₁-C₄₀鹵素羥基-取代有機準金屬基團之群組，其中單一 Q 係選擇性地為鹵化物，

G 各自分別代表 C₁-C₃₀多價碳氫化合物基團其帶有 (r + 1) 價，

T 代表 -O-，-S-，-NR- 或 -PR-，其中 R 代表氫，C₁-C₁₂羥基基團，C₁-C₈三羥基矽烷基基團或 C₁-C₈三羥基鍺基團，

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，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

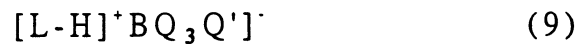
五、發明說明 (23)

z 為 1 至 8 之整數，

d 定義如上，且

$$n + z - m = d .$$

8 . 如上述 1 至 5 項中任一項之觸媒，其中活化劑化合物 (B - 1) 係以下列分子式 (9) 代表：



其中：

[L - H] ⁺ 代表一提供質子的布朗士酸，

其中

L 代表中性路易士鹼，其中含有碳，氮，磷或硫；且

[B Q ₃ Q '] ⁻ 代表一非配位、相容的陰離子，

其中

Q 各自分別代表 C ₆ - C ₂₀ 芳香族基團，其係未取代或經以至少一取代基取代，該取代基係選自含有 C ₁ - C ₁₂ 碳氫化合物基團及鹵素之群組，且

Q ' 代表 C ₆ - C ₂₀ 經以羥基基團取代之芳香族基團。

9 . 如上述 1 至 8 項中任一項之觸媒，其中：

M 在分子式 (1) 中代表一元素，其係選自含有週期表第 2 及 13 至 15 族元素之群組；且

R , X , m 及 n 在分子式 (1) 其定義如上述分子式 (1) 。

10 . 如上述 1 至 8 項中任一項之觸媒，其中有機金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

媒之可選擇有機鋁化合物 (D) 係以下列分子式 (10) 代表：



其中

R 各自分別代表 C₁-C₁₂ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 C₆-C₂₀ 芳香族基團；

X 各自分別代表鹵素，氫或 C₁-C₁₀ 烷氧基基團；

且

n 為 1, 2 或 3。

14. 如上述 1 至 13 項中任一項之觸媒，其製造方法包含下列步驟：

(i) 充分混合並使此活化劑化合物 (B-1) 與有機金屬化合物 (B 2) 相互接觸而形成成分 (B) ，

(i i) 充分混合並使成分 (B) 與固體成分 (C) 相互接觸，而得到成分 (B) 與 (C) 之混合物，及

(i i i) 充分混合並使該過渡金屬化合物 (A) ，與成分 (B) 及 (C) 之混合物相互接觸，

其中至少一項成分 (其係選自含有用於步驟 (i i i) 之成分 (A) 及用於步驟 (i i) 之成分 (C) 之群組) 係選擇性地呈現其與成分 (D) 混合之形式，且成分 (D) 係選擇性地加入此混合物 (此混合物係得自在步驟 (i i) 中而在步驟 (i i i) 之前) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

15. 製造乙烯均聚物或乙烯共聚物之方法，其包含使用第1項之觸媒而將乙烯均聚合，或將烯與至少一共單體共聚合，該共單體係選自含有以下列分子式代表 $H_2C = CHR$ 之 α -烯烴之群組，其中 R 為甲基基團，乙基基團， C_3-C_{18} 線型、分枝的或環狀烷基基團或 C_6-C_{20} 芳香族基團， C_3-C_{20} 環狀烯烴，及 C_4-C_{20} 線型、分枝的或環狀二烯。

用於下述各種分子式之參考特性與下標，各自為用於表明特定元素，特定取代基或其類似物，及特定數字或其類似物，只有就某些分子式才使用參考特性與下標，因此，相同參考特性及下標在用於不同分子式中並不總是各自地代表相同元素 (s)，取代基 (s) 或其類似物及相同數字或其類似物。

在此所提及之週期表係指表 CRC Press, Inc. 所擁有版權且印刷之週期，1989。

在此所用之"基團"係依據上述週期表及 IUPAC 系統所編碼之基團。

在此所用之術語"烴基基團"意指任何脂族，環脂族，芳香族基團或任何其組合。

在此所用之術語"烴基氧基基團"意指帶有氧之烴基基團，其係經由經由氧鍵而鍵結於一化合物之金屬原子，準金屬，或碳，氮或磷原子。

在此所用之術語"矽烷基基團"意指含矽基團，經由矽鍵而鍵結於一化合物之金屬原子，準金屬，或碳，氮或磷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

原子。

在此所用之術語"三氫鍍基基團"意指含鍍基團鍵結，經由鍍鍵而鍵結於一化合物之金屬原子，準金屬，或碳，氮或磷原子。

本發明烯烴聚合觸媒包含：

(A) 一過渡金屬化合物，其中包含帶有 η -鍵結於一環狀陰離子配基之過渡金屬；

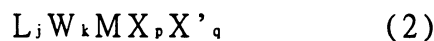
(B 活化劑化合物 (B - 1) 與有機金屬化合物 (B - 2) 之混合物；

(C) 一固體成分；且選擇性地

(D) 一有機鋁化合物。

在下文中，關於過渡金屬化合物 (A) 之解釋為其中包含帶有 η -鍵結於一環狀陰離子配基之過渡金屬 [以下，常僅簡單提及 "成分 (A) "] 。

作為用於本發明成分 (A) 之實施例，可提及以下列分子式 (2) 代表之化合物：



其中

L 各自分別代表 η -鍵結的環狀陰離子配基，其係選自含有環戊二烯基團，茚基基團，四氫茚基基團，芴基基團，四氫芴基基團及八氫芴基基團之群組，其中 η -鍵結，環狀陰離子配基選擇性地帶有 1 至 8 取代基，各個分別帶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (28)

有高達 20 個非氫原子，且分別係選自含有 C₁-C₂₀ 碳氫化合物基團，鹵素，C₁C₁₂ 鹵素-取代碳氫化合物基團，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素矽烷基基團之群組；

M 代表一過渡金屬，其係選自週期表第 4 族之過渡金屬，各自分別帶有 + 2，+ 3 或 + 4 之式量氧化狀態，此過渡金屬係以 η^5 鍵結形式鍵結於至少一個 L；

W 代表二價取代基，帶有高達 50 個非氫原子，其中帶有一價鍵結於 L 且一價鍵結於 M，故 W，L 及 M 共同形成一金屬環；

X 各自分別代表一配基，帶有高達 60 個非氫原子，其為一單價 σ -鍵結陰離子配基其帶有兩價均鍵結於 M，或一個二價 σ -鍵結陰離子配基帶有一價鍵結於 M 及一價鍵結於 L；

X' 各自分別代表一中性路易士鹼 (Lewis base) 配基化合物，帶有高達 40 個非氫原子；

j 為 1 或 2，具但書，當 j 為 2，二個 L 配基係選擇性地鍵結在一起，經由帶有高達 20 非氫原子之二價基團，其係選自含有 C₁-C₂₀ 烴二基基團，C₁-C₁₂ 鹵化烴二基基團，C₁-C₁₂ 烴基氧基基團，C₁-C₁₂ 烴基氨基基團，二矽烷基基團，鹵化二矽烷基基團及氨基矽烷之群組；

k 為 0 或 1；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

p 為 0, 1 或 2, 具但書, 當 X 為單價 σ -鍵結陰離子配基或二價 σ -鍵結陰離子配基, 其中一價鍵結於 M 且一價鍵結於 L, p 為整數其係 1 或小於 M 之式量氧化狀態數目, 且當 X 為二價 σ -鍵結陰離子配基帶有兩個價均鍵結於 M, p 為整數其係 (j + 1) 或小於 M 式量氧化狀態之數目; 且

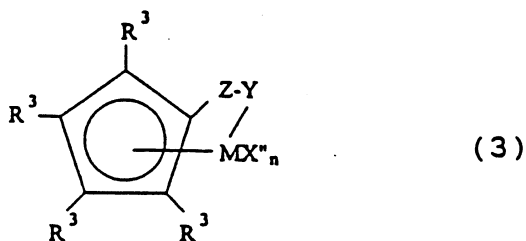
q 為 0, 1 或 2。

用於上述分子式 (2) 化合物中 X 配基之實施例包括, 鹵素, C_1-C_{60} 碳氫化合物基團, C_1-C_{60} 烴基氧基基團, C_1-C_{60} 烴基醯胺基基團, C_1-C_{60} 烴基磷基基團, C_1-C_{60} 烴基亞磺基基團, 矽烷基基團及其組合。

用於上述分子式 (2) 化合物中 X', 中性路易士鹼配基化合物之實施例包括, 磷, 醚, 胺, C_2-C_{40} 烯烴, C_1-C_{40} 二烯及來自這些化合物的二價基團。

本發明中, 成分 (A) 過渡金屬化合物以上述分子式 (2) 代表時, 其中 j 宜為 1。

上述分子式 (2) 化合物較佳實施例, 其中 j 為 1, 包括以下列分子式 (3) 代表之化合物:



其中:

M 代表一過渡金屬其係選自含有鈦, 鋳及鉛之群組,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (30)

各自分別帶有 + 2 , + 3 或 + 4 之式量氧化狀態 ;

R^3 各自分別代表一取代基 , 其帶有高達 20 個非氫原子 , 其係選自含有氫 , C_1-C_8 碳氫化合物基團 , 矽烷基基團 , 三氫鍍基基團 , 氰基基團 , 鹵素及其組合之群組 , 具但書 , 當 R^3 取代基為 C_1-C_8 碳氫化合物基團 , 矽烷基基團或三氫鍍基基團 , 二個相鄰 R^3 取代基係選擇性地鍵結在一起共同形成二價基團 , 因而形成一環 , 協同在環戊二烯環上二個碳原子間之鍵結 , 其係鍵結於二個相鄰 R^3 取代基 ;

X'' 各自分別代表一取代基 , 其帶有高達 20 個非氫原子 , 係選自含有鹵素 , C_1-C_{20} 碳氫化合物基團 , 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} 烴基磷基基團 , C_1-C_{18} 烴基亞磺基基團及其組合之群組 , 具但書 , 二個 X'' 取代基選擇性地共同形成中性 C_4-C_{30} 共軛二烯或選擇性地共同形成二價基團 ;

Y 代表 $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$ 或 $-PR^*-$, 其中 R^* 代表氫 , C_1-C_{12} 碳氫化合物基團 , 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} 鹵化芳香族基團或其組合 ;

Z 代表 SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$ 或 GeR^*_2 , 其中 R^* 定義如上 ; 且

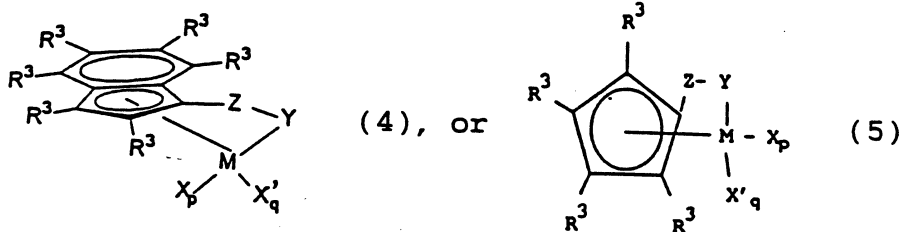
n 為 1 , 2 或 3 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

上述分子式 (2) 化合物更佳之實施例，其中 j 為 1，包括以下列分子式 (4) 或 (5) 代表之化合物：



其中：

M 代表一過渡金屬，其係選自含有鈦，銦及鉛之群組，各自分別帶有 + 2，+ 3 或 + 4 之式量氧化狀態；

R^3 各自分別代表一取代基，其帶有高達 20 個非氫原子，其係選自含有氫， $C_1 - C_8$ 碳氫化合物基團，矽烷基基團，三氫鍺基基團，氟基基團，鹵素及其組合之群組，具但書，當 R^3 取代基為 $C_1 - C_8$ 碳氫化合物基團，矽烷基基團或三氫鍺基基團，二個相鄰 R^3 取代基係選擇性地鍵結在一起共同形成二價基團，因而形成一環，協同在環戊二烯環上二個碳原子間之鍵結，其係鍵結於二個相鄰 R^3 取代基；

X 各自分別代表一取代基，其帶有高達 20 個非氫原子，其係選自含有鹵素， $C_1 - C_{20}$ 碳氫化合物基團， $C_1 - C_{12}$ 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)磷基基團， $C_1 - C_{12}$ 烴基亞磺基基團，矽烷基基團及其組合之群組，或代表一穩定陰離子配基，其係選自含有烯丙基基團，2-(N, N 二甲基氨基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

甲基) 苯基基團及 2 - (N , N - 二甲基氨基) 苯甲基基團之群組，或代表二價基團，其係衍生自 C₄ - C₃₀ 共軛二烯，具但書，X 與 M 選擇性地共同形成一金屬環戊烯基團；

X' 各自分別代表一中性共軛或非共軛之二烯，其帶有高達 40 個碳原子，其為未取代或經以至少一 C₁ - C₁₂ 碳氫化合物基團取代並與 M 共同形成 π - 絡合物；

Y 代表 -O-，-S-，-N R* - 或 -P R* -，其中 R* 代表氫，C₁ - C₁₂ 碳氫化合物基團，C₁ - C₈ 烴基氧基基團，矽烷基基團，C₁ - C₈ 鹵化烷基基團及 C₆ - C₂₀ 鹵化芳香族基團或其組合；

Z 代表 S i R*₂，C R*₂，S i R*₂ S i R*₂，C R*₂ C R*₂，C R* = C R*，C R*₂ S i R*₂ 或 G e R*₂，其中 R* 定義如上；

p 為 0，1 或 2；且

q 為 0 或 1，

具但書：

當 p 為 2，q 為 0，且 M 之式量氧化狀態為為 + 4，X 各自分別代表一取代基，其帶有高達 20 個非氫原子，其係選自含有鹵素，C₁ - C₂₀ 碳氫化合物基團，C₁ - C₁₂ 烴基氧基基團，C₂ - C₁₂ 二(烴基)醯胺基基團，C₂ - C₁₂ 二(烴基)膦基基團，C₁ - C₁₂ 烴基亞磺基基團，矽烷基基團及其組合之群組；

當 p 為 1，q 為 0，且 M 之式量氧化狀態為為 + 3，X 代表一穩定陰離子配基，其係選自含有烯丙基基團，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

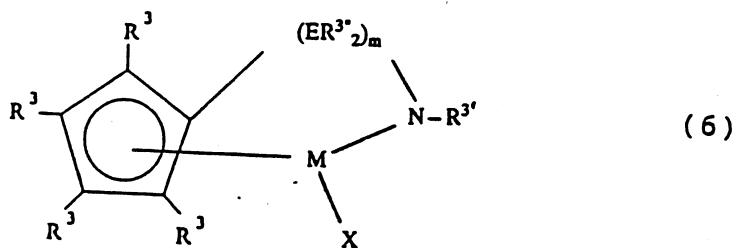
訂

五、發明說明(33)

2-(N,N-二甲基氨基甲基)苯基基團及2-(N,N-二甲基氨基)苯甲基基團之群組，或M之式量氧化狀態為+4且X代表二價基團，其係來自C₄-C₃₀共軛二烯或X及M共同形成金屬茂環戊烯基團；且

當p為0，q為1，且之式量氧化狀態為+2，X代表中性共軛或非共軛二烯帶有高達40碳原子，其未取代或經以至少一C₁-C₁₂碳氫化合物基團取代，並與M共同形成π-絡合物。

上述分子式(2)化合物最佳之實施例，其中j為1，包括以下列分子式(6)代表之化合物：



其中：

M 代表鈦；

X代表s-反二烯係選自含有s-反- η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯，s-反- η^4 -3-甲基1,3-戊二烯，s-反- η^4 -1,4-二苯甲基-1,3-丁二烯，s-反- η^4 -2,4-己二烯，s-反- η^4 -1,3-戊二烯，s-反- η^4 -1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯及s-反- η^4 -1,4-二(三甲基矽烷基)-1,3-丁二烯之群組，或代表s-順二烯其與M形成π-絡合物，且係選自含有s-順

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(34)

$\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯, s -順 η^4-3 -甲基-1, 3-戊二烯, s -順 $\eta^4-1, 4$ -二苯甲基-1, 3-丁二烯, s -順 $\eta^4-2, 4$ -己二烯, s -順 $\eta^4-1, 3$ -戊二烯, s -順 $\eta^4-1, 4$ -二甲苯基-1, 3-丁二烯及 s -順 $\eta^4-1, 4$ -二(三甲基矽烷基)-1, 3-丁二烯之群組;

R^3 各自分別代表一取代基, 其係選自含有氫,

C_1-C_{10} 碳氫化合物基團, 矽烷基基團及其組合之群組, 具但書, 當此 R^3 取代基為 C_1-C_{10} 碳氫化合物基團或矽烷基基團, 二個相鄰 R^3 取代基係選擇性地鍵結在一起共同形成二價基團, 因而形成一環, 協同在環戊二烯環上二個碳原子間之鍵結, 其係鍵結於二個相鄰 R^3 取代基;

$R^{3'}$ 代表 C_1-C_{10} 烴基基團;

$R^{3''}$ 各自分別代表氫或 C_1-C_{10} 烴基基團

E 各自分別代表矽或碳; 且

m 為 1 或 2。

上述各個二烯如 X 具有不對稱組態。通常, 各個上述二烯係以幾何異構物混合物之形式存在。

上述分子式(6)中 R^3 基團之實施例包括烷基基團, 如甲基基團, 乙基基團, 丙基基團, 丁基基團, 戊基基團, 己基基團及其異構物, α 環十二烷基基團, 原冰片烷基基團, 苯甲基基團及苯基基團。

分子式(6)中 $ER^{3''}$ 基團之實施例包括二甲基二矽烷基基團及乙烷二基基團。

分子式(6)中環狀電子移位 π -鍵結基團之實施例包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (35)

括環戊二烯基團，四甲基環戊二烯基團，節基基團，四氫節基基團，芴基基團，四氫芴基基團及八氫芴基基團。

用於本發明中 (A) 成分之特定實施例包括：

[(N - t - 丁基醯胺基) (四甲基 - η^5 - 環戊二烯) - 1, 2 - 乙烷二基] 鈦二甲基，

[(N - t - 丁基醯胺基) (四甲基 - η^5 - 環戊二烯) 二甲基矽烷] 鈦二甲基，

[(N - 甲基醯胺基) (四甲基 - η^5 環戊二烯) 二甲基矽烷] 鈦二甲基，

[(N - 苯基醯胺基) (四甲基 - η^5 環戊二烯) 二甲基矽烷] 鈦二甲基，

[(N - 苯甲基醯胺基) (四甲基 - η^5 - 環戊二烯) 二甲基矽烷] 鈦二甲基，

[(N - t - 丁基醯胺基) (η^5 - 環戊二烯) - 1, 2 - 乙烷二基] 鈦二甲基，

[(N - t - 丁基醯胺基) (η^5 - 環戊二烯) 二甲基矽烷] 鈦二甲基，

[(N - 甲基醯胺基) (η^5 - 環戊二烯) - 1, 2 乙烷二基] 鈦二甲基，

[(N - 甲基醯胺基) (η^5 - 環戊二烯) 二甲基矽烷] 鈦二甲基，

[(N - t - 丁基醯胺基) (η^5 - 節基) 二甲基矽烷] 鈦二甲基，及

[(N - 苯甲基醯胺基) (η^5 - 節基) 二甲基矽烷] 鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (36)

二甲基。

此外，用於本發明中 (A) 成分之特定實施例，也可包括帶有如上述 (A) 成分之特定實施例相同命名之化合物，只是除了術語“二甲基”(其係出現在各命名後端且緊接地出現在術語“鈦”之後且其係相對應於上述分子式 (3) 中之 X) 係以下列術語中任何一項所替代：“二苯甲基”，“2 - (N , N - 二甲基氨基) 苯甲基”，“2 - 丁烯 - 1 ， 4 - 二基”，“s - 反 - η^4 - 1 ， 4 - 二苯基 - 1 ， 3 - 丁二烯”，“s - 反 - η^4 - 3 - 甲基 - 1 ， 3 - 戊二烯”，“s - 反 - η^4 - 1 ， 4 - 二苯基 - 1 ， 3 - 丁二烯”，“s - 反 - η^4 - 2 ， 4 - 己二烯”，“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 - 二 (三甲基矽烷基) - 1 ， 3 - 丁二烯”，“s - 順 η^4 - 1 ， 4 - 二苯基 - 1 ， 3 - 丁二烯”，“s - 順 η^4 - 3 - 甲基 - 1 ， 3 - 戊二烯”，“s - 順 η^4 - 1 ， 4 - 二苯基 - 1 ， 3 - 丁二烯”，“s - 順 η^4 - 2 ， 4 - 己二烯”，“s - 順 η^4 - 1 ， 3 - 戊二烯”，“s - 順 η^4 - 1 ， 4 - 二甲苯基 - 1 ， 3 - 丁二烯”及“s - 順 η^4 - 1 ， 4 - 二 (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) 通常可以傳統方法合成。就合成用於本發明中之成分 (A) 之過渡金屬化合物方法之較佳實施例，可提及揭示於 U.S. Patent No . 5 , 4 9 1 , 2 4 6 之方法。

以下將就用於本發明中之觸媒混合物 (B) 作解釋 [

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (37)

在下文中常引用為”成分 (B) ”] 。成分 (B) 係為下列二者之混合物：

(B - 1) 活化劑化合物 [在下文中常引用為”成分 (B - 1) ”] 其含量為過渡金屬化合物 (A) 莫耳量的 0 . 5 至 1 0 倍，且

(B - 2) 有機金屬化合物 [在下文中常引用為”成分 (B - 2) ”] 其含量為活化劑化合物 (B - 1) 莫耳量的 0 . 0 5 至 2 0 倍，

其中活化劑化合物 (B - 1) 包含一陽離子及一非配位、相容的陰離子，其中活化劑化合物 (B - 1) 能與過渡金屬化合物 (A) 反應而形成帶有觸媒活性之金屬絡合物，

其中有機金屬化合物 (B - 2) 係以下列分子式代表 (1)) :



其中：

M 代表元素其係選自含有自週期表中 1 至 1 5 族的元素之群組，

R 各自分別代表 C₁ - C₁₂ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 C₆ - C₂₀ 芳香族基團，

X 各自分別代表鹵素，氫或 C₁ - C₁₀ 烷氧基基團，

m 代表式量氧化狀態為 M，及

n 為由 1 至 m 之整數，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (39)

，係使用羥基基團鍵結於活化劑化合物或該載體。特定言之，在此專利文件之工作實施例上，固定此活化劑化合物於載體上係以下列方法執行：

(1) 一方法其係將表面帶有羥基基團之載體 (如二氧化矽) ，與有機金屬化合物 [如三乙基鋁 ($AlEt_3$)] 混合，使載體上羥基基團與有機金屬化合物反應，因而得到具有有機金屬化合物鍵結之載體；再將所得到的有機金屬化合物鍵結載體與帶有羥基基團之活化劑化合物 { 如三乙基銻三 (五氟苯基) (4 - 羥基苯基) 硼酸鹽 [$HO-P h - B (C_6H_5)_3 \cdot NHR_3$] } 混合，使此活化劑化合物上羥基基團，與具有有機金屬化合物鍵結之載體反應，因而得到活化劑化合物 / 有機金屬化合物鍵結載體之複合物，或

(2) 一方法其係將帶有羥基基團之活化劑化合物 [如三乙基銻三 (五氟苯基) (4 - 羥基苯基) 硼酸鹽] ，與有機金屬化合物 (如三烷基鋁) 混合，使此活化劑化合物上羥基基團，與有機金屬化合物反應，因而得到有機金屬化合物鍵結之活化劑化合物；再將所得到的有機金屬化合物鍵結活化劑化合物，與表面帶有羥基基團載體 (如二氧化矽) 混合，使載體上羥基基團與有機金屬化合物鍵結活化劑化合物反應，因而得到活化劑化合物 / 有機金屬化合物鍵結載體複合物。

在 $WO\ 96 / 28480$ 中，將得自上述方法 (1) 或 (2) 之活化劑化合物 / 有機金屬化合物鍵結載體複合

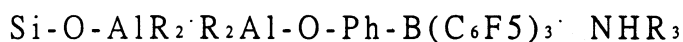
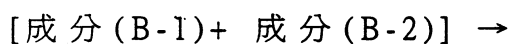
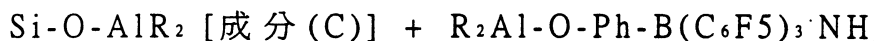
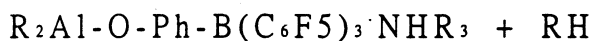
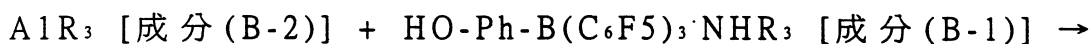
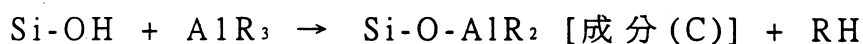
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (41)

載體上 [成分 (C)] ，可由下列反應所述之方法執行固化：

本發明 (由物理吸附結結合) ：



相較於 W O 9 6 / 2 8 4 8 0 之觸媒，本發明之觸媒具有高觸媒活性。其原因在於在 W O 9 6 / 2 8 4 8 0 觸媒中，形成於活性種類與載體間之化學鍵結對觸媒活性種類具有有害的效應，因而降低觸媒活性；而在本發明之觸媒中，觸媒活性種類並無此項此化學鍵結之有害的效應，故其觸媒具有高的觸媒活性。

關於術語“非配位、相容的陰離子”，其解釋如下。術語“非配位”意指陰離子不能與成分 (A) 的過渡金屬形成配位鍵結，或該陰離子只能與過渡金屬形成弱的配位鍵結，故易於以中性路易士鹼 (如 α - 烯烴) 取代。此外，本發明中，“非配位”陰離子在不與過渡金屬形成配位鍵結 (在此案例中，此陰離子係用以平衡本發明中觸媒陰離子之電荷) 時，將不會遭到分解，故可避免在將上述絡合物中作

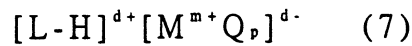
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(42)

為活性種類之成分(A)中和時，由於陰離子分解而形成中性副產物。術語“相容的”意指即使當此活化劑化合物(B-1)分解，此陰離子不會劣化為中性，且陰離子不會嚴重地影響使用本發明觸媒之聚合。

(B-1)成分實施例包括以下列分子式(7)代表之化合物：



其中：

$[L-H]^{d+}$ 代表提供質子的布朗士(Brønsted)酸，

其中

L 代表中性路易士鹼，

且

d 為 1 至 7 之整數；且

$[M^{m+}Q_p]^{d-}$ 代表一非配位、相容的陰離子，

其中

M 代表一金屬或準金屬族，其係選自週期表第 5 至 15 族，

Q 各自分別係選自含有氫化物，鹵素，C₂-C₂₀二烴基醯胺基基團，C₁-C₃₀烴基氧基基團，C₁-C₃₀碳氫化合物基團及 C₁-C₄₀取代碳氫化合物基團之群組，其中單一 Q 係選擇性地為鹵化物。

m 為 1 至 7 之整數，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

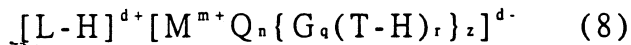
五、發明說明 (43)

p 為 2 至 14 之整數，

d 定義如上，且

$p - m = d$ 。

用於本發明中 (B - 1) 成分較佳實施例包括以下列分子式 (8) 代表之化合物：



其中：

$[L-H]^{d+}$ 代表一提供質子的 (Brønsted) 酸，

其中

L 代表中性路易士鹼，

且

d 為 1 至 7 之整數；且

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

其中

M 代表一金屬或準金屬族，其係選自週期表第 5 至 15 族，

Q 各自分別係選自含有氫化物，C₂-C₂₀ 二烷基醯胺基基團，C₁-C₂₀ 烷氧化物基團，C₆-C₃₀ 芳香族羥基氧化物基團，C₁-C₃₀ 碳氫化合物基團，C₁-C₄₀ 鹵素-取代碳氫化合物基團及 C₁-C₄₀ 鹵素-或 C₁-C₄₀ 鹵素鹵基-取代有機準金屬基團之群組，其中單一 Q 係選擇性地為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(44)

鹵化物，

G 各自分別代表 $C_1 - C_{30}$ 多價碳氫化合物基團其帶有 $(r + 1)$ 價，

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 $C_1 - C_8$ 三烴基鍺基團，

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 定義如上，且

$$n + z - m = d .$$

關於分子式(8)中 G 基團，當 G 基團為二價基團，其較佳為 G 基團係鍵結 M 與 T 二者。

用於本發明中(B-1)成分之更佳實施例包括以下列分子式(9)代表之化合物：



其中：

$[L-H]^+$ 代表一提供質子的布朗士酸，

其中

L 代表中性路易士鹼，其中含有碳，氮，磷或硫；且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(45)

$[BQ_3Q']^-$ 代表一非配位、相容的陰離子，

其中

Q 各自分別代表 C_6-C_{20} 芳香族基團，其係未取代或經以至少一取代基取代，該取代基係選自含有 C_1-C_{12} 碳氫化合物基團及鹵素之群組，且

Q' 代表 C_6-C_{20} 經以羥基基團取代之芳香族基團。

在上列分子式(9)中，L 較佳為以下列分子式代表之化合物：

MR_n

其中：

M 代表碳，氮，磷或硫；

R 各自代表氫， C_1-C_{30} 線型、分枝的或環狀烷基基團， C_1-C_{20} 烷氧基基團或 C_6-C_{20} 芳香族基團，具但書，當二個 R 基團為 C_1-C_{30} 線型或分枝的烷基基團，此二個烷基基團係選擇性地共同鍵結而與 M 共同形成一環；且

n 為 2 或 3，具但書：

當 n 為 2，M 代表碳或硫，

且

當 n 為 3，M 代表氮或磷。

本發明中用於提供質子的布朗士酸之特定實施例，包括三烷基銨陽離子，其係得自以三個烷基基團取代銨陽離子上的三個或四個質子，該烷基基團如三乙基銨，三丙基銨，三(正丁基)銨，三甲基銨，三(特丁基)銨，三(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(46)

辛基) 鉍，二乙基甲基鉍，二丁基甲基鉍，二丁基乙基鉍，二乙基甲基鉍，二辛基甲基鉍，二癸基甲基鉍，二(十二烷基甲基) 鉍，二(十四烷基甲基) 鉍，二(十六烷基甲基) 鉍，二(十八烷基甲基) 鉍，二(二十烷基甲基) 鉍及二(氫化獸脂烷基) 甲基鉍；及N，N-二烷基苯胺陽離子，如N，N-二甲基苯胺，N，N-二乙基苯胺，N，N-2，4，6-五甲基苯胺，N，N-二甲基苯甲基苯胺。此外，供質子Bronsted酸實施例包括二烷基鉍陽離子，如二(i-丙基) 鉍及二環己基鉍；三芳香族磷陽離子，如三-苯基磷，三(甲基-苯基) 磷及三(二甲基苯基) 磷；二烷基銻陽離子，如二甲基銻及二乙基銻；及二芳香族銻陽離子，如二苯基銻。

用於本發明中非配位、相容的陰離子之特定實施例包括：

- 三苯基(羥基苯基) 硼酸鹽；
- 二苯基二(羥基苯基) 硼酸鹽；
- 三苯基(2，4-二羥基苯基) 硼酸鹽；
- 三(p-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；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (47)

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 - (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 這 些 硼 酸 鹽 化 合 物 中 ， 三 (五 氟 苯 基) (羥 基 苯 基) 硼 酸 鹽 為 最 佳 。

可 用 於 本 發 明 中 非 配 位 、 相 容 的 陰 離 子 之 其 它 特 定 實 施 例 包 括 硼 酸 鹽 化 合 物 ， 其 係 將 上 述 硼 酸 鹽 化 合 物 之 特 定 實 施 例 中 羥 基 基 團 ， 以 - N H R 基 團 (其 中 R 代 表 甲 基 基 團 ， 乙 基 基 團 或 特 丁 基 基 團) 取 代 而 得 。

本 發 明 中 要 求 成 分 (B - 1) 用 量 為 成 分 (A) 莫 耳 量 的 0 . 5 至 1 0 倍 。 成 分 (B - 1) 的 莫 耳 量 較 佳 為 成 分 (A) 莫 耳 量 的 0 . 8 至 5 倍 ， 更 佳 在 1 至 2 倍 。 本 發 明 中 ， 有 機 金 屬 化 合 物 (B 2) [以 下 常 引 用 作 " 成 分 (B - 2) "] 係 以 下 列 分 子 式 (1) 代 表 ；



其 中 ；

M 代 表 元 素 其 係 選 自 含 有 自 週 期 表 中 1 至 1 5 族 的 元 素 之 群 組 ，

R 各 自 分 別 代 表 C_r - C₁₂ 線 型 、 分 枝 的 或 環 狀 烷 基 基 團 或 C₆ - C₂₀ 芳 香 族 基 團 ，

(請 先 閱 讀 背 面 之 注 意 事 項 再 填 寫 本 頁)

訂

五、發明說明(48)

X 各自分別代表鹵素，氫或 C₁-C₁₀ 烷氧基基團，

m 代表 M 之式量氧化態，且

n 為由 1 至 m 之整數，其中 m 定義如上；

關於用於本發明中之成分 (B-2)，其較佳為：

M 在分子式 (1) 中代表一元素，其係選自週期表中第 2 族及 13 至 15 族之元素；且

R，X，m 及 n 在分子式 (1) 中之定義如在上述分子式 (1) 中之定義。

成分 (B-2) 可以是以分子式 (1) 代表的多重類型化合物的混合物。

用於本發明中 (B-2) 成分的最佳實施例包括以下列分子式 (10) 代表之有機鋁化合物：



其中

R 各自分別代表 C₁-C₁₂ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 C₆-C₂₀ 芳香族基團；

X 各自分別代表鹵素，氫或 C₁-C₁₀ 烷氧基基團；
及

n 為 1，2 或 3。

分子式 (10) 中 R 基團係代表成分 (B-2) 較佳的形式，其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。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(49)

分子式(10)中X基團之實施例代表成分(B-2)較佳的形式包括甲氧基基團，乙氧基基團，丁氧基基團及氧原子。

用於本發明中(B-2)成分之特定實施例包括三烷基鋁，如三甲基鋁，三乙基鋁，三丁基鋁，三己基鋁，三辛基鋁及三癸基鋁，及這些三烷基鋁化合物與醇(如甲醇，乙醇，丁醇，戊醇，己醇，辛醇，癸醇或其類似物)之反應產物。此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。於生產此反應產物之中，三烷基鋁與醇混合比，就A1/OH比而言，宜在0.3至20範圍，更佳在0.5至5，而更佳在0.8至3。作為烷基鋁與醇以混合比1(就A1/OH莫耳比而言)反應所得產物典型的實施例，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物。

本發明中，(B-2)成分較佳實施例包括三甲基鋁，三乙基鋁或三丁基鋁。

本發明中要求成分(B-2)莫耳量為成分(B-1)莫耳量的0.05至20倍。較佳為成分(B-2)用量為成分(B-1)莫耳量的0.07至2倍，更佳在0.1至1倍，最佳在0.2至0.8倍。

本發明中，成分(B)[其係由使成分(B-1)與(B-2)以特定莫耳比相互混合並接觸而得]可牢固地負載於成分(C)上。為增加成分(B)在成分(C)上負載之牢固性，成分(B)宜得自成分(B-1)與成分(B-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (50)

2) 相互反應之反應混合物，而不僅僅是成分 (B - 1) 與 (B - 2) 之混合物。特定言之，當成分 (B - 1) 為以上述分子式 (8) 代表之化合物，成分 (B - 1) 帶有 1 至 3 個 T - H 基團 [如在分子式 (9) 中之羥基基團]，且因此可與有機鋁化合物 (例如，三烷基鋁) (其係成分 (B - 2) 之較佳實施例) 反應，而製造出反應混合物，其中一部分或全部的成分 (B - 1) 有與成分 (B - 2) 反應。可容易地由改變成分 (B - 1) 與 (B - 2) 之混合比而控制成分 (B - 1) 中與成分 (B - 2) 反應的部分。例如，當成分 (B - 1) 帶有一 T - H 基團 (如羥基基團)，成分 (B - 1) 與 (B - 2) 可以 1 或更多之 [(B - 1) / (B - 2)] 莫耳比作相互反應，視成分 (B - 2) 中反應性有機基團之數目而定。當成分 (B - 1) 的莫耳量相同或小於一起始量 (其中成分 (B - 2) 所有的反應性有機基團均與成分 (B - 1) 反應而消耗)，所有的成分 (B - 1) 均與成分 (B - 2) 反應。當成分 (B - 1) 的莫耳量大於一起始量 (其中成分 (B - 2) 所有的反應性有機基團均與成分 (B - 1) 反應而消耗)，一部分成分 (B - 1) 殘餘而未與成分 (B - 2) 反應。當成分 (B) 係得自一部分或全部的成分 (B - 1) 與成分 (B - 2) 反應的反應混合物，成分 (B) 可非常牢固地負載於成分 (C) 上，故可非常有效地得到本發明的目的。

於本發明觸媒生產中，成分 (B) 可牢固地負載於成分 (C) 上，之後，成分 (A) 可經由成分 (B) 而牢固

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (51)

地負載於成分 (C) 上。供選擇地，本發明之觸媒之生產也可使用另一方法，首先將成分 (A) 接觸成分 (B) 而得到成分 (A) 與 (B) 之絡合物，再將所得到的絡合物與成分 (C) 接觸，而造成成分 (A) 可經由成分 (B) 而牢固地負載於成分 (C) 上。

本發明中，成分 (C) (即基本上不含羥基基團之固體成分) 係用於支撐成分 (A) 及 (B) 在其上而共同形成一觸媒活性物質。

用於本發明中之成分 (C) (基本上不含羥基基團) 之製作，可將固體物質 [如下常引用作為 " 成分 (C) 前驅物 "] 作如下述之處理以除去成分 (C) 前驅物表面之羥基基團。

成分 (C) 前驅物之實施例包括多孔性聚合物材料，其中其包含例如，聚乙烯，聚丙烯或苯乙烯-二乙烯基苯共聚物；及週期表中第 2 至 4 族，1 3 及 1 4 族元素之無機固體氧化物，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，氧化鋇，氧化釩 (V) ，氧化鉻，氧化鈦，其混合物及其氧化物絡合物。氧化物絡合物之實施例含有二氧化矽，其中包括二氧化矽之氧化物絡合物及選自週期表中第 2 或 1 3 族元素之氧化物，如二氧化矽-氧化鎂及二氧化矽-氧化鋁。本發明中，成分 (C) 前驅物較佳係選自二氧化矽，氧化鋁，及選自週期表中第 2 或 1 3 族元素之氧化物的氧化物絡合物。在這些無機固體氧化物中，尤其以二氧化矽較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (52)

關於作為成分 (C) 前驅物的二氧化矽產物之形態學，無特別限制，且此二氧化矽可以是粒狀的，球狀的，結塊的或燻過的或任何其它形式。市場可購得的二氧化矽產物較佳實施例包括 S D 3 2 1 6 . 3 0 ， S P - 9 -

1 0 0 4 6 ， Davison Syloid™ 2 4 5 ， Davison 9 4 8 及 Davison 9 5 2 [均由 Grace Davison (為 W.R. Grace & Co. ， USA 之分支) 製造及銷售] ； Aerosil 8 1 2 由 Degussa AG ， Germany 製造及銷售) ； E S 7 0 X (由 Crossfield ， USA 製造及銷售) ； 及 P - 6 及 P - 1 0 (均由 Fuji SilysiChemical Ltd. ， Japan 製造及銷售) 。

用於本發明中之成分 (C) 宜具有比表面積 1 0 至 1 ， 0 0 0 m² / g ， 更佳在 1 0 0 至 6 0 0 m² / g ， 其測定係由氮孔隙計，使用 Brunauer-Emmett-Teller (B . E . T .) 方法。具有如此高比表面積的成分 (C) 代表性實施例具有多孔性材料，其中含有大量孔隙。

本發明中，成分 (C) 之孔隙通常在 5 c m³ / g 或較低，較佳為 0 . 1 至 3 c m³ / g ， 更佳為 0 . 2 至 2 c m³ / g ， 其係由氮孔隙計所測定。

關於用於本發明中之平均顆粒尺寸，無特別限制。成分 (C) 之平均顆粒尺寸通常在 0 . 5 至 5 0 0 μ m ， 較佳為 1 至 2 0 0 μ m ， 更佳為 5 至 1 0 0 μ m 。

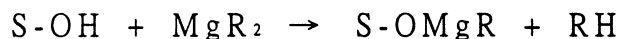
本發明中，成分 (C) 基本上不含羥基基團，可將成分 (C) 前驅物作化學處理以除去其表面羥基基團前驅物而得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (53)

本發明中，術語“基本上不含羥基基團之固體成分”意指使用下列方法 (i) 或 (i i) 偵測固體成分 [如成分 (C)] 表面，而測定不含羥基基團。在方法 (i) 中，將得自分散成分 (C) 於溶劑中所得之漿液，加入經預先測定的過量的二烷基鎂之中，使成分 (C) 表面的羥基基團與與二烷基鎂進行反應，再以傳統方法量測溶劑中殘餘的未反應二烷基鎂，以測定與成分 (C) 表面羥基基團反應的二烷基鎂，再基於反應的二烷基鎂之量，算出原始成分 (C) 中羥基基團之含量。此方法係基於羥基基團與二烷基鎂間之反應，其可以下列反應分子式代表：



其中 S 代表固體成分 [成分 (C)] ；且

R 代表烷基基團。

在比方法 (i) 為佳的方法 (i i) 中，使用乙氧基二乙基鋁代替二烷基鎂。特定言之，在方法 (i i) 中，乙氧基二乙基鋁係造成與成分 (C) 表面羥基基團反應而產生乙烷氣體，且所產生的乙烷氣體之量係使用氣體量管而量測，且基於所產生的乙烷氣體之量，可側定原始成分 (C) 中羥基基團含量。

此外，本發明中，宜將成分 (C) 前驅物作熱處理以除去水 (如結晶水或吸附水) 。此熱處理可在例如溫度 150 °C 至 1,000 °C，較佳為 250 °C 至 800 °C，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (54)

於惰性氣體或還原氣體下執行 1 小時至 5 0 小時。

本發明中更宜在脫水熱處理之外，將成分 (C) 前驅物再作化學處理以除去成分 (C) 前驅物表面羥基基團而得到成分 (C) 。

關於以化學處理以除去成分 (C) 前驅物之羥基基團，宜使用將成分 (C) 前驅物接觸有機金屬化合物之化學處理。用於此化學處理之有機金屬化合物的實施例包括週期表第 2 至 1 3 之元素的化合物。在這些化合物中，尤其較佳者為有機鋁化合物及有機鎂化合物。用於成分 (C) 前驅物之化學處理的有機鋁化合物較佳實施例係以下列分子式 (1 0) 代表：



其中

R 各自分別代表 C₁-C₁₂ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 C₆-C₂₀ 芳香族基團；

X 各自分別代表鹵素，氫或 C₁-C₁₀ 烷氧基基團；

且

n 為 1，2 或 3。

以上述分子式 (1 0) 代表之化合物可以單獨使用或組合使用。

分子式 (1 0) [代表用於對成分 (C) 前驅物作化學處理的有機鋁化合物較佳之形式] 中 R 基團之實施例包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (55)

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。分子式 (1 0) [代表用於對成分 (C) 前驅物作化學處理的有機鋁化合物較佳之形式] 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。

用於對成分 (C) 前驅物作化學處理的有機鋁化合物之特定實施例包括三烷基鋁，如三甲基鋁，三乙基鋁，三丁基鋁，三己基鋁，三辛基鋁及三癸基鋁；這些三烷基鋁化合物與醇 (如甲醇，乙醇，丁醇，戊醇，己醇，辛醇，癸醇或其類似物) 之反應產物。此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。於此反應產物之生產中，就 A 1 / O H 莫耳比而言，三烷基鋁對醇較佳之比例範圍在 0 . 3 至 2 0 ，更佳在 0 . 5 至 5 ，而更佳在 0 . 8 至 3 。

用於成分 (C) 前驅物之化學處理的有機鎂化合物，其較佳之實施例可以下列分子式 (1 1) 代表：



其中

R 各自分別代表 C₁ - C₁₂ 線型、分枝的或環狀烷基基團，或 C₆ - C₂₀ 芳香族基團；

X 各自分別代表鹵素，氫或 C₁ - C₁₀ 烷氧基基團；

且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (56)

n 為 1 或 2。

上述以分子式 (11) 代表之化合物可以單獨或組合使用。分子式 (11) [代表用於對成分 (C) 前驅物作化學處理的有機鎂化合物較佳之形式] 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，苯基基團及甲苯基基團。分子式 (11) [代表用於對成分 (C) 前驅物作化學處理的有機鎂化合物較佳之形式] 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，氫原子及氫原子。

用於對成分 (C) 前驅物作化學處理的有機鎂化合物之特定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) 前驅物作化學處理中，上述有機鋁化合物及上述有機鎂化合物可以用於形成其混合物。

在對成分 (C) 前驅物作化學處理中，有機金屬化合物用量係相同於或大於成分 (C) 前驅物表面上羥基基團的莫耳量。關於用於化學處理的有機金屬化合物之上限，通常在 10 倍，較佳為 5 倍，更佳為 2 倍，而更佳為 1.5 倍，最佳為 1.3 倍於成分 (C) 前驅物表面上羥基基團的莫耳量。

本發明中，當使用高於羥基基團量之有機金屬化合物作化學處理，而移除成分 (C) 前驅物表面上羥基基團，所用過剩的有機金屬化合物保持未反應。若須要，所殘餘有機金屬化合物其殘餘量可以已知方法，如過濾或傾析，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(57)

降低到所要求之程度。

此外在本發明中，尤其為成分(C)係經處理之二氧化矽而基本上不含羥基基團。得到此經處理之二氧化矽之方法包含：將二氧化矽在150℃或高溫度，較佳為

250℃或更高溫度，作熱處理，而得到表面帶有羥基基團之預處理二氧化矽，其用量在每克二氧化矽0.05至1.0mmol，再將此預處理之二氧化矽以有機金屬化合物處理。作為用於處理二氧化矽〔成分(C)前驅物〕之有機金屬化合物，宜使用有機鋁化合物，且尤其宜用如上述分子式(10)有機鋁化合物。此有機鋁化合物用量在預處理之二氧化矽表面羥基基團莫耳量的1至10倍。此外，若須要，任何殘餘的未反應有機鋁化合物，可以使用已知方法(如過濾或傾析)移除至所須要之程度。

關於上述預處理之二氧化矽，預處理之二氧化矽表面羥基基團之量更宜在0.1至5mmol，最佳在0.5至2mmol，以每克的預處理之二氧化矽計。

本發明中，若須要，有機鋁化合物(D)〔以下常引用作“可選擇成分(D)”〕可選擇性地用於觸媒。

在本發明之觸媒中使用可選擇成分(D)，由成分(A)及(B)形成之活性種類可經由物理吸附更牢固地支撐於成分(C)上。

當成分(B)包含未反應成分(B-1)，使用可選擇成分(D)尤其較佳。在此案例中，經由使用可選擇成分(D)，有可能穩當地防止活性種類由化學鍵結而結合於

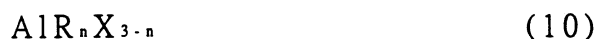
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (58)

成分 (C) 上。

可選擇成分 (D) 之較佳實施例可以下列分子式 (10) 代表：



其中

R 各自分別代表 C₁-C₁₂ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 C₆-C₂₀ 芳香族基團；

X 各自分別代表鹵素，氫或 C₁-C₁₀ 烷氧基基團；

且

n 為 1，2 或 3。

可選擇成分 (D) 可以是以上列分子式 (10) 代表之化合物的多重類型混合物。

在分子式 (10) 中 R 基團之實施例代表成分 (D) 的較佳形式，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，氫原子及甲苯基基團。分子式 (10) 中 X 基團實施例代表成分 (D) 的較佳形式，包括甲氧基基團，乙氧基基團，丁氧基基團，氫原子及氯原子。

用於本發明中 (D) 成分之特定實施例包括三烷基鋁，如三甲基鋁，三乙基鋁，三丁基鋁，三己基鋁，三辛基鋁及三癸基鋁；及這些三烷基鋁化合物與醇之反應產物，如甲醇，乙醇，丁醇，戊醇，己醇，辛醇，癸醇或其類似

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (59)

物。

此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。於此反應產物之生產中，三烷基鋁對醇之比例，就 A 1 / O H 莫耳比而言，較佳在

0 . 3 至 2 0 ，更佳在 0 . 5 至 5 ，而更佳在 0 . 8 至 3 。

本發明中，當使用可選擇成分 (D) ，成分 (D) 莫耳量為成分 (B - 1) 的莫耳量的 0 . 0 1 至 1 , 0 0 0 倍，較佳為 0 . 1 至 1 0 0 倍，更佳為 1 至 1 0 倍。

關於製造本發明觸媒之方法，此觸媒可由接觸成分 (A) 至 (C) 及選擇性地成分 (D) 而得到。

關於製造本發明觸媒之特定方法並無特別限制。製造本發明觸媒特定方法之實施例包括：

(a) 一方法包含下列步驟：

(i) 充分混合並使成分 (B - 1) 與 (B - 2) 相互接觸而形成成分 (B) ，

(i i) 充分混合並使成分 (A) 與 (B) 相互接觸而得到成分 (A) 與 (B) 之混合物，及

(i i i) 充分混合並使所得到的成分 (A) 及 (B) 之混合物能與成分 (C) 相互接觸，

其中可以在步驟 (i) 之後的任何時間，選擇性地加入成分 (D) ；及

(b) 一方法包含下列步驟：

(i) 充分混合並使成分 (B - 1) 與 (B - 2) 相互

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (60)

接觸而形成成分 (B) ，

(i i) 充分混合並使成分 (B) 與 (C) 相互接觸而得到成分 (B) 與 (C) 之混合物，及

(i i i) 充分混合並使成分 (A) 與所得到成分 (B) 與 (C) 之混合物相互接觸，

其中成分 (D) 可以在步驟 (i) 後任何時間選擇性地加入。

本發明中關於在系統中加入可選擇成分 (D) 而製造本發明觸媒之方法，並無特別限制。然而加入可選擇成分 (D) 宜為如下之執行方式。在上述方法 (a) 或 (b) 中，成分 (A) [用於上述方法 (a) 之步驟 (i i) 或上述方法 (b) 之步驟 (i i i)] 及成分 (C) [用於上述方法 (a) 之步驟 (i i i) 或上述方法 (b) 之步驟 (i i)] 中至少有一項係使用與成分 (D) 成混合物之形式。此外，上述方法 (b) 中，可以在步驟 (i i i) 之前，將成分 (D) 加入步驟 (i i) 所得之混合物中。

本發明中，以上述方法 (b) 製造觸媒為最佳，用於步驟 (i i i) 之成分 (A) 與用於步驟 (i i) 之成分 (C) 兩者中至少一項，係選擇性地採用其與成分 (D) 混合之形式，且在步驟 (i i i) 之前，將成分 (D) 選擇性地加入步驟 (i i) 所得之混合物中。

於生產本發明觸媒中，所使用之成分 (C) 宜得自將成分 (C) 前驅物作上述方法處理。在此案例中，本發明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(61)

之觸媒可由如下步驟製造：

(i) 將表面帶有羥基基團之成分(C)前驅物(如二氧化矽)以有機金屬化合物〔如有機鋁化合物〕處理，該有機金屬化合物之用量大於成分(C)前驅物表面上羥基基團的莫耳量，其中該有機金屬化合物係與羥基基團反應。

而得到反應混合物，其中含有基本上不含羥基基團之成分(C)及未反應的有機金屬化合物；

(ii) 將所得到的反應混合物以過濾，傾析或其類似法，使反應混合物中未反應的有機金屬化合物成分降低至某一水準；

(iii) 選擇性地混合並使可選擇成分(D)與含有成分(C)之反應混合物相互接觸，而得到混合物，其中含有成分(C)及可選擇成分(D)；

(iv) 混合並使成分(B)與上述步驟(ii)所得含有成分(C)之反應混合物，或上述步驟(iii)所得之混合物相互接觸，因而得到成分(B)牢固地支撐於成分(C)上；及

(v) 混合並使成分(A)〔可使用其與成分(D)形成之混合物〕與所得到的支撐於成分(C)上之成分(B)接觸，而得到本發明之觸媒，其中作為活性種類之金屬絡合物係由成分(A)及(B)所形成。

在此方法中，當上述步驟(ii)中用於處理成分(C)前驅物之有機金屬化合物為有機鋁化合物(如三烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (62)

鋁)，可省略上述步驟 (i i i) [以還原含有成分 (C) 之反應混合物中未反應的有機金屬化合物成分] 以使用全部未反應有機鋁化合物作為成分 (D)。特定言之，當用於處理成分 (C) 前驅物之有機金屬化合物為有機鋁化合物，本發明之觸媒可由例如包含下列步驟之方法製造：

(i) 取經由 150 °C 或更高溫度鍛燒脫水，且表面含有羥基基團之二氧化矽 [成分 (C) 前驅物]，以有機鋁化合物 (如三烷基鋁) 處理，該有機鋁化合物之用量大於二氧化矽表面羥基基團的莫耳量，其中有機鋁化合物與羥基基團反應，

而得到反應混合物，其中含有基本上無水的且基本上不含羥基基團的經處理之二氧化矽，以及未反應的有機鋁化合物；

(i i) 使該含有經處理之二氧化矽的反應混合物，與未反應的有機鋁化合物相互混合並接觸，且作為成分 (B)，一項得自反應成分 (B - 1) [如二 (氫化獸脂烷基) 甲基銨五氟 (羥基苯基) 硼酸鹽] 與成分 (B - 2) (例如一有機鋁化合物，如三烷基鋁) 之反應混合物；及

(i i i) 使所得之混合物與成分 (A) [例如上述分子式 (6) 化合物，如 { (N - t - 丁基醯胺基) (四甲基 - η^5 - 環戊二烯) 二甲基矽烷 } 鈦 1, 3 - 戊二烯] 相互混合並接觸，而得到觸媒。

此外，當處理成分 (C) 前驅物時，其使用之有機金屬化合物屬於成分 (B - 2) 定義且用量大於成分 (C) 前

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(63)

驅物表面上羥基基團的莫耳量，該未反應有機金屬化合物可以用作為成分(B-2)。在此案例中，本發明之觸媒可用例如包含下列步驟之方法製造：

(i) 將表面帶有羥基基團之成分(C)前驅物，以有機金屬化合物處理，其使用之有機金屬化合物屬於成分(B-2)定義〔例如，有機鋁化合物，如三烷基鋁〕，且用量大於成分(C)前驅物表面上羥基基團的莫耳量，其中該有機金屬化合物係與羥基基團反應。

而得到反應混合物，其中含有基本上無水的且基本上不含羥基基團的成分(C)，及未反應的有機金屬化合物：

(ii) 混合並使成分(B-1)與所得到的反應混合物(其中含有成分(C)及未反應有機金屬化合物〔作為成分(B-2)〕)相互接觸，因而得到成分(B)牢固地支撐於成分(C)上；及

iii) 混合並使成分(A)與所得到的支撐於成分(C)上之成分(B)接觸，而得到本發明之觸媒，其中活性種類係由成分(A)及(B)反應所形成。

此方法之優點在易於操作。此方法之特定實施例包括一含下列步驟之方法：

(i) 取經由150℃或更高溫度鍛燒脫水，且表面含有羥基基團之二氧化矽〔成分(C)前驅物〕，以三乙基鋁處理，該三乙基鋁之用量大於二氧化矽表面羥基基團的莫耳量，其中三烷基鋁與羥基基團反應，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(64)

而得到反應混合物，其中含有基本上無水的且基本上不含羥基基團的經處理之二氧化矽〔成分(C)〕，以及未反應之三乙基鋁；

(i i) 取成分(B-1)〔例如上述分子式(9)化合物，如二(氫化獸脂烷基)甲基銨五氟(羥基苯基)硼酸鹽〕，與所得到的含有經處理之二氧化矽〔成分(C)〕的反應混合物，及未反應之三乙基鋁〔其作為成分(B-2)〕，使三者混合並相互接觸，因而得到成分(B)牢固地支撐於二氧化矽上；及

(i i i) 使所得之混合物與成分(A)〔例如上述分子式(6)化合物，如{(N-t-丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯)二甲基矽烷}鈦1,3-戊二烯〕相互混合並接觸，而得到觸媒。

然而為有效地製造本發明絕佳之觸媒，宜使用一方法其中成分(B)係在接觸該觸媒其與其它成分之前即已形成，該成分(B)係為成分(B-1)與(B-2)簡單之混合物，或得自成分(B-1)與成分(B-2)之反應混合物。

此外，當所使用之成分(B)為含有未反應成分(B-1)之反應混合物形式，宜選擇性地在成分(A)及/或成分(D)存在之下混合並使成分(B)與(C)接觸，所有未反應成分(B-1)將完全與下列兩者中至少一項反應：其一為符合成分(B-2)定義之有機金屬化合物，在得自處理成分(C)前驅物之反應混合物中保持未反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (65)

；另一項為符合成分 (B - 2) 定義之成分 (D) 。其較佳為上述至少一化合物係以前述分子式 (1 0) 代表之有機鋁化合物。上述至少一化合物用量較佳為未反應成分 (B - 1) 莫耳量的 1 至 1 , 0 0 0 倍，更佳為 1 至 1 0 0 倍，最佳為 1 至 1 0 倍。

以上述任何一方法，可製造出本發明之觸媒，其活性種類係由成分 (A) 與 (B - 1) 反應形成，非常牢固地支撐於成分 (C) 上。

由上述任一方法製造之本發明觸媒，其優點不只在具有高聚合活性，也在於可將此高聚合活性保持一段長時間。此外，本發明之觸媒也能以懸浮聚合 (漿液聚合) 或氣態聚合製造具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物，並防止不好的現象，如發生聚合物黏著於各種聚合器內表面，因而使具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物，可由商業規模工廠的連續製程有效地製造。

在這些各個製造本發明觸媒之方法中，其中成分 (A) ， (B) ， (C) ，及可選擇成分 (D) 相接觸，宜使成分 (A) 與至少一項其它成分，在成分 (A) 的良好溶劑中混合並接觸。此外，宜使可選擇成分 (D) 與至少一項其它成分，在可選擇成分 (D) 的良好溶劑中混合並接觸。

此外，本發明中，宜在成分 (B - 1) 與 (B - 2) 的良好溶劑中，使成分 (B - 1) 與成分 (B - 2) 混合並接觸。此外，於將成分 (B) 與成分 (C) 混合並接觸之前，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(66)

宜在成分(B-1)與(B-2)之良好溶劑中，使成分(B)〔其係得自使成分(B-1)與(B-2)相互混合並接觸〕與成分(A)，及/或可選擇成分(D)，混合並接觸。

另一方面，宜在成分(B)的不良溶劑中，將成分(B)〔其係得自使成分(B-1)與(B-2)相互混合並接觸〕與成分(C)混合並接觸，以造成成分(B)支撐於成分(C)上。本發明中，當在成分(B)的不良溶劑中，使成分(B)與成分(C)混合並接觸，成分(B)可非常牢固地負載於成分(C)。成分(B)與(C)之混合及接觸，其執行可由例如一方法，成分(B)與(C)中至少一項所用形式，為其與成分(A)及成分(D)中至少一項之混合物。在此案例中，也宜在成分(B)之不良溶劑中，執行成分(B)與成分(C)之混合與接觸。

用於本發明中成分(B)良好溶劑之實施例，包括芳香族化合物，如苯，甲苯及二甲苯。用於本發明中成分(B)不良溶劑之實施例包括線型或分枝的脂肪族碳氫化合物，如異丁烷，戊烷，異戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷及煤油，及ISOPAR E(液態碳氫化合物混合物之商品名，由Exxon Chemical Co., USA所製造及銷售)。

用於本發明中成分(A)及可選擇成分(D)之良好溶劑之實施例，包括線型或分枝的脂肪族碳氫化合物，如異丁烷，戊烷，異戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (67)

，十二烷及煤油；芳香族化合物，如苯，甲苯及二甲苯；及 ISOPAR. E(液態碳氫化合物混合物之商品名，由 Exxon Chemical Co., USA 所製造及銷售)。

在此將敘述說明使用本發明觸媒，以本發明方法進行乙烯均聚合，或乙烯與至少一共同單體之共聚合，。

使用本發明烯烴聚合觸媒，可將乙烯均聚物合或與至少一共同單體共聚合，該共同單體係選自含有以下列分子式 $H_2C = CHR$ 代表之 α -烯烴之群組，其中 R 為甲基基團，乙基基團， C_3-C_{18} 線型、分枝的或環狀烷基基團或 C_6-C_{20} 芳香族基團， C_3-C_{20} 環狀烯烴，及 C_4-C_{20} 線型、分枝的或環狀二烯。

以下列分子式 $H_2C = CHR$ 代表之 α -烯烴的實施例，其中 R 為甲基基團，乙基基團或 C_3-C_{18} 線型、分枝的或環狀烷基基團包括丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二烯，1-十四烯，1-十六烯，1-十八烯及 1-二十烯。以下列分子式

$H_2C = CHR$ 代表之 α -烯烴的實施例，其中 R 為 C_3-C_{20} 環狀烯烴包括環戊烯，環己烯，環庚烯，原冰片烯，5-甲基-2-原冰片烯，四環十二烯及 2-甲基-1,4,5,8-二伸甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫萘。以下列分子式 $H_2C = CHR$ 代表之 α -烯烴的實施例，其中 R 為 C_6-C_{20} 芳香族基團包括苯乙烯及乙烯基環己烷。以下列分子式 $H_2C = CHR$ 代表之 α -烯烴的實施例，其中 R 為 C_4-C_{20} 線型、分枝的或環狀二烯包括 1,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(68)

3-丁二烯，1，4-戊二烯，1，5-己二烯，1，4-己二烯及環己二烯。

經由將乙烯與烯烴(共單體)共聚合，該烯烴為適當地選擇自上述烯烴，可得到帶有適當控制密度及性質的乙烯聚合物。

本發明中，乙烯之聚合及共聚合可以懸浮聚合或氣態聚合執行。

在懸浮聚合中，可用惰性碳氫化合物作為反應介質。而烯烴本身也可作為介質。

此惰性碳氫化合物反應介質之代表性實施例包括脂肪族碳氫化合物，如丙烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷及煤油；環脂族碳氫化合物，如環戊烷，環己烷及甲基環戊烷；芳香族碳氫化合物，如苯，甲苯及二甲苯；鹵化碳氫化合物，如乙基氯化物，氯苯及二氯甲烷；及其混合物。

使用本發明烯烴聚合觸媒之聚合方法中，用於乙烯均聚合或共聚合反應系統的觸媒用量宜加以控制，使觸媒量成為1至0.0001%重量比，較佳為0.1至

0.001%重量比，基於每小時得到聚合物總重量。聚合溫度通常不低於0℃，較佳為不低於50℃，更佳為不低於60℃，且通常不高於150℃，較佳為不高於

110℃，更佳為不高於100℃。聚合壓力通常在一大氣壓至100kg/cm²，較佳為2至50kg/cm²，更佳為5至30kg/cm²。聚合反應可以批量生產方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (69)

式，半連續方式，或連續方式執行。此外，此聚合反應可使用至少二個反應器執行，其中在此至少二個反應器中之反應條件可相同或不同。在此案例中，此至少二個反應器可以相互並聯或串聯。

所得烯烴聚合物之分子量之控制，可由引入氫氣於聚合反應系統中，或由控制聚合溫度（見例如，D E 3 1 2 7 1 3 3 . 2）。

本發明中，烯烴聚合觸媒可包含前述之外的其它成分，其具有有利於烯烴聚合之效應。

由使用本發明之烯烴聚合觸媒的聚合方法，可製造具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物。特定言之，因為所得到聚合物其粉末形式不只帶有窄的粒徑分佈，也具有高的總體密度，故所得聚合物具有絕佳流動性。

得自使用本發明觸媒之聚合方法的聚合物，通常其平均粒徑在1 0 0至1, 0 0 0 μm ，較佳為1 5 0至8 0 0 μm 。當聚合物平均粒徑不在上述範圍，此聚合物之粉末特性將會變得不良。

得自使用本發明觸媒之聚合方法的聚合物，其總體密度通常高達0.25 g / cm^3 或更多，較佳為0.27 g / cm^3 或更多，更佳為0.30 g / cm^3 或更多。

執行本發明之最佳模式

在下文中，將以下列實施例及比較實施例對本發明作更詳盡地敘述，其將不被解釋為本發明範圍之限制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(70)

[二氧化矽表面羥基基團之含量]

本發明中，每 1 g 的二氧化矽其表面羥基基團莫耳量係以如下方式測定。

在乾燥氮氣中，將 5 m l 的乙氧基二乙基鋁置入 10 m l 滴液漏斗（裝有一 20 m l 錐形燒瓶內含 1 g 的脫水二氧化矽），開口接於氣體玻璃量。之後，在乾燥氮氣下將此乙氧基二乙基鋁加入燒瓶中之脫水二氧化矽，使乙氧基二乙基鋁與二氧化矽表面羥基基團反應，因而產生乙烷。

接著，經由氣體玻璃量測所產生乙烷之體積，得到所產生乙烷的莫耳量，其係等於二氧化矽表面羥基基團之莫耳量。

如此得到 1 g 的脫水二氧化矽表面羥基基團的莫耳量。

[乙烯聚合物之平均粒徑]

本發明中，乙烯聚合物之平均粒徑，其係由篩濾方法所測定〔見 "Funtai No.zairyo kagaku" (Material chemistry powders)，第 166 至 169 頁，編者為 Yasuo Arai (BAIFUKAN CO., Ltd., Japan, 1987)〕使用複數的標準篩，各個均符合 Japanese Industrial Standard (JIS) Z 8801。

此方法可總結如下：

將粉末形式的乙烯聚合物連續地通過複數的標準篩，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(71)

其使係依照網眼大小由最大網眼起排序，再測定各個篩孔上殘餘的乙烯聚合物之重量，因而測得乙烯聚合物顆粒尺寸分佈，基於殘餘在帶有頂先測定網眼大小的篩上的乙烯聚合物重量級分。接著基於上述顆粒尺寸分佈，計算乙烯聚合物之平均粒徑。

實施例 1

(製備經三乙基鋁處理之二氧化矽)

將 1 g 的二氧化矽 P - 1 0 (由 Fuji SilysiChemical Ltd., Japan 製造及銷售) 於氮氣下在 4 0 0 °C 鍛燒 5 小時以完成二氧化矽 P - 1 0 之脫水。脫水二氧化矽表面羥基基團之量為 1 . 3 m m o l / g S i O₂。將 1 g 的脫水二氧化矽分散於 4 0 m l 的己烷而得到漿液。於所得漿液中加入 1 . 5 m l 的 1 M 三乙基鋁己烷溶液，再將所得之混合物攪拌一小時，以使三乙基鋁與二氧化矽表面羥基基團反應而得到反應混合物，其中含有三乙基鋁處理之二氧化矽及上層清液，其中各個三乙基鋁處理之二氧化矽表面羥基基團均被保護。接著，以傾析法移除反應混合物中上層清液，故可移除上層清液所含之未反應三乙基鋁，接著加入適當量的己烷，而得到經三乙基鋁處理之二氧化矽在己烷中之漿液 5 0 m l。將以傾析移除之上層清液作試驗以測定上層清液所含三乙基鋁之量。結果發現上層清液含有 0 . 0 7 m m o l 的三乙基鋁。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(72)

(製備二氧化矽-支撐觸媒)

將 1.14 g 的二(氫化獸脂烷基)甲基銨三(五氟苯基)(4-羥基苯基)硼酸鹽(如下簡化引用作"硼酸鹽")加入並溶解入 10 ml 的甲苯,而得到 100 mM 硼酸鹽甲苯溶液。

在室溫下將 1 ml 的 0.1 M 濃度三甲基鋁的甲苯溶液加入前面得到的硼酸鹽甲苯溶液中,之後再將甲苯加入,故甲苯溶液中硼酸鹽濃度變成 50 mM,接著在室溫下攪拌一小時,而得到含有硼酸鹽之反應混合物。

將 1.6 ml 的前面得到的含有硼酸鹽之反應混合物加入 50 ml 的前面得到的(經三乙基鋁處理之)二氧化矽漿液中,接著攪拌一小時,而造成硼酸鹽支撐於二氧化矽上,如此得到在其上支撐有硼酸鹽的二氧化矽之漿液。

於前面得到的漿液中加入 0.8 ml 的溶液(得自溶解 10 mmol 的[(N-t-丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯)二甲基-矽烷]鈦 1,3-戊二烯(以下引用作"鈦絡合物")於 100 ml 的 ISOPAR E(一種液體碳氫化合物混合物商品名,由 Exxon 化學 Co., USA 製造及銷售)中),再將所得之混合物攪拌 3 小時以促成鈦絡合物與硼酸鹽反應,而得到含有二氧化矽之反應混合物及上層清液,其中在二氧化矽上形成一觸媒活性種類。以傾析法將所得之反應混合物上層清液之一部分移除,再使用己烷作為溶劑調整漿液中二氧化矽濃度,而得到 50 ml 固體觸媒在己烷中的淡綠漿液,其中此固體觸媒含有二氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (73)

矽載體，在其上支撐有觸媒活性種類。

(乙 烯 與 1 - 丁 烯 之 共 聚 合)

將 8 0 0 m l 的 己 烷 注 入 一 1 . 8 - 公 升 壓 力 鍋 中 ， 之 後 將 加 壓 乙 烯 加 入 於 壓 力 鍋 以 提 高 壓 力 鍋 內 部 壓 力 至 1 0 k g / c m ² - G ， 接 著 將 5 m l 的 1 - 丁 烯 加 入 壓 力 鍋 。 之 後 ， 將 壓 力 鍋 內 部 溫 度 升 高 到 7 0 ° C ， 再 將 前 面 得 到 的 固 體 觸 媒 之 漿 液 注 入 壓 力 鍋 中 (其 用 量 係 以 此 固 體 觸 媒 重 量 而 言 的 1 5 m g) ， 而 開 始 乙 烯 與 1 - 丁 烯 之 共 聚 合 。 當 將 乙 烯 加 於 壓 力 鍋 中 以 保 持 壓 力 鍋 內 部 壓 力 於 1 0

k g / c m ² - G ， 執 行 此 共 聚 合 6 0 分 鐘 。 此 共 聚 合 完 成 後 ， 將 所 得 之 反 應 混 合 物 (其 係 共 聚 物 漿 液) 自 壓 力 鍋 中 取 出 以 甲 醇 將 觸 媒 去 活 化 ， 並 將 反 應 混 合 物 過 濾 ， 清 洗 及 乾 燥 ， 因 而 得 到 9 0 g 的 共 聚 物 乾 燥 粉 末 。 當 檢 視 壓 力 鍋 內 部 ， 發 現 無 聚 合 物 黏 著 於 壓 力 鍋 內 壁 及 其 類 似 物 。 此 觸 媒 之 活 性 為 1 , 9 0 0 k g 的 聚 合 物 / g - T i · h r 。

所 得 到 的 共 聚 物 粉 末 具 有 平 均 粒 徑 約 4 0 0 μ m ， 且 總 體 密 度 為 0 . 2 8 g / c m ³ ， 且 具 有 極 佳 流 動 性 。 如 此 所 得 到 的 共 聚 物 粉 末 被 發 現 具 有 絕 佳 粉 末 特 性 。

結 果 展 示 於 表 1 。

實 施 例 2

(製 備 經 三 乙 基 鋁 處 理 之 三 氧 化 矽)

由 基 本 上 如 在 實 施 例 1 相 同 方 式 ， 得 到 5 0 m l 的 經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (74)

三乙基鋁處理之二氧化矽漿液。

(製備二氧化矽-支撐觸媒)

將 1.14 g 的二(氫化獸脂烷基)甲基銨三(五氟苯基)(4-羥基苯基)硼酸鹽(如下簡化引用作"硼酸鹽")加入並溶入 10 ml 的甲苯，而得到 100 mM 硼酸鹽甲苯溶液。

在室溫下將 0.5 ml 的 0.1 M 濃度三甲基鋁的甲苯溶液加入前面得到的硼酸鹽甲苯溶液中，之後再將甲苯加入，故甲苯溶液中硼酸鹽濃度變成 50 mM，接著在室溫下攪拌一小時，而得到含有硼酸鹽之反應混合物。

將 0.05 ml 的 0.1 M 三甲基鋁的甲苯溶液，加入 50 ml 的前面得到的(經三乙基鋁處理之)二氧化矽漿液，接著攪拌 15 分鐘而得到混合物。接著，將 1.6 ml 的前面得到的含有硼酸鹽之反應混合物，加入前面得到的混合物中，接著攪拌一小時，而造成硼酸鹽支撐於二氧化矽上，如此得到在其上支撐有硼酸鹽的二氧化矽之漿液。

於前面得到的漿液中加入 0.8 ml 的溶液(得自溶解 10 mmol 的[(N-t-丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯)二甲基-矽烷]鈦 1,3-戊二烯(以下引用作"鈦絡合物")於 100 ml 的 ISOPAR E，再將所得之混合物攪拌 3 小時以促成鈦絡合物與硼酸鹽反應，而得到含有二氧化矽之反應混合物及上層清液，其中在二氧化矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (75)

上形成一觸媒活性種類。以傾析法將所得之反應混合物上層清液之一部分移除，再使用己烷作為溶劑調整漿液中二氧化矽濃度，而得到 50 ml 固體觸媒在己烷中的淡綠漿液，其中此固體觸媒含有二氧化矽載體，在其上支撐有觸媒活性種類。

(乙 烯 與 1 - 丁 烯 之 共 聚 合)

採用基本上如在實施例 1 中之相同方式執行共聚合。此共聚合完成後，將所得之反應混合物（其係共聚物漿液）自壓力鍋中取出以甲醇將觸媒去活化，並將反應混合物過濾，清洗及乾燥，因而得到 85 g 的共聚物乾燥粉末。當檢視壓力鍋內部，發現無聚合物黏著於壓力鍋內壁及其類似物。此觸媒之活性為 1,800 kg 的聚合物 / g - T i h r 。

所得到的共聚物粉末具有平均粒徑約 400 μ m，且總體密度為 0.26 g / c m³，且具有極佳流動性。如此所得到的共聚物粉末被發現具有絕佳粉末特性。

結果展示於表 1。

實施例 3

(製 備 經 三 乙 基 鋁 處 理 之 二 氧 化 矽)

由基本上如在實施例 1 相同方式，得到 50 ml 的經三乙基鋁處理之二氧化矽漿液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(76)

(製備二氧化矽-支撐觸媒)

將 1.14 g 的二(氫化獸脂烷基)甲基鉍三(五氟苯基)(4-羥基苯基)硼酸鹽(如下簡化引用作"硼酸鹽")加入並溶入 10 ml 的甲苯,而得到 100 mM 硼酸鹽甲苯溶液。

在室溫下將 5 ml 的 0.1 M 濃度三甲基鋁的甲苯溶液加入前面得到的硼酸鹽甲苯溶液中,之後再將甲苯加入,故甲苯溶液中硼酸鹽濃度變成 50 mM,接著在室溫下攪拌一小時,而得到含有硼酸鹽之反應混合物。

將 1.6 ml 的前面得到的含有硼酸鹽之反應混合物加入 50 ml 的前面得到的(經三乙基鋁處理之)二氧化矽漿液中,接著攪拌一小時,而造成硼酸鹽支撐於二氧化矽上,如此得到在其上支撐有硼酸鹽的二氧化矽之漿液。

於前面得到的漿液中加入 0.6 ml 的溶液(得自溶解 10 mmol 的[(N-t-丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯)二甲基-矽烷]鈦 1,3-戊二烯(以下引用作"鈦絡合物")於 100 ml 的 ISOPAR E,再將所得之混合物攪拌 3 小時以促成鈦絡合物與硼酸鹽反應,而得到含有二氧化矽之反應混合物及上層清液,其中在二氧化矽上形成一觸媒活性種類。以傾析法將所得之反應混合物上層清液之一部分移除,再使用己烷作為溶劑調整漿液中二氧化矽濃度,而得到 50 ml 固體觸媒在己烷中的淡綠漿液,其中此固體觸媒含有二氧化矽載體,在其上支撐有觸媒活性種類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(77)

(乙 烯 與 1 - 丁 烯 之 共 聚 合)

採用基本上如在實施例 1 中之相同方式執行共聚合。此共聚合完成後，將所得之反應混合物（其係共聚物漿液）自壓力鍋中取出以甲醇將觸媒去活化，並將反應混合物過濾，清洗及乾燥，因而得到 98 g 的共聚物乾燥粉末。當檢視壓力鍋內部，發現無聚合物黏著於壓力鍋內壁及其類似物。此觸媒之活性為 2,700 kg 的聚合物 / g - T i h r 。

所得到的共聚物粉末具有平均粒徑約 300 μ m，且總體密度為 0.29 g / c m³，且具有極佳流動性。如此所得到的共聚物粉末被發現具有絕佳粉末特性。

結果展示於表 1。

實施例 4

(製 備 經 三 乙 基 鋁 處 理 之 二 氧 化 矽)

由基本上如在實施例 1 相同方式，得到 50 ml 的經三乙基鋁處理之二氧化矽漿液。

(製 備 二 氧 化 矽 - 支 撐 觸 媒)

1.14 g 的二(氫化獸脂烷基)甲基銨三(五氟苯基)(4-羥基苯基)硼酸鹽(如下簡化引用作"硼酸鹽") was 加入並溶入 10 ml 的甲苯，而得到 100 mM 硼酸鹽甲苯溶液。

在室溫下將 2.5 ml 的 0.1 M 濃度乙氧基二乙基鋁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (78)

的甲苯溶液加入前面得到的硼酸鹽甲苯溶液中，之後再將甲苯加入，故甲苯溶液中硼酸鹽濃度變成 50 mM，接著在室溫下攪拌一小時，而得到含有硼酸鹽之反應混合物。

將 0.2 ml 的 0.1 M 二乙基乙氧基鋁的甲苯溶液加入 50 ml 的前面得到的經三乙基鋁處理之二氧化矽漿液中，接著攪拌 15 分鐘而得到混合物。接著，將前面得到的含有硼酸鹽之反應混合物加入前面得到的混合物中，而造成硼酸鹽支撐於二氧化矽上，如此得到在其上支撐有硼酸鹽的二氧化矽之漿液。

於前面得到的漿液中加入 0.8 ml 的溶液（得自溶解 10 mmol 的〔(N-t-丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯)二甲基-矽烷〕鈦 1,3-戊二烯（以下引用作“鈦絡合物”）於 100 ml 的 ISOPAR E，再將所得之混合物攪拌 3 小時以促成鈦絡合物與硼酸鹽反應，而得到含有二氧化矽之反應混合物及上層清液，其中在二氧化矽上形成一觸媒活性種類。以傾析法將所得之反應混合物上層清液之一部分移除，再使用己烷作為溶劑調整漿液中二氧化矽濃度，而得到 50 ml 固體觸媒在己烷中的淡綠漿液，其中此固體觸媒含有二氧化矽載體，在其上支撐有觸媒活性種類。

（乙烯與 1-丁烯之共聚合）

採用基本上如在實施例 1 中之相同方式執行共聚合。此共聚合完成後，將所得之反應混合物（其係共聚物漿液

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(79)

) 自壓力鍋中取出以甲醇將觸媒去活化，並將反應混合物過濾，清洗並乾燥，因而得到 83 g 的共聚物乾燥粉末。當檢視壓力鍋內部，發現無聚合物黏著於壓力鍋內壁及其類似物。此觸媒之活性為 1,750 kg 的聚合物 / g - Ti · hr。

所得到的共聚物粉末具有平均粒徑約 400 μ m，且總體密度為 0.28 g / cm³，且具有極佳流動性。如此所得到的共聚物粉末被發現具有絕佳粉末特性。

結果展示於表 1。

實施例 5

(製備經三乙基鋁處理之二氧化矽)

由基本上如在實施例 1 相同方式，得到 50 ml 的經三乙基鋁處理之二氧化矽漿液。

(製備二氧化矽-支撐觸媒)

將 1.14 g 的二(氫化獸脂烷基)甲基鉍三(五氟苯基)(4-羥基苯基)硼酸鹽(如下簡化引用作"硼酸鹽")加入並溶入 10 ml 的甲苯，而得到 100 mM 硼酸鹽甲苯溶液。

在室溫下將 10 ml 的 0.1 M 濃度乙氧基二乙基鋁的甲苯溶液加入前面得到的硼酸鹽甲苯溶液中，之後再將甲苯加入，故甲苯溶液中硼酸鹽濃度變成 50 mM，接著在室溫下攪拌一小時，而得到含有硼酸鹽之反應混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(80)

將 1.6 ml 的前面得到的含有硼酸鹽之反應混合物加入 50 ml 的前面得到的(經三乙基鋁處理之)二氧化矽漿液中，接著攪拌一小時，而造成硼酸鹽支撐於二氧化矽上，如此得到在其上支撐有硼酸鹽的二氧化矽漿液。

於前面得到的漿液中加入 0.6 ml 的溶液(得自溶解 10 mmol 的[(N-t-丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯)二甲基-矽烷]鈦 1,3-戊二烯(以下引用作"鈦絡合物")於 100 ml 的 ISOPAR E，再將所得之混合物攪拌 3 小時以促成鈦絡合物與硼酸鹽反應，而得到含有二氧化矽之反應混合物及上層清液，其中在二氧化矽上形成一觸媒活性種類。以傾析法將所得之反應混合物上層清液之一部分移除，再使用己烷作為溶劑調整漿液中二氧化矽濃度，而得到 50 ml 固體觸媒在己烷中的淡綠漿液，其中此固體觸媒含有二氧化矽載體，在其上支撐有觸媒活性種類。

(乙烯與 1-丁烯之共聚合)

採用基本上如在實施例 1 中之相同方式執行共聚合。此共聚合完成後，將所得之反應混合物(其係共聚物漿液)自壓力鍋中取出以甲醇將觸媒去活化，並將反應混合物過濾，清洗並乾燥，因而得到 90 g 的共聚物乾燥粉末。當檢視壓力鍋內部，發現無聚合物黏著於壓力鍋內壁及其類似物。此觸媒之活性為 2,500 kg 的聚合物 / g-T
i h r。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(81)

所得到的共聚物粉末具有平均粒徑約 $300 \mu\text{m}$ ，且總體密度為 0.29 g/cm^3 ，且具有極佳流動性。如此所得到的共聚物粉末被發現具有絕佳粉末特性。

結果展示於表 1。

實施例 6

(製備經三乙基鋁處理之二氧化矽)

將 1 g 的二氧化矽 P-10 (由 Fuji SilysiChemical Ltd., Japan 製造及銷售) 於氮氣下在 500°C 鍛燒 6 小時以完成二氧化矽 P-10 之脫水。脫水二氧化矽表面羥基基團之量為 1.1 mmol/g SiO_2 。將 1 g 的脫水二氧化矽分散於 40 ml 的己烷而得到漿液。於所得漿液中加入 5 ml 的 1 M 三乙基鋁己烷溶液，再將所得之混合物攪拌一小時，以使三乙基鋁與二氧化矽表面羥基基團反應而得到反應混合物，其中含有三乙基鋁處理之二氧化矽及上層清液，其中各個三乙基鋁處理之二氧化矽表面羥基基團均被保護。接著，以傾析法移除反應混合物中上層清液，接著加入適當量的己烷，而分散此三乙基鋁處理之二氧化矽於己烷中。重覆五次此項操作，故可移除上層清液中包含的未反應的三乙基鋁，接著加入適當量的己烷，而得到經三乙基鋁處理之二氧化矽在己烷中之漿液 50 ml。將所有傾析移除之上層清液合併，並作試驗以測定上層清液所含三乙基鋁之量。結果發現上層清液含有 3.75 mmol 的三乙基鋁。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(82)

(製備二氧化矽-支撐觸媒)

將 1.14 g 的二(氫化獸脂烷基)甲基銨三(五氟苯基)(4-羥基苯基)硼酸鹽(如下簡化引用作"硼酸鹽")加入並溶入 10 ml 的甲苯,而得到 100 mM 硼酸鹽甲苯溶液。

在 0 °C 於 30 分鐘內將 0.018 ml 的乙醇徐徐加入 3 ml 的 0.1 M 三甲基鋁的甲苯溶液,之後將所得之混合物加熱至 70 °C,接著在 70 °C 攪拌一小時,而得到反應混合物。在室溫下將所得到的反應混合物加入前面得到的硼酸鹽甲苯溶液,之後加入甲苯使硼酸鹽濃度變成 50 mM,接著在室溫下攪拌一小時,而得到含有硼酸鹽之反應混合物。

將 1.6 ml 的前面得到的含有硼酸鹽之反應混合物加入 50 ml 的前面得到的(經三乙基鋁處理之)二氧化矽漿液中,接著攪拌一小時,而造成硼酸鹽支撐於二氧化矽上,如此得到在其上支撐有硼酸鹽的二氧化矽之漿液。

於前面得到的漿液中加入 0.6 ml 的溶液(得自溶解 10 mmol 的[(N-t-丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯)二甲基-矽烷]鈦 1,3-戊二烯(以下引用作"鈦絡合物")於 100 ml 的 ISOPAR E(一種液體碳氫化合物混合物商品名,由 Exxon 化學 Co., USA 製造及銷售)中),再將所得之混合物攪拌 3 小時以促成鈦絡合物與硼酸鹽反應,而得到含有二氧化矽之反應混合物及上層清液,其中在二氧化矽上形成一觸媒活性種類。以傾析法將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (83)

所得之反應混合物上層清液之一部分移除，再使用己烷作為溶劑調整漿液中二氧化矽濃度，而得到 50 ml 固體觸媒在己烷中的淡綠漿液，其中此固體觸媒含有二氧化矽載體，在其上支撐有觸媒活性種類。

(乙 烯 與 1 - 丁 烯 之 共 聚 合)

將 800 ml 的己烷注入一 1.8 - 公升壓力鍋中，之後將加壓乙烯加入於壓力鍋以提高壓力鍋內部壓力至 10 kg / cm² - G，接著將 5 ml 的 1 - 丁烯加入壓力鍋。之後，將壓力鍋內部溫度升高到 70 °C，再將前面得到的固體觸媒之漿液注入壓力鍋中（其用量係以此固體觸媒重量而言的 15 mg），而開始乙烯與 1 - 丁烯之共聚合。執行此共聚合 30 分鐘，當將乙烯加於壓力鍋中以保持壓力鍋內部壓力於 10 kg / cm² - G。此共聚合完成後，將所得之反應混合物（其係共聚物漿液）自壓力鍋中取出以甲醇將觸媒去活化，並將反應混合物過濾，清洗並乾燥，因而得到 70 g 的共聚物乾燥粉末。當檢視壓力鍋內部，發現無聚合物黏著於壓力鍋內壁及其類似物。此觸媒之活性為 1,960 kg 的聚合物 / g - T i · h r。

所得到的共聚物粉末具有平均粒徑約 400 μm，且總體密度為 0.28 g / cm³，且具有極佳流動性。如此所得到的共聚物粉末被發現具有絕佳粉末特性。

結果展示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(84)

實施例 7

(製備經三乙基鋁處理之二氧化矽)

由基本上如在實施例 6 相同方式，得到 50 ml 的經三乙基鋁處理之二氧化矽漿液。

於所得經三乙基鋁處理之二氧化矽之漿液中，加入 0.4 ml 的反應混合物（其係得自將 5 mmol 的三甲基鋁，與 5 mmol 的在己烷中的乙醇混合並反應），將其中以三甲基鋁表示之鋁化合物濃度調整至 0.1 M，而得到含有鋁化合物的二氧化矽之漿液。

(製備二氧化矽-支撐觸媒)

將 1.14 g 的二（氫化獸脂烷基）甲基銨三（五氟苯基）（4-羥基苯基）硼酸鹽（如下簡化引用作“硼酸鹽”）加入並溶入 10 ml 的甲苯，而得到 100 mM 硼酸鹽甲苯溶液。

在 0 °C 於 30 分鐘內將 0.018 ml 的乙醇徐徐加入 3 ml 的 0.1 M 三甲基鋁的甲苯溶液，之後將所得之混合物加熱至 70 °C，接著在 70 °C 攪拌一小時，而得到反應混合物。在室溫下將所得到的反應混合物加入前面得到的硼酸鹽甲苯溶液，之後加入甲苯使硼酸鹽濃度變成 50 mM，接著在室溫下攪拌一小時，而得到含有硼酸鹽之反應混合物。

將 1.6 ml 的前面得到的含有硼酸鹽之反應混合物加入 50 ml 的前面得到的（經三乙基鋁處理之）二氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(85)

矽漿液中，接著攪拌一小時，而造成硼酸鹽支撐於二氧化矽上，如此得到在其上支撐有硼酸鹽的二氧化矽漿液。

於前面得到的漿液中加入 0.8 ml 的溶液（得自溶解 10 mmol 的〔(N-t-丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯)二甲基-矽烷〕鈦 1,3-戊二烯（以下引用作“鈦絡合物”）於 100 ml 的 ISOPAR E，再將所得之混合物攪拌 3 小時以促成鈦絡合物與硼酸鹽反應，而得到含有二氧化矽之反應混合物及上層清液，其中在二氧化矽上形成一觸媒活性種類。以傾析法將所得之反應混合物上層清液之一部分移除，再使用己烷作為溶劑調整漿液中二氧化矽濃度，而得到 50 ml 固體觸媒在己烷中的淡綠漿液，其中此固體觸媒含有二氧化矽載體，在其上支撐有觸媒活性種類。

（乙烯與 1-丁烯之共聚合）

採用基本上如在實施例 1 中之相同方式執行共聚合，使用前面得到的固體觸媒之漿液，就此固體觸媒重量計，其用量在 15 mg。此共聚合完成後，將所得之反應混合物（其係共聚物漿液）自壓力鍋中取出以甲醇將觸媒去活化，並將反應混合物過濾，清洗並乾燥，因而得到 80 g 的共聚物乾燥粉末。當檢視壓力鍋內部，發現無聚合物黏著於壓力鍋內壁及其類似物。此觸媒之活性為 2,090 kg 的聚合物 / g-Ti · hr。

所得到的共聚物粉末具有平均粒徑約 400 μ m，且

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (86)

總體密度為 $0.26 \text{ g} / \text{cm}^3$ ，且具有極佳流動性。如此所得到的共聚物粉末被發現具有絕佳粉末特性。

結果展示於表 1。

實施例 8

(製備經三乙基鋁處理之二氧化矽)

由基本上如在實施例 6 相同方式，得到 50 ml 的經三乙基鋁處理之二氧化矽漿液。

(製備二氧化矽-支撐觸媒)

將 1.14 g 的二(氫化獸脂烷基)甲基銨三(五氟苯基)(4-羥基苯基)硼酸鹽(如下簡化引用作"硼酸鹽")加入並溶入 10 ml 的甲苯，而得到 100 mM 硼酸鹽甲苯溶液。

在室溫下將 0.5 ml 的 0.1 M 濃度乙氧基二乙基鋁的甲苯溶液加入前面得到的硼酸鹽甲苯溶液中，之後再將甲苯加入，故甲苯溶液中硼酸鹽濃度變成 50 mM，接著在室溫下攪拌一小時，而得到含有硼酸鹽之反應混合物。

將 1.6 ml 的前面得到的含有硼酸鹽之反應混合物加入 50 ml 的前面得到的(經三乙基鋁處理之)二氧化矽漿液中，接著攪拌一小時，而造成硼酸鹽支撐於二氧化矽上，如此得到在其上支撐有硼酸鹽的二氧化矽漿液。

於前面得到的漿液中加入 0.8 ml 的溶液(得自溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (87)

解 1 0 m m o l 的 [(N - t - 丁基 醯 胺 基) (四 甲 基 - η^5 - 環 戊 二 烯) 二 甲 基 - 矽 烷] 鈦 1 , 3 - 戊 二 烯 (以 下 引 用 作 " 鈦 絡 合 物 ") 於 1 0 0 m l 的 ISOPAR E , 再 將 所 得 之 混 合 物 攪 拌 3 小 時 以 促 成 鈦 絡 合 物 與 硼 酸 鹽 反 應 , 而 得 到 含 有 二 氧 化 矽 之 反 應 混 合 物 及 上 層 清 液 , 其 中 在 二 氧 化 矽 上 形 成 一 觸 媒 活 性 種 類 。 以 傾 析 法 將 所 得 之 反 應 混 合 物 上 層 清 液 之 一 部 分 移 除 , 再 使 用 己 烷 作 為 溶 劑 調 整 漿 液 中 二 氧 化 矽 濃 度 , 而 得 到 5 0 m l 固 體 觸 媒 在 己 烷 中 的 淡 綠 漿 液 , 其 中 此 固 體 觸 媒 含 有 二 氧 化 矽 載 體 , 在 其 上 支 撐 有 觸 媒 活 性 種 類 。

(乙 烯 與 1 - 丁 烯 之 共 聚 合)

採 用 基 本 上 如 在 實 施 例 1 中 之 相 同 方 式 執 行 共 聚 合 , 使 用 前 面 得 到 的 固 體 觸 媒 之 漿 液 , 就 此 固 體 觸 媒 重 量 計 , 其 用 量 在 1 5 m g 。 此 共 聚 合 完 成 後 , 將 所 得 之 反 應 混 合 物 (其 係 共 聚 物 漿 液) 自 壓 力 鍋 中 取 出 以 甲 醇 將 觸 媒 去 活 化 , 並 將 反 應 混 合 物 過 濾 , 清 洗 並 乾 燥 , 因 而 得 到 9 0 g 的 共 聚 物 乾 燥 粉 末 。 當 檢 視 壓 力 鍋 內 部 , 發 現 無 聚 合 物 黏 著 於 壓 力 鍋 內 壁 及 其 類 似 物 。 此 觸 媒 之 活 性 為 1 , 9 0 0 k g 的 聚 合 物 / g - T i · h r 。

所 得 到 的 共 聚 物 粉 末 具 有 平 均 粒 徑 約 4 0 0 μ m , 且 總 體 密 度 為 0 . 2 6 g / c m ³ , 且 具 有 極 佳 流 動 性 。 如 此 所 得 到 的 共 聚 物 粉 末 被 發 現 具 有 絕 佳 粉 末 特 性 。

結 果 展 示 於 表 1 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (88)

比較實施例 1

(製備經三乙基鋁處理之二氧化矽)

將 1 g 的二氧化矽 P - 1 0 (由 Fuji SilysiChemical Ltd. , Japan 製造及銷售) 於氮氣下在 5 0 0 ° C 鍛燒 6 小時以完成二氧化矽 P - 1 0 之脫水。脫水二氧化矽表面羥基基團之量為 1 . 1 m m o l / g S i O ₂ 。將 1 g 的脫水二氧化矽分散於 4 0 m l 的己烷而得到漿液。於所得漿液中加入 2 . 5 m l 的 1 M 三乙基鋁己烷溶液，再將所得之混合物攪拌一小時，以使三乙基鋁與二氧化矽表面羥基基團反應而得到反應混合物，其中含有三乙基鋁處理之二氧化矽及上層清液，其中各個三乙基鋁處理之二氧化矽表面羥基基團均被保護。

之後，於氮氣下將所得到的反應混合物過濾，並在溫度 5 0 ° C 以 1 0 0 m l 的己烷清洗濾紙上的經三乙基鋁處理之二氧化矽。在 5 0 ° C 將此經清洗的二氧化矽分散於 4 0 m o l 的己烷中，接著在 5 0 ° C 攪拌 3 0 分鐘。重覆此操作 5 次。此後將此二氧化矽分散於適當量的己烷中，而得到總體積 5 0 m l 的含有二氧化矽的漿液及上層清液。針對漿液上的上層清液中殘餘之三乙基鋁試驗，未偵測到三乙基鋁。因此可確定此漿液中基本上不含三乙基鋁。

(製備二氧化矽 - 支撐觸媒)

將 1 . 1 4 g 的二 (氫化獸脂烷基) 甲基鉍三 (五氟苯基) (4 - 羥基苯基) 硼酸鹽 (如下簡化引用作 " 硼酸鹽 ")

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (89)

) 加入並溶入適當量的甲苯，而得到 5 0 m M 硼酸鹽甲苯溶液。

將 1 . 6 m l 的前面得到的含有硼酸鹽之反應混合物加入 5 0 m l 的前面得到的 (經三乙基鋁處理之) 二氧化矽漿液中，接著攪拌一小時，而造成硼酸鹽支撐於二氧化矽上，如此得到在其上支撐有硼酸鹽的二氧化矽漿液。

於前面得到的漿液中加入 0 . 8 m l 的溶液 (得自溶解 1 0 m m o l 的 [(N - t - 丁基醯胺基) (四甲基 - η^5 - 環戊二烯) 二甲基 - 矽烷] 鈦 1 , 3 - 戊二烯 (以下引用作 " 鈦絡合物 ") 於 1 0 0 m l 的 ISOPAR E , 再將所得之混合物攪拌 3 小時以促成鈦絡合物與硼酸鹽反應，而得到含有二氧化矽之反應混合物及上層清液，其中在二氧化矽上形成一觸媒活性種類。以傾析法將所得之反應混合物上層清液之一部分移除，再使用己烷作為溶劑調整漿液中二氧化矽濃度，而得到 5 0 m l 固體觸媒在己烷中的淡綠漿液，其中此固體觸媒含有二氧化矽載體，在其上支撐有觸媒活性種類。

(乙烯與 1 - 丁烯之共聚合)

將 8 0 0 m l 的己烷注入一 1 . 8 - 公升壓力鍋中，之後將加壓乙烯加入於壓力鍋以提高壓力鍋內部壓力至 1 0 k g / c m ² - G , 接著將 5 m l 的 1 - 丁烯加入壓力鍋。之後，將壓力鍋內部溫度升高到 7 0 ° C , 再將前面得到的固體觸媒之漿液注入壓力鍋中 (其用量係以此固體觸媒重量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (90)

而言的 15 mg)，而開始乙烯與 1-丁烯之共聚合。執行此共聚合 60 分鐘，當將乙烯加於壓力鍋中以保持壓力鍋內部壓力於 10 kg/cm²-G。此共聚合完成後，將所得之反應混合物（其係共聚物漿液）自壓力鍋中取出以甲醇將觸媒去活化，並將反應混合物過濾，清洗並乾燥，因而得到 65 g 的共聚物乾燥粉末。當檢視壓力鍋內部，發現無聚合物黏著於壓力鍋內壁及其類似物。然而此觸媒之活性低達 1,350 kg 的聚合物 / g-Ti·hr。

所得到的共聚物粉末具有平均粒徑約 400 μm，且具有極佳流動性。然而此共聚物粉末總體密度低達 0.23 g/cm³。

結果展示於表 1。

實施例 9

（製備二氧化矽-支撐觸媒）

除了增加生料用量並保持生料用量之比例，重覆基本上如在實施例 1 中之相同方式，以得到 2 kg 的漿液，其中含有的與實施例 1 所製造相同的固體觸媒。

（乙烯與 1-己烯之共聚合）

於前面得到漿液形式的固體觸媒在在下，在實驗工廠中執行乙烯與 1-己烯之連續共聚合約 7 天。此連續共聚合條件如下。經由供給乙烯將反應器內部壓力維持於 10 kg/cm²-G。反應溫度為 70℃。此共聚合速率維持

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (91)

於 $10 \text{ kg} / \text{hr}$ 。此外，連續地送入 1-己烯而使此共聚物密度變成 $0.950 \text{ g} / \text{cm}^3$ 。此外，連續地送入氫氣而使此共聚物熔融流動速率（在下文中引用作“MFR”）變成 3，就而言熔融指數（在下文中引用作“MI”）。

連續共聚合完成後，打開反應器。當檢視反應器內部，發現無聚合物黏著於反應器內壁及其類似物之情形。此觸媒之活性為 $1,730 \text{ kg}$ 的聚合物 $/ \text{g-Ti} \cdot \text{hr}$ 。

所得到的共聚物粉末具有極高的總體密度 $0.38 \text{ g} / \text{cm}^3$ ，平均粒徑約 $250 \mu\text{m}$ ，且具有實用上充分的流動性。

結果展示於表 2。

實施例 10

（乙烯與 1-丁烯之共聚合）

在實驗工廠中執行乙烯與 1-丁烯之連續共聚合約 7 天，如在實施例 9 基本上相同方式，除了 1-己烯是以 1-丁烯替代。

此連續共聚合條件如下。經由供給乙烯將反應器內部壓力維持於 $10 \text{ kg} / \text{cm}^2 - \text{G}$ 。反應溫度為 70°C 。此共聚合速率維持於 $10 \text{ kg} / \text{hr}$ 。此外，連續地送入 1-丁烯而使此共聚物密度變成 $0.935 \text{ g} / \text{cm}^3$ 。此外，連續地送入氫氣而使此共聚物熔融流動速率變成 1，就 MI 而言。

連續執行 7 天共聚合後，打開反應器。當檢視反應器

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (92)

內部，發現無聚合物黏著於反應器內壁及其類似物之情形。此觸媒之活性為 $1,850 \text{ kg 的聚合物} / \text{g-Ti h r}$ 。

所得到的共聚物粉末具有極高的總體密度 $0.39 \text{ g} / \text{cm}^3$ ，平均粒徑約 $250 \mu\text{m}$ ，且具有實用上充分的流動性。

結果展示於表 2。

實施例 1 1

(製備經三乙基鋁處理之二氧化矽)

將 100 Kg 的二氧化矽 P-10 (由 Fuji SilysiChemical Ltd., Japan 製造及銷售) 於氮氣下在 400°C 鍛燒 5 小時以完成二氧化矽 P-10 之脫水。脫水二氧化矽表面羥基基團之量為 $1.3 \text{ mmol} / \text{g SiO}_2$ 。

100 kg 的脫水二氧化矽分散於 2.5 m^3 己烷，而得到漿液。於所得漿液中加入 150 公升的 1 M 三乙基鋁己烷溶液，再將所得之混合物攪拌一小時，以使三乙基鋁對二氧化矽表面羥基基團作化學處理而得到反應混合物，其中含有三乙基鋁處理之二氧化矽及上層清液，其中各個三乙基鋁處理之二氧化矽表面羥基基團均被保護。接著，以傾析法將移除反應混合物中的上層清液 2 m^3 ，得以除去包含在上層清液中的一部分未反應的三乙基鋁，再將 2 m^3 的己烷加入此反應混合物而得到經三乙基鋁處理之二氧化矽在己烷中的漿液。在上述 2 m^3 的移除的上層清液，大約包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(93)

5 莫耳的三乙基鋁。

(製備二氧化矽-支撐觸媒)

取 9.1 kg 的二(氫化獸脂烷基)甲基銨三(五氟苯基)(4-羥基苯基)硼酸鹽(如下簡化引用作"硼酸鹽")加入並溶入 133 公升的甲苯中,而得到 60 mM 硼酸鹽的甲苯溶液。於所得溶液中加入 2.4 公升 1 M 三乙基鋁的己烷溶液,以促成硼酸鹽與三乙基鋁反應而得到反應混合物。

將前面得到的反應混合物加入前面得到的(經三乙基鋁處理之)二氧化矽漿液,保持溫度於 15 °C,而使硼酸鹽支撐在二氧化矽上,如此得到在其上支撐有硼酸鹽的二氧化矽漿液。

於前面得到的漿液中加入 60 公升 0.1 M 溶液(得自溶解 10 mmol 的[(N-t-丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯)二甲基-矽烷]鈦 1,3-戊二烯(以下引用作"鈦絡合物")於 ISOPAR E 中,保持溫度在 15 °C,再將所得之混合物攪拌 3 小時以促成鈦絡合物與硼酸鹽反應,而得到含有二氧化矽之反應混合物及上層清液,其中在二氧化矽上形成一觸媒活性種類。以傾析法將所得之反應混合物之上層清液移除 2 m³,再使用己烷作為溶劑調整漿液中二氧化矽濃度,而得到 50 ml 固體觸媒在己烷中的淡綠漿液,其中此固體觸媒含有二氧化矽載體,在其上支撐有觸媒活性種類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(94)

(乙烯與1-丁烯之共聚合)

於上述得到的漿液形式的固體觸媒存在之下，在商業規模實驗工廠中執行乙烯與1-丁烯之連續共聚合約4天。此連續共聚合條件如下。經由供給乙烯將反應器內部壓力維持於 $10 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ 。反應溫度為 75°C 。此共聚合速率維持於 10 kg/hr 。此外，連續地送入1-丁烯而使此共聚物密度變成 0.941 g/cm^3 。此外，連續地送入氫氣而使此共聚物熔融流動速率變成5，就MI而言。

完成連續共聚合後，打開反應器。當檢視反應器內部，發現無聚合物黏著於反應器內壁及其類似物之情形。此觸媒之活性為 $2,050 \text{ kg的聚合物/g-Ti}\cdot\text{hr}$ 。

所得到的共聚物粉末具有極高的總體密度 0.33 g/cm^3 ，平均粒徑約 $300 \mu\text{m}$ ，且具有實用上充分的流動性。

結果展示於表2。

比較實施例2

(製備經三乙基鋁處理之二氧化矽)

由基本上如在實施例1相同方式，得到50公升的相當於 1 kg 的經三乙基鋁處理之二氧化矽漿液。

(製備二氧化矽-支撐觸媒)

將50莫耳三乙基鋁加入10公升 100 mM 的二(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(95)

氫化獸脂烷基) 甲基銨三(五氟苯基)(4-羥基苯基) 硼酸鹽溶液(以下簡單引用作"硼酸鹽"), 此溶液由基本上如實施例1相同之方式而得, 之後, 加入甲苯而使硼酸鹽濃度變成50 mM, 接著攪拌, 而得到含有硼酸鹽之反應混合物。將1.6公升的所得到反應混合物加入50公升前面得到的二氧化矽漿液中, 接著攪拌一小時。

此外, 於所得之混合物中加入0.8公升的溶液, 此溶液係由溶解10莫耳[(N-t-丁基醯胺基)(四甲基-c5-環戊二烯)二甲基矽烷]鈦1,3-戊二烯(以下引用作"鈦絡合物")於100公升ISOPAR E中而得, 再將所得之混合物攪拌3小時以促成鈦絡合物與硼酸鹽反應而得到含有二氧化矽之反應混合物及上層清液, 其中觸媒活性種類形成在二氧化矽上。以傾析法將反應混合物中上層清液移除, 並使用己烷作為溶劑調整漿液中二氧化矽濃度, 而得到在己烷中的淡綠漿液固體觸媒, 含有其上支撐有載體觸媒活性種類的二氧化矽。

(乙烯與1-己烯共聚合)

於上述得到的漿液形式的固體觸媒存在之下, 以基本上如在實施例4相同方式執行連續乙烯與1-己烯共聚合, 而得到乙烯與1-己烯之共聚物。此觸媒之活性為約5,500 g的聚合物/g的觸媒。

連續操作完成後, 將反應器打開。當檢視反應器內部, 發現聚合物黏著於反應器內壁及其類似物。此觸媒之活

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(96)

性為 1,350 kg 的聚合物 / g T i h r 。

所得到的共聚物粉末具有平均粒徑約 200 μ m 及總體密度 0.23 g / cm^3 。

結果展示於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(97)

表 1

| No. | AlR_nX_{3-n} | AlR_nX_{3-n} / 硼酸鹽比率 | 硼酸鹽 (μ mol/g SiO_2) | Ti (μ mol/g SiO_2) | 共單體 | 時間 (min) | 產率 (g) | 活性(kg聚合物 /g-Ti·hr) | 總體 密度 (g/cm ³) | 平均 直徑 (μ m) | 反應器 生垢 |
|--------|----------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------|-------------|-----------|-----------------------|----------------------------------|------------------------|-----------|
| 實施例1 | $AlMe_3$ | 0.1 | 80 | 80 | 1-丁烯 | 60 | 90 | 1,900 | 0.26 | 400 | 未發現 |
| 實施例2 | $AlMe_3$ | 0.1 | 80 | 60 | 1-丁烯 | 60 | 85 | 1,800 | 0.26 | 400 | 未發現 |
| 實施例3 | $AlEt_3$ | 0.5 | 80 | 60 | 1-丁烯 | 60 | 98 | 2,700 | 0.29 | 300 | 未發現 |
| 實施例4 | $AlEt_2(OEt)$ | 0.5 | 80 | 80 | 1-丁烯 | 60 | 83 | 1,750 | 0.28 | 400 | 未發現 |
| 實施例5 | $AlEt_2(OEt)$ | 1 | 80 | 60 | 1-丁烯 | 60 | 90 | 2,500 | 0.28 | 400 | 未發現 |
| 實施例6 | $AlMe_3+EtOH$ | 0.3 | 80 | 60 | 1-丁烯 | 60 | 70 | 1,960 | 0.28 | 400 | 未發現 |
| 實施例7 | $AlMe_3+EtOH$ | 0.3 | 80 | 60 | 1-丁烯 | 60 | 80 | 2,090 | 0.28 | 400 | 未發現 |
| 實施例8 | $AlEt_2(OEt)$ | 0.5 | 80 | 80 | 1-丁烯 | 60 | 90 | 1,900 | 0.28 | 400 | 未發現 |
| 比較實施例1 | 未用 | 未用 | 80 | 80 | 1-丁烯 | 60 | 65 | 1,350 | 0.23 | 400 | 未發現 |

* 說明

“反應器生垢”意指發生乙烯聚合物黏著於熱壓釜或反應器之內表面。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

五、發明說明(99)

工業應用

本發明烯烴聚合觸媒優點不只在具有高聚合活性，也在於可由懸浮聚合（漿液聚合）或氣態聚合製造出具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物，並防止發生聚合物黏著於聚合器內壁，攪拌葉片及其類似物。因為此絕佳性質，本發明之觸媒可由商業規模工廠的連續製程有效地製造具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物。使用本發明觸媒製造之烯烴聚合物，可有利地用於生產各種物品，如薄膜，模製物品（如吹模模製物品，射出模製物品及旋轉模製物品），纖維，管件，及電纜或電線包覆或外罩材料。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 烯烴聚合觸媒及用彼使烯烴聚合之方法)

新穎的烯烴聚合觸媒包含：(A)一過渡金屬化合物，其中包含帶有 η -鍵結於一環狀陰離子配基之過渡金屬；(B)為(B-1)活化劑化合物〔其可與成分(A)共同形成帶有觸媒活性之金屬絡合物〕與(B-2)有機金屬化合物之混合物，其中活化劑化合物(B-1)包含一陽離子與一非配位、相容的陰離子；(C)固體成分；及選擇性地(D)有機鋁化合物，其中該觸媒係得自接觸成分(A)至(C)及選擇性地成分(D)。本發明烯烴聚合觸媒有利地不只在具有高聚合活性，而也在於具有絕佳粉末特性之烯烴聚合物而可高效率地由懸浮聚合(漿液聚合)或氣態聚合，使用商業化規模工廠以連續方式製造，同時可防止發生聚合物黏附於聚合器內壁。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： Olefin polymerization catalyst and method for polymerizing an olefin using the catalyst)

A novel olefin polymerization catalyst comprising:

- (A) a transition metal compound comprising a transition metal having η -bonded thereto a cyclic anionic ligand;
- (B) a mixture of (B-1) an activator compound capable of forming, together with component (A), a metal complex having a catalytic activity and (B-2) an organometal compound, the activator compound (B-1) comprising a cation and a noncoordinating, compatible anion; (C) a solid component; and optionally (D) an organoaluminum compound, wherein the catalyst is obtained by contacting components (A) to (C) and optionally component (D). The olefin polymerization catalyst of the present invention is advantageous not only in that it has high polymerization activity, but also in that an olefin polymer having excellent powder characteristics can be efficiently produced by suspension polymerization (slurry polymerization) or gaseous phase polymerization in a continuous manner, using a commercial scale plant, while preventing the occurrence of adherence of the polymer to the inside surfaces associated with a polymerizer.

訂

線

五、發明說明 (24)

93.4.16

屬化合物 (B - 2) 係以下列分子式 (1 0) 代表 :



其中

R 各自分別代表 C₁ - C₁₂ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 C₆ - C₂₀ 芳香族基團 ;

X 各自分別代表鹵素，氫或 C₁ - C₁₀ 烷氧基基團 ;
且

n 為 1 , 2 或 3 。

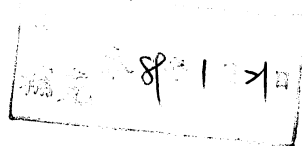
1 1 . 如上述 1 至 1 0 項中任一項之觸媒，其中固體成分 (C) 係至少一物質其係選自含有二氧化矽，氧化鋁，氧化鎂，氯化鎂，氧化鋯，二氧化鈦，氧化硼，氧化鈣，氧化鋅，氧化鋇，氧化釩 (V) ，氧化鉻，氧化鈦，其混合物及其氧化物絡合物之群組，各自基本上不含羥基基團。

1 2 . 如上述 1 至 1 1 項中任一項之觸媒，其中固體成分 (C) 係經處理之二氧化矽，其基本上不含羥基基團，其製作之方法包含：將二氧化矽於 1 5 0 °C 或更高之溫度作熱處理而得到預處理之二氧化矽，其表面帶有羥基基團 (其量為每克二氧化矽含 0 . 0 5 至 1 0 m m o l) ; 再以有機金屬化合物 (其量為羥基基團之 1 至 5 倍莫耳量) 處理此經預處理之二氧化矽表面。

1 3 . 如上述 1 至 1 2 項中任一項之觸媒，其中該觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



五、發明說明 (38)

m 定義如上；

本發明中之觸媒，為一金屬絡合物其係由成分 (A) 與 (B - 1) 反應而形成，且該金屬絡合物作為本發明觸媒之活性種類，其具有高的烯烴聚合活性。

在本發明中之觸媒中，成分 (C) 作為載體而將上述活性種類〔即由成分 (A) 與 (B - 1) 反應而形成之金屬絡合物〕支撐在其上。

本發明中之觸媒中，成分 (B - 2) 係用以在活性種類與成分 (C) 之間形成鍵結。

本發明觸媒之特色在於，用作為成分 (C) 之固體成分基本上不含羥基基團，且成分 (B - 1) 與 (B - 2) 係以其混合物形式提供，故即使成分 (B - 1) 具有反應性基團 (如羥基基團) ，此反應性基團將與成分 (B 2) 反應。基於上述特色可推定，該活性種類與成分 (C) 係以物理吸附相互結合，而非化學鍵結。本發明之觸媒中活性種類與成分 (C) 係以物理吸附相互結合，其優點不只在觸媒活性種類可強力地鍵結於載體 (在作為烯烴聚合觸媒，觸媒活性種類可強力鍵結於載體尤其重要，以防止發生聚合物鍋垢黏著於聚合器內表面) ，也在於觸媒具有高觸媒活性。這是很出乎意料的，因為傳統上相信，為達到使活性種類強力結合於烯烴聚合觸媒及載體，必須經由化學鍵結活性種類及載體。例如，W O 9 6 / 2 8 4 8 0 揭示了一烯烴聚合觸媒，其中此活化劑化合物 (其係與過渡金屬化合物形成金屬錯合物作為活性物質) 與載體之相互鍵結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

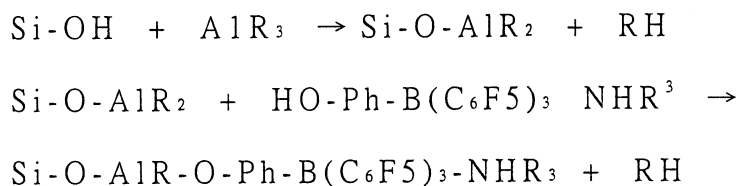
訂

五、發明說明 (49)

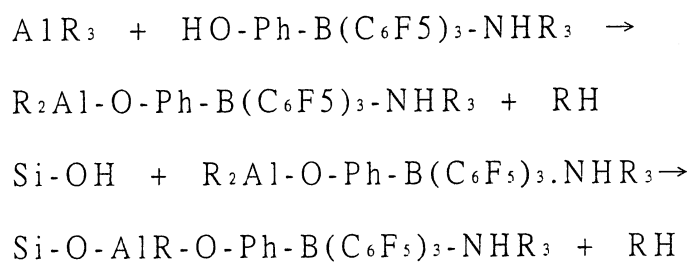
物，與一過渡金屬化合物（即一化合物其中包含一帶有 η -鍵結於環狀陰離子配基之過渡金屬）混合，使該過渡金屬化合物與活化劑化合物反應形成金屬絡合物，作為活性種類，而得到觸媒。

上述方法（1）及上述方法（2）可分別以下列反應結構說明。

方法（1）（化學鍵結）：



方法(2)(化學鍵結)：



意即，在 W O 9 6 / 2 8 4 8 0 之觸媒中，觸媒之活性種類與載體係以化學鍵結相互結合，使用羥基基團鍵結於活化劑化合物或載體上，與本發明之觸媒不同，本發明中觸媒之活性種類與載體係以物理吸附而相互結合。

本發明中，當使用如上述 W O 9 6 / 2 8 4 8 0 相同成分之觸媒，將此活化劑化合物〔成分（B-1）〕固定於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

8/12/修正
補充

五、發明說明(98)

表 2

| No. | AlR_nX_{3-n} | AlR_nX_{3-n} 硼酸鹽 比率 | 硼酸鹽 ($\mu\text{mol}/$ g SiO_2) | Ti($\mu\text{mol}/\text{g SiO}_2$) | 共單體 | MI ($\text{g}/10\text{min}$) | 密度 (g/cm^3) | 活性(kg 聚合物 $/\text{g-Ti}\cdot\text{hr}$) | 總體密度 (g/cm^3) | 平均直徑 (μm) | 反應器 生垢 |
|--------|----------------|-----------------------------|---|--------------------------------------|------|-----------------------------------|----------------------------------|---|------------------------------------|---------------------------|-----------|
| 實施例9 | $AlMe_3+EtOH$ | 0.3 | 80 | 60 | 1-己烯 | 3 | 0.950 | 1,730 | 0.38 | 250 | 未發現 |
| 實施例10 | $AlMe_3+EtOH$ | 0.3 | 80 | 60 | 1-丁烯 | 1 | 0.935 | 1,850 | 0.39 | 250 | 未發現 |
| 實施例11 | $AlEt_3$ | 0.3 | 80 | 60 | 1-丁烯 | 5 | 0.941 | 2,050 | 0.33 | 300 | 未發現 |
| 比較實施例2 | $AlEt_3$ | 50 | 80 | 80 | 1-己烯 | 3 | 0.950 | 1,720 | 0.23 | 200 | 未發現 |

* 說明

“反應器生垢”意指發生乙烯聚合物黏著於熱壓釜或反應器之內表面。

(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

環狀陰離子配基選擇性地帶有 1 至 8 取代基，各個分別帶
有高達 20 個非氫原子，且分別係選自含有 C₁-C₂₀ 碳氫
化合物基團，鹵素，C₁-C₁₂ 鹵素-取代碳氫化合物基團
，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
及鹵素矽烷基基團之群組；

M 代表一過渡金屬，其係選自鈦、鋯及鉛，各自分別
帶有 + 2，+ 3 或 + 4 之式量氧化狀態，此過渡金屬係以
 η^5 鍵結形式鍵結於至少一個 L；

W 代表二價取代基，帶有高達 50 個非氫原子，其中
帶有一價鍵結於 L 且一價鍵結於 M，故 W，L 及 M 共同形
成一金屬環；

X 各自分別代表一具有高達 60 個非氫原子之配基，
其為一單價 σ -鍵結的陰離子配基，一個具有兩價均鍵結於
M 之二價 σ -鍵結的陰離子配基，或一具有一價鍵結於 M 及
一價鍵結於 L 之二價 σ -鍵結陰離子配基；

X' 各自分別代表一中性路易士鹼 (Lewis base) 配基
化合物，帶有高達 40 個非氫原子；

j 為 1 或 2，但當 j 為 2，二個 L 配基經由具有高達
20 非氫原子之二價基團係選擇性地鍵結在一起，其係選
自含有 C₁-C₂₀ 烴二基基團，C₁-C₁₂ 鹵基烴二基基團，
C₁-C₁₂ 伸烴基氧基基團，C₁-C₁₂ 伸烴基氨基基團，矽
烷二基基團，鹵基矽烷二基基團及伸矽基胺基之群組；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

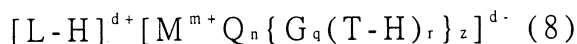
六、申請專利範圍

k 為 0 或 1 ；

p 為 0 ， 1 或 2 ， 具但書 ， 當 X 為單價 σ - 鍵結陰離子配基或二價 σ - 鍵結陰離子配基 ， 其中一價鍵結於 M 且一價鍵結於 L ， p 為整數其係 1 或小於 M 之式量氧化狀態數目 ， 且當 X 為二價 σ - 鍵結陰離子配基帶有兩個價均鍵結於 M ， p 為整數其係 (j + 1) 或小於 M 式量氧化狀態之數目 ； 且

q 為 0 ， 1 或 2 ，

該活化劑化合物 (B - 1) 係以下列分子式 (8) 代表 ；



其中 ；

$[L-H]^{d+}$ 代表一提供質子的布朗士 (Bronsted) 酸 ，

其中

L 代表中性路易士鹼 ，

且

d 為 1 至 7 之整數 ； 且

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

其中

M 代表硼 ，

Q 各自分別係選自含有氫化物 ， 鹵化物 ， $C_2 - C_{20}$ 二烷基醯胺基基團 ， $C_1 - C_{20}$ 醇化物基團 ， $C_6 - C_{30}$ 芳香族

六、申請專利範圍

羥基氧化物基團， $C_1 - C_{30}$ 碳氫化合物基團， $C_1 - C_{40}$ 鹵素-取代碳氫化合物基團及 $C_1 - C_{40}$ 烴基-或 $C_1 - C_{40}$ 鹵素烴基-取代有機準金屬基團之群組，其中 Q 為鹵化物時，Q 不能大於 1，

G 各自分別代表 $C_1 - C_{30}$ 多價碳氫化合物基團其帶有 $(r + 1)$ 價，

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 $C_1 - C_8$ 三烴基鍺基團，

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 定義如上，且

$n + z - m = d$ ，

該有機金屬化合物 (B-2) 係以下列分子式 (10) 代表：



其中

R 各自分別代表 $C_1 - C_{12}$ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 $C_6 - C_{20}$ 芳香族基團；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

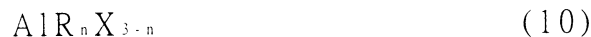
六、申請專利範圍

X 各自分別代表鹵化物，氫化物或 C₁-C₁₀ 醇化物基團；且

n 為 1，2 或 3，

該固體成分（C）係至少一物質其係選自含有二氧化矽，氧化鋁，氧化鎂，氯化鎂，氧化鋯，二氧化鈦，氧化硼，氧化鈣，氧化鋅，氧化鋇，氧化釩（V），氧化鉻，氧化鈦，其混合物及其氧化物絡合物之群組，各自基本上不含羥基基團，

該可選擇之有機鋁化合物（D）係以下列分子式（10）代表：



其中

R 各自分別代表 C₁-C₁₂ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 C₆-C₂₀ 芳香族基團；

X 各自分別代表鹵化物，氫化物或 C₁-C₁₀ 醇化物基團；且

n 為 1，2 或 3，

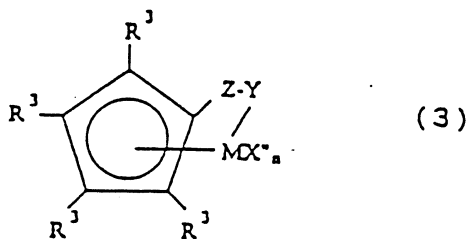
該觸媒係由接觸成分（A）至（C）及選擇性地成分（D）而得。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中所謂過渡金屬化合物（A）係以下列分子式（3）代表：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · · · · · 訂 · · · · ·

六、申請專利範圍



其中：

M 代表一過渡金屬其係選自含有鈦，鋯及鉛之群組，各自分別帶有 + 2，+ 3 或 + 4 之式量氧化狀態；

R³ 各自分別代表一取代基，其帶有高達 20 個非氫原子，其係選自含有氫，C₁-C₈ 碳氫化合物基團，矽烷基基團，三氫鎢基基團，氰基基團，鹵素及其組合之群組，具但書，當 R³ 取代基為 C₁-C₈ 碳氫化合物基團，矽烷基基團或三氫鎢基基團，二個相鄰 R³ 取代基係選擇性地鍵結在一起共同形成二價基團，因而形成一環，協同在環戊二烯環上二個碳原子間之鍵結，其係鍵結於二個相鄰 R³ 取代基；

Xⁿ 各自分別代表一取代基，其帶有高達 20 個非氫原子，係選自含有鹵化物，C₁-C₂₀ 碳氫化合物基團，C₁-C₁₈ 烴基氧基基團 C₁-C₁₈ 烴基氨基基團，矽烷基基團，C₁-C₁₈ 烴基醯胺基基團，C₁-C₁₈ 烴基磷基基團，C₁-C₁₈ 烴基亞磺基基團及其組合之群組，具但書，二個 Xⁿ 取代基選擇性地共同形成中性 C₄-C₃₀ 共軛二烯或選擇性地共同形成二價基團；

Y 代表 -O-，-S-，-NR* 或 -PR*-，其中 R* 代表氫，C₁-C₁₂ 碳氫化合物基團，C₁-C₈ 烴基氧基基團，矽烷基基團，C₁-C₈ 鹵化烷基基團，C₆-C₂₀ 鹵化芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

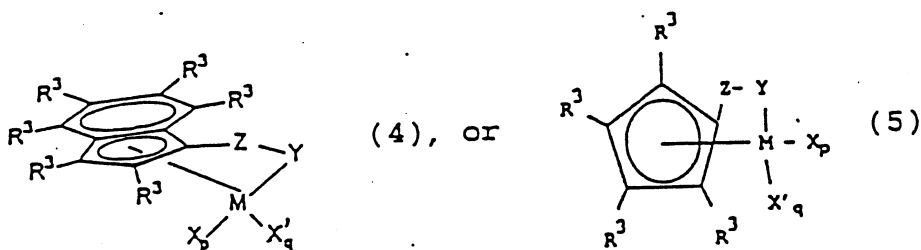
六、申請專利範圍

香族基團或其組合；

Z 代表 $S i R^{*2}$, $C R^{*2}$, $S i R^{*2} S i R^{*2}$,
 $C R^{*2} C R^{*2}$, $C R^{*} = C R^{*}$, $C R^{*2} S i R^{*2}$ 或
 $G e R^{*2}$. 其中 R^{*} 定義如上；且

n 為 1 , 2 或 3 。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中所謂過渡金屬化合物 (A) 係以下列分子式 (4) 或 (5) 代表：



其中：

M 代表一過渡金屬，其係選自含有鈦，銦及鉛之群組，各自分別帶有 + 2 , + 3 或 + 4 之式量氧化狀態；

R^3 各自分別代表一取代基，其帶有高達 20 個非氫原子，其係選自含有氫， $C_1 - C_8$ 碳氫化合物基團，矽烷基基團，三氫鍍基基團，氰基基團，鹵素及其組合之群組，具但書，當 R^3 取代基為 $C_1 - C_8$ 碳氫化合物基團，矽烷基基團或三氫鍍基基團，二個相鄰 R^3 取代基係選擇性地鍵結在一起共同形成二價基團，因而形成一環，協同在環戊二烯環上二個碳原子間之鍵結，其係鍵結於二個相鄰 R^3 取代基；

X 各自分別代表一取代基，其帶有高達 20 個非氫原

六、申請專利範圍

子，其係選自含有鹵化物， C_1-C_{20} 碳氫化合物基團， 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）膦基基團， C_1-C_{12} 烴基亞磺基基團，矽烷基基團及其組合之群組，或代表一穩定陰離子配基，其係選自含有烯丙基基團，2-（N，N 二甲基氨基甲基）苯基基團及 2-（N，N-二甲基氨基）苯甲基基團之群組，或代表二價基團，其係衍生自 C_4-C_{30} 共軛二烯，具但書，X 與 M 選擇性地共同形成一金屬環戊烯基團；

X，各自分別代表一中性共軛或非共軛之二烯，其帶有高達 40 個碳原子，其為未取代或經以至少一 C_1-C_{12} 碳氫化合物基團取代並與 M 共同形成 π -絡合物；

Y 代表 -O-，-S-，-NR* 或 -PR*-，其中 R* 代表氫， C_1-C_{12} 碳氫化合物基團， 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， C_6-C_{20} 鹵化芳香族基團或其組合；

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

p 為 0，1 或 2；且

q 為 0 或 1，

具但書：

當 p 為 2 及 q 為 0，M 之式量氧化狀態為為 +4，X 各自分別代表一取代基，其帶有高達 20 個非氫原子，其係選自含有鹵化物， C_1-C_{20} 碳氫化合物基團， C_1-C_{12}

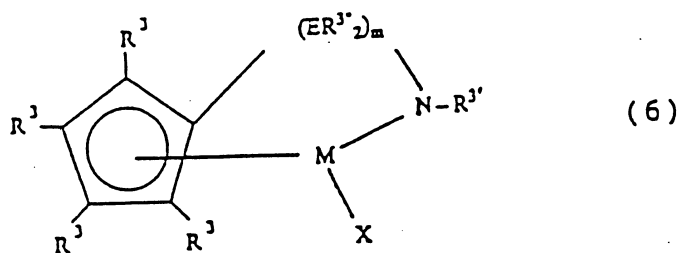
六、申請專利範圍

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）膦基基團， $C_1 - C_{12}$ 烴基亞磺基基團，矽烷基基團及其組合之群組；

當 p 為 1 及 q 為 0， M 之式量氧化狀態為 $+3$ ， X 代表一穩定陰離子配基，其係選自含有烯丙基基團，2-（ N, N -二甲基氨基甲基）苯基基團及 2-（ N, N -二甲基氨基）苯甲基基團之群組，或 M 之式量氧化狀態為 $+4$ 且 X 代表二價基團，其係來自 $C_4 - C_{30}$ 共軛二烯或 X 及 M 共同形成金屬茂環戊烯基團；且

當 p 為 0 及 q 為 1， M 之式量氧化狀態為 $+2$ ， X 代表中性共軛或非共軛二烯帶有高達 40 碳原子，其未取代或經以至少一 $C_1 - C_{12}$ 碳氫化合物基團取代，並與 M 共同形成 π -絡合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中所謂過渡金屬化合物（A）係以下列分子式（6）代表：



其中：

M 代表鈦；

X 代表 s -反二烯係選自含有 s -反- η^4 -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯， s -反- η^4 -3-甲基 1, 3-戊二烯，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

s-反- η^4 -1, 4-二苯甲基-1, 3-丁二烯, s-反- η^4 -2, 4-己二烯, s-反- η^4 -1, 3-戊二烯, s-反- η^4 -1, 4-二甲苯基-1, 3-丁二烯及 s-反- η^4 -1, 4-二(三甲基矽烷基)-1, 3-丁二烯之群組, 或代表 s-順二烯其與 M 形成 π -絡合物, 且係選自含有 s-順 η^4 -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯, s-順 η^4 -3-甲基-1, 3-戊二烯, s-順 η^4 -1, 4-二苯甲基-1, 3-丁二烯, s-順 η^4 -2, 4-己二烯, s-順 η^4 -1, 3-戊二烯, s-順 η^4 -1, 4-二甲苯基-1, 3-丁二烯及 s-順 η^4 -1, 4-二(三甲基矽烷基)-1, 3-丁二烯之群組;

R^3 各自分別代表一取代基, 其係選自含有氫, C_1-C_{10} 碳氫化合物基團, 矽烷基基團及其組合之群組, 具但書, 當此 R^3 取代基為 C_1-C_{10} 碳氫化合物基團或矽烷基基團, 二個相鄰 R^3 取代基係選擇性地鍵結在一起共同形成二價基團, 因而形成一環, 協同在環戊二烯環上二個碳原子間之鍵結, 其係鍵結於二個相鄰 R^3 取代基;

$R^{3'}$ 代表 C_1-C_{10} 烴基基團;

$R^{3''}$ 各自分別代表氫或 C_1-C_{10} 烴基基團

E 各自分別代表矽或碳; 且

m 為 1 或 2。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之觸媒, 其中所謂活化劑化合物 (B-1) 係以下列分子式 (9) 代表:



(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：

[L-H]⁺ 代表一提供質子的布朗士(Bronsted)酸，

其中

L 代表中性路易士鹼，其中含有碳，氮，磷或硫；且

[BQ₃Q']⁻ 代表一非配位、相容的陰離子，

其中

Q 各自分別代表 C₆-C₂₀ 芳香族基團，其係未取代或經以至少一取代基取代，該取代基係選自含有 C₁-C₁₂ 碳氫化合物基團及鹵素之群組，且

Q' 代表 C₆-C₂₀ 經以羥基基團取代之芳香族基團。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之觸媒，其中所謂固體成分 (C) 係經處理之二氧化矽，其基本上不含羥基基團，其製作之方法包含：將二氧化矽於 150 °C 或更高之溫度作熱處理而得到預處理之二氧化矽，其表面帶有羥基基團 (其量為每克二氧化矽含 0.05 至 10 mmol)；再以有機鋁化合物 (其量為羥基基團之 1 至 5 倍莫耳量) 處理此經預處理之二氧化矽表面。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任何一項之觸媒，其製造方法包含下列步驟：

(i) 充分混合並使此活化劑化合物 (B-1) 與有機金屬化合物 (B2) 相互接觸而形成成分 (B)，

(ii) 充分混合並使成分 (B) 與固體成分 (C) 相互接觸，而得到成分 (B) 與 (C) 之混合物，及

(iii) 充分混合並使該過渡金屬化合物 (A)，

六、申請專利範圍

與成分 (B) 及 (C) 之混合物相互接觸，

其中至少一項成分 (其係選自含有用於步驟 (i i i) 之成分 (A) 及用於步驟 (i i) 之成分 (C) 之群組) 係選擇性地呈現其與成分 (D) 混合之形式，且成分 (D) 係選擇性地加入此混合物 (此混合物係得自在步驟 (i i) 中而在步驟 (i i i) 之前) 。

8 . 一種製造乙烯均聚物或乙烯共聚物之方法，其包含使用如申請專利範圍第 1 項之觸媒而將乙烯均聚合，或將烯與至少一共單體共聚合，該共單體係選自含有以下列分子式代表 $H_2C = CHR$ 之 α - 烯烴之群組，其中 R 為甲基基團，乙基基團， $C_3 - C_{18}$ 線型、分枝的或環狀烷基基團或 $C_6 - C_{20}$ 芳香族基團， $C_3 - C_{20}$ 環狀烯烴，及 $C_4 - C_{20}$ 線型、分枝的或環狀二烯。