

公告本

申請日期	87 年 2 月 10 日
案 號	87101784
類 別	108F4/16

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

557306

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製造立體特異性聚合物之方法
	英 文	Process for producing stereospecific polymers
二、發明 創作人	姓 名	(1) 艾德華·珊紹門 Shamsoum, Edwar S. (2) 馬格瑞特·洛斐茲 Lopez, Margarito
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國
	住、居所	(1) 美國德州休士頓羅伯萊利海灣廣場 17100 號 17100 Loblolly Bay Court, Houston, Texas 77059, USA (2) 美國德州·帕沙迪納·凱彼投街 2306 號 2306 Capital Street, Pasadena, TX 77502 USA
	代 表 人 姓 名	(1) 米爾頓·諾伍·查爾斯 Cheairs, Milton Norwood
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 芬娜工業技術股份有限公司 Fina Technology Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德克薩斯州·達拉斯第四一〇號郵政信箱 P. O. Box 410, Dallas, TX 75221, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 米爾頓·諾伍·查爾斯 Cheairs, Milton Norwood

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 1997 年 2 月 11 日 08/798,245 ☒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

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明係關於在載體上的立體剛性金屬雙伍環觸媒，可用於從乙烯系不飽和單體生產立體特異性的聚合物，且更具體地說，係關於摻混分子篩載體之觸媒及其用途。

發明背景

間規則性及全規則性為立體特異性的結構關係，其與從不同的單體形成立體規則性聚合物相關，立體特異性的增長可適用在乙烯系不飽和單體之聚合反應，例如 $C_3 + \alpha$ 烯烴類、1-二烯類例如 1,3-丁二烯、經取代的乙烯化合物例如乙烯基芳族化合物例如苯乙烯或氯乙烯、乙烯基醚類例如烷基乙烯基醚類例如異丁基乙烯基醚、或甚至芳基乙烯基醚類，立體特異性聚合物之增長在製造全規則或間規則性結構的聚丙烯時可能是最重要之處。

間規則性聚合物具有獨特的立體化學結構，其中具有不對稱碳原子對掌性組態之單體單位彼此間隔且規則地排列在主聚合物鏈上，間規則性聚丙烯首先被 Natta et al 揭示在美國專利 3,258,445，根據此專利之揭示，間規則性聚丙烯的製造可經由使用從三氯化鈦及二乙基單氯化銨製備的觸媒，頒布給 Natta et al 的美國專利 3,305,538 及頒布給 Emrick 的美國專利揭示其他的觸媒系統。

根據上述專利之揭示，以及此項技藝中已知的情形，間規則性聚丙烯的結構及性質明顯地與全規則性聚丙烯不

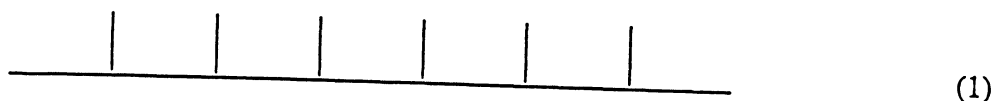
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

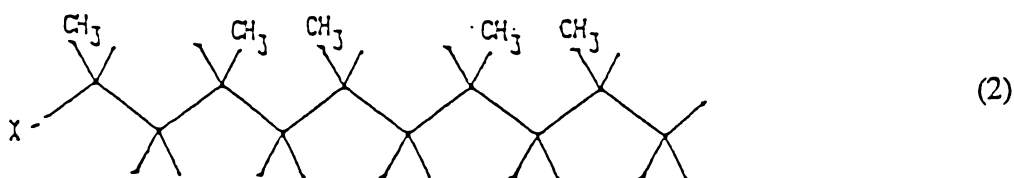
五、發明說明 (2)

同，全規則性結構通常敘述為含有甲基連接至在穿過聚合物主鏈的假設平面同側的連續單體單位之三級碳原子上，例如全部的甲基都在平面的上方或下方，使用費歇爾投影公式，全規則性聚丙烯的立體化學序列可描述如下：



另一種描述結構的方式是經由使用 N M R，Bovey 氏對全規則性五價物之 N M R 命名為 . . . m m m m . . . 其中各 "m" 代表一個 "中間的" 二價物，或在該聚合物主鏈相同平面上的連續性甲基，根據此項技藝中已知的情形，在主鏈結構中的任何偏移或反轉會降低聚合物的全規則度及結晶度。

與全規則性結構相反，間規則性丙烯聚合物為彼等其中甲基連接至位於聚合物平面相間隔兩側主鏈上的連續單體單位之三級碳原子上，間規則性聚丙烯可用鋸齒狀描述如下：

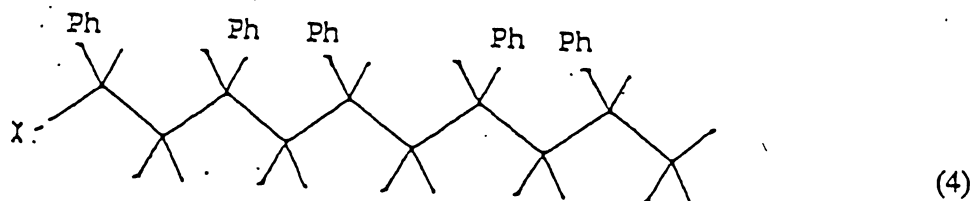
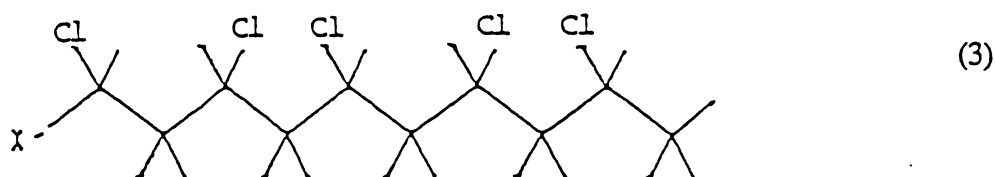


間規則性聚氯乙烯及聚苯乙烯之各相對應描述為：

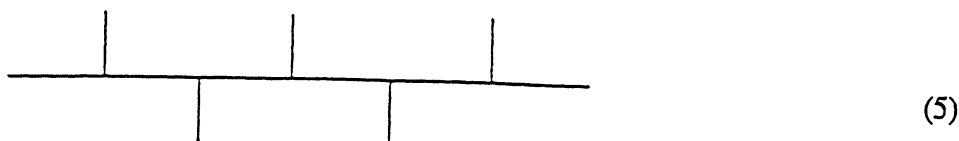
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)



使用費歇爾投影公式，聚丙稀之間規則性聚合物或聚合物塊的結構可表示為：



間規則性聚合物為半結晶態，且相同於全規則性聚合物，都不溶於二甲苯，從結晶度可辨別間規則性及全規則性聚合物與不規則性聚合物，不規則性聚合物為非結晶態且極易溶於二甲苯，不規則性聚合物在聚合物鏈上沒有顯示規則化順序的重複單位且主要形成蠟質產物。

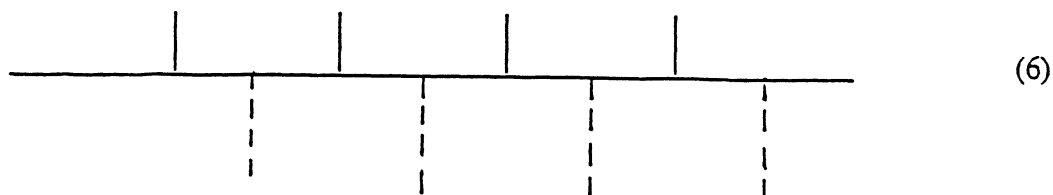
還有另一種同時具有全規則性及不規則性特徵的聚合物組態，此可用半全規則性聚丙稀作為實例，半全規則性聚丙稀的特徵是每個間隔的甲基是在聚合物的同側，而其他的甲基則隨意地在聚合物主鏈的同側或反側，半全規則性聚丙稀可用下列的費歇爾投影公式表示，如同虛線所示，間隔的甲基具有隨意的立體組態。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

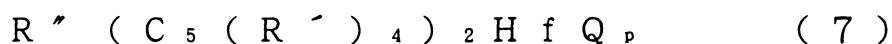
線

五、發明說明(4)



半全規則性聚丙烯雖然有半規則化的結構，因為間隔甲基單位之不規則化而主要為非結晶態。

在大多數情形下，較佳的聚合物組態主要是全規則性或間規則性聚合物及非常少量的不規則性聚合物，產生全規則性聚烯烴之觸媒揭示在美國專利 4,794,096 及 4,975,403，這些專利揭示對掌立體剛性的金屬雙伍環觸媒，可將烯烴聚合而形成全規則性聚合物，尤其適用於高度全規則化聚丙烯之聚合反應，根據例如前述美國專利 4,794,096 之揭示，是經由延伸在環戊二烯基之間的結構性橋而賦予金屬雙伍環配位基的立體剛性，具體揭示在此專利中的為立體規則性鈐金屬雙伍環，可用下式代表：



在式(7)中， $(C_5(R')_4)$ 為環戊二烯基或經取代的環戊二烯基， R' 為彼此獨立的氫或含1-20個碳原子之烴基，且 R'' 為延伸在環戊二烯基之間的結構性橋， Q 為鹵素或含1-20個碳原子之烴基例如烷基、芳基、烯基、烷芳基、或芳烷基，且 p 為2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

生產間規則性聚丙烯或其他間規則性聚烯烴的觸媒及製備此類觸媒之方法揭示在前述的美國專利

4,892,851, 這些觸媒也是橋接的立體剛性金屬雙伍環觸媒, 但是在此情形下, 觸媒含的結構性橋延伸在不相同的環戊二烯基之間且可用下式表示:



在式(8)中, C_p 代表環戊二烯基或經取代的環戊二烯基, R 及 R' 代表含 1 - 20 個碳原子之烴基, R'' 為環間的結構性橋並使觸媒具有立體剛性, Me 代表過渡金屬, 且 Q 為烴基或鹵素, 選擇 R'_m 使得 $(C_p R'_m)$ 為與 $(C_p R_n)$ 立體性不相同的經取代環戊二烯基環, 在式(8)中, n 在 0 - 4 間變化 (0 表示沒有烴基, 也就是未經取代的環戊二烯基環), m 在 1 - 4 間變化且 k 在 0 - 3 間變化, 立體性不相同的環戊二烯基環產生主要是間規則性聚合物而不是全規則性聚合物。

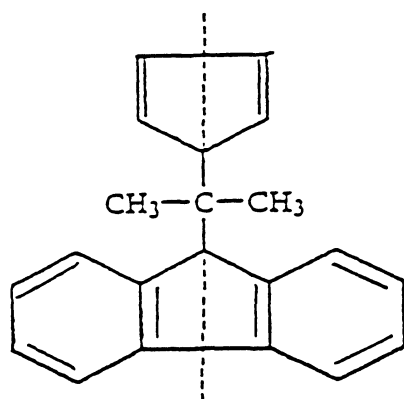
具體揭示在美國專利 4,892,851 中的為橋接的金屬雙伍環配位基並含有不同的環戊二烯基, 使得 6,6-二甲基富烯與經取代的環戊二烯、茆反應而產生具有亞異丙烯橋結構特徵之配位基, 此配位基結構較宜具有兩邊對稱性之特徵, 例如下列的亞異丙烯(環戊二烯基茆基)結構:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

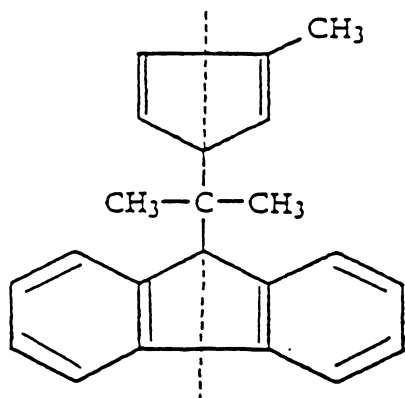
五、發明說明(6)



(9)

如式(9)所示，配位基結構之兩邊對稱性是由通過橋結構及過渡金屬原子並用虛線代表對稱平面之平衡定向表示。

前述結構可和使用缺乏兩邊對稱性的金屬雙五環觸媒做比對，根據頒布給 Ewen 的美國專利 5,036,034 之揭示，其可用於生產半全規則性聚丙烯，代表沒有兩邊對稱性的化合物實例為亞異丙烯(3-甲基環戊二烯基-1-苄基)二氯化鋯，其配位基結構可用下式表示：



(10)

根據前述 Ewen 5,034 專利中的更詳細說明，缺少的兩邊對稱性是由相對於虛線右側的結構與左側的結構不同，因為甲基取代在環戊二烯基的末梢位置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

五、發明說明(7)

根據上述的不同金屬雙伍環結構，可用於所謂的「天然金屬雙伍環」，在此情形下使用鋁烷（alomoxane）例如甲基鋁烷作為輔助觸媒，或可用於所謂的「陽離子金屬雙伍環」，其中摻混安定非配位性的陰離子且通常不需要使用鋁烷，間規則性陽離子金屬雙伍環揭示在例如頒布給 Razavi 的美國專利 5,243,002，根據其中的敘述，此金屬雙伍環陽離子的特徵是該陽離子性金屬雙伍環配位基含空間上不同的環結構，其連結至正電荷的配位性過渡金屬原子，此金屬雙伍環陽離子結合一個安定非配位性的抗衡陰離子。

前述 Razavi '002 專利也揭示經由經取代的環戊二烯基環之間的位阻關係而建立的立體剛性關係，其可防止環結構順著配位軸旋轉，或者是，環戊二烯基可經高度取代，經由取代基引發相當低的動能狀態，以便在觸媒溫度下防止環結構順著配位軸旋轉，此陽離子性金屬雙伍環當然也可像其中性的抗衡部份，經由環戊二烯基之間的結構性橋而具有立體剛性關係。

頒布給 Elder et al 的美國專利 5,225,500 揭示立體剛性的陽離子性金屬雙伍環，其中尤其是包括可用於製造間規則性聚合物之橋接的金屬雙伍環觸媒，專利 5,225,500 之橋接的金屬雙伍環觸媒含未經平衡的金屬雙伍環陽離子及金屬雙伍環陽離子之安定非配位性的抗衡陰離子，此金屬雙伍環陽離子的特徵是該陽離子性金屬雙伍環配位基含空間上不同的環結構，其連結至正電

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(8)

荷的配位性過渡金屬原子，至少其中一個此不同的環戊二烯環是經取代，相對於金屬原子觸媒之配位性金屬雙伍環，兩者為立體剛性關係，且如同先前之敘述，可經由不相同的環戊二烯基之間的結構性橋而具有立體剛性關係。

在 α -烯烴的聚合反應中使用的觸媒可分為在載體上的觸媒或不在載體上的觸媒，有時候稱為均勻性觸媒，傳統上使用金屬雙伍環觸媒作為不在載體上或均勻性的觸媒，雖然如同下文之敘述，其也可用於在載體上的觸媒成份中，傳統上在載體上的觸媒成為“習知的” Ziegler-Natta 觸媒，例如在活性二氧化鎂上的四氯化鈦揭示在例如頒布給 Myer et al 之美國專利 4,298,718 及

4,544,717，在載體上的觸媒成份，根據 Myer '718 專利之敘述，包括在“活性”無水二鹵化鎂例如二氧化鎂或二溴化鎂上的四氯化鈦，在 Myer '718 的在載體上的觸媒成份，係與輔助觸媒例如烷基鋁化合物例如三乙基鋁 (TEAL) 結合使用，Myer '717 專利揭示一種類似的化合物，其也可摻混電子供體化合物，其形式可為例如不同的胺類、膦類、酯類、醛類及醇類。

雖然金屬雙伍環觸媒通常都是作為均勻性觸媒使用，此項技藝中也已知有提供在載體上的金屬雙伍環觸媒，根據頒布給 Welborn 的美國專利 4,701,432 及 4,808,561，金屬雙伍環觸媒成份可在載體上的觸媒形式下使用，根據 Welborn '432 專利之敘述，此載體可為任何載體例如滑石、無機氧化物或樹脂性的載體物質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

例如據烯烴，具體的無機氧化物包括氧化矽及氧化鋁，可單獨使用或結合其他的無機氧化物例如氧化鎂、氧化鈦、氧化鋯等，非金屬雙伍環過渡金屬化合物例如四氯化鈦也可摻混至在載體上的觸媒成份中，Welborn '561 專利中揭示一種非均勻性的觸媒，其係經由金屬雙伍環與鋁烷反應並結合載體物質所形成，同時含有均勻性金屬雙伍環成份及非均勻性成份的觸媒系統，可為“習知的”在載體上的 Ziegler-Natta 觸媒，例如在載體上的四氯化鈦，揭示在頒布給 Shamshoum et al 的美國專利 5,242,876。

包含在載體上的金屬雙伍環觸媒之不同的其他觸媒系統揭示在頒布給 Suga et al 的美國專利

5,308,811 及頒布給 Matsumoto 的美國專利 5,444,134，在兩個專利中載體的特徵都是不同的高表面積無機氧化物或類似黏土的物質，在頒布給 Suga et al 的專利中，載體的特徵是黏土礦、離子交換疊層化的化合物、矽藻土、矽酸鹽類或沸石類，根據 Suga 之敘述，高表面積的載體物質必須有半徑至少為 20 埃的孔洞體積，在 Suga 的敘述中具體揭示且較佳的載體為黏土及黏土礦例如蒙脫土，在 Suga 中觸媒成份的製備係經由混合載體物質、金屬雙伍環、及有機鋁化合物例如三乙基鋁、三甲基鋁、不同的烷基氯化鋁、醇鹽或氫化物或鋁烷例如甲基鋁烷、乙基鋁烷等，三種成份可在任何順序下混合，或可使其同時接觸，頒布給 Matsumoto 的專利同樣也揭示一種在載體上的觸媒，其中載體可提供為無機氧化物載體例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 及其混合物例如矽鋁、沸石、鐵酸鹽及玻璃纖維，其他的載體包括 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{O}-\text{Et})_2$ 、及聚合物例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、經取代的聚苯乙烯及聚芳基化合物、澱粉類、及碳，載體較宜具有 $50-500$ 平方米／克的表面積及 $20-100$ 微米的粒子大小。

發明概述

根據本發明，提供在載體上的立體特異性觸媒及使衍生自含三或更多碳原子之乙烯系不飽和單體或經取代的乙烯基化合物例如苯乙烯及氯乙烯之聚合物鏈立體全規則性成長之方法，本發明之較佳應用是在 $\text{C}_3-\text{C}_4 \alpha$ 烯烴類之立體特異性成長，尤其是聚合丙烯而生產間規則性聚丙烯，在進行本發明時，提供一種在載體上的金屬雙伍環觸媒，其中含立體剛性的金屬雙伍環觸媒成份及至少一種烷基鋁烷及烷基鋁化合物之輔助觸媒成份，該金屬雙伍環觸媒化合物含有一個金屬雙伍環配位基結構其中兩個立體相異性的環戊二烯環結構與中間的過渡金屬原子配位在一起，至少一個環戊二烯基環結構為經取代的環戊二烯基，其提供相對於該過渡金屬原子之定向，其與另一個環戊二烯基的立體定向不同，兩個環戊二烯基彼此的關係是經由橋或取代基，此提供相對於配位性過渡金屬原子之立體剛性關係，防止該環結構旋轉，金屬雙伍環觸媒成份及輔助觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(11)

成份都支撐在分子篩上，分子篩的平均有效孔徑低於至少其中一個該環結構之動態直徑，使在載體上的觸媒在聚合反應區與含3或更多碳原子之乙烯系不飽和單體或經取代的乙烯化合物在聚合反應情形下接觸，使單體產生間規則特異性的聚合反應。

在本發明的一個較佳具體實施例中，在載體上的觸媒摻混平均有效孔徑在5-10埃範圍內的分子篩載體，在一個用途中，該金屬雙伍環成份較宜為含配位體結構的未平衡金屬雙伍環，其中立體剛性是藉由延伸在不同環戊二烯基之間的結構橋產生，例如芴基、環戊二烯基、顯示兩側對稱性的配位基，在此情形下，較佳的沸石結構為平均有效孔徑或“窗口”在5-10埃的範圍，具體的較佳沸石載體係選自包括Y沸石、X沸石、絲光沸石、及 β 沸石。

在本發明之另一方面，該金屬雙伍環觸媒為全特異性觸媒，其特徵是含對掌-立體剛性的金屬雙伍環配位基，例如亞甲基、或經二取代的矽烷基、乙烯橋接化的雙印基或經取代的雙印基，在此沸石分子篩載體較宜為平均有效孔徑在5-10埃的範圍。

發明說明

本發明係關於在載體上的立體特異性金屬雙伍環的方法，其可為中性或陽離子性，且其可有效地用在立體特異性聚合物增長，尤其是間規則性聚合物增長，以便提供增

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(12)

高規則化的聚合物結構，如同先前之敘述，習知的 Ziegler-Natta 觸媒及金屬雙伍環型觸媒都可負載在不同的載體上，如同先前頒布給 Myer 的專利指出，當在載體上的 Ziegler-Natta 型觸媒例如在結晶態物質如二氯化鎂上的四鹵化鋁、鉛及鈦，咸信極需於“活化”載體物質以提供大表面積，使過渡金屬部位暴露供聚合反應，其中單體單位摻混至成長的聚合物鏈中，類似的想法也支配在金屬雙伍環觸媒中使用載體，因此，咸信需求大表面積物質且當使用微孔性物質時，氧化矽為其中主要的一種物質，就金屬雙伍環的動態大小而論，咸信需要有相當大的孔洞體積，因此，如同先前頒布給 Suga et al 的專利所述，載體物質之孔洞體積必須由半徑至少為 20 埃的孔洞提供。

本發明的進行方式與先前的技藝相反，經由使用在在體上的金屬雙伍環觸媒，其中載體是由平均有效孔洞大小低於至少其中一個形成金屬雙伍環配位基之環結構的動態直徑之分子篩所提供，更確定地說，載體結構是由平均有效孔洞大小或“窗口”在約 5 - 10 埃的範圍的之沸石物質所提供，較宜在約 5 - 8 埃的範圍，此處所稱的“沸石物質”係指不僅包括在重整反應如脫蠟、烷化、烷基轉移等使用的形狀選擇性沸石，另外還包括其高度矽質的抗衡部份，例如矽沸石，其具有非常高的氧化矽／氧化鋁比例。

雖然本案申請者之發明不限制在理論上，假設在載體物質的內部小孔內混入金屬雙伍環觸媒，雖然在許多情形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(13)

下利於觸媒活性，但經由干擾單體插入機制而妨礙聚合物結構之結晶度，例如關於在丙烯的間規則性聚合反應中使用金屬雙伍環，「未經平衡的」金屬雙伍環結構經由對掌性部位控制機制催化成長性聚合物鏈之形成，將金屬雙伍環及因此的過渡金屬聚合反應部位摻混至載體例如氧化矽的大洞時，可增進獲得聚合反應部位，同時也提供一個環境其中成長性聚合物鏈之混亂導致聚合反應部位之鏈轉移率改變，此如同下述的實驗結果所示，導致所得的微規則性低於使用習知的均勻性金屬雙伍環為基質的觸媒。

在本發明中使用的金屬雙伍環如同先前所述可為全特異性或間特異性，但較宜為間特異性觸媒，且本發明將敘述關於形成間規則性聚烯烴，尤其是間規則性聚丙烯，本文中所稱的「金屬雙伍環」，根據正常的技藝使用，係指有機金屬配位化合物其中兩個環-C₅配位基（環戊二烯基或經取代的環戊二烯基環）連接至中心或「三明治」金屬原子，其可提供為過渡金屬鹵化物、烷基、烷氧基或烷氧基鹵化物等，此種結構有時候稱為「分子三明治」，因為環-C₅配位基位在中心配位金屬原子平面之上方或下方，根據本發明在載體上的金屬雙伍環觸媒可為中性或陽離子性，所稱的「陽離子性金屬雙伍環」係指一種金屬雙伍環其中中心配位金屬原子帶有正電荷，也就是說金屬雙伍環複合物為陽離子並半隨著一個安定的陰離子，根據本發明製備的中性或陽離子性金屬雙伍環具有立體剛性，較宜經由環戊二烯基（或經取代的環戊二烯基）環之間延伸的化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(14)

學性橋而賦予配位基結構之立體剛性。

如同先前所述，美國專利 4,892,851 揭示經由使用橋接的立體剛性金屬雙伍環觸媒製備間規則性聚丙烯或其他聚烯烴，美國專利 5,225,500 揭示立體剛性金屬雙伍環觸媒，包括彼等其中立體剛性是由橋結構賦予，其中將中性金屬雙伍環離子化而提供安定的陽離子性觸媒，中性金屬雙伍環也可根據前述美國專利

5,243,002 及 5,205,500 以及頒布給 Turner 的歐洲專利 277,003 及 277,004 揭示的步驟轉化成陽離子形式，但其較宜使用 1989 年 10 月 30 日申請的申請序號 419,046 中更詳細討論之方法使用硼酸三苯基酯製備，在根據本發明製備的橋接金屬雙伍環觸媒中，如果是用於全規則性聚合物增長使用時的環戊二烯基可以相同，如果是用於間規則性聚合物增長使用時的環戊二烯基可以不同。

如同先前所述，本發明之較佳申請項目為製備間規則性觸媒其延伸在不同的環戊二烯基環之間有立體剛性的橋結構，此間規則性金屬雙伍環可用先前敘述的式(8)代表：



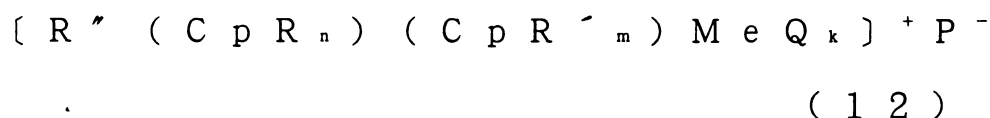
在式(8)中，選擇 R 及 R' 使得 $C_p R'_m$ 為與 $C_p R_n$ 立體性不相同的環，本發明使用的全規則性觸媒也

五、發明說明 (15)

可用式 (8) 表示，其條件是經取代或未經取代的兩個環戊二烯基有相同的化學性，也就是說 $C_p R'_m$ 與 $C_p R_n$ 相同且 m 及 n 可在 0 至 4 之間變化，此全規則性觸媒可用式 (11) 表示：



經由本發明製備的立體剛性金屬雙伍環觸媒可為中性或陽離子性金屬雙伍環，陽離子性金屬雙伍環相當於式 (8) 及 (11) 表示的結構，但是 k 為 0 至 2 的整數，而不是過渡金屬被三取代，如同中性金屬雙伍環之情形，此陽離子性金屬雙伍環觸媒可用下式表示：



在式 (12) 中， C_p 、 R 、 R' 、 Me 、 m 及 n 相同於先前之敘述， K 為 0 至 2 的整數且 p 為安定非配位性的抗衡陰離子，式 (12) 的陽離子性觸媒可使用下列敘述的步驟從相對應的中性金屬雙伍環製備。

在式 (12) 中， P 代表的抗衡陰離子為相容性的非配位陰離子，其可為上文提到的 Elder et al、Razavi 美國專利或 Turner 歐洲專利中敘述的型態，陰離子 P 不與金屬雙伍環陽離子配位或只微弱地與陽離子配位，因此留下足

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(16)

夠的傾向可被中性的路易士鹼取代，如同在 Turner 專利中的敘述，所稱的“相容性非配位陰離子”係指一種陰離子當其在金屬雙伍環觸媒系統中作為安定性陰離子的功能時，不會轉移陰離子性取代基或其碎片至陽離子而形成中性金屬雙伍環及硼副產物或其他中性金屬或非金屬的副產物，合適的非配位性陰離子包括： $[W(P^hF_5)]^-$ 、 $[Mo(P^hF_5)]^-$ （其中 P^hF_5 為五氟苯基）、 $[ClO_4]^-$ 、 $[SbR_6]^-$ 、及 $[AlR_4]^-$ （其中各 R 彼此獨立地為 Cl 、 $C_1 - C_5$ 烷基，較宜為甲基、芳基例如苯基或經取代的苯基、或氟化芳基），可在本發明中使用的相容非配位性陰離子及其相關的陽離子之進一步敘述，可參見美國專利 5,225,500 與 5,243,002 及 EPO 專利 277,003 與 277,004，其整個敘述都併在本文中供參考。

如同先前之敘述，根據本發明的步驟製備之橋接化金屬雙伍環觸媒可為全特異性或間特異性， R'' 結構性橋的橋組態是由經取代的富烯之末端碳取代基控制，例如當富烯反應物為較佳的 6,6-二甲基富烯時，結構性橋為 C_3 伸烷基，通常稱為伸丙基，使用 6,6-甲基，乙基富烯將導致 C_4 結構性橋，且使用 6,6-二乙基富烯作為反應物時，將導致 C_5 結構性橋，此橋較宜選自包括含 3-6 個碳原子之烷基，更宜含 3-5 個碳原子，烷基橋的實例包括丙基、丁基及戊基橋，其可為經取代或未經取代，在式 (12) 中的 Me ，較宜為 4 或 5 族的金屬，且更宜為 4 族

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (17)

的金屬，尤其是鈦、鋯或鉛，釩為最合適的 5 族金屬，Q 通常是甲基或乙基或氫。

當使用本發明生產間規則性聚合物時，環戊二烯基及經取代的富烯反應物較宜選擇使得所得的間特異性觸媒從環戊二烯基的平面投影觀察時顯現金屬雙伍環配位基之兩邊對稱性，本文所稱的「兩邊對稱性」係指從經取代或未經取代的 C_p 基軸觀察的配位基對稱性，如同上述式 (9) 所示，例如，芴與 6, 6 - 二甲基富烯反應產生亞異丙烯 (環戊二烯 - 1 - 芴基) 配位基並顯示此兩邊對稱性，但是，使用環經取代的富烯例如 3 - 烷基、6, 6 - 二甲基富烯進行類似的反應時，導致相對應的結構但是環戊二烯基在 3 位置經取代，如上文式 (10) 所示而不會顯現兩邊對稱性，在環戊二烯基的 3 及 4 位置有兩個相同取代基的配位基具有兩邊對稱性。

通常，在本發明中使用的金屬雙伍環中，Me 為鈦、鋯、鉛或釩；Q 較宜為甲基或鹵素，更宜為氫；且對中性金屬雙伍環之 k 較宜為 2，對陽離子性金屬雙伍環之 k 較宜為 1，但是會隨著金屬原子之價數改變，烴基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、異戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、鯨蠟基、苯基等，其他的烴基包括其他的烷基、芳基、烯基、烷芳基、或芳烷基，而且， R_n 及 R'_m 可含烴基連接至 C_p 環上的單一碳原子上，以及鍵結至環上的兩個碳原子之基團如同芴基之情形。根據本發明的步驟製備之中性金屬雙伍環也可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(18)

根據前述美國專利 5,243,002 及 5,205,500 以及歐洲專利 277,003 及 277,004 揭示的步驟轉化成陽離子形式，或較宜使用前述美國申請序號 419,046 揭示之方法與硼酸三苯基酯反應，可在本發明中使用之中性間特異性金屬雙伍環實例為亞異丁烯（環戊二烯基-1-苄基）二甲基鋅、亞異戊烯（環戊二烯基-1-苄基）二甲基鋅、亞異丙烯（茚基）（環戊二烯基）二甲基鋅、亞異丙烯（環戊二烯基-1-苄基）二甲基鋅、二苯基亞甲基（環戊二烯基-1-苄基）二甲基鋅、及相對應的二氯化物或甲基氯化物。

可在本發明中使用之全特異性中性金屬雙伍環實例包括亞異丙烯雙（2,3-二甲基環戊二烯基）二甲基鋅、亞異丙烯雙（四甲基環戊二烯基）二甲基鋅及亞異丙烯雙（2,4-二甲基環戊二烯基）二甲基鋅、伸乙基雙（茚基）二甲基鋅及相對應的二氯化物，其他中性的金屬雙伍環包括伸乙基雙（2-甲基茚基）二氯化鋅、二甲矽烷基雙（2-甲基茚基）二氯化鋅、二苯基矽烷基雙（2-甲基茚基）二氯化鋅、二苯基矽烷基雙（2-甲基，4-苯基茚基）二氯化鋅、及二乙基矽烷基雙（2-甲基，4-苯基基）二氯化鋅，其他相對應的金屬雙伍環，尤其是相對應的鉛及鈦金屬雙伍環，也可在根據本發明之方法中使用以生產間特異性或全特異性的觸媒，類似地，其他金屬雙伍環二烷類例如鋅或鉛二乙基及其他二鹵化物，也

五、發明說明 (19)

可根據本發明之方法製造，但是實際上，中性金屬雙伍環將是二甲基或二氯化物之形式，且陽離子性金屬雙伍環通常是氯化物之形式。

金屬雙伍環支撐在分子篩沸石上，以便在“逆向”應用形狀選擇度之原則特徵下利用分子篩載體之型態，在分子篩載體之催化中（本文所稱的“沸石”包括類似於沸石之氧化矽多元型態分子篩，例如氧化矽多元型態矽沸石，其型態類似於沸石 Z S M - 5 ），使用沸石架構使選擇性地通過某些分子物質同時排除其他物質，除了少數例外，沸石具有三度空間結構可提供孔洞之間有管道連接之內部孔洞且沸石結構之內部具有沸石外部之之結晶態結構，此類沸石可用每單位體積或重量之表面積及孔洞體積的項目及有效孔洞大小或有時候稱為“窗口”大小之項目記述，使用此種形狀選擇性沸石之管道型組態提昇某種化學反應同時阻止其他的反應，其中一個實例是例如在頒布給 Butler et al 的美國專利 4, 489, 214 中，揭示使用分子篩矽沸石達到抑制鄰位置之烷基苯，據此，在甲基化或乙基化或甲苯中，抑制鄰 - 異構物同時促進對 - 異構物之生產，此功能可用簡單的模式記述，其中組態的分子篩“窗口”使得可容許對 - 異構物例如對 - 二甲苯通過沸石通道，同時阻止鄰 - 異構物通過，當排列在分子篩通道時，鄰 - 異構物可記述為動態直徑大於對 - 異構物。

本發明使用沸石分子篩其中在化學加工反應例如烷基化、烷基轉移等使用時，可記述為“逆向應用”形狀選擇

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(20)

之原理，在此，沸石分子篩係以預先排除聚合反應在分子篩內部發生的方式作為載體使用，如同下文所述，可在進行本發明中使用的沸石分子篩，決定於相關的特定型態金屬雙伍環及聚合物結構而可在多種沸石中選擇，此可經由下列實驗結果記述，有效孔洞大小或“窗口”約7埃的Y沸石，當金屬雙伍環二苯基亞甲基（環戊二烯基芴基）二氯化銦與甲基鋁烷及三丁基鋁輔助觸媒結合使用時，可以非常有效地提供增強間特異性載體結構，此金屬雙伍環配位基結構的有效動態直徑為10-15埃，因此如果沒有完全去除時，將嚴重地阻止其包含在分子篩結構內，但是此相同的Y沸石結構實質上比較無法有效地支撐金屬雙伍環例如雙-環戊二烯基二氯化鈦或甚至其橋接化類似物質、亞異丙烯雙-環戊二烯基二氯化鈦，Y沸石對於rac-乙炔雙-（茚基）二氯化鉛也可提供良好的載體，其為熟知的全特異性觸媒，但是分子篩例如ZSM-5或其氧化矽多元型態類似物矽沸石，預期為此種全特異性觸媒之更佳載體，以及作為間特異性金屬雙伍環之良好載體。

可在進行本發明中使用的其他沸石包括絲光沸石，其可記述為“小洞”（有效窗口大小約5-6埃）或“大洞”（有效窗口大小約7-10埃）及ZSM-11，其型態類似於ZSM-5，其中ZSM-5具有橢圓形的開口或有效孔洞大小約5.5埃的通道，ZSM-11具有幾乎圓形的開口，且有效孔洞大小也是約5.5埃，可以作為載體物質使用的其他沸石包括X沸石、Y沸石、β沸石

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(21)

、 Ω 沸石、及ZSM經取代系列之其他沸石，除了ZSM-5及ZSM-11以外，包括ZSM-12。

特定沸石之孔洞大小可根據不同的因子而變化，例如對於特定的沸石例如絲光沸石或Y沸石，沸石的酸或氫形式可預期比用鈉交換的沸石有更大的開口，鉀形式的沸石將顯現更小的開口，例如氫形式之Y沸石可預期的孔洞大小為7.5-10埃，鈉形式為7-8埃，且鉀形式為6.5-7.5埃，沸石的孔洞大小也可經由用鹼土金屬離子例如鈣及鋇離子交換而改變，雖然不是都可預期，例如鈣或鋇形式的絲光沸石顯現減低有效窗口之大小，但是用鈣或鋇交換X沸石將增加有效孔洞之大小，類似的情形，合成的faujasite？及型態類似的？經證實對於鈣交換形式具有10埃的孔洞體積且對於鈉交換形式具有13埃的孔洞體積，同樣地，改良沸石使含烷氧基例如甲氧基，可大幅降低沸石通道系統之孔洞大小，特定沸石之結晶型態對稱性也可隨著有效孔洞大小的改變而變化。

習知氧化鋁-矽酸鹽沸石以外的沸石，或其含高量矽的抗衡部份例如矽沸石，也可作為本發明之載體使用，例如以鋁-磷而不是以鋁矽結構為基質之Union Carbide分子篩沸石可在 $AlPO_4$ 名稱下供應，這些分子篩例如 $AlPO_4 \cdot -5 \cdot -11$ 及 -35 之孔洞大小範圍為約6-8埃，且合適作為上述間特異性觸媒之載體。

在本發明中作為載體之分子篩，可在其結晶態形式或用結合劑例如氧化鋁推擠之形式使用，分子篩載體的表面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(22)

積較宜為至少 400 平方米／克，且更宜為至少 450 平方米／克，如果使用結合劑例如氧化鋁推擠之形式使用沸石，通常將部份降低有效表面積，例如，在結晶態形式的有效表面積為約 500 平方米／克的沸石分子篩，當使用結合劑例如約 20 重量％的 γ 氧化鋁時，可預期的有效表面積為約 420 平方米／克。

如先前所述，以氧化鋁－磷酸鹽而不是以氧化鋁－矽酸鹽沸石為基質之分子篩可在可在本發明中使用，同樣地可以使用鋁以外的 I I I A 族原子合成之人造沸石，例如，類似於 β 沸石之沸石可合成為硼－矽酸鹽、鎳－矽酸鹽、或硼－鋁或鎳－鋁矽酸鹽，窗口開口稍小或稍大於相對應的鋁矽酸鹽 β 沸石。

孔洞大小或窗口開口或沸石結構及改良此結構之步驟為熟諳此藝者所熟知，對於可在本發明中使用的適當孔洞大小分子篩之進一步敘述，可參見 Van Zandt, E. F., *Pore Size Engineering and Zeolites*, John Wiley and Sons, 1990。

在本發明中使用之在載體上的金屬雙伍環可用任何適當的技術製備，先前技藝中用於製備在載體上的金屬雙伍環觸媒之已知步驟，可用於製備本發明在載體上的金屬雙伍環，當然不包括選擇本發明所需的孔洞大小形式之分子篩作為載體，據此，例如彼等在前述頒布給 Suga et al 之專利 5,308,811 及頒布給 Matsumoto et al 之專利

5,444,134 揭示之步驟，可用於形成本發明在載

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(23)

體上的觸媒，但是不包括這些參考資料中陳述的表面積及孔洞大小標準，使用此性質之步驟時，觸媒成份也就是有機鋁化合物及分子篩載體可在任何順序下混合在一起或同時接觸，例如在 Suga et al 及 Matsumoto 參考資料中的敘述，此步驟之進一步敘述，可參考頒布給 Suga et al 之美國專利 5,308,811 及頒布給 Matsumoto et al 之美國專利 5,444,134，整個揭示都併在本文供參考。

當使用所謂的中性金屬雙伍環時，較宜先用烷基鋁烷輔助觸媒例如甲基鋁烷(MAO)處理載體，隨後將鋁烷處理後的載體與金屬雙伍環接觸，分子載體與鋁烷及金屬雙伍環接觸後，可將輔助觸媒例如三甲基鋁、三乙基鋁或三異丁基鋁(TIBAL)添加至載體上的觸媒，然後在聚合反應中使用此觸媒。

在本發明之一個較佳具體實施例中，沸石載體先進行脫鋁步驟，此係由酸性蝕刻步驟提供其中用無機酸處理沸石載體，較宜使用強無機酸例如硫酸、氫氟酸、或硝酸，尤其適宜使用後者。

雖然本申請者的發明不限制在理論上，其中顯示最初的酸性蝕刻步驟導致從沸石架構的氧化矽-氧化鋁結構中去除部份鋁原子，隨後用鋁烷處理沸石結構導致使添加的鋁原子“連接”至沸石的結晶態結構中，因此將鋁烷摻混至沸石結構，根據下文的更詳細敘述，酸性處理步驟只進行相當短暫的時間，限制酸性蝕刻沸石顆粒之大量表面積部份，並避免沸石的再度構成，使順應鋁原子在結構中的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (24)

再度分佈，滿足分子篩結構內的平衡機制。

進行本發明時，酸性蝕刻步驟較宜包括去除約 10 - 20 重量 % 原先存在於分子篩組織內的鋁，蝕刻步驟在溫度及 pH 情形下進行相當短暫的時間，使鋁化步驟集中在分子篩粒子之表面，酸性水溶液的 pH 值範圍較宜在約 0.1 - 4.5，實際上必須限制處理，使得沸石中被去除的總鋁量不超過 30 %。如同先前所述，脫鋁作用較宜限定在約 20 % 或更低的分子篩架構中的總鋁量，經由限制酸性處理的時間，經由平衡機制將缺陷轉移至分子篩粒子內部可最小化，實際上，酸性蝕刻步驟後的短時間內必須處理沸石，雖然當蝕刻步驟完成後，分子篩架構中的缺陷將相當安定。

如同先前所述，根據本發明在脫鋁步驟中使用的較佳無機酸為硝酸，使用硝酸或其他無機酸時的蝕刻時間範圍較宜為約 10 - 30 分鐘，且溫度範圍較宜為約 80 - 90 °C，酸性水溶液其 pH 值趨近於範圍之上限，pH 靠近約 4.5，傾向於需要較長的蝕刻時間，大於酸性水溶液其 pH 值趨近於範圍之下限，也就是 pH 靠近 0.1。

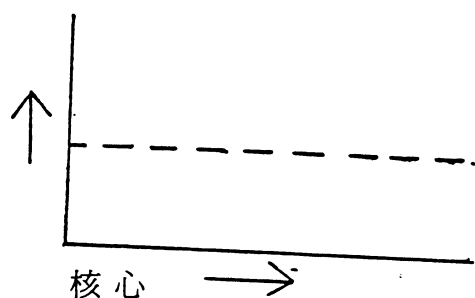
如同先前所述，經由酸性處理步驟而進行之沸石架構脫鋁作用是集中在沸石粒子之外層區域，沸石粒子的內部或核心區域很少或沒有發生脫鋁作用，此在分子篩結晶態結構中架構鋁離子之規則化可用下列圖形記述，在考慮下列的圖形時，將了解其僅是圖示代表沸石架構中的鋁。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

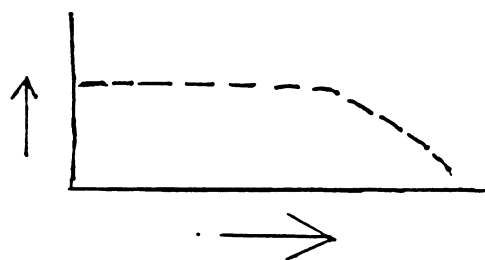
五、發明說明 (25)



I

圖 1 中的虛線指出在縱座標上以氧化矽／氧化鋁比例記述之鋁濃度，橫座標為與觸媒粒子中心之距離，根據此圖示，鋁濃度在整個沸石架構中保持固定，因此從粒子核心區域至外層的鋁濃度變化，在圖示 1 中從左至右為固定。

在鋁化步驟結束後，如上所述部份架構鋁從沸石結構去除，此沸石結構之不規則化主要發生在沸石粒子之外層區域，導致從沸石粒子的核心區域至外層區域之鋁濃度遞減，如圖形 I I 所示。



II

酸性蝕刻步驟產生的益處咸信是由於此外層脫鋁作用，當觸媒粒子隨後用鋁烷溶液處理時，分子篩架構中的缺陷由於脫鋁作用而提供部位供鋁烷粒子摻混至沸石結構中，此可用圖形 I I I 記述，其中顯示觸媒粒子中由於鋁烷之鋁濃度變化，從圖形可看出，結合在鋁烷中的鋁在從觸

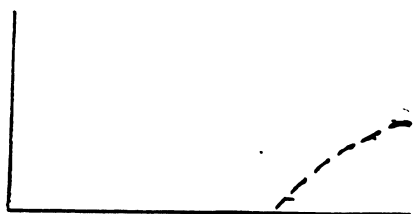
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (26)

媒粒子的內部至觸媒粒子的外表面之方向提供遞增的鋁濃度。



III

在關於本發明之實驗部份中，在丙烯的聚合反應使用間特異性金屬雙伍環觸媒二苯基亞甲基（環戊二烯基芴基）二氯化鋯作為均勻性觸媒及作為在不同載體上的載體上觸媒，在各情形下，使用甲基鋁烷（M A O）作為輔助觸媒成份離子化劑，且對於在載體上的觸媒，使用 T I B A L 作為輔助觸媒清除劑。

在實驗部份中使用三種載體，有效孔洞大小為 7 - 8 埃的氫型 Y 沸石、有效孔洞大小為 3 - 5 埃的氫型 ϕ 沸石、及有效孔洞大小約 100 - 200 埃的不定型氧化矽，在各情形下，使用 T I B A L 作為輔助觸媒且對金屬雙伍環之重量比例為 3 : 1。

在各情形下，製備在載體上的觸媒是使用無機酸先酸性蝕刻沸石載體，在此情形下使用硝酸，用甲基鋁烷處理酸性蝕刻後的載體，隨後用加入的金屬雙伍環進行 M A O 處理，酸性蝕刻步驟包括在 100 毫升水中製備 10 克沸石之稠漿，將此稠漿放在熱油浴中使稠漿的溫度為 80 °C，然後將 15 克發煙硝酸加入稠漿中，使稠漿的溫度保持在 80 °C 並混合 1 . 5 小時。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

然後經由過濾從稠漿中回收固體，在 80 °C 下用水清洗三次，將酸蝕刻後的沸石粒子在空氣中乾燥 1 小時並在 240 °C 的真空下乾燥過夜。

然後將甲基鋁烷及甲苯的溶液添加至固體沸石粒子中，並在 116 °C 使甲苯迴流下攪拌 4 小時，MAO 對沸石之比例為 1 . 4 : 1，然後經由過濾回收 MAO 處理後的固體，用甲苯清洗三次，並在室溫下乾燥過夜，然後加入 2 重量 % 的二苯基亞甲基（環戊二烯基苄基）二氧化鋁並在室溫下攪拌約 1 小時，然後過濾固體產物並在室溫下用水清洗。

使用上述兩種沸石及氧化矽作為載體而製備之觸媒，在三次聚合反應中使用，在各情形下，在載體上的觸媒成份使用量為 36 毫克，TIBAL 的添加量為 108 毫克，提供 3 : 1 的如同上述之比例，進行第四次測試是使用二苯基亞甲基（環戊二烯基苄基）二氧化鋁作為沒有載體的均勻性觸媒，在此情形下，沒有使用三烷基鋁，且使用甲基鋁烷作為輔助觸媒，均勻性觸媒之用量為 0 . 2 毫克，並結合 1 毫克的 MAO，在各聚合反應中使用 16 毫莫耳的氫氣。

氧化矽載體上的觸媒及均勻性觸媒，如同預期分別顯示 300 克及 200 克的相當高產量，經由外消旋五價物（r r r）測量所得聚合物之間規則性對均勻性觸媒為 83 % 且對氧化矽載體上的觸媒為 77 . 5 %，對於兩種沸石載體上的觸媒其產量下降，對於 ϕ 沸石載體上的觸媒其

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明 (28)

產量為 35 克，對於 Y 沸石載體上的觸媒其產量為 86 克，且對 H - Y 為 30 克，但是訝異地，聚合物產物之結晶度趨近或等於用均勻性觸媒生產的聚合物之結晶度，因此， α 沸石載體上的觸媒產生 82.1% 外消旋性五價物之間規則性聚丙烯，而 Y 沸石載體上的觸媒產生 83.2% 外消旋性五價物之間規則性聚丙烯。

經由本發明特定具體實施例之記述，可以了解其改良可建議給熟諳此藝者，且企圖涵蓋全部的這些改良並包含在後述的申請專利範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

四、中文發明摘要(發明之名稱： 製造立體特異性聚合物之方法)

使乙烯系不飽和單體尤其是 $C_3 - C_4$ α 烯烴類有規則地聚合化之立體特異性觸媒及方法，包括支撐在分子篩上的金屬雙伍環觸媒，其中含立體特異性的金屬雙伍環觸媒成份及輔助觸媒成份，該金屬雙伍環觸媒成份含有一個金屬雙伍環配位基結構其中兩個立體剛性的環戊二烯環結構與中間的過渡金屬原子配位在一起，金屬雙伍環觸媒成份及輔助觸媒成份都支撐在分子篩上，分子篩的平均有效孔徑低於至少其中一個該環結構之動態直徑，此在載體上的觸媒在聚合反應區與含 3 或更多碳原子之乙烯系不飽和單體或經取代的乙烯化合物在聚合反應情形下接觸，使單體產生立體特異性的聚合反應，該在載體上的觸媒摻混平均有效孔徑在 5 - 10 埃範圍內的分子篩載體，該金屬雙伍環成份可為含配位體結構的未平衡金屬雙伍環，其中立體剛性是藉由延伸在不同環戊二烯基之間的結構橋產生，例如芴基、環戊二烯基、顯示兩側對稱性的配位基，特定的沸石載體為 Y 沸石、X 沸石、絲光沸石、及 β 沸石，其他還包括 ZSM 取代系列的不同沸石，包括 ZSM-5、

英文發明摘要(發明之名稱： Process for producing stereospecific polymers)

Stereospecific catalysts and processes for the stereotactic polymerization of ethylenically unsaturated monomers, specifically C_3-C_4 α olefins involving a molecular sieve supported metallocene catalyst comprising a stereospecific metallocene catalyst component and a co-catalyst component. The metallocene catalyst component incorporates a metallocene ligand structure having two sterically dissimilar cyclopentadienyl ring structures coordinated with the central transition metal atom. Both the metallocene catalyst component and the co-catalyst component are supported on a molecular sieve having an average effective pore size which is less than the kinetic diameter of at least one of said ring structures. This supported catalyst is contacted in a polymerization reaction zone with an ethylenically unsaturated monomer which contains 3 or more carbon atoms or which is a substituted vinyl compound under polymerization conditions to produce stereospecific polymerization of the monomer. The supported catalyst incorporates a molecular sieve support having an average effective pore size within the range of 5-10 angstroms. The metallocene component can be an unbalanced metallocene having a ligand structure in which stereorigidity is imparted by means of a structural bridge extending between dissimilar cyclopentadienyl groups, for example, a fluorenyl group, a cyclopentadienyl group, of a ligand which exhibits bilateral symmetry. The specific zeolite supports are zeolite Y, zeolite X, mordenite, and zeolite β . Others include various zeolites of the ZSM substitutional series, including ZSM-5, ZSM-11, and ZSM-12.

A5
B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)
Z S M - 1 1 、 及 Z S M - 1 2 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：)

六、申請專利範圍

年 月 日

補充

附件 2a:

第 87101784 號專利申請案 (修正後無劃線)

中文申請專利範圍替換本

民國 92 年 5 月 2 日修正

1. 一種使衍生自乙烯系不飽和單體進行立體全規則性成長之方法，其步驟包括：

a) 提供一種在載體上的金屬雙伍環觸媒，其中含立體剛性的金屬雙伍環觸媒成份及至少一種烷基鋁烷及烷基鋁化合物之輔助觸媒成份，該立體剛性金屬雙伍環含有一個金屬雙伍環配位基結構其中兩個立體相異性的環戊二烯基環結構與中間的過渡金屬原子配位在一起；至少一個該環戊二烯基環結構為經取代的環戊二烯基，其提供相對於該過渡金屬原子之定向，其與另一個環戊二烯基相對於該過渡金屬原子的立體定向不同，兩個該環戊二烯基彼此的關係提供相對於該配位性過渡金屬原子之立體剛性關係，防止該環結構旋轉，該金屬雙伍環觸媒成份及該輔助觸媒成份都支撐在一分子篩沸石載體上，該分子篩沸石載體的平均有效孔徑係不超過 10^{-9} m (10 埃) 且係低於至少其中一個該環結構之動力學直徑，其中該金屬雙伍環可用下式代表：



其中 Cp_a 為經取代的環戊二烯基環， Cp_b 為未經取代或經取代的環戊二烯基環，各 R 為相同或不同且為含 1 - 20 個碳原子之烴基；各 R' 為相同或不同且為含 1 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

20 個碳原子之烴基； R'' 為環戊二烯基環之間的結構性橋並使觸媒具有立體剛性，其係選自包括含 1 - 4 個碳原子之伸烷基、矽烴基、鍺烴基、磷烴基、氮烴基、硼烴基、及鋁烴基； Me 為元素週期表所稱的 4 b、5 b、或 6 b 族金屬；各 Q 為含 1 - 20 個碳原子之烴基或鹵素； $0 \leq p \leq 3$ ； $0 \leq m \leq 4$ ； $1 \leq n \leq 4$ ；且其中選擇 R'_m 使得 $(C_{p_b}R'_m)$ 為與 $(C_{p_a}R_n)$ 立體性不相同的環；且

b) 使該觸媒在聚合反應區與含 3 或更多碳原子之乙烯系不飽和單體或經取代的乙烯化合物在聚合反應情形下接觸，使該單體產生立體特異性的聚合反應。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬雙伍環之過渡金屬為鈦、鋯、鉛或鈳。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乙烯系不飽和單體為乙烯基芳族化合物。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該乙烯基芳族化合物為苯乙烯。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乙烯系不飽和單體為經取代的乙烯基化合物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該經取代的乙烯基化合物為氯乙烯。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乙烯系不飽和單體為 $C_3 - C_4 \alpha$ 烯烴。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該 $C_3 - C_4 \alpha$ 烯烴為丙烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

9 . 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該分子篩載體為氫形式的沸石且選自包括 Y 沸石、X 沸石、絲光沸石及 β 沸石。

10 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該含鋁輔助觸媒成份摻混至該分子篩載體的方式使得從該粒子載體的內部到其外層具有一向外展而逐漸增加的鋁濃度梯度 (gradient)。

11 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中選擇 R 使得 $(C_p a R_n)$ 形成經取代或未經取代之苄基。

12 . 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中 R'' 為亞甲基、伸乙基、有機矽烷基、經取代之亞甲基、或經取代之伸乙基。

13 . 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中 $R''(C_p a R_n)(C_p b R'_m)$ 形成亞異丙基 (環戊二烯基 - 1 - 苄基) 或二苯基亞甲基 (環戊二烯基 - 1 - 苄基)。

14 . 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中選擇 R 使得 $(C_p a R_n)$ 形成具有兩邊對稱性之經取代的苄基，且選擇 R' 使得 $(C_p b R'_m)$ 形成具有兩邊對稱性之被烷基取代或未經取代之環戊二烯基。

15 . 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中 R'' 為亞甲基、伸乙基、有機亞甲基、或有機矽烷基。

16 . 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中 $R''(C_p a R_n)(C_p b R'_m)$ 形成亞異丙基 (環戊二烯基 - 1 - 苄基) 或二苯基亞甲基 (環戊二烯基 - 1 - 苄基)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1 7 . 一種經承載的金屬雙伍環觸媒，其中含：

a) 一種含有平均有效孔洞大小在 5×10^{-10} 至 10^{-9} m (5 - 10 埃) 之範圍之分子篩沸石之粒狀觸媒載體；

b) 在該粒狀載體上支撐立體剛性的金屬雙伍環觸媒，並摻混一個金屬雙伍環配位基結構其中兩個立體相異性的環戊二烯基環結構與中間的過渡金屬原子配位在一起；至少一個該環戊二烯基環結構為經取代的環戊二烯基，其提供相對於該過渡金屬原子之定向，其與另一個環戊二烯基相對於該過渡金屬原子的立體定向不同，兩個該環戊二烯基彼此的關係提供相對於該配位性過渡金屬原子之立體剛性關係，防止該環結構旋轉；且

c) 該金屬雙伍環結構的動力學直徑大於該分子篩之平均有效孔洞大小，且較宜在該分子篩的外層部份進行，其中該經承載的觸媒還包括含鋁之輔助觸媒摻混至該載體物質中，摻混方式使得從該粒子載體的內部到其外層具有一向外展而逐漸增加的鋁濃度梯度 (gradient)，而該立體剛性金屬雙伍環可用下式代表：



其中 Cp_a 為經取代的環戊二烯基環， Cp_b 為未經取代或經取代的環戊二烯基環，各 R 為相同或不同且為含 1 - 20 個碳原子之烴基；各 R' 為相同或不同且為含 1 - 20 個碳原子之烴基； R'' 為環戊二烯基環之間的結構性橋並使觸媒具有立體剛性，其係選自包括含 1 - 4 個碳原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

子之伸烷基、矽烴基、鍺烴基、磷烴基、氮烴基、硼烴基、及鋁烴基；M e 為元素週期表所稱的 4 b、5 b、或 6 b 族金屬；各 Q 為含 1 - 20 個碳原子之烴基或鹵素； $0 \leq p \leq 3$ ； $0 \leq m \leq 4$ ； $1 \leq n \leq 4$ ；且其中選擇 $R'_{m'}$ 使得 $(C_{p_b}R'_{m'})$ 為與 $(C_{p_a}R_n)$ 立體性不相同的環。

18. 如申請專利範圍第 17 項之經承載的金屬雙伍環觸媒，其中該分子篩載體之表面積至少為 400 平方米／克。

19. 如申請專利範圍第 17 項之經承載的金屬雙伍環觸媒，其中該分子篩載體為氫形式的沸石且選自包括 Y 沸石、X 沸石、絲光沸石及 β 沸石。

20. 如申請專利範圍第 17 項之經承載的金屬雙伍環觸媒，其中選擇 R 使得 $(C_{p_a}R_n)$ 形成經取代或未經取代之苄基。

21. 如申請專利範圍第 20 項之經承載的金屬雙伍環觸媒，其中 M e 為鈦、鋯、鉛或釩且 R'' 為亞甲基、伸乙基、有機矽烷基、經取代之亞甲基、或經取代之伸乙基。

22. 如申請專利範圍第 21 項之經承載的金屬雙伍環觸媒，其中 $R''(C_{p_a}R_n)(C_{p_b}R'_{m'})$ 形成亞異丙基（環戊二烯基 - 1 - 苄基）或二苯基亞甲基（環戊二烯基 - 1 - 苄基）。

23. 一種製造在載體上的金屬雙伍環觸媒之方法，其步驟包括：

六、申請專利範圍

a) 提供一種含沸石分子篩之粒狀觸媒載體；

b) 使該沸石分子篩粒子進行脫鋁步驟，以便去除架構鋁原子，較宜從該沸石分子篩粒子的外層部份進行，其中該脫鋁步驟包括使該分子篩粒子與 pH 值範圍約 0.1 - 4.5 的酸性水溶液接觸約 30 分鐘或更少之時間；

c) 使該脫鋁後的分子篩粒子與鋁烷輔助觸媒接觸；

d) 然後使步驟 (c) 所得的分子篩與立體剛性金屬雙伍環接觸，摻混一個金屬雙伍環配位基結構其中兩個立體相異性的環戊二烯基環結構與中間的過渡金屬原子配位在一起，其相對於該過渡金屬原子為立體剛性關係，防止該環結構旋轉。

24. 根據申請專利範圍第 23 項之方法，其中該酸性水溶液為硝酸且該酸性蝕刻步驟是在溫度約 80 - 90 °C 下進行約 10 - 30 分鐘。

25. 一種經承載的金屬雙伍環觸媒，其包含：

a) 一種含有鋁矽酸鹽沸石分子篩之粒狀的觸媒載體，該分子篩具有一從該沸石載體內層向外擴展至外層而逐漸減少之鋁濃度梯度；

b) 在該粒狀載體上支撐立體剛性的金屬雙伍環觸媒，並摻混一個金屬雙伍環配位基結構其中兩個立體相異性的環戊二烯基環結構與中間的過渡金屬原子配位在一起；至少一個該環戊二烯基環結構為經取代的環戊二烯基，其提供相對於該過渡金屬原子之定向，其與另一個環戊二烯基相對於該過渡金屬原子的立體定向不同，兩個該環戊二

六、申請專利範圍

烯基彼此的關係提供相對於該配位性過渡金屬原子之立體剛性關係，防止該環結構旋轉；且

c) 該金屬雙伍環結構的動力學直徑大於該分子篩之平均有效孔洞大小，且較宜在該分子篩的外層部份進行，其中該金屬雙伍環可用下式代表：



其中 Cp_a 為經取代的環戊二烯基環， Cp_b 為未經取代或經取代的環戊二烯基環，各 R 為相同或不同且為含 1 - 20 個碳原子之烴基；各 R' 為相同或不同且為含 1 - 20 個碳原子之烴基； R'' 為環戊二烯基環之間的結構性橋並使觸媒具有立體剛性，其係選自包括含 1 - 4 個碳原子之伸烷基、矽烴基、鍺烴基、磷烴基、氮烴基、硼烴基、及鋁烴基； Me 為元素週期表所稱的 4 b、5 b、或 6 b 族金屬；各 Q 為含 1 - 20 個碳原子之烴基或鹵素； $0 \leq p \leq 3$ ； $0 \leq m \leq 4$ ； $1 \leq n \leq 4$ ；且其中選擇 R'_m 使得 $(Cp_bR'_m)$ 為與 (Cp_aR_n) 立體性不相同的環。

26. 如申請專利範圍第 25 項之經承載的金屬雙伍環觸媒，其中選擇 R 使得 (Cp_aR_n) 形成經取代或未經取代之苄基。

27. 如申請專利範圍第 26 項之經承載的金屬雙伍環觸媒，其中 Me 為鈦、鋯、鈦或釩，且 R'' 為亞甲基、伸乙基、有機矽烷基、經取代之亞甲基、或經取代之伸乙基。

28. 如申請專利範圍第 27 項之經承載的金屬雙伍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

環觸媒，其中 $R''(Cp_aR_n)(Cp_bR'_m)$ 形成亞異丙基（環戊二烯基 - 1 - 苄基）或二苯基亞甲基（環戊二烯基 - 1 - 苄基）。

29. 如申請專利範圍第 25 項之經承載的金屬雙伍環觸媒，其中該分子篩載體之平均有效孔洞大小範圍為 3×10^{-10} 至 $10^{-9} m$ （3 - 10 埃）之範圍。

30. 如申請專利範圍第 25 項之經承載的金屬雙伍環觸媒，其中該在載體上的觸媒還包括含鋁之輔助觸媒摻混至該載體物質中，摻混方式使得從該粒子載體的內部到其外層具有一向外展而逐漸增加的該輔助觸媒濃度梯度（gradient）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線