

申請日期	89 年 3 月 1 日
案 號	89103611
類 別	C08F 10/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製造立體有擇性聚合物之方法
	英 文	Process for producing stereospecific polymers
二、發明 創作人	姓 名	(1) 艾德華·珊紹門 Shamshoum, Edwar S. (2) 馬格瑞特·洛斐茲 Lopez, Margarito
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國
	住、居所	(1) 美國賓州吉伯森尼亞布萊克橡樹廣場九〇四號 904 Black Oak Ct., Gibsonia, PA 15044, U. S. A. (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 1999 年 3 月 22 日 09/273,819 ☒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

本發明係關於經負載的立體固定二茂金屬觸媒，其可用以自乙烯系不飽和化合物製備立體有擇聚合物，更特別地，本發明係關於這樣的觸媒摻入晶狀矽石載體中及使用。

發明背景

多種用於乙烯系不飽和單體之聚合反應的觸媒系統係以二茂金屬為基礎。二茂金屬的一般特徵在於其為摻有一或多個環戊二烯基（其可為經取代或未經取代）與過渡金屬配位的配位化合物。此技藝已經知道多種類型的二茂金屬。它們包括通式如下的二環配位化合物：



其特徵在於下面所描述的類似有擇 (isospecific) 二茂金屬和通式如下的二環戊二烯基化合物



其特徵在於下面所描述的異位有擇二茂金屬。前面的式中，Me代表過渡金屬、Cp和Cp'分別代表環戊二烯基，其可以是經取代或未經取代者，Cp'與Cp不同，Q是烷基或其他烴基或鹵基，n是1-3之內的數字。此環戊二烯基一般由介於二茂金屬環（前面的式(1)和(2)中未示）之間的橋連結構提供立體固定關聯，但立體固定性亦可由造成立體阻礙的取代基（如：Razavi的美國專利案第5,243,002號所描述者）提供。此外

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(2)

，此技藝中也已經知道橋連的二茂金屬通常摻雜兩個環戊二烯基（或經取代的環戊二烯基），橋連的二茂金屬摻入單一環戊二烯基，其與雜原子芳基橋連（此二者皆與過渡金屬配位）。例如，Canich的美國專利案第 5,026,798 號揭示二甲基甲矽烷基橋連的環戊二烯基-苯胺基或其他雜環原子配體結構經由胺苯基的氮原子而與過渡金屬配位。

如前述者，類似有擇和異位有擇二茂金屬觸媒可用於單體的立體有擇傳播之聚合反應。異位性和定型性的立體有擇結構關聯可含括於各種單體的立體規則聚合物之形成中。立體有擇傳播可用於乙烯系不飽和單體（如： $C_3 + \alpha$ -烯烴、1-二烯烴（如：1,3-二烯）、經取代的乙烯基化合物（如，乙烯基芳族物，如：苯乙烯或氯乙烯）、乙烯醚（如，烷基乙烯醚，如：異丁基乙烯醚）或甚至芳基乙烯基醚）之聚合反應。立體有擇聚合物傳播可能是產製具等規或異位結構的聚丙烯中之最有效者。

等規聚丙烯的結構可以描述成有接在連續單體單元之三級碳原子上的甲基位於聚合物主鏈構成的假想平面同側，即，甲基皆在平面上方或下方。使用 Fischer 投射式，等規聚丙烯的立體化學序列如下：



附圖 3 中，各個垂直鏈段代表位於聚合物主鏈同側上的甲基。另一描述此結構的方式是藉由使用 NMR。前述等規五素組之 Bovey 的 NMR 命名是...mmmm...，其中的各

五、發明說明 (3)

個 m 代表在該聚合物鏈之同一該平面上的“間”對或甲基連續對。如此技藝中已知者，鏈結構的任何改變化轉變都會降低聚合物的等規性和結晶性。

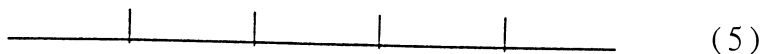
與等規結構不同地，異位聚丙烯聚合物是接在鏈之連續單體型單元三級碳原子上的甲基位於聚合物平面的交互平面上者。異位聚丙烯的 Fischer 投射式可以其式如下的外消旋二素組 r r r 代表：



此處，以異位聚丙烯為例，垂直鏈段亦代表甲基，或者，在異位聚氯乙烯的例子中，代表其他末端基團（如：氯），或者，在異位聚苯乙烯的例子中，代表苯基。

異位聚合物是半晶狀，此類似於等規聚合物，其不溶解於二甲苯中。異位和等規聚合物與雜連聚合物的結晶性不同，前者為非晶狀且極易溶解於二甲苯中。雜連聚合物之聚合物鏈的重覆單元構形不規則，會形成基本上為蠟質的產物。

具有等規和雜連特徵的另一聚合物構形的例子是半等規聚丙烯。半等規聚丙烯之特徵在於每隔一個甲基位於聚合物的同側，其餘的甲基不規則地位於聚合物主鏈的同或反側。半等規聚丙烯具有如下的 Fischer 投射特徵式，其中，以虛線表示之交替的甲基具有隨機立體構形。



因此，如結構 5 中所示者，以實線表示的甲基彼此呈間位關係，以虛線表示之交替的甲基為隨機構形。因為交

五、發明說明 (4)

替伸甲基單元的不規則性，所以具有半規則結構的半等規聚丙烯主要為非晶狀。

大部分情況中，較佳的聚合物構形是大部分為等規或異位聚合物而非常少部分是雜連聚合物。製造等規聚烯烴的觸媒揭示於美國專利案第 4, 794, 096 和 4, 795, 403 號中。這些專利案揭示非對稱立體固定二茂金屬觸媒，其聚合烯烴而形成等規聚合物且特別可用於高度等規聚丙烯之聚合反應。如所揭示者，例如，在前述的美國專利案第 4, 794, 096 號中，由延伸於環戊二烯基之間的結構橋提供二茂金屬配體的立體固定性。此專利案中特定揭示的是立體固定二茂鈐，其特徵為下列式子：



式 (6) 中，(C₅ (R')₄) 代表環戊二烯基或經取代的環戊二烯基，R' 分別代表氫或具 1 - 20 個碳原子的烴基，而 R'' 代表延伸於環戊二烯基環之間的結構橋。Q 是鹵素或具有 1 - 20 個碳原子的烴基，如：烷基、芳基、烯基、烷芳基或芳烷基，而 p 是 2。

產製異位聚丙烯或他種異位聚烯烴的觸媒或這樣的觸媒之製法揭示於前述美國專利案第 4, 892, 851 號中。這些觸媒也是橋連的立體固定二茂金屬觸媒，但在此處，觸媒有結構橋介於非類似的環戊二烯基之間且可以下面的式子表示：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

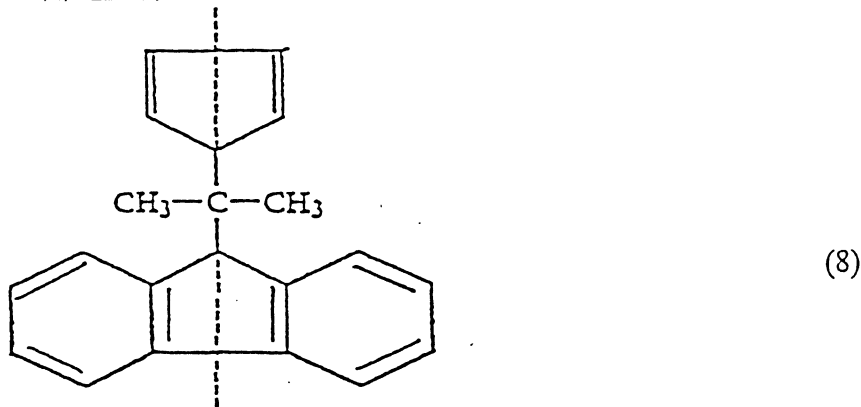
訂

線

五、發明說明 (5)

式 (7) 中， C_p 代表環戊二烯基或經取代的環戊二烯環， R 和 R' 代表具 1 - 20 個碳原子的烴基。 R'' 代表提供觸媒立體固定性之介於環之間的結構橋。 M_e 代表過渡金屬， Q 代表烴基或鹵素。選擇 R'_m ，使得 $(C_p R'_m)$ 與 $(C_p R_n)$ 是立體上不同之經取代的環戊二烯環。式 (7) 中， n 是 0 - 4 (0 代表烴基，即，未經取代的環戊二烯基)， m 是 1 - 4， k 是 0 - 3。立體上不相同的環戊二烯基環主要製造出異位聚合物而非等規聚合物。

美國專利案第 4, 892, 851 號特定揭示的是具有非類似環戊二烯基的橋聯二茂金屬配體，其得自 6, 6 二甲基富烯與經取代的二環戊二烯、芴之反應，製得之配體的特徵在於具有異亞丙基橋連結構。較佳情況中，此配體結構的特徵在於其具有二側對稱，此如下面的異亞丙基 (環戊二烯基芴基) 結構所示者：

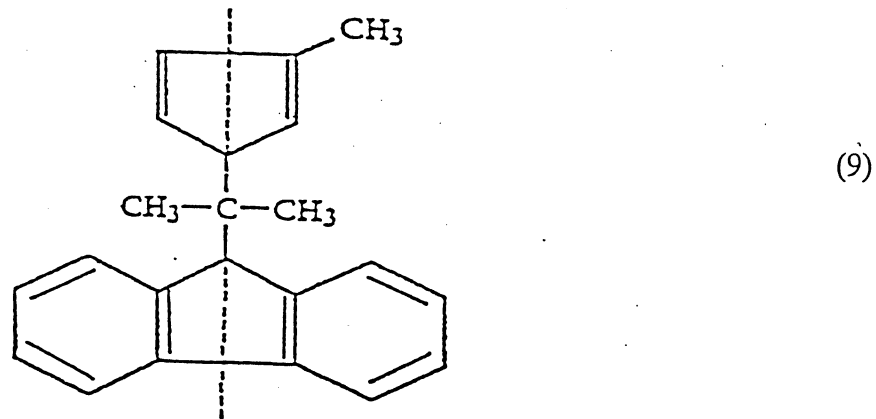


如式 (8) 中所示者，可以由相對於虛線的方向性看出配體結構的二側對稱性，此代表對稱平面通常延伸通過橋連結構和過渡金屬原子。

前面的結構可以不同於缺乏二側對稱性的二茂金屬，後者可用以如 E w e n 在美國專利案第

五、發明說明(6)

5,036,034 號中所述地產製半等規聚丙烯。缺乏二側對稱性的化合物的一個例子是具有以下面的式子表示之配體結構的異亞丙基(3-甲基環戊二烯基-1-苄基)二氧化鋯：



如於 Ewen 在美國專利案第 5,036,034 號更詳細描述所解釋者，因為在環戊二烯基之末梢位置上的取代基，結構相關於虛線的右側與左側不同而顯示其缺乏二側對稱性。

前述之各種結構的二茂金屬可以作為所謂的“中性二茂金屬”(其中，鋁氧烷(如：甲基鋁氧烷)作為輔助觸媒)或者可以作為所謂的“陽離子性二茂金屬”(其摻入穩定的未配位陰離子中且通常不須使用鋁氧烷)。異位有擇陽離子性二茂金屬揭示於，如：Razavi 的美國專利案第 5,243,002 號中。如此處所揭示者，此二茂金屬陽離子之特徵在於陽離子配體具有立體上非類似的環結構，其與帶有正電荷的配位過渡金屬原子結合。此二茂金屬陽離子與穩定的未配位平衡陰離子結合。

前述 Razavi 的美國專利案第 5,243,002 號亦揭示由經取代的環戊二烯環之間的立體阻礙關係(其避免

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明（ 7 ）

環結構繞著其配位軸旋轉）建立立體固定關係。或者，此環戊二烯基可以經高度取代，使得因為引入取代基而造成相當低的動能狀態，以免於觸媒溫度時繞著配位軸旋轉。當然，和其中性平衡部分類似地，這樣的陽離子性二茂金屬之特徵在於由介於環戊二烯基之間的結構橋提供立體固定關係。

Elder 等人的美國專利案第 5, 225, 500 號揭示立體固定的陽離子性二茂金屬，特別包括用以產製異位聚合物之橋連的二茂金屬觸媒。美國專利案第 5, 255, 500 號的橋連二茂金屬觸媒包含未平衡的二茂金屬陽離子和用於二茂金屬陽離子之穩定之未配位的平衡離子。此二茂金屬陽離子的特徵在於陽離子性二茂金屬配體具有立體上不類似的環結構與帶有電荷的配位過渡金屬原子結合。此不類似的環戊二烯基環（其中的至少一者經取代）與金屬原子觸媒的配位用二茂金屬間呈立體固定關係，此立體固定關係可由介於非類似的環戊二烯基環之間的結構橋連提供。

二茂金屬通常以均勻觸媒形式使用，此技藝中也已經知道使用經負載的二茂金屬觸媒。如 Welborn 的美國專利案第 4, 701, 432 和 4, 808, 561 號中所揭示者，二茂金屬觸媒組份可以經負載的觸媒形式使用。如 Welborn 的美國專利案第 4, 701, 432 號中所描述者，載體可以是任何載體，如：滑石、無機氧化物或樹脂型載體材料（如：聚烯烴）。特定的無機氧化物包括矽石和

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明(8)

氧化鋁，其單獨使用或與他種無機氧化物（如：氧化鎂、氧化鈦、氧化鋯之類）併用。非二茂金屬過渡金屬化合物（如：四氯化鈦）也可以摻入經負載的觸媒組份中。作為載體的無機氧化物之特徵在於平均顆粒尺寸由 30 - 600 微米，以 30 - 100 微米為佳，表面積是 50 - 1,000 平方米 / 克，以 100 - 400 平方米 / 克為佳，孔隙體積是 0.5 - 3.5 cc / 克，以約 0.5 - 2 cc / 克為佳。通常，Welborn 程序對於顆粒尺寸、表面積、孔隙體積和表面羥基數目沒有嚴格要求。特定言之，Welborn 所揭示的是雙（環戊二烯基）二氯化鋯（未橋連的二茂金屬）載於高表面積矽石上的觸媒，此觸媒於 600 °C 的無水氮氣中脫水且被稱為 Davison 952。Welborn 的美國專利案第 4,808,561 號揭示一種非均相觸媒，其藉由二茂金屬和鋁氧烷之反應並與載體材料合併而形成。Welborn 的美國專利案第 4,808,561 號中的載體與 Welborn 的美國專利案第 4,701,432 號中的載體類似。

使用均勻二茂金屬組份和非均勻組份的觸媒系統可以是“傳統”經負載的 Ziegler-Natta 觸媒（如：經負載的四氯化鈦），其揭示於 Shamshoum 等人的美國專利案第 5,242,876 號。

多種含括經負載之二茂金屬觸媒的其他觸媒系統揭示於 Suga 等人的美國專利案第 5,308,811 號和 Matsumoto 的美國專利案第 5,444,134 號。這兩篇

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂線

五、發明說明(9)

專利案中，載體的特徵在於高表面積無機氧化物或黏土似的材料。Suga 等人的專利案中，載體材料的特徵在於其為黏土礦物、經離子交換的成層化合物、矽藻土、矽酸鹽或沸石。如 Suga 所解釋者，此高表面積載體應具有半徑至少 20 埃的孔隙。Suga 特定揭示及較佳者是黏土和黏土礦物，如：蒙脫石。Suga 中的此觸媒組份製自：混合載體材料、二茂金屬和有機鋁化合物（如：三乙基鋁、三甲基鋁）、各種烷基氯化鋁、烷氧化物或氫化物或鋁氧烷（如：甲基鋁氧烷、乙基鋁氧烷之類）。這三種組份可以任何順序混在一起，或者它們可以同時混合。Matsumoto 的專利案類似地揭示經負載的觸媒，其中，載體可以是無機氧化物載體，如： SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_2 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 及它們的混合物，如：二氧化矽、氧化鋁、沸石、亞鐵鹽和玻璃纖維。他種載體包括 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 和聚合物（如：聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、經取代的聚苯乙烯和聚丙烯酸酯）、澱粉和碳。此載體的表面積是 1 - 1000 平方米 / 克，以 50 - 500 平方米 / 克為佳，孔隙體積是 0.1 - 5 立方公分 / 克，以 0.3 - 5 立方公分 / 克為佳，顆粒尺寸是 20 - 100 微米。

作為載體的各種無機氧化物中，矽石常被揭示用來作為二茂金屬觸媒的載體材料。矽石（Davison D-948 或 Davison D-952）是慣用的二茂金屬載體。例如，Jejelowo

五、發明說明（10）

的美國專利案第 5, 466, 649 號中揭示使用經脫水處理的 Davison D-948 矽石作為與經負載的輔助觸媒併用之未橋連的二茂金屬之載體。Welch 等人的美國專利案第 5, 498, 581 號揭示矽石作為載體用於橋連或未橋連的二茂金屬，其中，矽石經一氧化碳、水和羥基處理成惰性物種。特別被提到的是矽石 Davison D-948，其平均顆粒尺寸是 50 微米。他種以矽石為基礎的載體揭示於 Jejelowa 的美國專利案第 5, 281, 679 號、Chang 的美國專利案第 5, 238, 892 號和 Alt 的美國專利案第 5, 399, 636 號。Chang 和 Jejelowa 專利案提出使用與 Davison D-948 相同的矽石載體，其特徵在於其為含有約 9.7 重量 % 水的非晶狀矽石凝膠。如 Chang 和 Jejelowa 專利案中所述者，利用烷基鋁和矽石凝膠（其經脫水處理以確保轉化成鋁氧烷的烷基鋁提供高度低聚合作用）的直接反應，鋁氧烷直接形成於矽石凝膠表面上。此摻水的凝膠之特徵在於表面積範圍是 10 - 700 平方米 / 克，孔隙體積約 0.5 - 3 cc / 克，吸收的水量是約 10 - 50 重量 %（在 Jejelowa 專利案中）和約 6 - 20 重量 %（在 Chang 專利案中）。Chang 中所描述的矽石平均顆粒尺寸由 0.3 - 100 微米，Jejelowa 專利案中則是約 10 - 100 微米。形成鋁氧烷矽石凝膠組份之後，將二茂金屬加至濕糊狀物中。

發明概述

五、發明說明 (11)

根據本發明，提出一種經負載的立體有擇觸媒及衍生自乙烯系不飽和單體（含有三或更多個碳原子或者是經取代的乙烯基化合物，如：苯乙烯和乙烯氯）的聚合物鏈之立體定向傳播的方法。本發明的較佳用途是用於 $C_3 - C_4$ α - 烯烴之立體有擇傳播，特別是用於丙烯製備異位聚丙烯之聚合反應。實施本發明時，提出一種經負載的二茂金屬觸媒，其包含立體有擇二茂金屬觸媒組份和包含烷基鋁氧烷和烷基鋁化合物中之至少一者的輔助觸媒組份。此二茂金屬觸媒化合物摻雜有兩個立體上非類似之環戊二烯環結構與中心過渡金屬原子配位的二茂金屬配體結構。環戊二烯基環結構中的至少一者是經取代的環戊二烯基，其相對於該過渡金屬原子的方向與其他環戊二烯基的方向有立體上的差異。這兩個環戊二烯基憑藉橋連或取代基而使彼此之間有關聯，其與配位用的過渡金屬原子之間有立體固定關係以避免該環構造旋轉。二茂金屬觸媒組份和輔助觸媒組份載於包含平均直徑介於 $5 - 40$ 微米範圍內且平均有效孔隙尺寸介於 $50 - 350$ 埃之間之類似球體的矽石顆粒的細粒矽石載體上。此細粒矽石載體中，有至少 50 重量%經負載的觸媒組份位於矽石載體孔隙空間內。經負載的觸媒在合反應區中與含 3 或更多碳原子的乙烯系不飽和單體接觸，或者在聚合條件下與經取代的乙烯基化合物接觸而進行單體的異位有擇聚合反應。

本發明的較佳實施例中，經負載的二茂金屬觸媒摻入平均直徑和有效孔隙尺寸如前面所述的細粒矽石載體中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

此細粒類似球體的顆粒有至少 50 % 的表面積含於載體顆粒的孔隙空間中。立體有擇二茂金屬載於矽石載體顆粒上。本發明的一個應用中，二茂金屬是具有配體結構之未經平衡的二茂金屬，其中，由延伸於非類似的環戊二烯基之間的結構橋提供立體固定性。此二茂金屬配體結構的動力直徑實質上低於矽石的平均孔隙尺寸。二茂金屬以含於矽石顆粒的內部孔隙空間中為佳，以使得過渡金屬原子之至少 50 重量 % 聚合反應位址在載體內部孔隙空間內。

附圖簡述

附圖 1 A 是可用以實施本發明之理想的實心似球體的觸媒顆粒放大圖。

附圖 1 B 是可用以實施本發明之另一種一般為類似球體之理想的觸媒顆粒形式的放大圖。

附圖 1 C 是附圖 1 B 的觸媒顆粒的反面放大圖。

附圖 1 D 是根據附圖 1 B 和 1 C 的觸媒顆粒之理想化的經修飾觸媒顆粒形式的側面放大圖。

附圖 2 是以前技藝中用以負載二茂金屬觸媒之有角的觸媒顆粒照片。

附圖 3 和 4 是大致與附圖 1 A 所示之理想觸媒顆粒相符的球狀觸媒顆粒照片。

附圖 5 、 6 和 7 是大致與附圖 1 B 至 1 D 所示之理想載體顆粒相符的觸媒載體顆粒照片。

本發明含括用於經負載的立體有擇二茂金屬之方法，

五、發明說明（13）

其中的二茂金屬可為中性或陽離子性，且其於立體有擇聚合物傳播（特別是異位聚合物傳播）上面有其效用，能夠提供凝膠缺陷減少的聚合物結構。如前述者，此二茂金屬型觸媒類似於更傳統的 Ziegler-Natta 觸媒，可以載於多種無機載體上。負載傳統 Ziegler-Natta 觸媒時，例如，將四鹵化鋯、鈦和鈦載於晶狀材料（如：二氯化鎂）上時，常“活化”載體材料以提供高表面積顆粒，而過渡金屬位址外露以用於單體單元摻入成長的聚合物鏈中）的聚合反應中。類似的想法促使操作者使用用於二茂金屬觸媒的載體。因此，高表面積材料被認為有其必要性且使用多孔材料時，矽石是這樣的材料主要者，與二茂金屬配體的動力尺寸有關之相當大孔隙空間亦被認為有其必要性。因此，如前述 Suga 等人的專利案中所解釋者，載體材料的孔隙體積應由半徑至少 20 埃的孔隙提供。所有的要求均等，較高的孔隙體積相關於較低表面積，傳統矽石載體因為矽石顆粒的不規則有角本質，所以能夠提供相當高表面積和可接受的孔隙體積。如下文中的更詳細描述，這樣的矽石顆粒之特徵在於在交錯表面之間具有許多不規則表面小平面和銳角之高度不規則多角形。

本發明係關於經矽石負載的立體有擇二茂金屬觸媒，其大幅降低由經負載的二茂金屬觸媒得到之聚合物產物的缺陷。本發明中所用的矽石載體之特徵在於矽石為一般類似球體的顆粒，其平均直徑較小，孔隙體積較高，約 1 毫升／克，以 1.2 毫升／克為佳，在 1.3 - 1.5 毫升

五、發明說明(14)

／克範圍內更佳。

較佳形式的矽石顆粒之特徵在於一般類似球體的矽石顆粒通常有軸內陷情況，有時會延伸至整個顆粒，形成“油炸圈餅”形狀。實心之類似球體的顆粒提供缺陷減少之實質上增進的膜輪廓，依載於平滑類似球體的矽石顆粒上的觸媒製得的這些聚合物，具“油炸圈餅”形狀的類似類似球體的顆粒顯著降低缺陷程度。

本發明所用的細粒矽石載體包含平均直徑在 5 - 40 微米範圍內（以約 10 - 40 微米範圍內為佳）的類似球體的矽石顆粒。此二茂金屬觸媒主要載於矽石的孔隙表面區域內，此與載於外表面區域不同，載於矽石顆粒外部的二茂金屬量屬少數，通常不超過矽石載體上二茂金屬總量的 10 重量%。除非特別聲明，否則超過 50 %（以至少 90 % 為佳）的大部分二茂金屬含於矽石載體的孔隙空間中。經改良的聚合物之特徵在於承載觸媒之表面積相當高的凝膠缺陷減少，類似球體的小顆粒的平均顆粒尺寸約 10 至 25 微米。相較於以載於更傳統、不規則矽石上之二茂金屬製得者，這些實心球狀物可形成實質上更佳的聚合物，使用“油炸圈餅類型”類似球體的矽石載體會得到更佳的結果。不須顧慮“油炸圈餅”類似球體的矽石的平均顆粒尺寸略大於實心之類似球體的矽石，其能夠實質上減少凝膠缺陷數目。不希望本申請人的本發明為理論所限，假設這些類似球體的矽石顆粒（特別是“油炸圈餅”形狀的類似球體顆粒）在聚合程序期間內非常容易破裂。類似球體

五、發明說明 (15)

的矽石顆粒之破裂不僅在聚合程序期間內連續地使更多的過渡金屬位址暴於單體內插機構中，最後也會降低矽石顆粒的尺寸，使得它們不會生成許多凝膠缺陷。因此，“油炸圈餅”形類似球體的矽石顆粒比更完美形成之類似球體的矽石顆粒來得大，咸信其最後會破裂至約 5 微米或以下的尺寸，通常約 3 微米或以下，並大幅減少凝膠缺陷。因此以油炸圈餅形為佳，此可由下面的實驗數據得知，相較於使用更傳統的不規則矽石載體製得的聚合物，相當密實之類似球體的顆粒（更接近完美球體）能夠進一步減少凝膠缺陷。

如前述者，本發明中所用的二茂金屬可以是類似有擇或異位有擇觸媒，但以異位有擇觸媒為佳，將以異位聚烯烴（特別是異位聚丙烯）之形成描述本發明。此處和根據一般所謂的“二茂金屬”是指一種有機金屬配位化合物，其中，兩個環 - C₅ 配體（環戊二烯基或經取代的環戊二烯基環）結合於中心，或者，結合於“夾在中間的”金屬原子，此金屬原子可以由過渡金屬鹵化物、烷基、烷氧基、烷氧基鹵化物之類提供。因為環 - C₅ 配體指向中央配位金屬原子平面的上方或下方，所以有時將這樣的結構稱為“分子夾層”。根據本發明，經負載的此二茂金屬觸媒可以是中性或陽離子性。所謂的“陽離子性二茂金屬”是指二茂金屬中，中央配位的金屬原子帶有正電荷，即，二茂金屬錯合物是與穩定陰離子結合的陽離子。根據本發明使用的中性或陽離子性二茂金屬為立體固定者。較佳情況中，憑藉延伸於

五、發明說明 (16)

環戊二烯基 (或經取代的環戊二烯基) 環之間的化學橋而使得配體結構具有立體固定性。

如前述者，美國專利案第 4, 892, 851 號揭示使用橋連的立體固定二茂金屬觸媒產製異位聚丙烯或他種聚烯烴。前述美國專利案第 5, 225, 500 號揭示立體固定的二茂金屬觸媒，包括其立體固定性由橋結構賦予者，其中，中性二茂金屬經離子化而得到穩定的陽離子觸媒。由前述美國專利案第 5, 243, 002 和 5, 205, 500 號及 T u r n e r 的歐洲專利案第 277, 003 和 277, 004 號揭示的程序，及進一步利用三苯基硼酸碳烯 (詳述於 E w e n 等人的美國專利案第 5, 387, 568 號) 或三苯基鋁酸碳烯 (揭示於 E l d e r 等人於 1992 年 6 月 4 日提出申請的美國專利申請案第 893, 522 號)，中性二茂金屬亦可以被轉化成陽離子形式。在本發明中所用之橋連的二茂金屬觸媒中，用於等規聚合物傳播時，環戊二烯基可以相同，用於異位聚合物傳播時，它們可以相異。

如前述者，本發明的較佳應用是使用具有延伸於非類似環戊二烯基環之間之立體固定橋結構之經負載的異位有擇觸媒。這樣的異位有擇二茂金屬可以前面所述的式 (7) 表示：



式 (7) 中，選擇 R 和 R'，使得 CpR'_m 與 CpR_n 是立體上不同的環。根據本發明使用的類似有擇觸媒也可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (17)

以式 (7) 爲特徵，但兩個環戊二烯基 (經取代或未經取代) 在化學上相同，即， $C_p R'_m$ 和 $C_p R_n$ 相同， m 和 n 可由 0 - 4。這樣的類似有擇觸媒可以下面的式子表示：

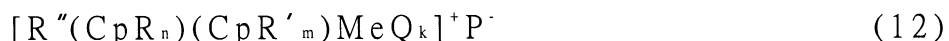


相關於前面的式 (6)，但 Me 是過渡金屬，未限制爲鉛，更特定言之，爲下面的式子：



其中， Ind 是茚基或經取代的茚基，其爲外消旋構形。

如前述者，本發明所用的此立體固定二茂金屬觸媒可以是中性或陽離子性二茂金屬。此陽離子性二茂金屬相當於式 (7) 和 (10) 表示的結構，但 k 是 0 至 2 的整數，過渡金屬非經三取代，此與中性二茂金屬情況中相同。這樣的陽離子性二茂金屬觸媒可以下面的式子表示：



式 (12) 中， C_p 、 R 、 R' 、 Me 、 m 和 n 如前述者， k 是 0 至 2 的整數， P 是穩定的未配位平衡陰離子。式 (12) 的陽離子性觸媒可藉前述程序製自相關中性二茂金屬。

式 (12) 中以 P 代表的平衡用陰離子是可相配伍的未配位陰離子，其可以是前述 Elder 等人和 Razavi 的美國專利案或 Turner 的歐洲專利案中所描述的類型。陰離子 P 未與二茂金屬陽離子配位或者僅與陽離子微弱地配位，藉此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (18)

維持容易被中性路易士鹼置換的狀態。如 Turner 專利案中所描述者，所謂“可相配伍的非配位用陰離子”是一種陰離子，其在作為二茂金屬觸媒系統中之穩定用陰離子時，不會使陰離子取代基或其裂片轉移至陽離子上而形成中性二茂金屬和硼副產物或其他中性金屬或類金屬副產物。適當的非配位用陰離子包括： $[W(P h F_5)]^-$ 、 $[Mo(P h F_5)]^-$ （其中， $P h F_5$ 是五氟苯基）、 $[ClO_4]^-$ 、 $[SbR_6]^-$ 和 $[AlR_4]^-$ （其中，各個 R 分別是 Cl 、 $C_1 - C_5$ 烷基（以甲基為佳）、芳基（如：苯基或經取代的苯基）或氟化的芳基。可用於本發明之可相配伍的非配位用陰離子及其相關陽離子的進一步描述可以參考美國專利案第 5, 225, 500 和 5, 243, 002、5, 387, 568、歐洲專利案第 277, 003 和 277, 004 及美國專利申請案第 893, 522 號，茲將其中所揭示者列入參考。

如前述者，本發明之經矽石負載的橋連環戊二烯基觸媒可為類似有擇或異位有擇觸媒。R 結構橋的橋構形以經取代的富烯之末端碳取代基控制。例如，富烯反應物是 6, 6-DG 甲基富烯時，結構橋是 C_3 伸烷基，一般稱為亞丙基。使用 6, 6-甲基、乙基富烯會形成 C_4 結構橋，使用 6, 6-DG 乙基富烯作為反應物，會得到 C_5 結構橋。使用 6, 6-DG 苯基富烯會得到二苯基伸甲基橋。橋是烴基時，以選自具有 3 - 6 個碳原子（以 3 - 5 個碳原子為佳）的烷基為佳。烷基橋的例子包括丙基、丁基和戊基橋，其

五、發明說明（19）

可經取代或未經取代。較佳情況中，式（12）中的 Me 是第 4 或 5 族金屬，第 4 族金屬更佳，特定言之，是鈦、鋯或鉛。釩是最適用的第 5 族金屬。Q 通常是甲基或乙基或氯。

本發明用以產製異位聚合物，選擇環戊二烯基和經取代的富烯反應物，使得所得異位有擇觸媒由環戊二烯基的平面投射觀之會具有二茂金屬配體的兩側對稱性。此處所謂的“兩側對稱性”是指由經取代或未經取代的 Cp 基團軸觀之，具有配體對稱性，此如前面的式（8）所示者。例如，富烯與 6，6-二甲基富烯之反應製得異亞丙基（環戊二烯基-1-苄基）配體，其具有兩側對稱性。但是，以環經取代的富烯（如：3-烷基，6，6-二甲基富烯）進行類似反應，會得到相關結構，但二茂金屬取代基位於 3-位置。此結構不具有前面的式（9）所示的兩側對稱性。在環戊二烯基的 3 和 4 位置具有兩個相同取代基配體者具有兩側對稱性。

通常，在本發明所用的環戊二烯基中，Me 是鈦、鋯、鉛或釩；較佳情況中，Q 是甲基或鹵素（更佳者是氯）；而較佳的 k 是 2（就中性環戊二烯基而言）和 1（就陽離子性環戊二烯基而言），但可隨金屬原子的價數而改變。烴基的例子包括甲基、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、十六烷基之類。他種烴基包括其他烷基、芳基、烯基、烷基芳基或芳基烷基。此外，R_n 和 R_q 可以包含接在 Cp

五、發明說明 (20)

環之單一碳原子上的烴基，在苄基的情況中，基團可接在環的兩個碳原子上。中性環戊二烯基可以利用前述程序轉化成陽離子狀態。可用於本發明之中性異位有擇二茂金屬的例子是異亞丁基（環戊二烯基 - 1 - 苄基）二甲基鋅、異亞戊基（環戊二烯基 - 1 - 苄基）二甲基鋅、異亞丙基（苄基）（環戊二烯基）二甲基鋅、異亞丙基（環戊二烯基 - 1 - 苄基）二甲基鋅、二苯基伸甲基（環戊二烯基 - 1 - 苄基）二甲基鋅和相關二氯化物或甲基氯化物。

可用於本發明之類似有擇中性二茂金屬的例子包括異亞丙基雙 - （ 2 ， 3 - 二甲基環戊二烯基 ） 二甲基鋅、異亞丙基雙（四甲基環戊二烯基）二甲基鋅和異亞丙基雙（ 2 ， 4 - 二甲基環戊二烯基 ） 二甲基鋅、伸乙基雙 - （苄基）二甲基和異亞丙基雙（ 2 ， 4 - 二甲基環戊二烯基 ） 二甲基鋅、伸乙基雙 - （苄基）二甲基鋅和相關二氯化物。他種中性二茂金屬包括伸乙基雙（ 2 - 甲基苄基 ） 二氯化鋅、二甲基甲矽烷基雙（ 2 - 甲基苄基 ） 二氯化鋅、二苯基甲矽烷基雙（ 2 - 甲基苄基 ） 二氯化鋅、二苯基甲矽烷基雙（ 2 - 甲基， 4 - 苯基 - 苄基 ） 二氯化鋅和二乙基甲矽烷基雙（ 2 - 甲基， 4 - 苯基苄基 ） 二氯化鋅。他種相關二茂金屬（特別是相關二茂鋁和鈦）可用於本發明以產製異位有擇或類似有擇觸媒。類似地，他種二茂金屬二烷基（如：鋅或鋁二乙基）和他種鹵化物可用於本發明，但就實際而言，中性二茂金屬為二甲基或二氯化物形式，二茂金屬通常為氯化物形式。

五、發明說明 (21)

可用以實施本發明之類似球體輪廓的矽石顆粒示於附圖 1 A 、 1 B 、 1 C 和 1 D 。附圖 1 A 為相關於高表面積觸媒的實心類似球體觸媒顆粒 1 0 ，下文中稱為觸媒 A 。此觸媒的平均顆粒尺寸相當小，相較於顆粒尺寸略大者（附圖 1 B 和 1 C 所示的“油炸圈餅”輪廓），其每克的表面積相當高。如附圖 1 B 所示者，一般球形矽石顆粒 1 2 的特徵在於中央孔 1 4 ，使得矽石顆粒為球形環輪廓。由附圖 1 B 的正面放大圖，矽石顆粒類似於油炸圈餅，因此稱之“油炸圈餅”輪廓。如附圖 1 C 所示者，由側面放大圖觀之，中央孔不明顯，矽石顆粒 1 2 類似於附圖 1 A 的球形顆粒，但直徑略大。附圖 1 D 顯示相關“油炸圈餅類型”輪廓，其中，中央孔不會完全貫穿觸媒顆粒 1 6 而是會形成明顯凹陷 1 7 ，因此，由矽石顆粒凹陷側觀之時，矽石顆粒仍維持維持“油炸圈餅”輪廓。

本發明所用之經負載的二茂金屬可製自任何適當的技巧。以前技術中已經知道之製備載於矽石上的二茂金屬觸媒的程序可用以製備本發明之經負載的二茂金屬，但載體為具有本發明之特徵之類似球體的矽石顆粒形式。因此，如前述 Suga 等人的美國專利案第 5,308,811 號和 Matsumoto 等人的美國專利案第 5,444,134 號可用以形成本發明之經負載的觸媒，但這些參考資料中所述的表面積和孔隙尺寸標準不適用於此處。使用此程序時，觸媒組份（即，有機鋁化合物）和矽石載體可以如 Suga 等人和 Matsumoto 的參考文獻中所揭示地以任何順序混合或同時

五、發明說明 (22)

接觸。此程序的進一步描述可參考 Suga 等人的美國專利案第 5, 308, 811 號和 Matsumoto 等人的美國專利案第 5, 444, 134 號，茲將其中所揭示者列入參考。

使用所謂的中性二茂金屬的較佳情況中，先以烷基鋁氧烷輔助觸媒（如：甲基鋁氧烷（MAO））處理矽石載體，之後使經鋁氧烷處理的載體與二茂金屬接觸。載體與鋁氧烷和二茂金屬接觸之後，輔助觸媒（如：三甲基鋁、三乙基鋁或三異丁基鋁（TIBAL））可加至載於矽石上的觸媒中，之後將此觸媒用於聚合反應。

依本發明實施的實驗中，異位有擇二茂金屬觸媒二苯基伸甲基（環戊二烯基芴基）二氯化鋁用於丙烯之聚合反應中作為均相觸媒和作為載於四種不同矽石載體上之經負載的觸媒。各個情況中，使用甲基鋁氧烷（MAO）作為輔助觸媒組份離子化劑，使用 TIBAL 作為輔助觸媒清除劑。

本發明的實驗中使用四種矽石載體。第一種在此處稱為載體 A，是非晶狀矽石，其為不規則角形顆粒，平均顆粒尺寸約 35 - 40 微米，表面積約 470 平方米／克，孔隙體積約 0.73 毫升／克。載體 A 顆粒的 100 倍放大照片示於附圖 2。

第二種非晶狀角形矽石載體在此處稱為載體 B，Q-10，平均顆粒尺寸略小，約 25 微米。此觸媒的表面積約 300 平方米／克，孔隙體積約 1.0 毫升／克。用以實施本發明之此類型的兩種矽石載體亦用於實驗。第一種

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明（23）

，觸媒 C，是示於附圖 1 A 之呈高度球形的觸媒（無“油炸圈餅”輪廓）。此觸媒的平均顆粒尺寸是 1 2 微米，表面積約 7 6 0 平方米／克，孔隙體積約 0 . 9 毫升／克。第四種觸媒，觸媒 D，是具有如附圖 1 B 和 1 C 所示之“油炸圈餅”輪廓的類似球體的矽石。相較於具有幾乎完美類似球體輪廓的矽石（觸媒 C），此載體的平均顆粒尺寸較大，表面積較小。矽石載體 D 的平均顆粒尺寸是 2 5 微米，表面積約 3 0 0 平方米／克，孔隙體積約 1 . 3 7 毫升／克。

關於附圖 1 A - 1 D 之理想化輪廓的真實矽石顆粒照片示於附圖 3 - 7。如附圖 3 和 4 所示者，與載體 C 一致的矽石顆粒事實上與幾乎完美的球粒非常一致，如附圖 4 所示者，有時有一些缺陷位於外表面上，在其他情況中，則幾乎沒有缺陷。附圖 3 是矽石顆粒的 1 0 0 0 倍放大圖，附圖 4 則是 5 0 0 0 倍放大圖。

載體 D 的矽石顆粒的照片示於附圖 5（放大 1 0 0 倍）、附圖 6（放大 2 0 0 0 倍）和附圖 7（放大 3 0 0 0 倍）。如附圖 5 和 6 所示者，載體 D 的矽石顆粒有時與幾乎完美的球體（具有中央凹陷或有孔的“油炸圈餅”輪廓）一致，其具有高度不規則輪廓，有時為橢圓形且極易破裂。附圖 7 為載體 D 的矽石顆粒，其通常為類似球體輪廓，表面有少數缺陷。

前面所描述的四種矽石載體以甲基鋁氧烷處理，之後以二茂金屬觸媒處理。甲基鋁氧烷溶液加至矽石顆粒中並於迴餾的甲苯中於 1 1 6 °C 攪拌 4 小時。各個例子中，

五、發明說明 (24)

M a O 與矽石載體的重量比在約 0 . 7 - 0 . 9 的範圍內。之後藉由過濾而自甲苯溶液回收經 M a O 處理的矽石，以甲苯清洗三次並於室溫乾燥一夜。之後將異位有擇二茂金屬，二苯基伸甲基（環戊二烯基）二氯化鋯加至矽石載體中，添加量是以矽石重量計之約 2 重量 % 二茂金屬，並於室溫攪拌。之後濾出固態產物並於室溫在水中清洗。

藉此而製得的觸媒用於丙烯之聚合反應以製備異位聚丙烯。此處將藉此而製得的四種聚合物稱為聚合物 A、B、C 和 D，分別相對於二茂金屬載於載體 A、B、C 和 D 上而形成的觸媒。因此，聚合物 A 係使用載於矽石載體 A 上的異位有擇二茂金屬製得，聚合物 B 係使用載於矽石載體 B 上的異位有擇二茂金屬製得。等。所製得的四種聚合物具有異位性類似。評估兩種聚合物的外消旋五素組（r r r）和聚合物結構中之外消旋二素組的總含量。就聚合物 B 而言，其藉載於矽石 B 上的二苯基伸甲基（環戊二烯基苄基）二氯化鋯進行聚合物製得，此聚合物結構的特徵在於含 8 1 . 6 % 外消旋五素組和 9 3 . 5 % 外消旋二素組。載於載體 B 上的觸媒活性是每小時 3 , 3 6 9 克 / 克。載於較佳的載體 D 上的觸媒活性高得多，是每小時 1 6 , 8 8 0 克 / 克。聚合物 D 含 8 0 . 4 0 % 外消旋五素組和 9 3 . 1 % 外消旋二素組。

聚合物 A 至 D 之後藉由使用螺旋壓出機和 t - 模具對聚合物粒或聚合物樣品施以加工處理而產製澆鑄膜。各聚合物壓出時的進料區溫度約 2 3 0 °C，壓出模具區溫度約

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (25)

2 5 0 ℃ 。此膜於澆鑄滾輪溫度為 3 0 ℃ 時形成，厚度是 5 0 微米。

以肉眼檢視凝膠缺陷（一般所謂的“魚眼”）並藉顯微鏡之助將“魚眼”依長度分成四級。A 級是長 3 0 0 微米或以上；B 級是魚眼長度介於 2 0 0 – 3 0 0 微米範圍內；C 1 級為 1 0 0 – 2 0 0 微米範圍內，C 2 級是低於 1 0 0 微米。之後定出此膜的特徵以區別低於 2 0 0 微米的缺陷。以凝膠缺陷數 / 6 0 0 平方公分為基礎，由四種聚合物 A – D 形成的膜得到的結果列於附表 I：

附表 I

矽石載體類型	平均顆粒尺寸,微米	凝膠 SiO ₂ 顆粒<200 微米
A	38	3000
B	25	3000
C	12	1500
D	25	45

如附表 I 中所示者，以載於載體 C 上的二茂金屬製得的異位聚丙烯之凝膠缺陷約是載於傳統顆粒狀載體上之二茂金屬所製得者的一半。就載於載體 D 上的異位有擇二茂金屬而言，凝膠缺陷顯著減少，接近低於使用傳統矽石載體製得者之缺陷的 2 %。

已經描述本發明的特定實施例，應瞭解嫻於此技藝者有能力提出多種修飾，本發明亦欲涵蓋所附申請專利範圍

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (26)

內所有的這些修飾。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：製造立體有擇性聚合物之方法)

經負載的立體有擇觸媒及用於衍生自乙烯系不飽和單體的聚合物鏈之立體定向傳播的方法，其中的乙烯系不飽和單體含有三或更多個碳原子或者可以是經取代的乙烯基化合物，如：苯乙烯和氯乙烯。一個用途是用於 $C_3 - C_4$ α -烯烴之立體有擇傳播，特別是在經負載的二茂金屬觸媒上用於丙烯製備異位聚丙烯之聚合反應，其中，經負載的二茂金屬觸媒包含立體有擇二茂金屬觸媒組份摻入有兩個立體上非類似的環戊二烯基環結構與中央過渡金屬原子配位的二茂金屬配體結構。這兩個環戊二烯基憑藉橋或取代基而有關聯，其提供與配位用過渡金屬原子有關的立體固定關聯以免該環結構旋轉。此二茂金屬觸媒組份和輔助觸媒組份（鋁氧烷或烷基鋁）載於細粒矽石載體上，該細粒矽石載體包含平均直徑在 5 - 40 微米範圍內、平均有效孔徑在 50 - 350 埃範圍內之類似球體的矽石載體。此細粒矽石載體含有至少 50 重量% 經負載的觸媒組份位於矽石載體的孔隙空間中。

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS FOR PRODUCING STEREOSPECIFIC POLYMERS

Supported stereospecific catalysts and processes for the stereotactic propagation of a polymer chain derived from ethylenically unsaturated monomers which contain three or more carbon atoms or which are substituted vinyl compounds, such as styrene and vinyl chloride. One application is the stereospecific propagation of C_3 - C_4 α olefins, particularly the polymerization of propylene to produce syndiotactic polypropylene over a supported metallocene catalyst comprising a stereospecific metallocene catalyst component incorporating a metallocene ligand structure having two sterically dissimilar cyclopentadienyl ring structures coordinated with the central transition metal atom. Both of the cyclopentadienyl groups are in a relationship with one another by virtue of bridge or substituent groups, which provide a stereorigid relationship relative to the coordinating transition metal atom to prevent rotation of said ring structures. The metallocene catalyst component and a co-catalyst component, an alumoxane or an alkyl aluminum, are supported on a particulate silica support comprising spheroidal silica particles having an average diameter within the range of 5-40 microns and an average effective pore size within the range of 50-350 angstroms. The particulate silica support contains at least 50 wt.% of the supported catalyst component within the pore volume of the silica support.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

象



圖 1A

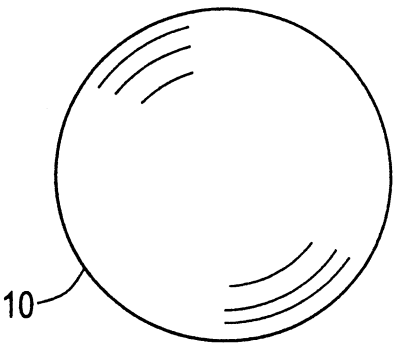


圖 1B

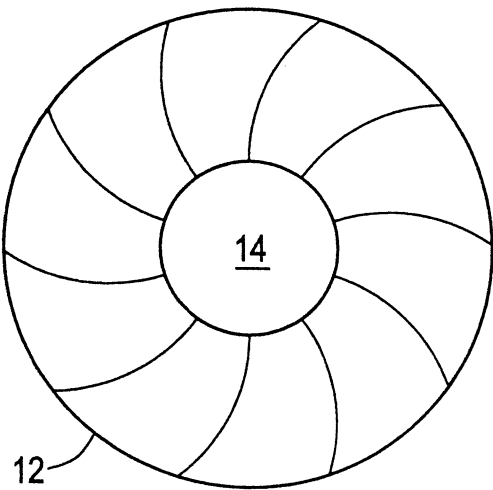


圖 1C

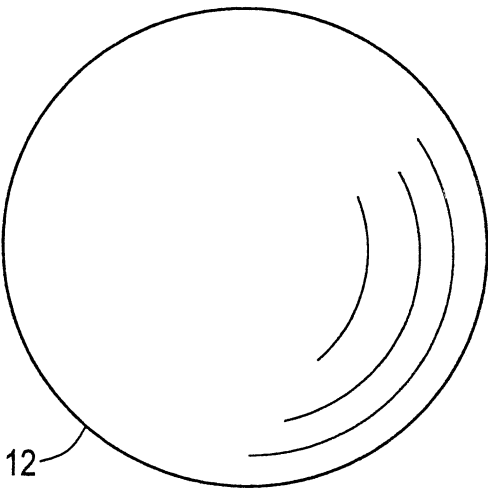
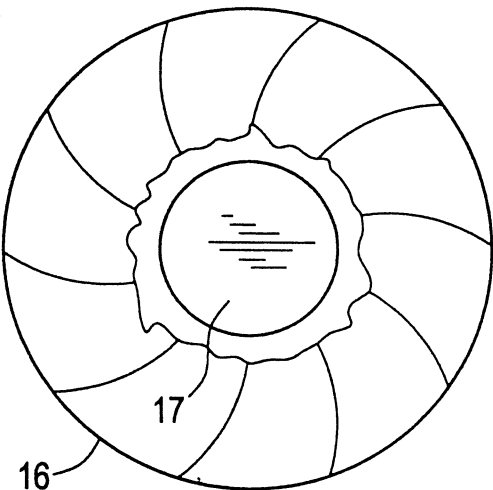


圖 1D



93. 1. 19

六、申請專利範圍 本

附件 2A:

第 89103611 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 93 年 1 月19日修正

1. 一種用於衍生自乙烯系不飽和單體的聚合物鏈之立體定向傳播的方法，其特徵在於其步驟包含：

a) 使用一種經負載的二茂金屬觸媒，其包含立體有擇二茂金屬觸媒組份和含有鋁的輔助觸媒組份（包含烷基鋁氧烷和烷基鋁化合物中的至少一者），該立體有擇二茂金屬摻雜具有兩個立體上非類似環戊二烯基環結構與中央的過渡金屬原子配位的二茂金屬配體結構；該環戊二烯基環結構中的至少一者是經取代的環戊二烯基，其相對於該過渡金屬原子的方向與另一環戊二烯基相對於該過渡金屬原子的方向有立體上的差異，該兩個環戊二烯基彼此之間的關係使得它們與該配位用過渡金屬原子之間呈現立體固定關係，以免該環結構旋轉，該二茂金屬觸媒組份和該輔助觸媒組份載於細粒矽石載體上，其中，細粒矽石載體包含平均直徑在 5 - 40 微米範圍內且平均有效孔隙尺寸在 50 - 350 埃範圍內的類似球體的矽石顆粒，且至少 50 重量% 經負載的觸媒組份在該細粒矽石載體的孔隙空間內；及

b) 使該觸媒在聚合反應區中與乙烯系不飽和單體（其含 3 或更多碳原子，或者，是經取代的乙烯基化合物）

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

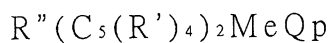
六、申請專利範圍

接觸，並使該反應區維持在聚合條件下，以製造該單體之立體有擇聚合反應，並伴隨該矽石載體之破裂而製得平均顆粒尺寸不超過 12 微米之次要的矽石載體顆粒，

其中製造該單體之立體有擇聚合反應的該觸媒之接觸伴隨該矽石載體之破裂而形成平均顆粒尺寸約 5 微米或以下之次要的矽石載體顆粒，

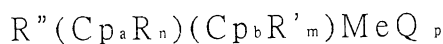
該乙烯系不飽和單體是乙烯基芳族化合物或丙烯，且

該二茂金屬是不對稱立體固定二茂金屬，其式為：



其中， $(C_5(R')_4)$ 是經取代的環戊二烯基環，各個 R' 互異或相同，是氫或具 1 - 20 個碳原子的烴基，而 R'' 是介於兩個 $C_5(R')_4$ 環之間的結構橋，使得該觸媒具有立體固定性，而兩個 $C_5(R')_4$ 環相對於 Me 為外消旋構形， R'' 選自具 1 - 4 個碳原子的伸烷基、矽烴基、鍺烴基、磷烴基、氮烴基、硼烴基和鋁烴基； Me 是鈦、鋯、鈦、或鈦；各個 Q 是具有 1 - 20 個碳原子的烴基或鹵素；而 $0 \leq p \leq 3$ ，或

該二茂金屬具下式：



其中， Cp_a 是經取代的環戊二烯基環， Cp_b 是未經取代或經取代的環戊二烯基環，各個 R 相同或不同，是具 1 - 20 個碳原子的烴基，且 R 係經選擇以使 (Cp_aR_n) 形成經取代或未取代的芴基；各個 R'_m 相同或相異，是具 1 - 20 個碳原子的烴基； R'' 是介於環戊二烯基環之間

六、申請專利範圍

的結構橋，其提供觸媒立體固定性且選自具 1 至 4 個碳原子的伸烷基、矽烴基、鍺烴基、磷烴基、氮烴基、硼烴基和鋁烴基；M e 是鈦、鋯、鉛或鈇；各個 Q 是具有 1 - 20 個碳原子的烴基或鹵素； $0 \leq p \leq 3$ ； $0 \leq m \leq 4$ ； $1 \leq n \leq 4$ ；且其中，選擇 R₁，使得 (C_pbR'_m) 與 (C_paR_n) 是立體上不同的環。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該細粒矽石載體包含類似球體的矽石顆粒，其中的至少一些包含中央孔延伸至少部分貫穿該顆粒以形成油炸圈餅形輪廓。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，R'' 是伸甲基、伸乙基、有機甲矽烷基、經取代的伸甲基或經取代的伸乙基。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，R'' (C_pR_n) (C_pR₁) 形成異伸亞丙基 (環戊二烯基 - 1 - 苄基) 基團或二苯基伸甲基 (環戊二烯基 - 1 - 苄基) 基團。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，選擇 R 使得 (C_paR_n) 形成有兩側對稱之經取代的苄基，選擇 R_n 使得 (C_pbR₁) 形成有兩側對稱之經烷基取代或未經取代的環戊二烯基。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中，R'' 是伸甲基、伸乙基、有機伸甲基或有機甲矽烷基。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，R'' (C_pR_n) (C_pR'_m) 形成異伸亞丙基 (環戊二烯基 -

六、申請專利範圍

1 - 苐基) 基團或二苐基伸甲基 (環戊二烯基 - 1 - 苐基) 基團。

8 . 一種經負載的二茂金屬觸媒，其特徵為其包含：

a) 一種細粒矽石載體，包含類似球型的矽石顆粒，此矽石顆粒的平均直徑在 1 0 - 2 5 微米範圍內，平均有效孔徑在 5 0 - 3 5 0 埃範圍內，至少 5 0 % 該載體的表面積含於該顆粒載體孔隙空間中；

b) 一種立體有擇二茂金屬，其載於該細粒載體上，並摻雜有兩個立體方面非類似之環戊二烯基環結構與中央過渡金屬原子配位的二茂金屬配體結構；該環戊二烯基環結構中的至少一者是經取代的環戊二烯基，其相對於該過渡金屬原子的方向與另一環戊二烯基相對於該過渡金屬原子的方向有立體上的差異，該兩個環戊二烯基彼此之間的關係使得它們與該配位用過渡金屬原子之間呈現立體固定關係，以免該環結構旋轉；

c) 該二茂金屬配體結構的動力直徑低於該矽石的平均孔徑，且，較佳情況中，該矽石顆粒內部孔隙空間使得在該過渡金屬原子上之至少 9 0 % 聚合位址位於該載體的內部孔隙空間內；及

含鋁的輔助觸媒，其摻入該細粒矽石載體中，其中該含鋁的輔助觸媒大多位於該細粒載體內部，

其中至少一些該類似球體的矽石顆粒包含中央孔延伸至少部分貫穿該顆粒以提供油炸圈餅輪廓，且

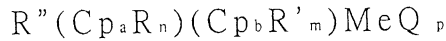
該立體有擇二茂金屬以下面的式子表示：

步

訂

線

六、申請專利範圍



其中， Cp_a 是經取代的環戊二烯環， Cp_b 是未經取代或經取代的環戊二烯環，各個 R 相同或不同，是具1-20個碳原子的烴基；各個 R'_m 相同或相異，是具1-20個碳原子的烴基； R'' 是介於環戊二烯基環之間的結構橋，其提供觸媒立體固定性且選自具1至4個碳原子的伸烷基、矽烴基、銻烴基、磷烴基、氮烴基、硼烴基和鋁烴基； Me 是元素週期表的4b、5b或6b族金屬；各個 Q 是具有1-20個碳原子的烴基或鹵素； $0 \leq p \leq 3$ ； $0 \leq m \leq 4$ ； $1 \leq n \leq 4$ ；且其中，選擇 R_k ，使得 (Cp_bR_k) 與 (Cp_aR_n) 是立體上不同的環。

9. 如申請專利範圍第8項之經負載的二茂金屬觸媒，其中，選擇 R 使得 (Cp_aR_n) 形成經取代或未經取代的苐基。

10. 如申請專利範圍第9項之經負載的二茂金屬觸媒，其中， Me 是鈦、鋯、鈦或釩，而 R'' 是伸甲基、伸乙基、有機甲矽烷基、經取代的伸甲基或經取代的伸乙基。

11. 如申請專利範圍第10項之經負載的二茂金屬觸媒，其中， $R''(Cp_aR_n)(Cp_bR'_m)$ 形成異伸亞丙基（環戊二烯基-1-苐基）基團或二苯基伸甲基（環戊二烯基-1-苐基）基團。

12. 一種產製經負載的二茂金屬觸媒之方法，其特徵在於其步驟包含：

a) 使用一種細粒觸媒載體，其包含類似球體的矽石

六、申請專利範圍

顆粒，此矽石顆粒的平均直徑在 5 - 40 微米範圍內，平均有效孔徑在 50 - 350 埃範圍內，至少 50 % 該載體的表面積含於該顆粒載體孔隙空間中；

b) 使該細粒矽石載體與鋁氧烷輔助觸媒於 oligagenous 載體液體中之 oligagenous 溶液接觸，細粒矽石載體用量足以使該鋁氧烷觸媒滲入該矽石載體的孔隙空間中；

c) 乾燥該摻有鋁氧烷的矽石載體，以移除其中的 oligagenous 載體液，留下鋁氧烷殘渣位於該載體的孔隙空間中；及

d) 之後使該含鋁氧烷的矽石載體與立體有擇二茂金屬接觸，其中的立體有擇二茂金屬有兩個立體方面非類似的環戊二烯基環結構與中央過渡金屬原子配位並與該配位用金屬原子形成立體固定關係，以免該環結構相對旋轉。

訂

線