



- (21)申請案號：101108461 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 13 日
- (51)Int. Cl. : *C08F210/06 (2006.01)* *C08F210/14 (2006.01)*  
*C08F4/64 (2006.01)* *C08L23/18 (2006.01)*
- (30)優先權：2011/03/25 美國 13/072,249
- (71)申請人：艾克頌美孚化學專利股份有限公司 (美國) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (US)  
 美國
- (72)發明人：克勞瑟 多娜 CROWTHER, DONNA J. (US)；霍坎普 馬修 HOLT CAMP, MATTHEW W. (US)；哈德爾 約翰 HAGADORN, JOHN R. (US)；魯夫 查爾斯 RUFF, CHARLES J. (US)；洛利庫茲 喬治 RODRIGUEZ, GEORGE (US)；布蘭特 派翠克 BRANT, PATRICK (US)
- (74)代理人：林志剛
- (56)參考文獻：
- |    |               |    |               |
|----|---------------|----|---------------|
| TW | 490319        | TW | 201033290A    |
| US | 7820607B2     | US | 2009/318644A1 |
| WO | 2009/155471A2 |    |               |
- 審查人員：鍾文正
- 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 137 頁

## (54)名稱

帶有乙烯基終端之高級烯烴共聚物及其製法

VINYL TERMINATED HIGHER OLEFIN COPOLYMERS AND METHODS TO PRODUCE THEREOF

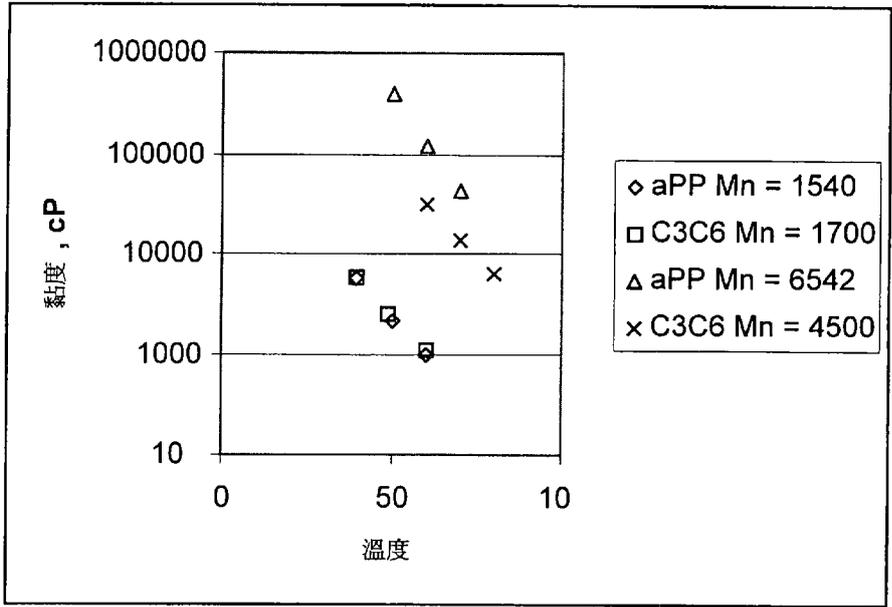
## (57)摘要

本發明係關於具有 Mn 為 300 克/莫耳或更大(藉 <sup>1</sup>H NMR 測量)之帶有乙烯基終端之高級烯烴共聚物，其包含：(i)約 20 至約 99.9 莫耳%之至少一種 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴單體；及(ii)約 0.1 至約 80 莫耳%之丙烯；其中該高級烯烴共聚物具有至少 40%之烯丙基鏈端。該共聚物亦可具有小於 0.7：1 之異丁基鏈端與烯丙基鏈端比及/或大於 2：1 之烯丙基鏈端與亞乙烯基鏈端比。

This invention relates to a vinyl terminated higher olefin copolymer having an Mn of 300 g/mol or more (measured by <sup>1</sup>H NMR) comprising: (i) from about 20 to about 99.9 mol% of at least one C<sub>5</sub> to C<sub>40</sub> higher olefin monomer; and (ii) from about 0.1 to about 80 mol% of propylene; wherein the higher olefin copolymer has at least 40% allyl chain ends. The copolymer may also have an isobutyl chain end to allyl chain end ratio of less than 0.7:1 and/or an allyl chain end to vinylidene chain end ratio of greater than 2:1.

指定代表圖：

圖 1



公告本
-----

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101108461

C08F 210/06 (2006.01)

210/14 (2006.01)

※申請日：101年03月13日

※IPC分類：

4/64 (2006.01)

C08L 23/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

帶有乙烯基終端之高級烯烴共聚物及其製法

Vinyl terminated higher olefin copolymers and methods to produce thereof

二、中文發明摘要：

本發明係關於具有 Mn 為 300 克/莫耳或更大 (藉 <sup>1</sup>H NMR 測量) 之帶有乙烯基終端之高級烯烴共聚物，其包含：(i) 約 20 至約 99.9 莫耳%之至少一種 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴單體；及 (ii) 約 0.1 至約 80 莫耳%之丙烯；其中該高級烯烴共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端。該共聚物亦可具有小於 0.7 : 1 之異丁基鏈端與烯丙基鏈端比及 / 或大於 2 : 1 之烯丙基鏈端與亞乙烯基鏈端比。

## 三、英文發明摘要：

This invention relates to a vinyl terminated higher olefin copolymer having an Mn of 300 g/mol or more (measured by  $^1\text{H}$  NMR) comprising: (i) from about 20 to about 99.9 mol% of at least one  $\text{C}_5$  to  $\text{C}_{40}$  higher olefin monomer; and (ii) from about 0.1 to about 80 mol% of propylene; wherein the higher olefin copolymer has at least 40% allyl chain ends. The copolymer may also have an isobutyl chain end to allyl chain end ratio of less than 0.7:1 and/or an allyl chain end to vinylidene chain end ratio of greater than 2:1.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 優先權主張

本申請案主張 2011 年 3 月 25 日提出之 USSN 13/072,249 之利益及優先權。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於烯烴共聚反應，特別是製造帶有乙烯基終端之共聚物。

### 【先前技術】

$\alpha$ -烯烴類（特別是含有約 6 至約 20 個碳原子者）已用於作為製造清潔劑或其他型式商品之中間體。此  $\alpha$ -烯烴類亦已用作為共聚單體，特別是於直鏈低密度聚乙烯中。商品化之  $\alpha$ -烯烴類通常係藉將乙烯予以寡聚化而製得。較長鏈之  $\alpha$ -烯烴類（諸如帶有乙烯基終端之聚乙烯）亦已知且可用作為官能基化後之架構基塊或作為大單體。

乙烯或丙烯的帶有烯丙基終端之低分子量固體或液體亦已製得，通常用於作為聚合反應中之分支。例如，參見 Rulhoff, Sascha and Kaminsky, (“Synthesis and Characterization of Defined Branched Poly(propylene)s with Different Microstructures by Copolymerization of Propylene and Linear Ethylene Oligomers ( $C_n=26-28$ ) with Metallocenes/MAO Catalysts,” *Macromolecules*, 16, 2006, pp. 1450-1460), 及 Kaneyoshi, Hiromu et al. (“Synthesis of

Block and Graft Copolymers with Linear Polyethylene Segments by Combination of Degenerative Transfer Coordination Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization," *Macromolecules*, 38, 2005, pp. 5425-5435)。

此外，美國專利第 4,814,540 號揭露雙（五甲基環戊二烯基）二氯化鈦、雙（五甲基環戊二烯基）二氯化鋯及雙（四甲基正丁基環戊二烯基）二氯化鈦與甲基鋁氧烷於甲苯或己烷中、於氫之存在或缺乏下以製得具有 2-10 之低聚合度的帶有烯丙基型乙烯基終端之丙烯均寡聚物。這些寡聚物並不具有高  $M_n$  且並不具有至少 93% 之烯丙基型乙烯基不飽和度。同樣地，這些寡聚物缺乏共聚單體且以低生產力製得，同時伴隨著大幅過量的鋁氧烷（莫耳比  $\geq 600 \text{ Al/M}$ ； $M=\text{Zr、Hf}$ ）。再者，不小於 60 重量%之溶劑（溶劑+丙烯為基準）存在於所有實例中。

Teuben 等人（*J. Mol. Catal.*, 62, 1990, pp. 277-287）揭露使用  $[\text{Cp}^*_2\text{MMe}(\text{THT})] + [\text{BPh}_4]$ （ $M=\text{Zr}$  及  $\text{Hf}$ ； $\text{Cp}^*=\text{五甲基環戊二烯基}$ ； $\text{Me}=\text{甲基}$ ， $\text{Ph}=\text{苯基}$ ； $\text{THT}=\text{四氫噻吩}$ ）以製造丙烯寡聚物。在  $M=\text{Zr}$  方面，於室溫下可得具有最高達  $\text{C}_{24}$  寡聚物（數目平均分子量（ $M_n$ ）為 336）之寬廣產物分佈。然而，在  $M=\text{Hf}$  方面，僅形成二聚物 4-甲基-1-戊烯及三聚物 4,6-二甲基-1-庚烯。主要的終止機轉似乎是  $\beta$ -甲基由增長鏈倒轉移至金屬中心（如同藉氬標記研究所證實）。

X. Yang 等人 ( *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 31, 1992, pg.1375) 揭露於低溫下所製之無定形、低分子量聚丙烯，其中該反應顯現低活性且產物藉  $^1\text{H}$  NMR 測得具有 90% 之烯丙基型乙烯基 ( 相對於所有的不飽和態 ) 。其後，Resconi 等人 ( *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, pp.1025-1032) 揭露使用雙 ( 五甲基環戊二烯基 ) 鋯及雙 ( 五甲基環戊二烯基 ) 鈦以將丙烯聚合化，所得之  $\beta$ -甲基終止反應導致具有 " 主要帶有烯丙基 - 及異丁基 - 終端 " 鏈的寡聚物及低分子量聚合物。如同於美國專利第 4,814,540 號中之案例，所製之寡聚物並不具有至少 93% 之烯丙基鏈端、 $M_n$  約 500 至約 20,000 克 / 莫耳 ( 藉  $^1\text{H}$  NMR 測量 ) ，且催化劑具有低生產力 ( 1-12,620 克 / 毫莫耳二茂金屬 / 小時 ; 產物中具有  $>3000$  wppm Al ) 。

同樣地，Small 及 Brookhart, ( *Macromolecules*, 32, 1999, pg. 2322) 揭露使用吡啶基雙醯胺基鐵催化劑於低溫聚合反應中以製得低分子量無定形聚丙烯材料，其明顯具有主要或獨有之 2,1 鏈增長、經由  $\beta$ -氫消除反應 (  $\beta$ -hydride elimination ) 之鏈終止、及高量乙烯基端基團。

Weng 等人 ( *Macromol Rapid Comm.* 2000, 21, pp. 1103-1107) 揭露使用二甲基矽基雙 ( 2-甲基,4-苯基-茛基 ) 二氧化鋯與甲基鋁氧烷於甲苯中、於約  $120^\circ\text{C}$  下製得之最多可帶有約 81% 乙烯基終端之材料。該材料具有約 12,300 之  $M_n$  ( 以  $^1\text{H}$  NMR 測量 ) 及約  $143^\circ\text{C}$  之熔點。

*Macromolecules*, 33, 2000, pp. 8541-8548 揭露藉將帶

有乙烯基終端之聚乙烯再併入所製得之分支-嵌段乙烯-丁烯聚合物，該分支-嵌段聚合物係藉將已以甲基鋁氧烷活化之  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  及  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NC}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$  組合而製得。

Moscardi 等人 (*Organometallics*, 20, 2001, pg. 1918) 揭露使用消旋-二甲基矽基亞甲基雙(3-第三丁基茛基)二氯化鈦與甲基鋁氧烷於丙烯之分批聚合反應中以製得材料，其中".....於任何"丙烯"處，烯丙基端基團總是優於任何其他端基團"。這些反應中，形態控制受到限制且約有60%之鏈端為烯丙基型。

Coates 等人 (*Macromolecules*, 38, 2005, pg. 6259) 揭露使用已以改良性甲基鋁氧烷 (MMAO; Al/Ti 莫耳比=200) 活化之雙(苯氧基亞胺)二氯化鈦 ( $(\text{PHI})_2\text{TiCl}_2$ ) 於  $-20^\circ\text{C}$  至  $+20^\circ\text{C}$  間進行 4 小時之分批聚合反應以製備帶有約 100% 烯丙基端基團之低分子量間對排聚丙烯 ( $[\text{rrrr}] = 0.46-0.93$ )。這些聚合反應方面，乃令丙烯溶於甲苯中以產生 1.65M 之甲苯溶液。催化劑之生產力極低 (0.95 至 1.14 克/毫莫耳 Ti/小時)。

JP 2005-336092 A2 揭露使用諸如經硫酸處理之蒙脫石、三乙基鋁、三異丙基鋁等材料以製造帶有乙烯基終端之丙烯聚合物，其中液態丙烯係被送至催化劑之甲苯漿液中。此方法可製得實質同排大單體，其並不具有顯著量之無定形材料。

Rose 等人 (*Macromolecules*, 41, 2008, pp. 559-567)

揭露不具有顯著量異丁基鏈端之聚(乙烯丙烯共聚物)大單體。彼些係使用以改良性甲基鋁氧烷(MMAO; Al/Ti 莫耳比範圍為 150 至 292)活化之雙(苯氧基亞胺)二氯化鈦( $(\text{PHI})_2\text{TiCl}_2$ )於半分批聚合反應中製得(將 30 psi 丙烯於 0°C 下加至甲苯中 30 分鐘,其後將乙烯氣流於 32 psi 超壓下、於約 0°C 下加入以供進行 2.3 至 4 小時之聚合時間以製得具有 Mn 約 4,800 至 23,300 之 E-P 共聚物)。於四種所報告的共聚反應中,粗略地根據下列方程式,烯丙基型鏈端乃隨著乙烯之併入增加而降低:

$$\text{烯丙基型鏈端 \% (佔總不飽和性)} = -0.95 (\text{莫耳 \% 所併入之乙烯}) + 100$$

例如,含 29 莫耳%乙烯之 E-P 共聚物經報告具有 65% 烯丙基(與總不飽和性相比)。此為所達到之最高烯丙基群。如併入 64 莫耳%之乙烯,則僅有 42%之不飽和性為烯丙基型。這些聚合反應之生產力之範圍由  $0.78 \times 10^2$  克/毫莫耳 Ti/小時至  $4.62 \times 10^2$  克/毫莫耳 Ti/小時。

在此成果之前,Zhu 等人報告使用以  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  及 MMAO 活化之限定幾何構型二茂金屬催化劑 [ $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{N-第三丁基})\text{TiMe}_2$ ] 僅能製得極低(約 38%)之帶有乙烯基終端之乙烯-丙烯共聚物。(Macromolecules, 35, 2002, pp. 10062-10070 及 Macromolecules Rap. Commun., 24, 2003, pp. 311-315)。

Janiak 及 Blank 概述各種與烯烴類之寡聚反應有關之成果 ( Macromol. Symp., 236, 2006, pp. 14-22 ) 。

然而，製造帶有烯丙基終端之高級烯烴共聚物的高級烯烴共聚反應並未知。因此，需要有新穎之催化劑，其可製造帶有烯丙基終端之高級烯烴共聚物，尤其是高產率，具有寬廣範圍之分子量，且具有高度催化劑活性。此外，需要高級烯烴共聚物大單體，其具有以高量存在 ( 40% 或更高 ) 之烯丙基終端，同時控制寬廣範圍之分子量，其可於商業溫度下製得且其可以商業速率製得 ( 5,000 克 / 毫莫耳 / 小時之生產力或更高 ) 。再者，需要具有具有烯丙基終端之高級烯烴共聚物反應材料，其可予官能基化且用於添加劑應用中，或作為供合成聚 ( 大單體 ) 用之大單體。

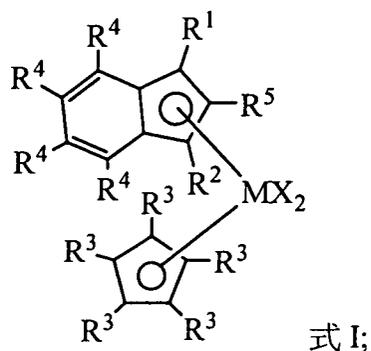
#### 【發明內容】

本發明係關於一種具有  $M_n$  ( 藉  $^1\text{H}$  NMR 測量 ) 為 300 克 / 莫耳或更大 ( 較佳為 300 至 60,000 克 / 莫耳 ) 之高級烯烴共聚物，其包含： ( i ) 約 20 至約 99.9 莫耳 % 之至少一種  $C_5$  至  $C_{40}$  高級烯烴；及 ( ii ) 約 0.1 至約 80 莫耳 % 之丙烯；其中該高級烯烴共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端。

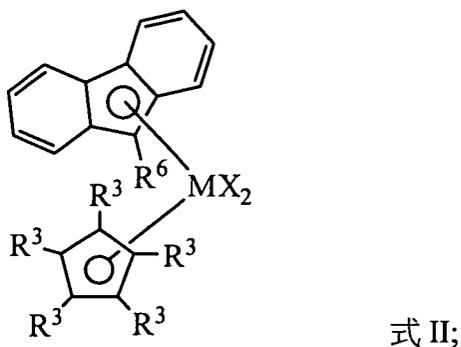
本發明係關於一種具有  $M_n$  ( 藉  $^1\text{H}$  NMR 測量 ) 為 300 克 / 莫耳或更大 ( 較佳為 300 至 60,000 克 / 莫耳 ) 之高級烯烴共聚物，其包含： ( i ) 約 80 至約 99.9 莫耳 % 之至少一種  $C_4$  烯烴；及 ( ii ) 約 0.1 至約 20 莫耳 % 之丙烯；其中該高級烯烴共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端。

本發明亦關於一種製造高級烯烴共聚物之方法，其中該方法包含將下列者於聚合條件下接觸：(i) 20 至 99.9 莫耳%之至少一種 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴；及 (ii) 0.1 至 80 莫耳%之丙烯；其中該接觸係於包含活化劑及以至少一種下式所表示之至少一種二茂金屬化合物之催化劑系統之存在下發生：

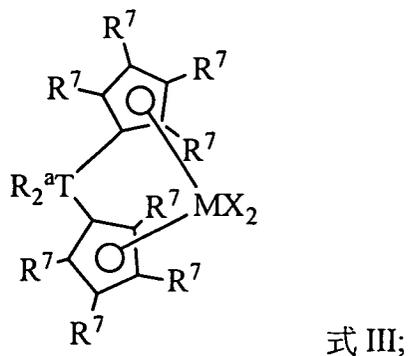
(i)



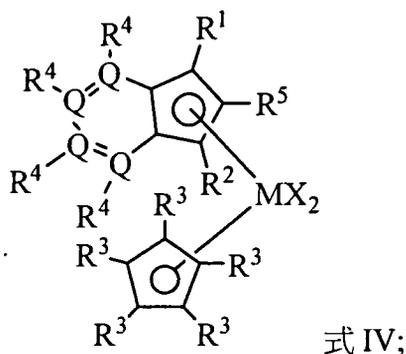
或 (ii)



或 (iii)

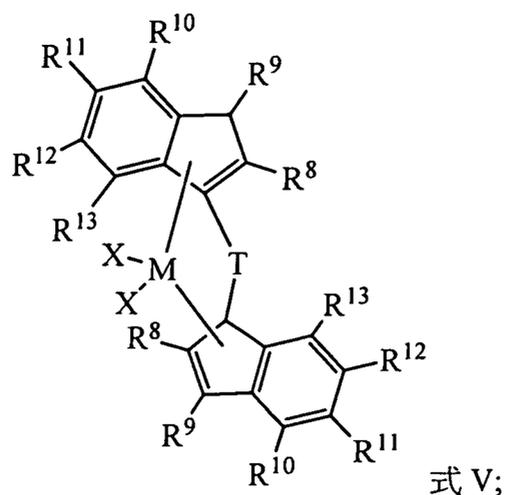


或 (iv)



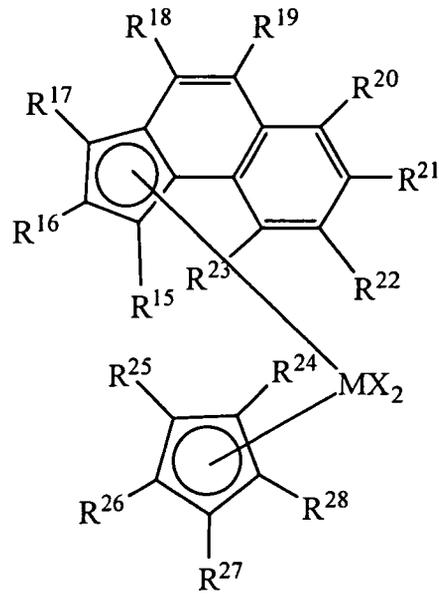
其中 M 為鉛或鋇；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、磷、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；Q 各自獨立地為碳或雜原子； $R^1$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基， $R^1$  可與  $R^2$  相同或不同； $R^2$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基； $R^3$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，然而前提是至少有三個  $R^3$  基團不為氫； $R^4$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團； $R^5$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基； $R^6$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基； $R^7$  各自獨立地為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，然而前提是至少有三個  $R^7$  基團不為氫； $R_2^a T$  為橋連基團，其中 T 為第 14 族元素（較佳為 C、Si、或 Ge，較佳為 Si）；且  $R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基，且兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的 R 基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (v)



其中 M 為鉛或鋅；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：  
 具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵化物、二烯、胺、磷、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）； $R^8$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基； $R^9$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基； $R^{10}$  各自為氫； $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；T 為橋連基團；且進一步前提是任何鄰接的  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (vi)

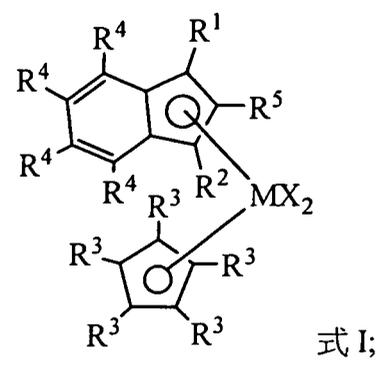


式 VI;

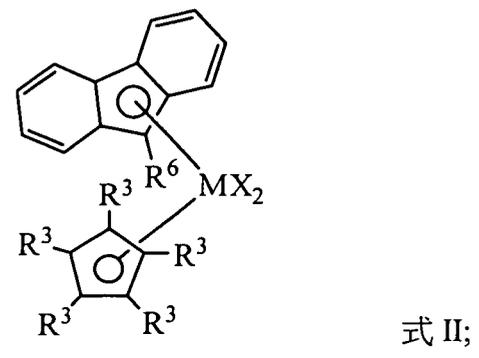
其中 M 為鉛或鋅；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：  
 具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、或其組合；  
 $R^{15}$  及  $R^{17}$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；且  $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、及  $R^{28}$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團。

本發明亦關於一種製造高級烯烴共聚物之方法，其中該方法包含將下列者於聚合條件下接觸：(i) 80 至 99.9 莫耳%之至少一種  $C_4$  烯烴；及 (ii) 0.1 至 20 莫耳%之丙烯；其中該接觸係於包含活化劑及以至少一種下式所表示之至少一種二茂金屬化合物之催化劑系統之存在下發生：

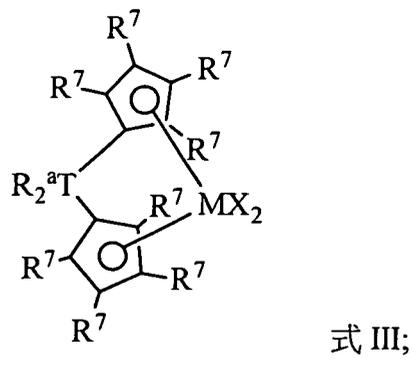
(i)



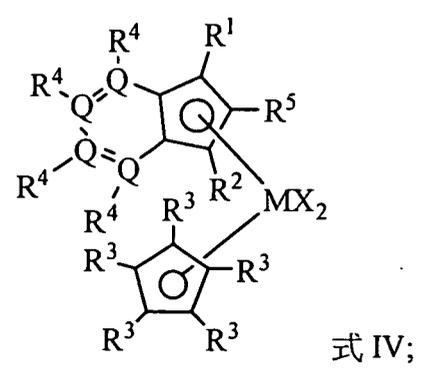
或 (ii)



或 (iii)

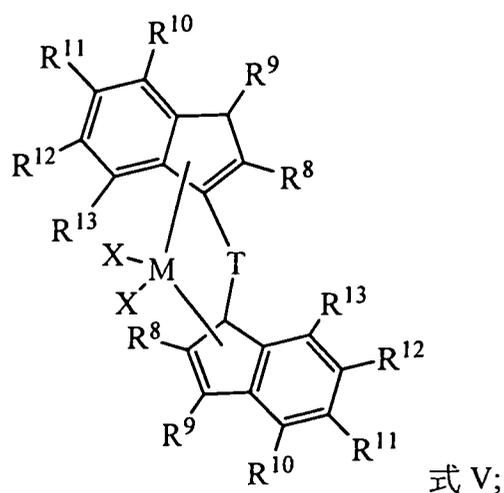


或 (iv)



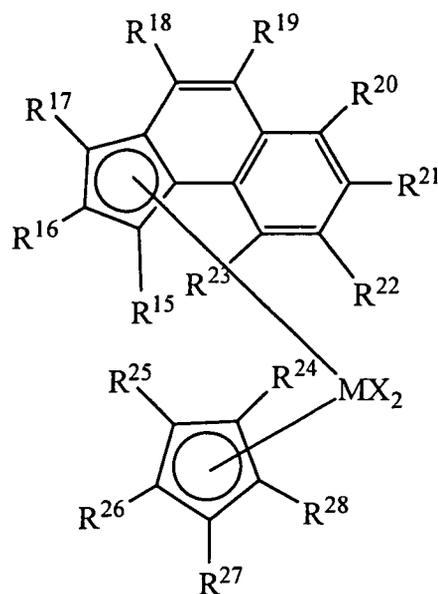
其中 M 為鉛或鋇；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；Q 各自獨立地為碳或雜原子； $R^1$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基， $R^1$  可與  $R^2$  相同或不同； $R^2$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基； $R^3$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，然而前提是至少有三個  $R^3$  基團不為氫； $R^4$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團； $R^5$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基； $R^6$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基； $R^7$  各自獨立地為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，然而前提是至少有三個  $R^7$  基團不為氫； $R_2^a T$  為橋連基團，其中 T 為第 14 族元素（較佳為 C、Si、或 Ge，較佳為 Si）；且  $R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基，且兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的 R 基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (v)



其中 M 為鉛或鋇；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵化物、二烯、胺、磷、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；R<sup>8</sup> 各自獨立地為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基；R<sup>9</sup> 各自獨立地為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基；R<sup>10</sup> 各自為氫；R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、及 R<sup>13</sup> 各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；T 為橋連基團（諸如如上所定義之 R<sub>2</sub><sup>a</sup>T）；且進一步前提是任何鄰接的 R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、及 R<sup>13</sup> 基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (vi)



式 VI;

其中 M 為鉛或鋇；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、或其組合； $R^{15}$  及  $R^{17}$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；且  $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、及  $R^{28}$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團。

本發明再進一步關於一種組成物，其包含具有 Mn（藉  $^1\text{H}$  NMR 測量）大於 200 克/莫耳之高級烯烴共聚物，該共聚物包含 (i) 約 20 至 99.9 莫耳%之至少一種  $C_5$  至  $C_{40}$  高級烯烴；及 (ii) 約 0.1 至 80 莫耳%之丙烯；其中該高級烯烴共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端。

本發明再進一步關於一種組成物，其包含具有 Mn（藉  $^1\text{H}$  NMR 測量）大於 200 克/莫耳之高級烯烴共聚物，該共聚物包含 (i) 約 80 至 99.9 莫耳%之至少一種  $C_4$  烯烴

；及 (ii) 約 0.1 至 20 莫耳%之丙烯；其中該高級烯烴共聚物具有至少 40%之烯丙基鏈端。

本發明又進一步關於一種使用本文所揭露之組成物以作為潤滑劑之用途。

### 詳細說明

本發明人意外地發現一種新穎種類之帶有乙烯基終端之聚合物。本文所述者為帶有乙烯基終端之高級烯烴共聚物，此帶有乙烯基終端之高級烯烴共聚物之製法，及包含帶有乙烯基終端之高級烯烴共聚物的組成物。這些帶有乙烯基終端之高級烯烴共聚物發現具有作為供合成聚（大單體）用之大單體、嵌段共聚物、及作為添加劑（例如作為潤滑劑之添加劑）之效用。有利地，這些帶有乙烯基終端之共聚物中之乙烯基提供官能基化之路徑。這些經官能基化之共聚物亦可用作為添加劑，諸如用於潤滑劑中。

除非另有說明，本文使用之"分子量"意指數目平均分子量（ $M_n$ ）。

為了本發明及其申請專利範圍之目的，周期表族之新編號模式係如同於 CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63 (5), pg. 27 (1985) 中所用者。因此"第 4 族金屬"為來自周期表第 4 族之元素。

"催化劑活性"為測量使用包含 W 克催化劑 (cat) 之聚合反應催化劑於 T 小時的期間產生多少克的聚合物 (P)；且可以下式： $P / (T \times W)$  表示及以  $gP/gcat^{-1}hr^{-1}$  之單

位表示。"催化劑生產力"為測量使用包含 W 克催化劑 (cat) 之聚合反應催化劑於 T 小時的期間產生多少克的聚合物 (P) ; 且可以下式 :  $P / (T \times W)$  表示及以  $gPgcat^{-1}hr^{-1}$  之單位表示。轉化率為轉化成聚合物產物的單體量, 且以莫耳 % 報告, 且以聚合物產率及送入反應器中之單體量為基準計算出。

"烯烴" (另稱為 "烯") 為具有至少一個雙鍵之碳及氫之直鏈、支鏈、或環狀化合物。為了此專利說明書及其附加之申請專利範圍的目的, 當聚合物或共聚物提及包含烯烴, 包括 (但不限定於) 乙烯、丙烯、及丁烯時, 則此聚合物或共聚物中存在之烯烴為聚合形式之烯烴。例如, 當共聚物被提及具有 35 重量 % 至 55 重量 % 之 "乙烯" 量時, 則理解共聚物中之重複單元係衍生自聚合反應中之乙烯, 且該衍生單元係以 35 重量 % 至 55 重量 % (mer unit) 存在 (以共聚物之重量為基準) 。"聚合物"具有二或多個相同或不同的重複單元。本文所用之術語 "聚合物" 包括寡聚物 (最高可達 100 個重複單元), 及較大之聚合物 (大於 100 個重複單元) 。"均聚物" 為具有相同重複單元之聚合物。"共聚物" 為具有二或多個彼此不同之重複單元的聚合物。"三元共聚物" 為具有三個彼此不同之重複單元的聚合物。"不同" 係用以意指重複單元彼此間有至少一個原子不同或異構體地不同。因此, 本文中所用之共聚物之定義包括三元共聚物等等。

本文中所用之 "高級烯烴" 意指  $C_4$  至  $C_{40}$  烯烴類 ; 較佳

為  $C_5$  至  $C_{30}$   $\alpha$ -烯烴類；更佳為  $C_5$  至  $C_{20}$   $\alpha$ -烯烴類；或者甚至更佳為  $C_5$  至  $C_{12}$   $\alpha$ -烯烴類。"高級烯烴共聚物"為包含二或多個不同單體單元之聚合物（其中"不同"意指重複單元間至少有一個原子不同），其中至少一者為高級烯烴單體單元。

本文中所用之  $M_n$  為數目平均分子量（除非另有說明，否則藉  $^1\text{H}$  NMR 測量）， $M_w$  為重量平均分子量（藉膠體滲透層析法，GPC 測量），且  $M_z$  為  $z$  平均分子量（藉 GPC 測量），wt% 為重量百分比，mol% 為莫耳百分比，vol% 為體積百分比且 mol 為莫耳。分子量分佈（MWD）定義為  $M_w$ （藉 GPC 測量）除以  $M_n$ （藉 GPC 測量）， $M_w/M_n$ 。除非另有註明，否則所有分子量（例如  $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_z$ ）均具有克/莫耳之單位。

#### 帶有乙烯基終端之共聚物

較佳實施態樣中，本文所述之帶有乙烯基終端之高級烯烴（VT-HO）共聚物具有大於 200 克/莫耳（較佳為 300 至 60,000 克/莫耳、400 至 50,000 克/莫耳、500 至 35,000 克/莫耳、300 至 15,000 克/莫耳、400 至 12,000 克/莫耳、或 750 至 10,000 克/莫耳）之  $M_n$ （藉  $^1\text{H}$  NMR 測量），且包含：（i）約 20 至 99.9 莫耳%（較佳約 25 至約 90 莫耳%、約 30 至約 85 莫耳%、約 35 至約 80 莫耳%、約 40 至約 75 莫耳%、或約 50 至約 95 莫耳%）之至少一種  $C_5$  至  $C_{40}$ （較佳  $C_6$  至  $C_{20}$ ）高級烯烴；及（ii）約 0.1 至 80 莫

耳% (較佳約 5 至 70 莫耳%、約 10 至約 65 莫耳%、約 15 至約 55 莫耳%、約 25 至約 50 莫耳%、或約 30 至約 80 莫耳%) 之丙烯；其中該 VT-HO 共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端 (較佳至少 50% 之烯丙基鏈端、至少 60% 之烯丙基鏈端、至少 70% 之烯丙基鏈端、至少 80% 之烯丙基鏈端、至少 90% 之烯丙基鏈端、至少 95% 之烯丙基鏈端)，相對於總不飽和性；且隨意地，小於 0.70 : 1、小於 0.65 : 1、小於 0.60 : 1、小於 0.50 : 1、或小於 0.25 : 1 之異丁基鏈端與烯丙基鏈端比，且進一步隨意地，大於 2 : 1 (較佳大於 2.5 : 1、大於 3 : 1、大於 5 : 1、或大於 10 : 1) 之烯丙基鏈端與亞乙烯基鏈端比；且甚至進一步隨意地，大於 1 : 1 (較佳大於 2 : 1、或大於 5 : 1) 之烯丙基鏈端與伸乙烯基比。

另一實施態樣中，高級烯烴共聚物具有 300 克/莫耳或更大之  $M_n$  (藉  $^1\text{H}$  NMR 測量，較佳為 300 至 60,000 克/莫耳、400 至 50,000 克/莫耳、500 至 35,000 克/莫耳、300 至 15,000 克/莫耳、400 至 12,000 克/莫耳、或 750 至 10,000 克/莫耳)，且包含：

(i) 約 80 至約 99.9 莫耳% 之至少一種  $\text{C}_4$  烯烴，較佳約 85 至約 99.9 莫耳%、更佳約 90 至約 99.9 莫耳%；

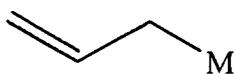
(ii) 約 0.1 至約 20 莫耳% 之丙烯，較佳約 0.1 至約 15 莫耳%、更佳約 0.1 至約 10 莫耳%；

其中該高級烯烴共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端 (較佳至少 50% 之烯丙基鏈端、至少 60% 之烯丙基鏈端、至少

70%之烯丙基鏈端、或至少 80%之烯丙基鏈端、至少 90%之烯丙基鏈端、至少 95%之烯丙基鏈端），相對於總不飽和性；且一些實施態樣中，小於 0.70 : 1、小於 0.65 : 1、小於 0.60 : 1、小於 0.50 : 1、或小於 0.25 : 1 之異丁基鏈端與烯丙基鏈端比，且進一步實施態樣中，大於 2 : 1、大於 2.5 : 1、大於 3 : 1、大於 5 : 1、或大於 10 : 1 之烯丙基鏈端與亞乙烷基比。

VT-HO 聚合物可為共聚物、三元共聚物等等。

VT-HO 共聚物通常具有飽和鏈端（或終端）及/或不飽和鏈端，或終端。本發明共聚物之不飽和鏈端包含"烯丙基鏈端"。烯丙基鏈端以  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -表示，如示於下式中：

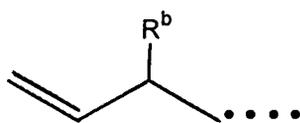


其中 M 代表共聚物鏈。"烯丙基型乙烷基"、"烯丙基鏈端"、"乙烷基鏈端"、"乙烷基終端"、"烯丙基型乙烷基"及"帶有乙烷基終端"在下列說明中係交替使用。

烯丙基鏈端、亞乙烷基鏈端及伸乙烷基鏈端的數目係使用  $^1\text{H}$  NMR 於  $120^\circ\text{C}$  下、使用氘化四氯乙烷作為溶劑、於至少 250 MHz NMR 光譜儀上測定，且於選定案例中，藉  $^{13}\text{C}$  NMR 證實。Resconi 已於 J. American Chemical Soc., 114, 1992, pp. 1025-1032 中報告本文有用之有關帶有乙烷基終端之丙烯寡聚物之質子與碳之分配（純全氘化四氯乙烷用於質子光譜，而 50 : 50 正及全氘化四氯乙烷

之混合液則用於碳光譜；所有光譜均於 100°C 下、於質子為 500 MHz 且碳為 125 MHz 下操作之 Bruker 光譜儀上記錄）。烯丙基鏈端係以佔不飽和基團之總莫耳數（亦即烯丙基鏈端、亞乙烯基鏈端、伸乙烯基鏈端等等總和）之莫耳百分比表示。

另一實施態樣中，本文所述或有用之任何帶有乙烯基終端之聚烯烴類具有以下式表示之 3-烷基乙烯基端基團（其中烷基為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>38</sub> 烷基），亦稱之為 "3-烷基鏈端" 或 "3-烷基乙烯基終端"：



3-烷基乙烯基端基團

其中 "..." 代表聚烯烴鏈且 R<sup>b</sup> 為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>38</sub> 烷基，較佳為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等等。3-烷基鏈端的量係使用如下所述之 <sup>13</sup>C NMR 測定。

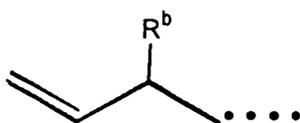
較佳實施態樣中，本文所述或有用之任何帶有乙烯基終端之聚烯烴類具有至少 5% 之 3-烷基鏈端（較佳至少 10% 之 3-烷基鏈端、至少 20% 之 3-烷基鏈端、至少 30% 之 3-烷基鏈端、至少 40% 之 3-烷基鏈端、至少 50% 之 3-烷基鏈端、至少 60% 之 3-烷基鏈端、至少 70% 之 3-烷基鏈端、至少 80% 之 3-烷基鏈端、至少 90% 之 3-烷基鏈端、至少 95% 之 3-烷基鏈端），相對於總不飽和性。

較佳實施態樣中，本文所述或有用之任何帶有乙烯基

終端之聚烯烴類具有至少 5% 之 3-烷基+烯丙基鏈端（例如所有 3-烷基鏈端加上所有烯丙基鏈端），較佳至少 10% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 20% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 30% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 40% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 50% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 60% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 70% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 80% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 90% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 95% 之 3-烷基+烯丙基鏈端，相對於總不飽和性。

一些實施態樣中，VT-HO 共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端（至少 50% 之烯丙基鏈端、至少 60% 之烯丙基鏈端、至少 70% 之烯丙基鏈端、至少 80% 之烯丙基鏈端、至少 90% 之烯丙基鏈端、或至少 95% 之烯丙基鏈端）。

另一實施態樣中，本文所述或有用之任何帶有乙烯基終端之聚烯烴類具有以下式表示之 3-烷基乙烯基端基團（其中烷基為  $C_1$  至  $C_{38}$  烷基），亦稱之為 "3-烷基鏈端" 或 "3-烷基乙烯基終端"：



3-烷基乙烯基端基團

其中 "..." 代表聚烯烴鏈且  $R^b$  為  $C_1$  至  $C_{38}$  烷基，較佳為  $C_1$  至  $C_{20}$  烷基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等等。3-烷基鏈端的數目係使用如下所述之  $^{13}C$  NMR 測定。

較佳實施態樣中，本文所述或有用之任何帶有乙烯基終端之聚烯烴類具有至少 5% 之 3-烷基鏈端（較佳至少 10% 之 3-烷基鏈端、至少 20% 之 3-烷基鏈端、至少 30% 之 3-烷基鏈端、至少 40% 之 3-烷基鏈端、至少 50% 之 3-烷基鏈端、至少 60% 之 3-烷基鏈端、至少 70% 之 3-烷基鏈端、至少 80% 之 3-烷基鏈端、至少 90% 之 3-烷基鏈端、至少 95% 之 3-烷基鏈端），相對於總不飽和性。

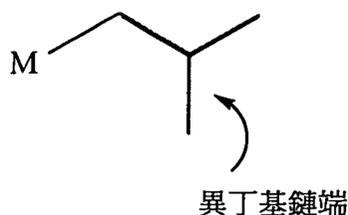
較佳實施態樣中，本文所述或有用之任何帶有乙烯基終端之聚烯烴類具有至少 5% 之 3-烷基+烯丙基鏈端（例如所有 3-烷基鏈端加上所有烯丙基鏈端），較佳至少 10% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 20% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 30% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 40% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 50% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 60% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 70% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 80% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 90% 之 3-烷基+烯丙基鏈端、至少 95% 之 3-烷基+烯丙基鏈端，相對於總不飽和性。

"烯丙基鏈端與亞乙烯基鏈端比"定義為烯丙基鏈端百分比與亞乙烯基鏈端百分比之比率。一些實施態樣中，烯丙基鏈端與亞乙烯基鏈端比大於 2:1（較佳大於 2.5:1、大於 3:1、大於 5:1、或大於 10:1）。一些實施態樣中，烯丙基鏈端與亞乙烯基鏈端比在約 10:1 至約 2:1 之範圍內（較佳由約 5:1 至約 2:1 或由 10:1 至約 2.5:1）。

"烯丙基鏈端與伸乙烯基鏈端比"定義為烯丙基鏈端百分比與伸乙烯基鏈端百分比之比率。一些實施態樣中，烯丙基鏈端與伸乙烯基鏈端比大於 1:1 (較佳大於 2:1、或大於 5:1)。

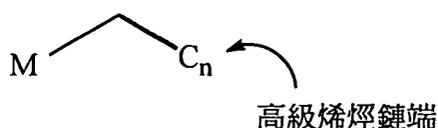
VT-HO 共聚物亦具有飽和鏈端，其包含異丁基鏈端或高級烯烴鏈端。於丙烯/高級烯烴共聚反應中，聚合物鏈可引發丙烯單體之增長，因而產生異丁基鏈飽和鏈端。另外，聚合物鏈可引發高級烯烴單體之增長，因而產生高級烯烴鏈飽和端。

"異丁基鏈端"定義為以下式表示之聚合物端或終端：



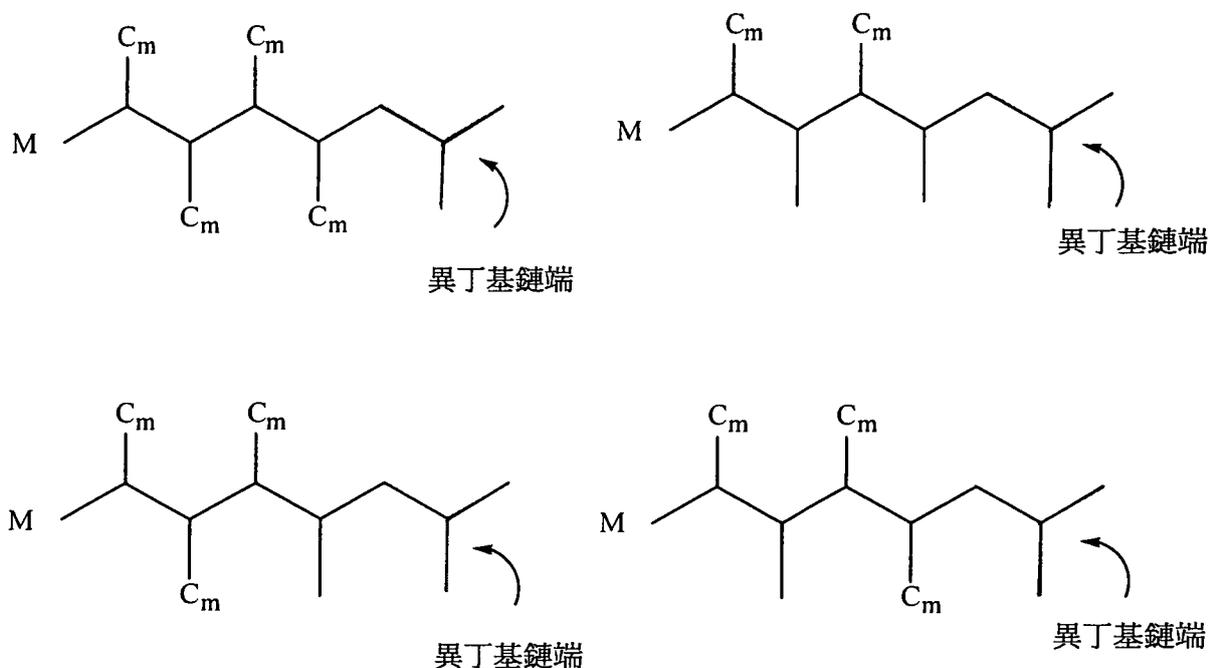
其中 M 代表聚合物鏈。

"高級烯烴鏈端"定義為以下式表示之聚合物端或終端：



其中 M 代表聚合物鏈且 n 為選自 4 至 40 之整數。

接近飽和鏈端之共聚物的結構可能依所用單體之型式及量，及聚合過程期間之插入方法而不同。一些較佳實施態樣中，聚合物在異丁基鏈端之四個碳內之結構以下列之一式表示：



其中 M 代表剩餘的聚合物鏈且  $C_m$  代表聚合化之高級烯烴單體，每個  $C_m$  可相同或不同，且其中  $m$  為 2 至 38 之整數。

異丁基鏈端之百分比係使用  $^{13}\text{C}$  NMR (如同於實例文節中所述) 及於 Resconi et al, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1992, pp. 1025-1032 中之供 100% 丙烯寡聚物用之化學位移判定法來測定，在此則供 VT-HO 共聚物之報告。

"異丁基鏈端與烯丙基鏈端比"定義為異丁基鏈端百分比與烯丙基鏈端百分比之比率。一些實施態樣中，異丁基鏈端與烯丙基鏈端比小於 0.70 : 1 (較佳小於 0.65 : 1、小於 0.60 : 1、小於 0.50 : 1、或小於 0.25 : 1)。一些實施態樣中，異丁基鏈端與烯丙基鏈端比在約 0.01 : 1 至約 0.70 : 1 之範圍內 (較佳由約 0.05 : 1 至約 0.65 : 1 或由 0.1 : 1 至約 0.60 : 1)。

VT-HO 共聚物較佳具有 300 克/莫耳或更大之  $M_n$  (藉

$^1\text{H}$  NMR 測量) (較佳為約 300 至 60,000 克/莫耳、400 至 50,000 克/莫耳、較佳為 500 至 35,000 克/莫耳、較佳為 300 至 15,000 克/莫耳、較佳為 400 至 12,000 克/莫耳、或較佳為 750 至 10,000 克/莫耳)。此外，期望之分子量範圍可為上述任何分子量上限與任何分子量下限之組合。本文所用之  $M_n$  為數目平均分子量 (除非另有說明，否則藉  $^1\text{H}$  NMR 測量)， $M_w$  為重量平均分子量 (藉膠體滲透層析法，GPC 測量)，且  $M_z$  為  $z$  平均分子量 (藉 GPC 測量)，分子量分佈 (MWD,  $M_w/M_n$ ) 定義為  $M_w$  (藉 GPC 測量) 除以  $M_n$  (藉 GPC 測量)。  $M_n$  ( $^1\text{H}$  NMR) 係根據下述實例文節中所述之 NMR 方法測定。  $M_n$  亦可使用如下所述之 GPC-DRI 方法測定。在為了申請專利範圍之目的， $M_n$  係藉  $^1\text{H}$  NMR 測定。

另一實施態樣中，本文所述之 VT-HO 共聚物具有 1,000 克/莫耳或更大 (較佳由約 1,000 至約 400,000 克/莫耳，較佳由約 2,000 至 300,000 克/莫耳，較佳由約 3,000 至 200,000 克/莫耳) 之  $M_w$  (使用如下所述之 GPC-DRI 方法測量) 及/或由約 1,700 至約 150,000 克/莫耳或較佳由約 800 至 100,000 克/莫耳範圍內之  $M_z$ ，及/或由約 1.2 至 20 (另由約 1.7 至 10，另由約 1.8 至 5.5) 範圍內之  $M_w/M_n$ 。

特定實施態樣中，VT-HO 共聚物具有 300 克/莫耳或更大之  $M_n$  (較佳由約 300 至約 60,000 克/莫耳、由約 400 至約 50,000 克/莫耳、由約 500 至約 35,000 克/莫耳、

由約 300 至約 15,000 克/莫耳、由約 400 至約 12,000 克/莫耳、或由約 750 至約 10,000 克/莫耳) , 1,000 或更大之  $M_w$  (較佳由約 1,000 至約 400,000 克/莫耳、由約 2,000 至 300,000 克/莫耳、或由約 3,000 至 200,000 克/莫耳) , 及由約 1,700 至約 150,000 克/莫耳或較佳由約 800 至 100,000 克/莫耳之  $M_z$  。

$M_n$ 、 $M_w$  及  $M_z$  係藉 GPC-DRI 法，使用高溫尺寸排除層析 ( 得自 Waters Corporation 或 Polymer Laboratories 之 SEC ( 一種膠體滲透層析型式，GPC ) ) ( 裝備有差示折光指數檢測器 ( DRI ) ) 測量。實驗細節述於 "T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, and W. W. Graessley, *Macromolecules*, Volume 34, Number 19, pp. 6812-6820, ( 2001 ) 及其參考資料中。三種 Polymer Laboratories PLgel 10 毫米 Mixed-B 管柱予以使用。標稱流速為 0.5 立方公分/分鐘，且標稱注入量為 300 微升。各式輸送管路、管柱及示差折射儀 ( DRI 檢測器 ) 乃容納於保持於 135°C 下之烘箱中。供 SEC 實驗用之溶劑係藉令 6 克作為抗氧化劑之丁基化之羥基甲苯溶於 4 升 Aldrich 試劑級 1,2,4 三氯苯 ( TCB ) 中而製得。然後將該 TCB 混合液通過 0.7 微米玻璃預濾器中，繼而經過 0.1 微米鐵氟龍濾器中過濾。然後在進入 SEC 之前，先將該 TCB 以線上脫氣裝置進行脫氣。聚合物溶液係藉將乾聚合物置於玻璃容器中，將期望量之 TCB 加入，然後邊連續攪動邊將該混合物於 160°C 下加熱 2 小時。所有的量均進行重量測定。用於以質量/體積單位表現聚合物

濃度之 TCB 密度於室溫下為 1.463 克/毫升且於 135°C 下為 1.324 克/毫升。注入濃度由 1.0 至 2.0 毫克/毫升，而以較低濃度用於較高分子量樣品。在運行每個樣品之前，先將 DRI 檢測器及注入器吹洗。然後將儀器中之流速增至 0.5 毫升/分鐘，再於注入第一個樣品之前，先令 DRI 安定化 8 至 9 小時。層析圖中每個點的濃度  $c$  係使用下列方程式，由減去基線的 DRI 信號 ( $I_{DRI}$ ) 中計算出：

$$c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

其中  $K_{DRI}$  為藉將 DRI 校正所測得之常數，且 ( $dn/dc$ ) 為供系統用之折光指數增量。TCB 之折光指數於 135°C 下及  $\lambda=690$  nm 下之  $n=1.500$ 。為本發明及其申請專利範圍之目的，丙烯聚合物之  $dn/dc=0.104$ ，其他則為 0.1。整個此 SEC 法之說明中所用之參數單位為：濃度以克/立方公分表示，分子量以克/莫耳表示，且固有黏度以 dL/克表示。

本文實施態樣中，VT-HO 共聚物包含約 20 至約 99.9 莫耳% (較佳約 25 至約 90 莫耳%、約 30 至約 85 莫耳%、約 35 至約 80 莫耳%、約 40 至約 75 莫耳%、或約 50 至約 95 莫耳%) 之至少一種 (較佳二或更多種、三或更多種、四或更多種等等)  $C_5$  至  $C_{40}$  (較佳  $C_5$  至  $C_{30}$ 、 $C_6$  至  $C_{20}$ 、或  $C_8$  至  $C_{12}$ ) 高級烯烴單體。其他實施態樣中，VT-HO 共聚物包含大於 20 莫耳% (較佳大於 30 莫耳%、大於 40 莫耳%、大於 45 莫耳%、大於 50 莫耳%、大於 65 莫耳%、大於 75 莫耳%、大於 85 莫耳%) 之  $C_5$  至  $C_{40}$  (較佳  $C_5$  至

C<sub>30</sub>、C<sub>6</sub> 至 C<sub>20</sub>、或 C<sub>8</sub> 至 C<sub>12</sub>) 高級烯烴單體。又其他實施態樣中，VT-HO 共聚物包含小於 99.9 莫耳% (較佳小於 85 莫耳%、小於 75 莫耳%、小於 65 莫耳%、小於 50 莫耳%、小於 35 莫耳%、或小於 25 莫耳%) 之 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴單體。

本文實施態樣中，VT-HO 共聚物包含約 0.1 至約 80 莫耳%之丙烯 (較佳約 5 至約 70 莫耳%、約 10 至約 65 莫耳%、約 15 至約 55 莫耳%、約 25 至約 50 莫耳%、或約 30 至約 80 莫耳%)。其他實施態樣中，VT-HO 共聚物包含大於 5 莫耳%之丙烯 (較佳大於 10 莫耳%、大於 20 莫耳%、大於 35 莫耳%、大於 50 莫耳%、大於 65 莫耳%、或大於 75 莫耳%)。又一實施態樣中，VT-HO 共聚物包含小於 80 莫耳%之丙烯 (較佳小於 75 莫耳%、小於 70 莫耳%、小於 65 莫耳%、小於 50 莫耳%、小於 35 莫耳%、小於 20 莫耳%、或小於 10 莫耳%)。

本文 VT-HO 共聚物包含至少一種 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴及丙烯。一些實施態樣中，VT-HO 共聚物包含二或更多種不同的 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴單體、三或更多種不同的 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴單體、或四或更多種不同的 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴單體。一些實施態樣中，VT-HO 共聚物亦包含乙烯及/或丁烯。

在丁烯為三元共聚單體之實施態樣中，該高級烯烴共聚物具有 300 克/莫耳或更大，較佳 300 至 60,000 克/莫耳之  $M_n$  (藉 <sup>1</sup>H NMR 測量) 且包含：(i) 約 80 至約 99.9

莫耳%之至少一種 C<sub>4</sub> 烯烴（較佳約 85 至約 99.9 莫耳%、更佳約 90 至約 99.9 莫耳%）；及（ii）約 0.1 至約 20 莫耳%之丙烯（較佳約 0.1 至約 15 莫耳%或約 0.1 至約 10 莫耳%）；其中該高級烯烴共聚物具有至少 40%之烯丙基鏈端（較佳至少 50%之烯丙基鏈端、至少 60%之烯丙基鏈端、至少 70%之烯丙基鏈端、或至少 80%之烯丙基鏈端）；且一些實施態樣中，異丁基鏈端與烯丙基鏈端比小於 0.70 : 1（較佳小於 0.65 : 1、小於 0.60 : 1、小於 0.50 : 1、或小於 0.25 : 1），且進一步實施態樣中，烯丙基鏈端與亞乙烯基比大於 2 : 1（較佳大於 2.5 : 1、大於 3 : 1、大於 5 : 1、或大於 10 : 1）。

較佳實施態樣中，VT-HO 共聚物包含小於 3 重量%（以該共聚物之重量為基準）之選自氫氧化物、芳基及經取代芳基、鹵素、烷氧基、羧酸酯、酯、丙烯酸酯、氧、氮及羧基之官能基團（較佳小於 2 重量%、小於 1 重量%、小於 0.5 重量%、小於 0.1 重量%、或 0 重量%）。

另一實施態樣中，VT-HO 共聚物包含至少 50 重量%（較佳至少 75 重量%、較佳至少 90 重量%）（以該共聚物組成物之重量為基準）之具有至少 36 個碳原子（較佳至少 51 個碳原子或至少 102 個碳原子）之烯烴，其藉 <sup>1</sup>H NMR 測量，假定每個鏈有一個不飽和性。

另一實施態樣中，VT-HO 共聚物包含小於 20 重量%之二聚物或三聚物（較佳小於 10 重量%、較佳小於 5 重量%、更佳小於 2 重量%，以該共聚物組成物之重量為基準

），其藉 GC 測量。“二聚物”（及“三聚物”）定義為具有二（或三個）單體單元之共聚物，其中單體單元可彼此相同或不同（其中“不同”意指有至少一個碳不同）。產物係藉 GC（Agilent 6890N，附自動注入器），使用氦作為載氣、於 38 公分/秒下分析。裝填火焰離子化檢測器（FID）之具有長度 60 公尺之管柱（J & W Scientific DB-1，60 公尺×0.25 毫米內徑×1.0 微米薄膜厚度）、250℃之注入器溫度、及 250℃之檢測器溫度予以使用。將樣品注入於 70℃烘箱內之管柱中，然後於 22 分鐘期間加熱至 275℃（升溫速率 10℃/分鐘至 100℃，30℃/分鐘至 275℃，維持此溫）。使用內部標準劑（通常為單體）以導出所得二聚物或三聚物產物之量。二聚物及三聚物之產率係由光譜儀上所記錄的數據計算出。二聚物及三聚物之產率係由 GC 圖曲線上之相關峰以下的面積（相對於內部標準劑）計算出。

另一實施態樣中，VT-HO 共聚物含有小於 25 ppm 之鉛或鋅、較佳小於 10 ppm 之鉛或鋅、較佳小於 5 ppm 之鉛或鋅（以所製得之聚合物產率及所用催化劑之質量為基準）。ICPES（感應耦合電漿放射光譜術）（其述於 J. W. Olesik, “Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy,” in the Encyclopedia of Materials Characterization, C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. and S. Wilson, eds., Butterworth-Heinemann, Boston, Mass., 1992, pp. 633-644 中）係用以測定材料中元素之量。

又其他實施態樣中，VT-HO 共聚物於 25°C 下為液態。

另一實施態樣中，本文所述之 VT-HO 共聚物具有在 60 至 130°C 之範圍內、或者在 50 至 100°C 之範圍內之熔化溫度 ( $T_m$ , DSC 初熔)。另一實施態樣中，本文所述之共聚物於室溫 (23°C) 下貯存至少 48 小時後藉 DSC 具有未能檢出之熔化溫度。該 VT-HO 共聚物較佳具有小於 0°C 或更低 (藉由下述之差示掃描量熱術測定)、較佳 -10°C 或更低、更佳 -20°C 或更低、更佳 -30°C 或更低、更佳 -50°C 或更低之玻璃轉化溫度 ( $T_g$ )。熔化溫度 ( $T_m$ ) 及玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 係使用市售設備諸如 TA Instruments 2920 DSC 測量。通常將 6 至 10 毫克已於室溫下貯存至少 48 小時之樣品密封於鋁盤中，再裝載至於室溫下之儀器中。將樣品於 25°C 下均衡，然後以 10°C /分鐘之冷卻速率冷卻至 -80°C。將樣品保持於 -80°C 下 5 分鐘，然後再以 10°C /分鐘之加熱速率加熱至 25°C。玻璃轉化溫度係由加熱循環中測量出。另外，將樣品於 25°C 下均衡，然後以 10°C /分鐘之加熱速率加熱至 150°C。再分析吸熱熔化轉化 (若存在的話) 以測得開始轉化及尖峰溫度。除非另有特定，否則所報告的熔化溫度為由最初加熱算起之尖峰熔化溫度。在顯現多重尖峰之樣品方面，熔點 (或熔化溫度) 乃定義為由 DSC 之熔化曲線之尖峰熔化溫度 (亦即與在彼溫度範圍內之最大吸熱量熱反應有關)。

另一實施態樣中，本文所述之 VT-HO 共聚物於 60°C

下具有大於 1,000 cP、大於 12,000 cP、或大於 100,000 cP 之黏度。其他實施態樣中，VT-HO 共聚物具有小於 200,000 cP、小於 150,000 cP、或小於 100,000 cP 之黏度。黏度定義為於增溫下使用 Brookfield 黏度計測量對流動之抗性。

一些實施態樣中，VT-HO 共聚物丙烯/己烯共聚物、丙烯/辛烯共聚物、丙烯/癸烯共聚物、丙烯/十二碳烯共聚物、丙烯/己烯/辛烯三元共聚物、丙烯/己烯/癸烯三元共聚物、丙烯/己烯/十二碳烯三元共聚物、丙烯/辛烯/癸烯三元共聚物、丙烯/辛烯/十二碳烯三元共聚物、丙烯/癸烯/十二碳烯三元共聚物等等。

帶有乙烯基終端之高級烯烴共聚物的用途

本文所製之帶有烯丙基終端之聚合物可藉令含有雜原子之基團與聚合物之烯丙基於催化劑之存在或缺乏下起反應而予以官能基化。實例包括催化性矽氫化、氫甲醯基化、硼氫化、環氧化、水化、二羥基化、氫胺化、或馬來酸酐化 (maleation)，含或不含活化劑諸如自由基產生劑 (例如過氧化物)。

一些實施態樣中，本文所製之帶有烯丙基終端之聚合物係依美國專利第 6,022,929 號；A. Toyota, T. Tsutsui, and N. Kashiwa, *Polymer Bulletin* 48, pp. 213-219, 2002；*J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, pp. 7433-7434；及 2009 年 6 月 19 日提出之 USSN 12/487,739 中所述之法進行官能基

化。

官能基化之聚合物可用於油的添加及許多其他應用中。較佳之用途包括供潤滑劑及 / 或燃料用之添加劑。較佳之含雜原子之基團包括胺類、醛類、醇類、酸類、琥珀酸、馬來酸及馬來酸酐。

本文之特別實施態樣中，本文所揭露之帶有乙烯基終端之聚合物或其官能基化類似物乃用以作為添加劑。一些實施態樣中，本文所揭露之帶有乙烯基終端之聚合物或其官能基化類似物乃用以作為潤滑劑之添加劑。特別實施態樣係關於潤滑劑，其包含本文所揭露之帶有乙烯基終端之聚合物或其官能基化類似物。

其他實施態樣中，本文所揭露之帶有乙烯基終端之聚合物可用以作為供製備聚合物產物用之單體。可用於製備這些聚合物產物之方法包括配位聚合法及酸催化性聚合法。一些實施態樣中，聚合產物可為均聚物。例如，如果使用帶有乙烯基終端之聚合物 (A) 作為單體，則其可能形成具有式  $(A)_n$  之均聚物產物，其中  $n$  為聚合度。

其他實施態樣中，由單體帶有乙烯基終端之聚合物之混合物所形成之聚合物產物可為混合型聚合物，其包含二或多種彼此不同的重覆單元。例如，如果將帶有乙烯基終端之聚合物 (A) 與不同之帶有乙烯基終端之聚合物 (B) 共聚化，則可能形成具有式  $(A)_n(B)_m$  之混合型聚合物產物，其中  $n$  為混合型聚合物產物存在之帶有乙烯基終端之聚合物 (A) 的莫耳當量數且  $m$  為混合型聚合物產物

存在之帶有乙烯基終端之聚合物 (B) 的莫耳當量數。

又其他實施態樣中，聚合物產物可由帶有乙烯基終端之聚合物與另一種烯之混合物中形成。例如，如果將帶有乙烯基終端之聚合物 (A) 與烯 (B) 共聚化，則可能形成具有式  $(A)_n(B)_m$  之混合型聚合物產物，其中  $n$  為混合型聚合物產物存在之帶有乙烯基終端之聚合物 (A) 的莫耳當量數且  $m$  為混合型聚合物產物存在之烯 (B) 的莫耳當量數。

本文之特別實施態樣中，本發明係關於一種組成物，其包含具有  $M_n$  為 300 克/莫耳或更大、較佳 300 至 60,000 克/莫耳 (藉  $^1H$  NMR 測量)、400 至 50,000 克/莫耳、較佳 500 至 35,000 克/莫耳、較佳 300 至 15,000 克/莫耳、較佳 400 至 12,000 克/莫耳、或較佳 750 至 10,000 克/莫耳) 之 VT-HO 共聚物，該 VT-HO 共聚物包含：(i) 約 20 至 99.9 莫耳%、約 25 至約 90 莫耳%、約 30 至約 85 莫耳%、約 35 至約 80 莫耳%、約 40 至約 75 莫耳%、或約 50 至約 95 莫耳%之至少一種  $C_5$  至  $C_{40}$  高級烯烴；及 (ii) 約 0.1 至約 80 莫耳%、約 5 至約 70 莫耳%、約 10 至約 65 莫耳%、約 15 至約 55 莫耳%、約 25 至約 50 莫耳%、或約 30 至約 80 莫耳%之丙烯；其中該 VT-HO 共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端、至少 50% 之烯丙基鏈端、至少 60% 之烯丙基鏈端、至少 70% 之烯丙基鏈端、或至少 80% 之烯丙基鏈端；且隨意地，小於 0.70 : 1、小於 0.65 : 1、小於 0.60 : 1、小於 0.50 : 1、或小於 0.25 : 1 之異丁基鏈

端與烯丙基鏈端比，且進一步隨意地，大於 2 : 1、大於 2.5 : 1、大於 3 : 1、大於 5 : 1、或大於 10 : 1 之烯丙基鏈端與亞乙烷基比。

本文之特別實施態樣中，本發明係關於一種組成物之用途，該組成物包含具有  $M_n$  為 300 克/莫耳或更大、較佳 300 至 60,000 克/莫耳（藉  $^1\text{H}$  NMR 測量）、之 VT-HO 共聚物，該 VT-HO 共聚物包含：(i) 約 80 至約 99.9 莫耳%、較佳約 85 至約 99.9 莫耳%、更佳約 90 至約 99.9 莫耳%之至少一種  $\text{C}_4$  烯烴；及 (ii) 約 0.1 至約 20 莫耳%、較佳約 0.1 至約 15 莫耳%、更佳約 0.1 至約 10 莫耳%之丙烯；其中該高級烯烴共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端、較佳至少 50% 之烯丙基鏈端、較佳至少 60% 之烯丙基鏈端、較佳至少 70% 之烯丙基鏈端、或較佳至少 80% 之烯丙基鏈端；一些實施態樣中，小於 0.70 : 1、小於 0.65 : 1、小於 0.60 : 1、小於 0.50 : 1、或小於 0.25 : 1 之異丁基鏈端與烯丙基鏈端比，且進一步實施態樣中，大於 2 : 1、大於 2.5 : 1、大於 3 : 1、大於 5 : 1、或大於 10 : 1 之烯丙基鏈端與亞乙烷基比。

一些實施態樣中，該組成物為潤滑劑摻合物。

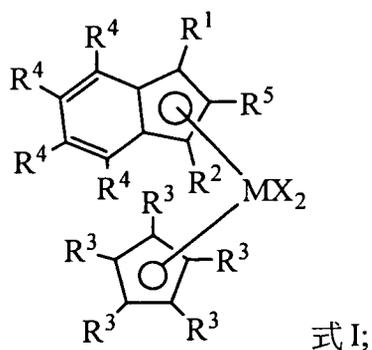
一些實施態樣中，本發明係關於一種使用組成物作為潤滑劑摻合物之用途。

帶有乙烷基終端之高級烯烴共聚物的製法

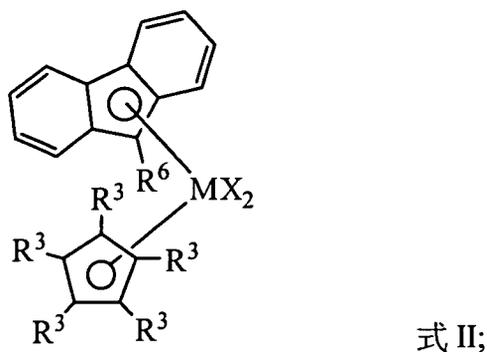
本發明亦關於一種製造高級烯烴共聚物之方法，其中

該方法包含於 0 至 250°C (較佳 35 至 150°C、較佳 40 至 120°C、較佳 45 至 80°C) 之溫度下，將下列者接觸：(i) 約 20 至約 99.9 莫耳%之至少一種 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴 (較佳約 25 至約 90 莫耳%、約 30 至約 85 莫耳%、約 35 至約 80 莫耳%、約 40 至約 75 莫耳%、或約 50 至約 95 莫耳%)；及 (ii) 約 0.1 至約 80 莫耳%之丙烯 (較佳約 5 至約 70 莫耳%、約 10 至約 65 莫耳%、約 15 至約 55 莫耳%、約 25 至約 50 莫耳%、或約 30 至約 80 莫耳%)；其中該接觸係於包含活化劑及以至少一種下式所表示之至少一種之二茂金屬化合物之催化劑系統之存在下發生：

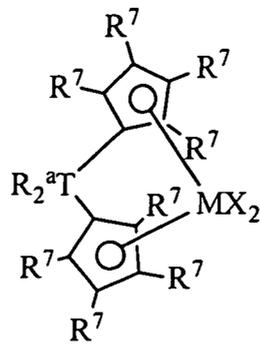
(i)



或 (ii)

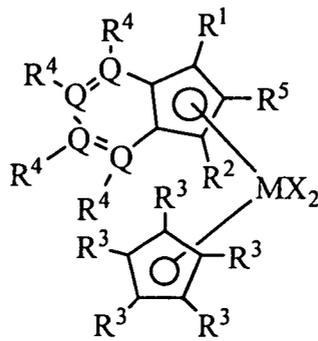


或 (iii)



式 III;

或 (iv)

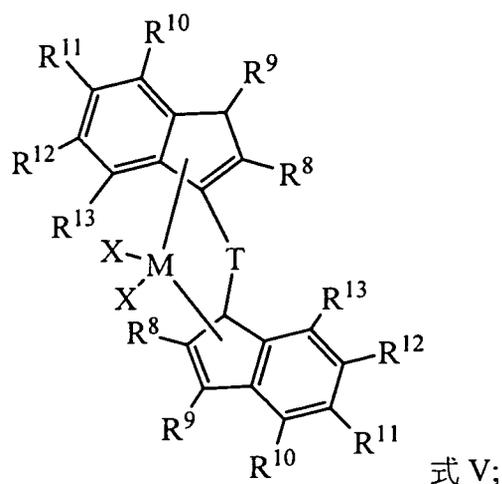


式 IV;

其中 M 為鉛或鋅；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；Q 各自獨立地為碳或雜原子；R<sup>1</sup> 各自獨立地為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基，R<sup>1</sup> 可與 R<sup>2</sup> 相同或不同；R<sup>2</sup> 各自獨立地為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基；R<sup>3</sup> 各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，然而前提是至少有三個 R<sup>3</sup> 基團不為氫；R<sup>4</sup> 各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；R<sup>5</sup> 為氫或 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基；R<sup>6</sup> 為氫或 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基；R<sup>7</sup> 各自獨立地為氫或 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基，然而前提是至少有七個 R<sup>7</sup> 基團不為氫；R<sub>2</sub><sup>a</sup>T 為橋連基團，其中 T 為第 14 族元素（較佳為 C、Si、或 Ge，更佳為 Si）；且 R<sup>a</sup> 各

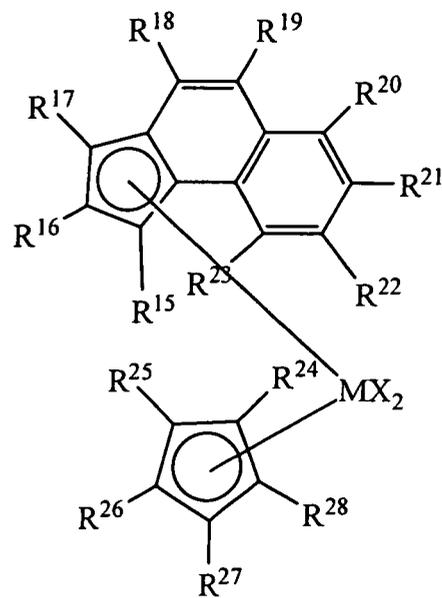
自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基，且兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的  $R$  基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (v)



其中  $M$  為鉛或鋅； $X$  各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵化物、二烯、胺、磷、醚、及其組合，（兩個  $X$  可形成稠環或環系統之一部分）； $R^8$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基； $R^9$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基； $R^{10}$  各自為氫； $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團； $T$  為橋連基團（諸如如上所述之  $R_2^a T$ ）；且進一步前提是任何鄰接的  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (vi)

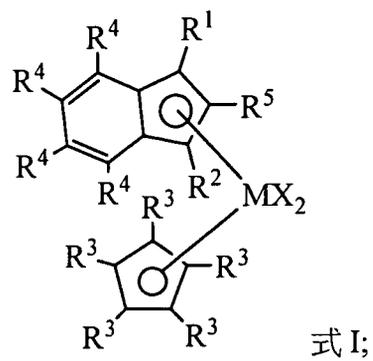


式 VI;

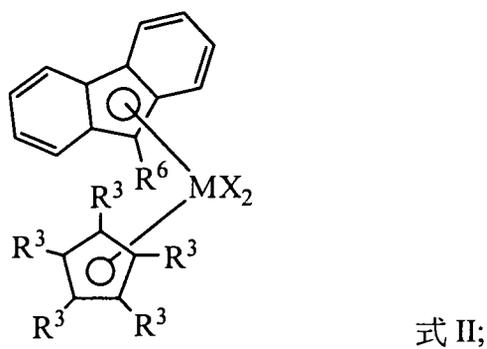
其中 M 為鈦或鋯；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、磷、醚、或其組合； $R^{15}$  及  $R^{17}$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；且  $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、及  $R^{28}$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團。

本發明亦關於一種製造高級烯烴共聚物之方法，其中該方法包含將下列者於聚合條件下接觸：(i) 約 80 至約 99.9 莫耳%、較佳約 85 至 99.9 莫耳%、更佳約 90 至 99.9 莫耳%之至少一種  $C_4$  烯烴；及 (ii) 約 0.1 至約 20 莫耳%、較佳約 0.1 至 15 莫耳%、更佳約 0.1 至約 10 莫耳%之丙烯；其中該接觸係於包含活化劑及以至少一種下式所表示之至少一種二茂金屬化合物之催化劑系統之存在下發生：

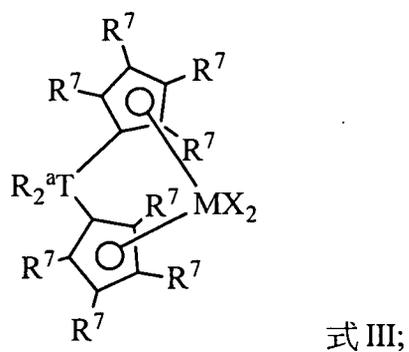
(i)



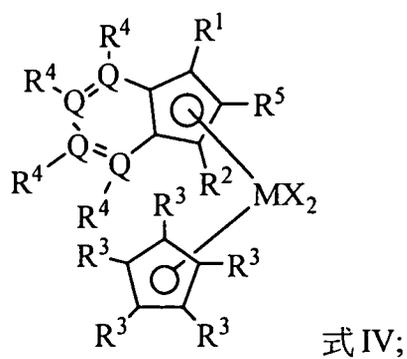
或 (ii)



或 (iii)



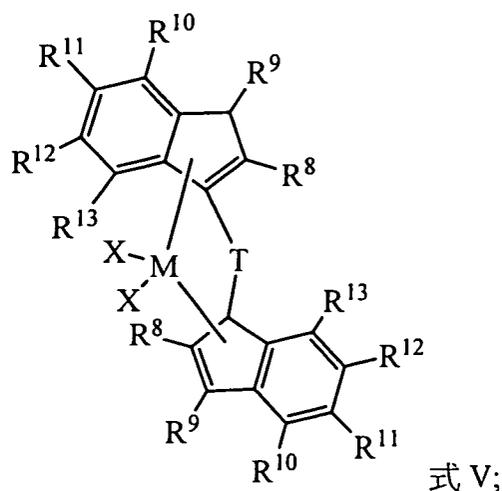
或 (iv)



其中 M 為鉛或鋇；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：  
具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化

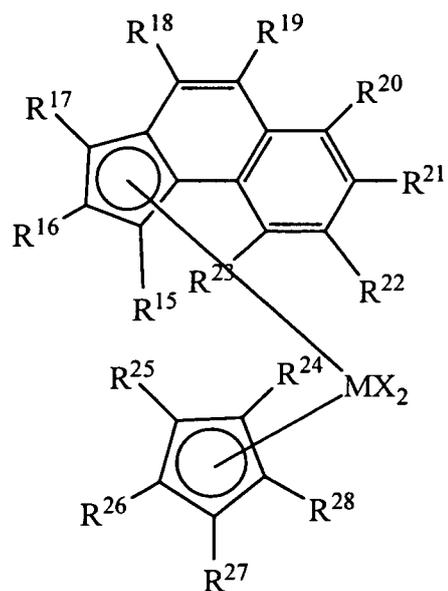
物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；Q 各自獨立地為碳或雜原子；R<sup>1</sup> 各自獨立地為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基，R<sup>1</sup> 可與 R<sup>2</sup> 相同或不同；R<sup>2</sup> 各自獨立地為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基；R<sup>3</sup> 各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，然而前提是至少有三個 R<sup>3</sup> 基團不為氫；R<sup>4</sup> 各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；R<sup>5</sup> 為氫或 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基；R<sup>6</sup> 為氫或 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基；R<sup>7</sup> 各自獨立地為氫或 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基，然而前提是至少有三個 R<sup>7</sup> 基團不為氫；R<sub>2</sub><sup>a</sup>T 為橋連基團，其中 T 為第 14 族元素（較佳為 C、Si、或 Ge，更佳為 Si）；且 R<sup>a</sup> 各自獨立地為氫、鹵素或 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烴基，且兩個 R<sup>a</sup> 可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的 R 基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (v)



其中 M 為鉛或鋅；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組

：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵化物、二烯、胺、膦、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）； $R^8$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基； $R^9$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基； $R^{10}$  各自為氫； $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；T 為橋連基團（諸如如上所定義之  $R_2^a T$ ）；且進一步前提是任何鄰接的  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；  
或 (vi)



式 VI;

其中 M 為鉛或鋇；X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：  
：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、或其組合； $R^{15}$  及  $R^{17}$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；且  $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、及  $R^{28}$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代

之烴基團。

通常，欲製備本文所述之 VT-HO 共聚物，丙烯與高級烯烴單體（諸如己烯或辛烯）可藉將下列者接觸予以共聚化：（i）一或多種高級烯烴單體；及（ii）丙烯單體；其中該接觸係於催化劑系統（包含下述之一或多種二茂金屬化合物，及一或多種活化劑）。若有需要，其他添加劑亦可使用，諸如一或多種清除劑、促進劑、改良劑、還原劑、氧化劑、氫、鋁烷基、或矽烷。較佳實施態樣中，使用少許或未使用清除劑於製造 VT-HO 共聚物的方法中。清除劑較佳係以零莫耳%存在，或者，清除劑係以清除劑金屬與過渡金屬之莫耳比小於 100：1、較佳小於 50：1、較佳小於 15：1、較佳小於 10：1 之比率存在。

本文所用之高級烯烴單體為 C<sub>4</sub> 至 C<sub>40</sub> 烯烴類、較佳 C<sub>5</sub> 至 C<sub>30</sub> 烯烴類、較佳 C<sub>6</sub> 至 C<sub>20</sub> 烯烴類、或較佳 C<sub>8</sub> 至 C<sub>12</sub> 烯烴類。當丁烯為共聚單體時，則丁烯來源可為包含各種丁烯異構體之混合型丁烯流。1-丁烯單體預期在聚合過程中優先被消耗掉。

高級烯烴單體可為直鏈或環狀。高級烯烴環狀烯烴可為應變或未應變、單環狀或多環狀，且可隨意地包括雜原子及/或一或多種官能基團。例示的高級烯烴單體包括丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、降冰片烯、環戊烯、環庚烯、環辛烯、環十二烯、7-氧降冰片烯、其經取代衍生物，及其異構體，較佳為己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二烯、環辛烯、1-烴基-

4-環辛烯、1-乙醯氧基-4-環辛烯、環戊烯、降冰片烯、及其個別之同系物及衍生物。

一些實施態樣中，當丁烯為共聚單體時，則丁烯來源可為包含各種丁烯異構體之混合型丁烯流。1-丁烯單體預期在聚合過程中優先被消耗掉。使用此混合型丁烯流將可提供經濟利益，因為這些混合流通常為來自精煉過程中之廢物流，例如 C<sub>4</sub> 殘液流，因此可實質地比純 1-丁烯便宜。

本發明之方法可以技藝中已知之任何方式進行。技藝中已知之任何懸浮液、聚相本體、溶液、漿液、或氣相聚合法均可使用。此些方法可以分批、半分批或連續模式進行。以均相聚合法及漿液較佳。（均相聚合法定義為其中至少有 90 重量%之產物可溶於反應介質中之方法）。以本體均相法特別理想。（本體法定義為其中送至反應器中之所有送料中之單體濃度為 70 體積%或更多之方法）。另外，並無溶劑或稀釋劑存在於或加入反應介質中，（除了用作為供催化劑系統之載體用或其他添加物的小量，或通常隨著單體所發現之量（例如丙烯中之丙烷）除外）。

另一實施態樣中，該方法為漿液法。本文中所用之術語"漿液聚合法"意指其中係使用載體催化劑且其中單體係於載體催化劑微粒上進行聚合之方法。至少有 95 重量%之由載體催化劑中衍生之聚合物為固狀微粒之顆粒形式（未溶於稀釋劑中）。

供聚合反應用之適當稀釋劑/溶劑包括非配位性、惰

性液體。實例包括直鏈及支鏈烴類諸如異丁烷、丁烷、戊烷、異戊烷、己烷、異己烷、庚烷、辛烷、十二烷、及其混合物；環狀及脂環狀烴類諸如環己烷、環庚烷、甲基環己烷、甲基環庚烷、及其混合物諸如可於市面發現者（Isopar<sup>TM</sup>）；全鹵化烴類諸如全氟化 C<sub>4-10</sub> 烷類、氯基苯、及芳族及經烷基取代之芳族化合物諸如苯、甲苯、均三甲苯、及二甲苯。適當溶劑亦包括可充作單體或共聚單體之液態烯烴類包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、及其混合物。較佳實施態樣中，脂族烴溶劑乃用作為溶劑，諸如異丁烷、丁烷、戊烷、異戊烷、己烷、異己烷、庚烷、辛烷、十二烷、及其混合物；環狀及脂環狀烴類，諸如環己烷、環庚烷、甲基環己烷、甲基環庚烷、及其混合物。另一實施態樣中，溶劑為非芳族，較佳為存在於溶劑中之芳族類小於 1 重量%、較佳為 0.5 重量%，較佳為 0 重量%（以溶劑重量為基準）。

較佳實施態樣，供聚合反應用之送料濃度為 60 體積% 溶劑或更低、較佳為 40 體積%或更低、或較佳為 20 體積%或更低、較佳為 0 體積%（以送料流之總體積為基準）。聚合反應以於本體法中進行較佳。

一些實施態樣中，生產力為 4,500 克/毫莫耳/小時或更高、較佳為 5,000 克/毫莫耳/小時或更高、較佳為 10,000 克/毫莫耳/小時或更高、較佳為 50,000 克/毫莫耳/小時或更高。其他實施態樣中，生產力至少為 80,000 克/

毫莫耳/小時、較佳至少為 150,000 克/毫莫耳/小時、較佳至少為 200,000 克/毫莫耳/小時、較佳至少為 250,000 克/毫莫耳/小時、較佳至少為 300,000 克/毫莫耳/小時。替代實施態樣中，催化劑之活性至少為 50 克/毫莫耳/小時、較佳為 500 克/毫莫耳/小時或更高、較佳為 5,000 克/毫莫耳/小時或更高、較佳為 50,000 克/毫莫耳/小時或更高。替代實施態樣中，烯烴單體之轉化率至少為 10%（以聚合物產率及進入反應區之單體重量為基準）、較佳為 20%或更高、較佳為 30%或更高、較佳為 50%或更高、較佳為 80%或更高。

較佳聚合反應可於適於得到期望 VT-HO 共聚物之任何溫度及/或壓力下進行。典型之溫度及/或壓力，諸如於約 0°C 至 250°C 之溫度範圍內（較佳為 35°C 至 150°C、40°C 至 120°C、45°C 至 80°C）；於約 0.35 至 10 MPa 之壓力範圍內（較佳為 0.45 至 6 MPa 或 0.5 至 4 MPa）。

典型之聚合反應中，反應的進行時間最高可達 300 分鐘，較佳在約 5 至 250 分鐘之範圍內，或較佳在約 10 至 120 分鐘之範圍內。

較佳實施態樣中，氫於聚合反應器中係以 0.001 至 50 psig（0.007 至 345 kPa）、較佳 0.01 至 25 psig（0.07 至 172kPa）、更佳 0.1 至 10 psig（0.7 至 70 kPa）之分壓存在。本系統中已發現，氫可用以提供增加之活性而不會大幅減弱催化劑製造烯丙基型鏈端的能力。較佳地，催化劑活性（以克/毫莫耳催化劑/小時計算）比無氫存在時之相

同反應至少高 20%，較佳至少高 50%，較佳至少高 100%。

較佳實施態樣中，少許或並無鋁氧烷用於製造帶有乙烯基終端之聚合物的方法中。較佳地，鋁氧烷係以零莫耳%存在，或者，鋁氧烷係以鋁與過渡金屬之莫耳比小於 500 : 1、較佳小於 300 : 1、較佳小於 100 : 1、較佳小於 1 : 1 之比率存在。

替代實施態樣中，如果使用鋁氧烷來製造帶有乙烯基終端之聚合物，則該鋁氧烷已經過處理以移除游離烷基鋁化合物，特別是三甲基鋁。

此外，較佳實施態樣中，本文中用於製造帶有乙烯基終端之聚合物的活化劑為如同本文所定義之膨體活化劑且為分立的。

較佳實施態樣中，少許或並無清除劑用於製造帶有乙烯基終端之聚合物的方法中。較佳地，清除劑（諸如三烷基鋁）係以零莫耳%存在，或者，清除劑係以清除劑金屬與過渡金屬之莫耳比小於 100 : 1、較佳小於 50 : 1、較佳小於 15 : 1、較佳小於 10 : 1 之比率存在。

較佳實施態樣中，聚合反應係：1) 於 0 至 300°C 之溫度下（較佳 25 至 150°C、較佳 40 至 120°C、較佳 45 至 80°C）進行，及 2) 於大氣壓至 10 MPa 之壓力下（較佳 0.35 至 10 MPa、較佳 0.45 至 6 MPa、較佳 0.5 至 4 MPa）進行，及 3) 於脂族烴溶劑（諸如異丁烷、丁烷、戊烷、異戊烷、己烷、異己烷、庚烷、辛烷、十二烷、及其混

合物；環狀及脂環狀烴類諸如環己烷、環庚烷、甲基環己烷、甲基環庚烷、及其混合物；較佳地其中芳族於溶劑中係以小於 1 重量%、較佳小於 0.5 重量%、較佳為 0 重量%之量（以溶劑之重量為基準）存在）中進行；及 4）其中用於聚合反應中之催化劑系統包含小於 0.5 莫耳%、較佳 0 莫耳%之鋁氧烷，另外，鋁氧烷以鋁與過渡金屬之莫耳比小於 500 : 1、較佳小於 300 : 1、較佳小於 100 : 1、較佳小於 1 : 1 之比率存在；及 5）聚合反應於一個反應區中發生；及 6）催化劑化合物之生產力為至少 80,000 克/毫莫耳/小時（較佳至少 150,000 克/毫莫耳/小時、較佳至少 200,000 克/毫莫耳/小時、較佳至少 250,000 克/毫莫耳/小時、較佳至少 300,000 克/毫莫耳/小時）；及 7）清除劑（諸如三烷基鋁化合物）隨意地不存在（例如以零莫耳%存在，或者，清除劑以清除劑金屬與過渡金屬之莫耳比小於 100 : 1、較佳小於 50 : 1、較佳小於 15 : 1、較佳小於 10 : 1 之比率存在）；及 8）氫隨意地以 0.001 至 50 psig（0.007 至 345 kPa）（較佳 0.01 至 25 psig（0.07 至 172 kPa））、更佳 0.1 至 10 psig（0.7 至 70 kPa））之分壓存在於聚合反應器中。較佳實施態樣中，聚合反應中所用之催化劑系統包含不大於一個之催化劑化合物。"反應區"亦稱為"聚合反應區"，其為其中有聚合反應發生的容器，例如分批反應器。當多重反應器係連續或以平行結構使用時，則每一個反應器視為是個別的聚合反應區。在分批反應器及連續反應器中之多段聚合反應方面，每一個聚合反應階段

均視為是個別的聚合反應區。較佳實施態樣中，聚合反應於一個反應器中發生。除非另有註明，否則室溫為 23°C。

### 催化劑系統

本文實施態樣中，本發明係關於一種製造高級烯烴共聚物之方法，其中該方法包含將丙烯與高級烯烴單體於包含活化劑及至少一種如以下所示之二茂金屬化合物之催化劑系統的存在下接觸。

本文之說明中，二茂金屬催化劑可被述及為催化劑先質、預催化劑化合物、或過渡金屬化合物，且這些術語係交替使用。聚合反應催化劑系統為可將單體聚合化成聚合物之催化劑系統。"催化劑系統"為至少一種催化劑化合物、至少一種活化劑、及隨意之輔活化劑、及隨意之載體材料之組合。"陰離子配位體"為帶有負電荷之配位體，其將一或多對電子供應給金屬離子。"中性供電子配位體"為帶有中性電荷之配位體，其將一或多對電子供應給金屬離子。

為了本發明及其申請專利範圍之目的，當催化劑系統被述及包含中性安定形式之組份時，則熟諳此藝者當然理解，組份之離子形式為可與單體反應以製得聚合物之形式。

二茂金屬催化劑定義為具有至少一個  $\pi$ -結合性環戊二烯基部分（或經取代環戊二烯基部分）且更常具有二個  $\pi$ -結合性環戊二烯基部分或經取代部分之有機金屬化合物。

其包括其他  $\pi$ -結合性部分諸如茛基或萸基或其衍生物。

催化劑系統中之二茂金屬、活化劑、隨意之輔活化劑、及隨意之載體組份乃於下討論。

(a) 二茂金屬組份

術語"經取代"意指氫原子已被烴基團、雜原子、或含雜原子之基團替代。例如，甲基環戊二烯(Cp)為經甲基取代之Cp基團，乙醇為經-OH基取代之乙基，且"經取代烴基"為由碳及氫組成之基團，其中至少一個氫被雜原子替代。

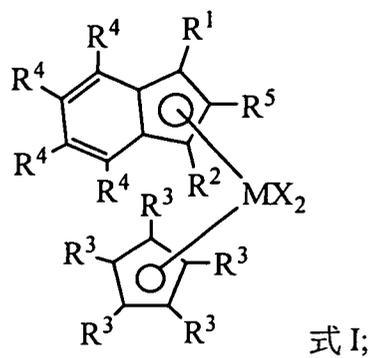
為了本發明及其申請專利範圍之目的，"烷氧化物"包括彼些其中烷基為C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烴基者。烷基可為直鏈、支鏈、或環狀。烷基可為飽和或不飽和。一些實施態樣中，烷基可包含至少一個芳族基團。

催化劑系統中之二茂金屬組份以式 I、II、III、IV、V、或 VI 中之至少一者表示。

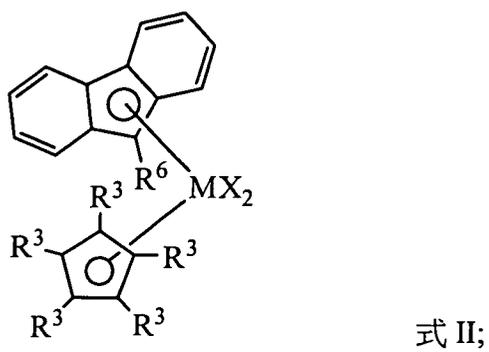
(i) 式 I、II、III、及 IV

在一些實施態樣中，二茂金屬化合物以式 I、II、III、IV 中之至少一者表示。

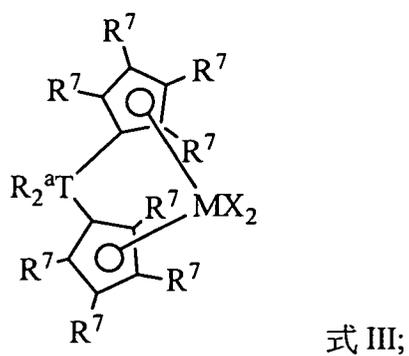
(i)



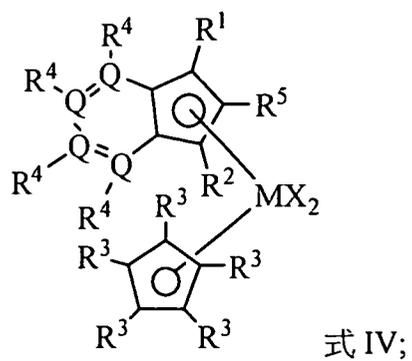
或 (ii)



或 (iii)



或 (iv)



其中 M 為鉛或鋅；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、磷、醚、及其組合，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、苜基、氯化物、溴化物、碘化物，（另外，兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；

Q 各自獨立地為碳或雜原子，較佳為 C、N、P、S（較佳地至少有一個 Q 為雜原子，另外，至少兩個 Q 為相同或不同的雜原子，另外，至少有三個 Q 為相同或不同的雜原子，另外，至少有四個 Q 為相同或不同的雜原子）；

$R^1$  各自獨立地為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，較佳為  $C_1$  至  $C_8$  直鏈烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基， $R^1$  可與  $R^2$  相同或不同；

$R^2$  各自獨立地為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，較佳為  $C_1$  至  $C_8$  直鏈烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基，前提是  $R^1$  及  $R^2$  中至少有一者不為氫，較佳地  $R^1$  及  $R^2$  均不為氫，較佳地  $R^1$  及 / 或  $R^2$  不為支鏈；

$R^3$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子、較佳具 1 至 6 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，較佳為經取代或未經取代之  $C_1$ - $C_8$  直鏈烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基，然而前提是至少有三個  $R^3$  基團不為氫（或者，四個  $R^3$  基團不為氫；或者，五個  $R^3$  基團不為氫）；

$R^4$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子

或含雜原子之基團，較佳為具 1 至 20 個碳原子、較佳 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代烴基團，較佳為經取代或未經取代之  $C_1$  至  $C_8$  直鏈烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、經取代苯基（諸如丙基苯基）、苯基、矽基、經取代矽基（諸如  $CH_2SiR'$ ，其中  $R'$  為  $C_1$  至  $C_{12}$  烴基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、苯基）；

$R^5$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，較佳為  $C_1$  至  $C_8$  直鏈烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基；

$R^6$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，較佳為  $C_1$  至  $C_8$  直鏈烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基；

$R^7$  各自獨立地為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，較佳為  $C_1$  至  $C_8$  直鏈烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基，然而前提是至少有七個  $R^7$  基團不為氫；或者，至少有八個  $R^7$  基團不為氫；或者，所有的  $R^7$  基團均不為氫（較佳為位在式 IV 之每個  $C_p$  環上之 3 及 4 位置處之  $R^7$  基團不為氫）；

$R_2^a T$  為橋連基團，較佳地  $T$  為  $C$ 、 $Si$ 、或  $Ge$ ，更佳為  $Si$ ；

$R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、苯基、苄基、經取代苯基，且兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；

且進一步前提是任兩個鄰接的  $R$  基團可形成稠環或多中心

稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

替代實施態樣中，至少有一個  $R^4$  基團不為氫；或者，至少有兩個  $R^4$  基團不為氫；或者，至少有三個  $R^4$  基團不為氫；或者，至少有四個  $R^4$  基團不為氫；或者，所有的  $R^4$  基團均不為氫。

一些實施態樣中，橋連基團  $R_2^aT$  包括含有至少一個第 13 至 16 族原子，通常稱之為二價部分，諸如（但不限定於）至少一個碳、氧、氮、矽、鋁、硼、鍺及錫原子、或其組合之橋連基團。較佳地，橋連基團 T 含有碳、矽或鍺原子，更佳地，T 含有至少一個矽原子或至少一個碳原子。橋連基團 T 亦可含有如下所定義之取代基團  $R^*$ ，包括鹵素及鐵。

取代基團  $R^*$  之非限制性實例包括一或多個選自氫、或直或支鏈烷基、烯基、炔基；環烷基、芳基、醯基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷基胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、胺基甲醯基、烷基-或二烷基-胺基甲醯基、醯氧基、醯胺基、芳胺基之基團或其組合。較佳實施態樣中，取代基團  $R^*$  具有最高可達 50 個之非氫原子，較佳為 1 至 30 個碳，其亦可經鹵素或雜原子等等取代。烷基取代基  $R^*$  之非限制性實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基、環己基、苈基或苯基團等等，包括所有之其異構體，例如第三甲基、異丙基等等。其他烴基團包括氟甲基、氟乙基、二氟乙基、碘丙基、溴己基、氯苈基及經烴基取代之類有機金屬基團包括三甲矽基、三甲鍺基、

甲基二乙基矽基等等；及經鹵烴基取代之類有機金屬基團包括參（三氟甲基）矽基、甲基-雙（二氟甲基）矽基、溴甲基二甲基鍺基等等；及經二取代之硼基團包括二甲基硼；及經二取代之磷屬基團包括二甲胺、二甲膦、二苯胺、甲苯膦，硫屬基團包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、甲基硫及乙基硫。非氫之取代基  $R^*$  包括原子碳、矽、硼、鋁、氮、磷、氧、錫、硫、鍺等等，包括烯烴類，諸如（但不限定於）烯烴不飽和取代基包括帶有乙烯基終端之配位體，例如丁-3-烯基、丙-2-烯基、己-5-烯基等等。再者，一些實施態樣中，至少兩個  $R^*$  基團、較佳為兩個相鄰  $R$  基團連接以形成具有 3 至 30 個選自碳、氮、氧、磷、矽、鍺、鋁、硼之原子或其組合之環結構。其他實施態樣中， $R^*$  亦可為雙基團，其一端鍵結至  $L$  上且與金屬  $M$  形成碳  $\sigma$  鍵。特別佳之  $R^*$  取代基團包括  $C_1$  至  $C_{30}$  烴基、雜原子或含雜原子之基團（較佳為甲基、乙基、丙基（包括異丙基、二級丙基）、丁基（包括第三丁基及二級丁基）、新戊基、環戊基、己基、辛基、壬基、癸基、苯基、經取代苯基、苈基（包括經取代苈基）、環己基、環十二基、降冰片基、及其所有之異構體。

用於本文中之式 III 中之橋連基團  $R_2^a T$  或式 V 中之  $T$  可以  $R'_2 C$ ,  $R'_2 Si$ ,  $R'_2 Ge$ ,  $R'_2 CCR'_2$ ,  $R'_2 CCR'_2 CR'_2$ ,  $R'_2 CCR'_2 CR'_2 CR'_2$ ,  $R' C=CR'$ ,  $R' C=CR' CR'_2$ ,  $R'_2 CCR'=CR' CR'_2$ ,  $R' C=CR' CR'=CR'$ ,  $R' C=CR' CR'_2 CR'_2$ ,  $R'_2 C Si R'_2$ ,  $R'_2 Si Si R'_2$ ,  $R_2 C Si R'_2 CR'_2$ ,  $R'_2 Si CR'_2 Si R'_2$ ,  $R' C=CR' Si R'_2$ ,  $R'_2 C Ge R'_2$ ,

$R'_2GeGeR'_2$ ,  $R'_2CGeR'_2CR'_2$ ,  $R'_2GeCR'_2GeR'_2$ ,  $R'_2SiGeR'_2$ ,  
 $R'C=CR'GeR'_2$ ,  $R'B$ ,  $R'_2C-BR'$ ,  $R'_2C-BR'-CR'_2$ ,  $R'_2C-O-$   
 $CR'_2$ ,  $R'_2CR'_2C-O-CR'_2CR'_2$ ,  $R'_2C-O-CR'_2CR'_2$ ,  $R'_2C-O-$   
 $CR'=CR'$ ,  $R'_2C-S-CR'_2$ ,  $R'_2CR'_2C-S-CR'_2CR'_2$ ,  $R'_2C-S-$   
 $CR'_2CR'_2$ ,  $R'_2C-S-CR'=CR'$ ,  $R'_2C-Se-CR'_2$ ,  $R'_2CR'_2C-Se-$   
 $CR'_2CR'_2$ ,  $R'_2C-Se-CR_2CR'_2$ ,  $R'_2C-Se-CR'=CR'$ ,  $R'_2C-$   
 $N=CR'$ ,  $R'_2C-NR'-CR'_2$ ,  $R'_2C-NR'-CR'_2CR'_2$ ,  $R'_2C-NR'-$   
 $CR'=CR'$ ,  $R'_2CR'_2C-NR'-CR'_2CR'_2$ ,  $R'_2C-P=CR'$ , 及  $R'_2C-$   
 $PR'-CR'_2$  表示，其中  $R'$  為氫或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基、經取代烴  
 基、鹵烴基、經取代鹵烴基、矽烴基或鍺烴基取代基且隨  
 意地二或多個鄰接之  $R'$  可連接以形成經取代或未經取代、  
 飽和、部分不飽和或芳族、環狀或多環狀取代基。較佳地  
 ，橋連基團包含碳或矽，諸如二烷矽基，橋連基團較佳地  
 選自  $CH_2$ 、 $CH_2CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $SiMe_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiMePh$   
 、矽基環丁基 ( $Si(CH_2)_3$ 、 $(Ph)_2C$ 、 $(p-(Et)_3SiPh$   
 $)_2C$  及矽基環戊基 ( $Si(CH_2)_4$ )。

特別用於本發明中之催化劑化合物包括下列之一或多者：

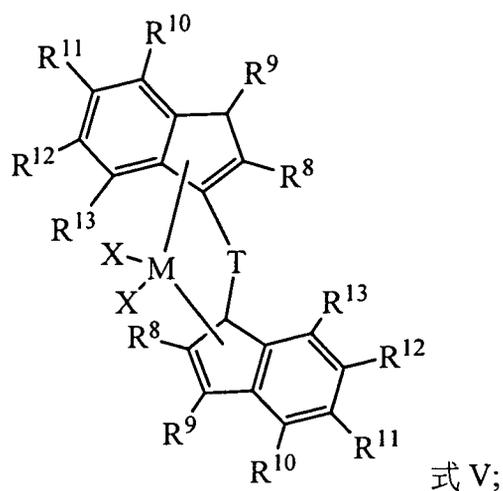
- (1,3-二甲基茛基) (五甲基環戊二烯基) 鈐二甲基，
- (1,3,4,7-四甲基茛基) (五甲基環戊二烯基) 鈐二甲基，
- (1,3-二甲基茛基) (四甲基環戊二烯基) 鈐二甲基，
- (1,3-二乙基茛基) (五甲基環戊二烯基) 鈐二甲基，
- (1,3-二丙基茛基) (五甲基環戊二烯基) 鈐二甲基，

(1-甲基-3-丙基茛基) (五甲基環戊二烯基) 鉛二甲基，  
 (1,3-二甲基茛基) (四甲基丙基環戊二烯基) 鉛二甲基，  
 (1,2,3-三甲基茛基) (五甲基環戊二烯基) 鉛二甲基，  
 (1,3-二甲基苯並茛基) (五甲基環戊二烯基) 鉛二甲基，  
 (2,7-雙第三丁基茛基) (五甲基環戊二烯基) 鉛二甲基，  
 (9-甲基茛基) (五甲基環戊二烯基) 鉛二甲基，  
 (2,7,9-三甲基茛基) (五甲基環戊二烯基) 鉛二甲基，  
 二氫矽基雙(四甲基環戊二烯基) 鉛二甲基，  
 二氫矽基雙(四甲基環戊二烯基) 鉛二甲基，  
 二甲矽基(四甲基環戊二烯基) (3-丙基三甲基環戊二烯基) 鉛二甲基，及  
 二環丙基矽基雙(四甲基環戊二烯基) 鉛二甲基。

替代實施態樣中，上示催化劑化合物列表中跟在過渡金屬之後的"二甲基"乃被二鹵化物(諸如二氯化物或二氟化物)或雙苯氧化物替代，特別是與鋁氧烷活化劑一起使用時。

(ii) 式 V

一些實施態樣中，二茂金屬可以下示之式 V 表示。



其中 M 為鉛或鋅，較佳為鉛；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵化物、二烯、胺、膦、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；較佳地 X 各自獨立地選自鹵化物及 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烴基團，較佳地 X 各自為甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、苜基、氯化物、溴化物、或碘化物；

R<sup>8</sup> 各自獨立地為經取代或未經取代 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、或其異構體；較佳為甲基、正丙基、或正丁基；或者較佳為甲基；

R<sup>9</sup> 各自獨立地為經取代或未經取代 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、或其異構體；較佳為甲基、正丙基、或丁基；或者較佳為正丙基；

R<sup>10</sup> 各自為氫；

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之  
 烴基團、雜原子或含雜原子之基團；較佳地  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  
 $R^{13}$  各自為氫；

T 為以式  $R_2^a J$  表示之橋連基團，其中 J 為 C、Si、或 Ge，  
 較佳為 Si；

$R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基，諸如甲基、  
 乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、苯基、苄  
 基、經取代苯基，且兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳  
 族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；

進一步前提是任兩個鄰接的 R 基團可形成稠環或多中心稠  
 環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和。T 亦可為  
 如上  $R_2^a T$  所定義之橋連基團；且

進一步前提是任何鄰接的  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  基團可形成稠  
 環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽  
 和。

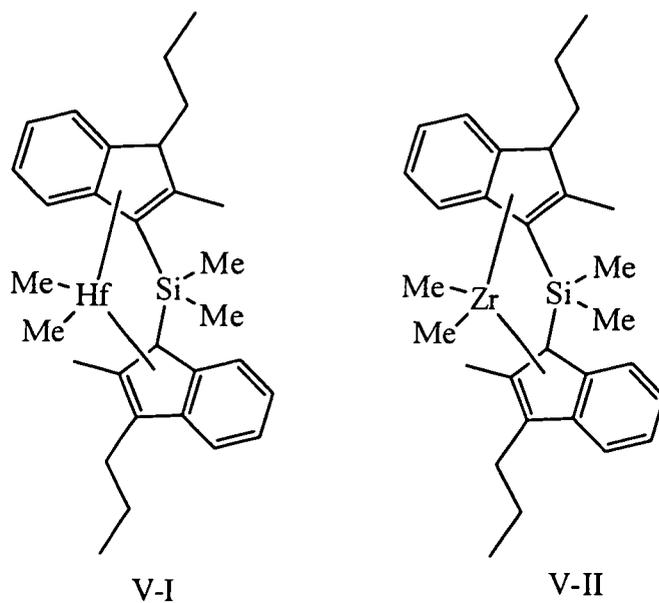
一些實施態樣中，特別用於本發明中之二茂金屬化合物  
 包括下列之一或多者：

消旋-二甲基矽基雙（2-甲基,3-丙基茛基）鈰二甲基，  
 消旋-二甲基矽基雙（2-甲基,3-丙基茛基）鈳二甲基，  
 消旋-二甲基矽基雙（2-乙基,3-丙基茛基）鈰二甲基，  
 消旋-二甲基矽基雙（2-乙基,3-丙基茛基）鈳二甲基，  
 消旋-二甲基矽基雙（2-甲基,3-乙基茛基）鈰二甲基，  
 消旋-二甲基矽基雙（2-甲基,3-乙基茛基）鈳二甲基，  
 消旋-二甲基矽基雙（2-甲基,3-異丙基茛基）鈰二甲基，

消旋-二甲基矽基雙(2-甲基,3-異丙基茛基)鋯二甲基,  
 消旋-二甲基矽基雙(2-甲基,3-丁基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基矽基雙(2-甲基,3-丁基茛基)鋯二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2-甲基,3-丙基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2-甲基,3-丙基茛基)鋯二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2-乙基,3-丙基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2-乙基,3-丙基茛基)鋯二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2-甲基,3-乙基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2-甲基,3-乙基茛基)鋯二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2-甲基,3-異丙基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2-甲基,3-異丙基茛基)鋯二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2-甲基,3-丁基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2-甲基,3-丙基茛基)鋯二甲基,  
 消旋-二甲基矽基雙(2-丙基,3-甲基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基矽基雙(2-丙基,3-乙基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基矽基雙(2-丙基,3-丁基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基矽基雙(2-甲基,3-丁基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基鍺基雙(2,3-二甲基茛基)鈦二甲基,  
 消旋-二甲基矽基雙(2,3-二甲基茛基)鈦二甲基,及  
 消旋-二甲基矽基雙(2,3-二乙基茛基)鈦二甲基。

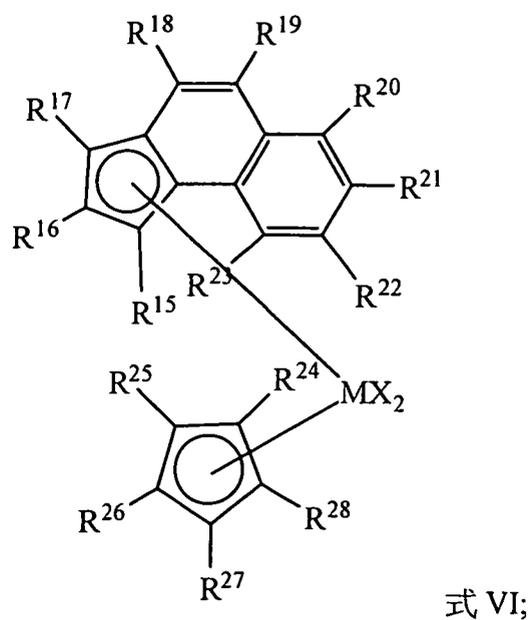
替代實施態樣中,上示催化劑化合物列表中跟在過渡金屬之後的"二甲基"乃被二鹵化物(諸如二氯化物或二氟化物)或雙苯氧化物替代,特別是與鋁氧烷活化劑一起使用時。

特別實施態樣中，二茂金屬化合物為以下式表示之消旋-二甲基矽基雙(2-甲基,3-丙基茚基)鈦二甲基(V-I)、消旋-二甲基矽基雙(2-甲基,3-丙基茚基)鋯二甲基(V-II)：



(iii) 式 VI

一些實施態樣中，二茂金屬可以下示之式 VI 表示。



其中 M 為鈦或鋯；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、磷、醚、或其組合；

$R^{15}$  及  $R^{17}$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；較佳為  $C_1$  至  $C_8$  直鏈烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、或辛基， $R^{15}$  可與  $R^{17}$  相同或不同；且較佳地均為甲基；且

$R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、及  $R^{28}$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子、較佳具 1 至 6 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，較佳為經取代或未經取代  $C_1$  至  $C_8$  直鏈烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基，然而前提是  $R^{24}$ - $R^{28}$  基團中至少有三者不為氫（另外， $R^{24}$ - $R^{28}$  基團中有四者不為氫；另外， $R^{24}$ - $R^{28}$  基團中有五者不為氫）；1) 較佳為所有五個  $R^{24}$ - $R^{28}$  基團均為甲基，或 2)  $R^{24}$ - $R^{28}$  基團中有四者不為氫且  $R^{24}$ - $R^{28}$  基團中至少有一者為  $C_2$  至  $C_8$  經取代或未經取代之烴基（較佳為  $R^{24}$ - $R^{28}$  基團中至少有二者、三者、四者或五者為  $C_2$  至  $C_8$  經取代或未經取代之烴基）。

一實施態樣中， $R^{15}$  及  $R^{17}$  為甲基、 $R^{16}$  為氫、 $R^{18}$ - $R^{23}$  均為氫、 $R^{24}$ - $R^{28}$  均為甲基、且 X 各自為甲基。

特別用於本發明中之催化劑化合物包括 ( $CpMe_5$ ) (1,3- $Me_2$  苯並 [e] 茚基)  $HfMe_2$ 、( $CpMe_5$ ) (1-甲基-3-正丙基苯並 [e] 茚基)  $HfMe_2$ 、( $CpMe_5$ ) (1-正丙基,3-

甲基苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_5$ ) ( 1-甲基-3-正丁  
 基苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_5$ ) ( 1-正丁基,3-甲基  
 苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_5$ ) ( 1-乙基,3-甲基苯並  
 〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_5$ ) ( 1-甲基,3-乙基苯並〔e  
 〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$  正丙基) ( 1,3- $\text{Me}_2$  苯並〔e〕  
 茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正丙基) ( 1-甲基-3-正丙基苯並  
 〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正丙基) ( 1-正丙基,3-甲  
 基苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正丙基) ( 1-甲基-  
 3-正丁基苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正丙基) ( 1-  
 正丁基,3-甲基苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正丙基  
 ) ( 1-乙基,3-甲基苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正  
 丙基) ( 1-甲基,3-乙基苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$   
 正丁基) ( 1,3- $\text{Me}_2$  苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正  
 丁基) ( 1-甲基-3-正丙基苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(   
 $\text{CpMe}_4$ -正丁基) ( 1-正丙基,3-甲基苯並〔e〕茚基)   
 $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正丁基) ( 1-甲基-3-正丁基苯並〔e〕  
 茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正丁基) ( 1-正丁基,3-甲基苯並  
 〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正丁基) ( 1-乙基,3-甲基  
 苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ 、(  $\text{CpMe}_4$ -正丁基) ( 1-甲基,3-  
 乙基苯並〔e〕茚基)  $\text{HfMe}_2$ ，及其銻類似物。

替代實施態樣中，上示催化劑化合物列表中跟在過渡  
 金屬之後的"二甲基" ( $\text{Me}_2$ ) 乃被二鹵化物 ( 諸如二氯化  
 物或二氟化物) 或雙苯氧化物替代，特別是與鋁氧烷活化  
 劑一起使用時。

(b) 催化劑系統之活化劑組份

術語 "輔催化劑" 及 "活化劑" 在本文中係交替使用且定義為可將上述之任一催化劑化合物活化之任何化合物，該化合物係藉將中性催化劑化合物轉化成催化活性催化劑化合物陽離子而予以活化。非限制性活化劑（例如）包括鋁氧烷類、鋁烷基類、離子化活化劑，其可為中性或離子性，及慣用型式之輔催化劑。較佳之活化劑通常包括鋁氧烷化合物、改良性鋁氧烷化合物、及抽掉一個反應性、 $\sigma$ -結合性、金屬配位體之離子化陰離子先質化合物使得金屬錯合物呈陽離子性且提供電荷平衡之非配位或微弱配位的陰離子。

一實施態樣中，鋁氧烷活化劑係用作為催化劑組成物中之活化劑。鋁氧烷類通常為含有  $-Al(R^1)-O-$  次單位之寡聚化合物，其中  $R^1$  為烷基。鋁氧烷類之實例包括甲基鋁氧烷 (MAO)、改良性甲基鋁氧烷 (MMAO)、乙基鋁氧烷及異丁基鋁氧烷。烷基鋁氧烷及改良性鋁氧烷適於作為催化劑活化劑，特別為當可抽出之配位體為烷基、鹵化物、烷氧化物或醯胺時。不同鋁氧烷類與改良性鋁氧烷類之混合物亦可使用。較佳係使用視覺上清澈之甲基鋁氧烷。混濁或凝膠化之鋁氧烷則可予過濾以製得清澈溶液，或者可將清澈鋁氧烷由混濁溶液中傾析出。另一種鋁氧烷為改良性甲基鋁氧烷 (MMAO) 輔催化劑型 3A (市面上由 Akzo Chemicals, Inc. 以 Modified Methylalumoxane type

3A 之商標名（涵蓋在美國專利第 5,041,584 號之下）出售）。

當活化劑為鋁氧烷時（改良性或非改良性），一些實施態樣係選擇最大量之活化劑，即超過催化劑先質之 5000 倍莫耳過量之 Al/M（（每個金屬催化位）。最小之活化劑與催化劑先質比為 1：1 莫耳比。替代之較佳範圍包括最高可達 500：1，或者最高可達 200：1，或者最高可達 100：1，或者或由 1：1 至 50：1。

替代實施態樣中，少許或並無鋁氧烷用於製造 VT-HO 共聚物的方法中。較佳地，鋁氧烷係以零莫耳%存在，另外，鋁氧烷係以鋁與過渡金屬之莫耳比小於 500：1、較佳小於 300：1、較佳小於 100：1、較佳小於 1：1 之比率存在。另外在一替代實施態樣中，如果使用鋁氧烷以製造 VT-HO 共聚物，則該鋁氧烷已經過處理以移除游離烷基鋁化合物，特別是三甲基鋁。此外，較佳實施態樣中，本文中用於製造 VT-HO 共聚物的活化劑為如同本文所定義之膨體活化劑且為分立的。

可用作為輔活化劑（或清除劑）之鋁烷基或有機鋁化合物包括三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三正己基鋁、三正辛基鋁等等。

#### 離子化活化劑

在本發明範圍內者為使用離子化或化學計量活化劑，中性或離子性，諸如肆（五氟苯基）硼酸三（正丁基）銨

、參全氟苯基硼類金屬先質或參全氟萘基硼類金屬先質、多鹵化雜硼烷陰離子（WO 98/43983）、硼酸（美國專利第 5,942,459 號），或其組合。亦在本發明範圍內者為單獨地使用中性或離子性活化劑或其與鋁氧烷或改良性鋁氧烷活化劑之組合。較佳的活化劑為離子性活化劑。

中性化學計量活化劑包括三-取代之硼、碲、鋁、鎵及銦或其混合物。三個取代基各自獨立地選自烷基、烯基、鹵基、經取代烷基、芳基、芳基鹵、烷氧基、及鹵化物。較佳地，三個基團獨立地選自鹵素、單或多環狀（包括鹵基取代）芳基、烷基、烯基化合物，及其混合物，較佳為具 1 至 20 個碳原子之烯基、具 1 至 20 個碳原子之烷基、具 1 至 20 個碳原子之烷氧基、及具 3 至 20 個碳原子之芳基（包括經取代芳基）。更佳地，三個基團為具 1 至 4 個碳原子之烷基、苯基、萘基、或其混合物。尤更佳地，三個基團為鹵化、較佳為氟化之芳基。最佳地，中性化學計量活化劑為參全氟苯基硼或參全氟萘基硼。

離子性化學計量活化劑化合物可含有活性質子，或一些與離子化化合物之其餘離子有關，但未配位至或僅鬆散地配位至其上之其他陽離子。此些化合物等等乃述於歐州專利公開案 EP 0 570 982 A；EP 0 520 732 A；EP 0 495 375 A；EP 0 500 944 B1；EP 0 277 003 A；EP 0 277 004 A；美國專利第 5,153,157；5,198,401；5,066,741；5,206,197；5,241,025；5,384,299；5,502,124；及 1994 年 8 月 3 日提出之美國專利申請案序號 08/285,380 中；所有

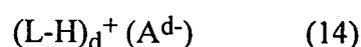
均整體併入本文中以供參考。

離子性催化劑可藉令過渡金屬化合物與一些中性路易斯酸諸如  $B(C_6F_6)_3$  起反應而製得，該中性路易斯酸與過渡金屬化合物中之可水解性配位體 (X) 反應後可形成陰離子諸如  $([B(C_6F_5)_3(X)]^-)$ ，其可使得反應中所產生之陽離子過渡金屬物種安定化。催化劑可為，且較佳地為以活化劑組份 (其為離子性化合物或組成物) 製得者。

用作為製備本發明法中所用離子性催化劑系統中之活化劑組份的化合物包含陽離子，其較佳地為可供應質子之布朗斯特酸 (Bronsted acid)，以及可相容性非配位陰離子，此陰離子相對較大 (膨體) 且可使當兩種化合物組合時所形成之活性催化劑物種 (第 4 族陽離子) 安定化，且該陰離子將足夠不穩定地被烯烴屬、二烯烴屬及炔屬不飽和基質或其他中性路易斯鹼諸如醚、胺等等所置換。有兩種類別之可相容性非配位陰離子已揭露於 1988 年公開案之歐州專利公開案 EP 0 277 003 A 及 EP 0 277 004 A 中：

- 1) 陰離子配位錯合物，其包含多個親脂性基團，該親脂性基團乃共價配位至中心帶電荷金屬或類金屬核心上並予以屏蔽之，及
- 2) 陰離子，其包含多個硼原子，諸如碳硼烷、金屬碳硼烷及硼烷。

較佳實施態樣中，化學計量活化劑包括陽離子及陰離子組份，且可以下式表示：



其中 L 為中性路易斯鹼；H 為氫； $(L-H)^+$  為布朗斯特酸 (Bronsted acid)； $A^{d-}$  為具有電荷  $d-$  之非配位陰離子；且  $d$  為 1、2、或 3。

陽離子組份， $(L-H)_d^+$  可包括布朗斯特酸，諸如質子化路易斯鹼，其可將來自含有過渡金屬催化劑先質的膨體配位體二茂金屬中的一個部分（諸如烷基或芳基）予以質子化，因而形成陽離子過渡金屬物種。

活化之陽離子  $(L-H)_d^+$  可為布朗斯特酸（其可供應質子給過渡金屬催化性先質，因而形成過渡金屬陽離子），包括銨、氧鎗、磷、矽鎗、及其混合物，較佳為衍生自甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基苯胺、甲基二苯胺、吡啶、對位-溴基 N,N-二甲基苯胺、對位-硝基-N,N-二甲基苯胺中之銨；衍生自三乙磷、三苯磷、及二苯磷中之磷；衍生自醚類諸如甲醚、乙醚、四氫呋喃及二噁烷中之氧鎗；衍生自硫醚諸如二乙基硫醚及四氫噻吩中之硫鎗；及其混合物。

陰離子組份  $A^{d-}$  包括彼些具有式  $[M^{k+}Q_n]^{d-}$  者，其中  $k$  為 1、2、或 3； $n$  為 2、3、4、5、或 6； $n - k = d$ ； $M$  為選自元素周期表第 13 族的元素，較佳為硼或鋁，且  $Q$  獨立地為氫化物、橋連或非橋連之二烷基醯胺基、鹵化物、烷氧化物、芳氧化物、烴基、經取代烴基、鹵烴基、經取代鹵烴基、及鹵基取代之烴基，該  $Q$  具有最高可達 20 個碳原子，前提是  $Q$  為鹵化物出現不超過一次。較佳地， $Q$

各自為具有 1 至 20 個碳原子之氟化烴基，更佳地 Q 各自為氟化芳基，且最佳地 Q 各自為五氟化芳基。適當之 A<sup>d</sup> 實例亦包括如同美國專利 5,447,895 號揭露之二硼化合物，其乃完全併入本文中以供參考。

可用作為製備本發明方法之催化劑系統中之活化輔催化劑的硼化合物之說明（非限制性）實例為三取代之銨鹽諸如：

四苯基硼酸三甲銨、四苯基硼酸三乙銨、四苯基硼酸三丙銨、四苯基硼酸三（正丁基）銨、四苯基硼酸三（第三丁基）銨、四苯基硼酸 N,N-二甲基苯銨、四苯基硼酸 N,N-二乙基苯銨、四苯基硼酸 N,N-二甲基 -（2,4,6-三甲基苯銨）、四苯基硼酸草銨、四苯基硼酸三苯基碳銨、四苯基硼酸三苯磷、四苯基硼酸三乙基矽銨、四苯基硼酸苯重氮、肆（五氟苯基）硼酸三甲銨、肆（五氟苯基）硼酸三乙銨、肆（五氟苯基）硼酸三丙銨、肆（五氟苯基）硼酸三（正丁基）銨、肆（五氟苯基）硼酸三（二級丁基）銨、肆（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基苯銨、肆（五氟苯基）硼酸 N,N-二乙基苯銨、肆（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基 -（2,4,6-三甲基苯銨）、肆（五氟苯基）硼酸草銨、肆（五氟苯基）硼酸三苯基碳銨、肆（五氟苯基）硼酸三苯磷、肆（五氟苯基）硼酸三乙基矽銨、肆（五氟苯基）硼酸苯重氮、肆 -（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸三甲銨、肆 -（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸三乙銨、肆 -（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸三丙銨、肆 -（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸三（正丁基）

鉍、肆 - ( 2,3,4,6-四氟苯基 ) 硼酸二甲基 ( 第三丁基 ) 鉍  
 、肆 - ( 2,3,4,6-四氟苯基 ) 硼酸 N,N-二甲基苯鉍、肆 - ( 2,3,4,6-四氟苯基 ) 硼酸 N,N-二乙基苯鉍、肆 - ( 2,3,4,6-四氟苯基 ) 硼酸 N,N-二甲基 - ( 2,4,6-三甲基苯鉍 ) 、肆 - ( 2,3,4,6-四氟苯基 ) 硼酸草鎢、肆 - ( 2,3,4,6-四氟苯基 ) 硼酸三苯基碳鎢、肆 - ( 2,3,4,6-四氟苯基 ) 硼酸三苯鎢、肆 - ( 2,3,4,6-四氟苯基 ) 硼酸三乙基矽鎢、肆 - ( 2,3,4,6-四氟苯基 ) 硼酸苯重氮、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸三甲鉍、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸三乙鉍、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸三丙鉍、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸三 ( 正丁基 ) 鉍、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸三 ( 第三丁基 ) 鉍、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸 N,N-二甲基苯鉍、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸 N,N-二乙基苯鉍、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸 N,N-二甲基 - ( 2,4,6-三甲基苯鉍 ) 、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸草鎢、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸三苯基碳鎢、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸三苯鎢、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸三乙基矽鎢、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸苯重氮、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸三甲鉍、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸三乙鉍、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸三丙鉍、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸三 ( 正丁基 ) 鉍、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸三 ( 第三丁基 ) 鉍、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸 N,N-二甲基苯鉍、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸 N,N-二乙基苯鉍、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸 N,N-二甲基 - ( 2,4,6-三甲基苯鉍 ) 、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸草鎢、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸三苯基碳鎢、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸三苯鎢、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸三乙基矽鎢、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸苯重

氮、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸三甲銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸三乙銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸三丙銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸三 ( 正丁基 ) 銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸三 ( 第三丁基 ) 銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸 N,N-二甲基苯銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸 N,N-二乙基苯銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸 N,N-二甲基 - ( 2,4,6-三甲基苯銨 )、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸草銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸三苯基碳銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸三苯磷、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸三乙基矽銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸苯重氮、及二烷基銨鹽類諸如：肆 ( 五氟苯基 ) 硼酸二 - ( 異丙基 ) 銨、及肆 ( 五氟苯基 ) 硼酸二環己基銨；及其他之三取代之磷鹽諸如肆 ( 五氟苯基 ) 硼酸三 ( 鄰位 - 甲苯基 ) 磷、及肆 ( 五氟苯基 ) 硼酸三 ( 2,6-二甲苯基 ) 磷。

最佳地，離子性化學計量活化劑 ( L-H )<sup>d+</sup> ( A<sup>d+</sup> ) 為肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸 N,N-二甲基苯銨、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸 N,N-二甲基苯銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸 N,N-二甲基苯銨、肆 ( 全氟萘基 ) 硼酸三苯基碳銨、肆 ( 全氟聯苯基 ) 硼酸三苯基碳銨、肆 ( 3,5-雙 ( 三氟甲基 ) 苯基 ) 硼酸三苯基碳銨、或肆 ( 全氟苯基 ) 硼酸三苯基碳銨。

一實施態樣中，使用不含活性質子但可製造膨體配位

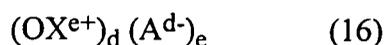
體二茂金屬催化劑陽離子及其非配位陰離子之離子化離子性化合物之活化方法亦予涵蓋，且述於歐州專利公開案 EP 0 426 637 A、EP 0 573 403A、及美國專利 5,387,568 號中，所有均併入本文中以供參考。

術語"非配位陰離子"(NCA)意指該陰離子既不配位至該陽離子上或者僅微弱地配位至該陽離子上，因而保留足夠不穩定性地被中性路易斯鹼所置換。"可相容性"非配位陰離子為彼些當初始形成之錯合物分解時，未降解成中性者。此外，陰離子不會將陰離子取代基或片段轉換成陽離子，因而導致其由該陰離子中形成中性四配位二茂金屬化合物及中性副產物。根據本發明有用之非配位陰離子為彼些具可相容性、可將二茂金屬陽離子安定化(基於可將其離子電荷均衡於+1)、又保留足夠之不穩定性以允許在聚合期間被烯屬或炔屬不飽和單體所置換者。除此些活化劑化合物或輔催化劑外，如三異丁基鋁(tri-isobutyl aluminum)或三辛基鋁(tri-octyl aluminum)亦被當作清除劑。

本發明方法亦可使用輔催化劑化合物或活化劑化合物，其初始為中性路易斯酸，但在與本發明化合物反應後形成陽離子金屬錯合物及非配位陰離子，或兩性離子錯合物。例如，參(五氟苯基)硼或鋁用來抽掉烴基或氫化物配位體以得本發明陽離子金屬錯合物及安定化非配位陰離子，參見歐洲專利公開案 EP 0 427 697 A 及 EP 0 520 732 A 有關類似之第 4 族二茂金屬化合物之說明。亦參見 EP 0

495 375 A 之方法及化合物。有關使用類似之第 4 族化合物形成兩性離子錯合物方面，參見美國專利 5,624,878；5,486,632；及 5,527,929 號。

另一種適當之離子形成性、活化性輔催化劑包含以下式表示之陽離子氧化劑及非配位、可相容性陰離子的鹽：

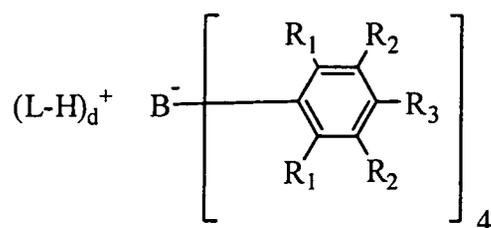


其中  $OX^{e+}$  為具有  $e+$  電荷之陽離子氧化劑； $e$  為 1、2、或 3；且  $A^{d-}$  為具有  $d-$  電荷之非配位陰離子；且  $d$  為 1、2、或 3。陽離子氧化劑之實例包括：二茂鐵鹽、經烴基取代之二茂鐵鹽、 $Ag^+$ 、或  $Pb^{+2}$ 。 $A^{d-}$  之較佳實施態樣為彼些先前所定義之有關含布朗斯特酸之活化劑方面之陰離子者，特別是肆（五氟苯基）硼酸鹽。

典型之 NCA（或非-鋁氧烷之活化劑）活化劑與催化劑比為 1：1 莫耳比。或者之較佳範圍包括 0.1：1 至 100：1，或者為 0.5：1 至 200：1，或者為 1：1 至 500：1，或者為 1：1 至 1000：1。特別有用之範圍為 0.5：1 至 10：1，較佳為 1：1 至 5：1。

### 膨體活化劑

本文所用之“膨體活化劑”意指以下式表示之陰離子活化劑：



其中：

$R_1$  各自獨立地為鹵化物，較佳為氟化物；

$R_2$  各自獨立地為鹵化物、 $C_6$  至  $C_{20}$  經取代芳族烴基團，或式  $-O-Si-R_a$  之矽氧基，其中  $R_a$  為  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基或烴基矽基（較佳地， $R_2$  為氟化物或全氟化苯基）；

$R_3$  各自為鹵化物、 $C_6$  至  $C_{20}$  經取代芳族烴基團，或式  $-O-Si-R_a$  之矽氧基，其中  $R_a$  為  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基或烴基矽基（較佳地， $R_3$  為氟化物或  $C_6$  全氟化芳族烴基團）；其中  $R_2$  及  $R_3$  可形成一或多個飽和或不飽和、經取代或未經取代之環（較佳地  $R_2$  及  $R_3$  形成全氟化苯環）；

$L$  為中性路易斯鹼； $(L-H)^+$  為布朗斯特酸； $d$  為 1、2、或 3；

其中該陰離子具有大於 1020 克/莫耳之分子量；且

其中該  $B$  原子上之該取代基中至少有三者各自具有大於 250 立方埃、或者大於 300 立方埃、或者大於 500 立方埃之分子體積。

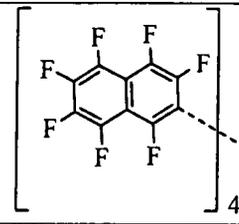
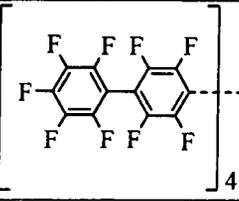
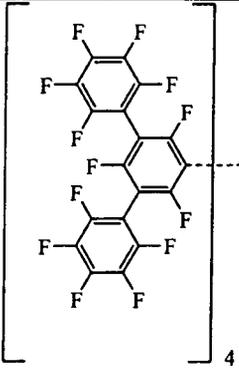
本文中所用之"分子體積"為溶液中之活化劑分子的空間立體位阻之近似值。具有不同分子體積之取代基相比後，具有較小分子體積之取代基與具有較大分子體積之取代基相比之下，前者得以視為是"較小膨體"。相反地，具有

較大分子體積之取代基則可視為比較小分子體積之取代基具有"較大膨體"。

分子體積可如同於 "A Simple "Back of the Envelope" Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids," Journal of Chemical Education, Vol. 71, No. 11, November 1994, pp. 962-964 中所報告之方法計算。分子體積 (MV) (單位為立方埃) 使用式： $MV=8.3V_s$  計算出，其中  $V_s$  為量化體積。 $V_s$  為構成原子之相對體積之總和，且使用下列相對體積表，由取代基之分子式中計算出。稠環方面，每個稠環之  $V_s$  降低 7.5%。

元素	相對體積
H	1
第1短周期，Li至F	2
第2短周期，Na至Cl	4
第1長周期，K至Br	5
第2長周期，Rb至I	7.5
第3長周期，Cs至Bi	9

適用於本文中之例示活化劑膨體取代基及其個別量化體積及分子體積乃示於下表中。虛線意指結合至硼上，如同上文通式中所示地。

活化劑	硼取代基的結構	每個取代基的分子式	$V_s$	每個取代基的 MV ( $\text{\AA}^3$ )	總 MV ( $\text{\AA}^3$ )
肆(全氟萘基)硼酸 二甲基苯銨胺		$C_{10}F_7$	34	261	1044
肆(全氟聯苯基)硼酸 二甲基苯銨胺		$C_{12}F_9$	42	349	1396
[4-tButyl-PhNMe <sub>2</sub> H] [(C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> B]		$C_{18}F_{13}$	62	515	2060

用於本文催化劑系統中之例示膨體活化劑包括：肆(全氟萘基)硼酸三甲銨、肆(全氟萘基)硼酸三乙銨、肆(全氟萘基)硼酸三丙銨、肆(全氟萘基)硼酸三(正丁基)銨、肆(全氟萘基)硼酸三(第三丁基)銨、肆(全氟萘基)硼酸 N,N-二甲基苯銨、肆(全氟萘基)硼酸 N,N-二乙基苯銨、肆(全氟萘基)硼酸 N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯銨)、肆(全氟萘基)硼酸草銨、肆(全氟萘基)硼酸三苯基碳銨、肆(全氟萘基)硼酸三苯鏽、肆(全氟萘基)硼酸三乙基矽銨、肆(全氟萘基)硼酸苯重氮、肆(全氟聯苯基)硼酸三甲銨、肆(全氟聯苯基)硼酸三乙銨、肆(全氟聯苯基)硼酸三丙銨、肆(全氟聯

苯基) 硼酸三(正丁基) 鉍、肆(全氟聯苯基) 硼酸三(第三丁基) 鉍、肆(全氟聯苯基) 硼酸 N,N-二甲基苯鉍、肆(全氟聯苯基) 硼酸 N,N-二乙基苯鉍、肆(全氟聯苯基) 硼酸 N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯鉍)、肆(全氟聯苯基) 硼酸草鎢、肆(全氟聯苯基) 硼酸三苯基碳鎢、肆(全氟聯苯基) 硼酸三苯磷、肆(全氟聯苯基) 硼酸三乙基矽鎢、肆(全氟聯苯基) 硼酸苯重氮、[4-第三丁基-PhNMe<sub>2</sub>H] [(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>B], 及美國專利 7,297,653 號中所揭露之型式。

#### 活化劑組合

在本發明範圍內，催化劑化合物可與一或多種活化劑或上述之活化方法組合。例如，活化劑之組合已述於美國專利 5,153,157；5,453,410；歐州專利公開案 EP 0 573 120 B1；PCT 公開案 WO 94/07928；及 WO 95/14044 中。所有之這些文件均討論鋁氧烷與離子化活化劑之組合使用。

#### (iii) 隨意之輔活化劑及清除劑

除了這些活化劑化合物之外，清除劑或輔活化劑亦可使用。可用作為輔活化劑(或清除劑)之鋁烷基或有機鋁化合物包括(例如)三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三正己基鋁、及三正辛基鋁。

(iv) 隨意之載體材料

本文之實施態樣中，催化劑系統可包含惰性載體材料。較佳地，載體材料為多孔載體材料，例如滑石、及無機氧化物。其他載體材料包括沸石、黏土、有機黏土、或任何其他有機或無機載體材料等等，或其混合物。

較佳地，載體材料為細粒形式之無機氧化物。用於本文二茂金屬催化劑系統中之適當無機氧化物材料包括第 2、4、13、及 14 族金屬氧化物諸如二氧化矽、氧化鋁及其混合物。可單獨地或與二氧化矽或氧化鋁組合使用之其他無機氧化物為氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋯等等。然而，其他適當之載體材料亦可使用，例如細粒狀官能基化聚烯烴類諸如細粒狀聚乙烯。特別有用之載體包括氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋯、蒙脫石、頁矽酸鹽、沸石、滑石、黏土等等。此外，這些載體材料可組合使用，例如二氧化矽-鎢、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-二氧化鈦等等。較佳之載體材料包括氧化鋁、氧化鋯、二氧化矽、及其組合，更佳地為二氧化矽、氧化鋁或二氧化矽/氧化鋁。

載體材料（最佳為無機氧化物）較佳地具有約 10 至約 700 平方公尺/克範圍內之表面積，約 0.1 至約 4.0 毫升/克範圍內之孔體積及約 5 至約 500 微米之平均粒徑。更佳地，載體材料之表面積在約 50 至約 500 平方公尺/克範圍內，孔體積約 0.5 至約 3.5 毫升/克，且平均粒徑約 10 至約 200 微米。最佳地，載體材料之表面積在約 100 至約 400 平方公尺/克範圍內，孔體積約 0.8 至約 3.0 毫升/克，

且平均粒徑約 5 至約 100 微米。用於本發明中之載體材料的平均孔徑在 10 至 1000 埃之範圍內，較佳為 50 至約 500 埃，且最佳為 75 至約 350 埃。一些實施態樣中，載體材料為高表面積、非晶形二氧化矽（表面積 = 300 平方公尺 / 克；孔隙體積為 1.65 立方公分 / 克），其實例為市面上 Davison Chemical Division of W. R. Grace and Company 以 DAVISON 952 或 DAVISON 955 之商標名出售者。其他實施態樣中，則使用 DAVIDSON 948。

載體材料必需為乾式，亦即不含吸著水。載體材料之乾燥法可藉於約 100°C 至約 1000°C 下、較佳至少約 600°C 下加熱或鍛燒而達成。當載體材料為二氧化矽時，將其加熱至至少 200°C、較佳約 200°C 至約 850°C、且最佳於約 600°C；且時間約 1 分鐘至約 100 小時、約 12 小時至約 72 小時、或約 24 小時至約 60 小時。經煨燒之載體材料必須具有至少一些反應性羥基（OH）以製造本發明之催化劑系統。而後將該鍛燒載體材料與包含至少一種二茂金屬化合物及活化劑之至少一種聚合反應催化劑接觸。

#### 製造載體催化劑系統之方法

將具有反應性表面基團（典型為羥基）之載體材料於非極性溶劑中漿化，再將所得漿液與二茂金屬化合物和活化劑之溶液接觸。於溶劑中漿化之載體材料漿液係藉將載體材料置入溶劑中，再將該混合物較佳於室溫下加熱至約 0°C 至約 70°C、較佳至約 25°C 至約 60°C 而製得。接觸時間

通常在約 0.5 小時至約 24 小時之範圍內，約 0.5 小時至約 8 小時，或約 0.5 小時至約 4 小時。

適當之非極性溶劑為其中所有本文所用之反應物（亦即活化劑及二茂金屬化合物）均至少具部分可溶性之材料且其於反應溫度下為液態。較佳之非極性溶劑為烷類，諸如異戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷、及癸烷，然而各種其他材料包括環烷類，諸如環己烷，芳族諸如苯、甲苯、及乙苯均可使用。

本文之實施態樣中，將載體材料與二茂金屬化合物和活化劑之溶液接觸，以致於載體材料上的反應基團被滴定，以形成載體聚合反應催化劑。二茂金屬化合物、活化劑、與載體材料接觸的時間只要必需將載體材料上之反應基團滴定即可。"滴定"意指與載體材料表面上可利用之反應基團起反應，因而降低表面羥基至少 80%、至少 90%、至少 95%、或至少 98%。表面反應基團濃度可以鍛燒溫度及所用載體材料型式為基準而測定。載體材料鍛燒溫度影響載體材料上可利用以與二茂金屬化合物及活化劑起反應之表面反應性基團的數目：乾燥溫度越高，則位置數目越低。例如，當載體材料為二氧化矽時，其在第一個催化劑系統合成步驟中使用其之前，將其藉以氮流體化，再於約 600°C 加熱約 16 小時予以脫水，則通常達到約 0.7 毫莫耳/克之表面羥基濃度。故，活化劑與載體上表面反應性基團的精確莫耳比將會變化。較佳係以一個一個案例為基準來測定以確保只有就這麼多的活化劑加至溶液中且沈積至載

體材料上而不會留下過量活化劑於溶液中。

會沈積於載體材料上而不會留下過量於溶液中之活化劑的量可藉任何慣用方法測定，例如藉將活化劑加至載體之溶劑漿液中，同時將漿液攪拌，直至活化劑以於溶劑中之溶液形式藉任何該技藝中已知之技術檢測（諸如藉  $^1\text{H}$  NMR）為止。例如，有關於約  $600^\circ\text{C}$  下加熱之二氧化矽載體材料方面，加至漿液中之活化劑的量為使得 B 與二氧化矽上之羥基（OH）之莫耳比為約 0.5 : 1 至約 4 : 1，較佳約 0.8 : 1 至約 3 : 1，更佳約 0.9 : 1 至約 2 : 1，且最佳約 1 : 1 之量。二氧化矽上之 B 的量可藉使用 ICPEES（感應耦合電漿放射光譜術）測定，其乃述於 J. W. Olesik, "Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy," in the Encyclopedia of Materials Characterization, C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. and S. Wilson, eds., Butterworth-Heinemann, Boston, Mass., 1992, pp. 633-644 中。另一實施態樣中，亦可能將活化劑以超過將會沈積於載體上之量加入，然後再（例如）藉過濾及清洗法將任何過量之活化劑移除。

另一實施態樣中，本發明係關於：

1. 一種具有 Mn（藉  $^1\text{H}$  NMR 測量）為 300 克/莫耳或更大、較佳為 300 至 60,000 克/莫耳、較佳為 400 至 50,000 克/莫耳、較佳為 500 至 35,000 克/莫耳、較佳為 300 至 15,000 克/莫耳、較佳為 400 至 12,000 克/莫耳、或較佳為 750 至 10,000 克/莫耳之高級烯烴共聚物，其包含：

( i ) 約 20 至約 99.9 莫耳 %、約 25 至約 90 莫耳 %、約 30 至約 85 莫耳 %、約 35 至約 80 莫耳 %、約 40 至約 75 莫耳 %、或約 50 至約 95 莫耳 % 之至少一種  $C_5$  至  $C_{40}$  高級烯烴，較佳為二或多種  $C_5$  至  $C_{40}$  高級烯烴（較佳地選自戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、降冰片烯、降冰片二烯、二環戊二烯、環戊烯、環庚烯、環辛烯、環辛二烯、環十二烯、7-氧降冰片烯、7-氧降冰片二烯、其經取代衍生物，及其異構體）；及

( ii ) 約 0.1 至約 80 莫耳 %、約 5 至約 70 莫耳 %、約 10 至約 65 莫耳 %、約 15 至約 55 莫耳 %、約 25 至約 50 莫耳 %、或約 30 至約 80 莫耳 % 之丙烯；

其中該高級烯烴共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端、至少 50% 之烯丙基鏈端、至少 60% 之烯丙基鏈端、至少 70% 之烯丙基鏈端、至少 80% 之烯丙基鏈端、至少 90% 之烯丙基鏈端、至少 95% 之烯丙基鏈端；

某些實施態樣中，小於 0.70 : 1、小於 0.65 : 1、小於 0.60 : 1、小於 0.50 : 1、或小於 0.25 : 1 之異丁基鏈端與烯丙基鏈端比，及

其他實施態樣中，大於 2 : 1、大於 2.5 : 1、大於 3 : 1、大於 5 : 1、或大於 10 : 1 之烯丙基鏈端與亞乙烯基比。

2. 如第 1 段之高級烯烴共聚物，其中該高級烯烴共聚物包含至少 50 重量 %（以該共聚物組成物之重量為基準）之具有至少 36 個碳原子之烯烴，其藉  $^1H$  NMR 測量，假定每個鏈有一個不飽和。

3. 如第 1 及 2 段之高級烯烴共聚物，其中該高級烯烴共聚物包含小於 20 重量%之二聚物或三聚物（較佳小於 10 重量%、較佳小於 5 重量%、或更佳小於 2 重量%，以該共聚物組成物之重量為基準）。

4. 如第 1 至 3 段之高級烯烴共聚物，其中該高級烯烴共聚物於 60°C 下具有大於 1,000 cP、大於 12,000 cP、或大於 100,000 cP 之黏度（另外小於 200,000 cP、小於 150,000 cP、或小於 100,000 cP）。

5. 一種具有  $M_n$ （藉  $^1\text{H}$  NMR 測量）為 300 克/莫耳或更大、較佳為 300 至 60,000 克/莫耳之高級烯烴共聚物，其包含：（i）約 80 至約 99.9 莫耳%之至少一種  $\text{C}_4$  烯烴，較佳約 85 至約 99.9 莫耳%、更佳約 90 至約 99.9 莫耳%；及（ii）約 0.1 至約 20 莫耳%之丙烯，較佳約 0.1 至約 15 莫耳%、更佳約 0.1 至約 10 莫耳%；其中該高級烯烴共聚物具有至少 40%之烯丙基鏈端、較佳至少 50%之烯丙基鏈端、至少 60%之烯丙基鏈端、至少 70%之烯丙基鏈端、或至少 80%之烯丙基鏈端、至少 90%之烯丙基鏈端、至少 95%之烯丙基鏈端；且

一些實施態樣中，小於 0.70 : 1、小於 0.65 : 1、小於 0.60 : 1、小於 0.50 : 1、或小於 0.25 : 1 之異丁基鏈端與烯丙基鏈端比，且進一步實施態樣中，大於 2 : 1、大於 2.5 : 1、大於 3 : 1、大於 5 : 1、或大於 10 : 1 之烯丙基鏈端與亞乙烷基比。

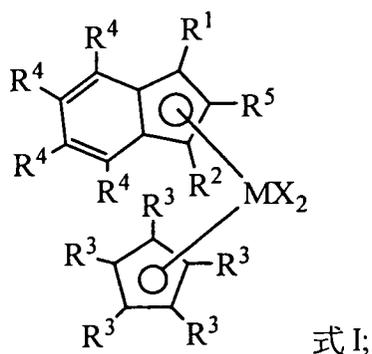
6. 一種製造第 1 至 4 段高級烯烴共聚物之方法，其

中該方法包含將下列者接觸：

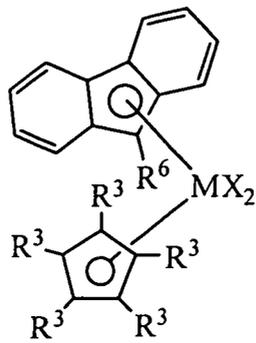
- (i) 約 20 至約 99.9 莫耳%之至少一種 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴 (較佳約 25 至約 90 莫耳%、約 30 至約 85 莫耳%、約 35 至約 80 莫耳%、約 40 至約 75 莫耳%、或約 50 至約 95 莫耳%)；較佳為二或多種 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴 (較佳地選自丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、降冰片烯、降冰片二烯、二環戊二烯、環戊烯、環庚烯、環辛烯、環辛二烯、環十二烯、7-氧降冰片烯、7-氧降冰片二烯、其經取代衍生物，及其異構體)；及
- (ii) 約 0.1 至約 80 莫耳%之丙烯 (較佳約 5 至約 70 莫耳%、約 10 至約 65 莫耳%、約 15 至約 55 莫耳%、約 25 至約 50 莫耳%、或約 30 至約 80 莫耳%)；及
- (iii) 隨意地，乙烯；

其中該接觸係於包含活化劑及以至少一種下式所表示之至少一種之二茂金屬化合物之催化劑系統之存在下發生：

(i)

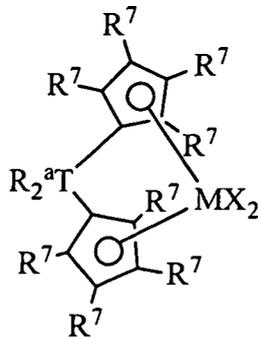


或 (ii)



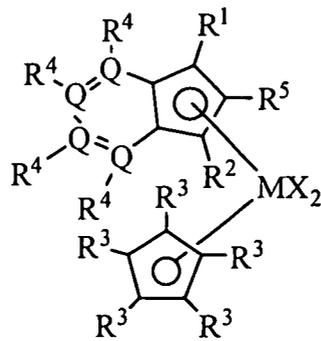
式 II;

或 (iii)



式 III;

或 (iv)



式 IV;

其中：

M 為鉛或鋅；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵化物、二烯、胺、磷、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；

Q 各自獨立地為碳或雜原子；

$R^1$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基， $R^1$  可與  $R^2$  相同或不同；

$R^2$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

$R^3$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，然而前提是至少有三個  $R^3$  基團不為氫；

$R^4$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；

$R^5$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

$R^6$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

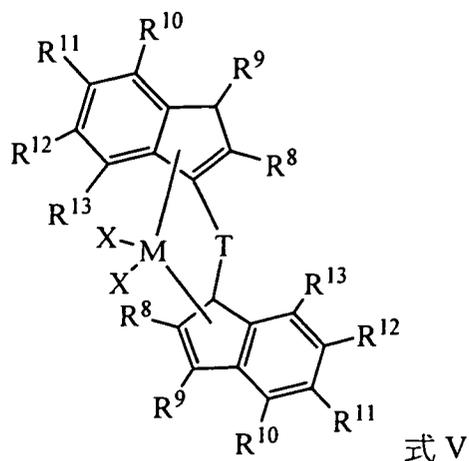
$R^7$  各自獨立地為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，然而前提是至少有七個  $R^7$  基團不為氫；

$R_2^a T$  為橋連基團，其中 T 為第 14 族元素（較佳為 C、Si、或 Ge）；

$R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基；且

兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的 R 基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (v)



其中：

M 為鉛或銦；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵化物、二烯、胺、膦、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；

$R^8$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基；

$R^9$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基；

$R^{10}$  各自為氫；

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；

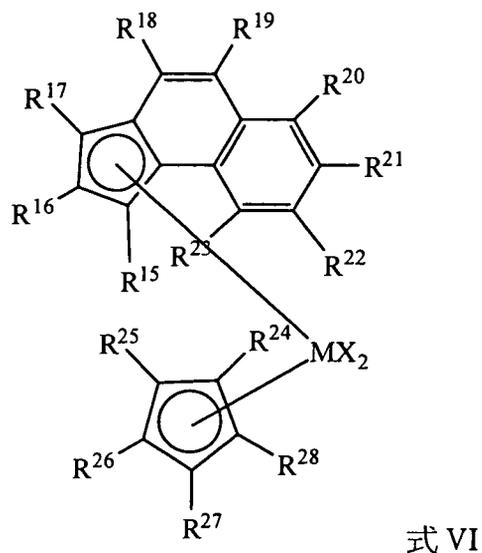
T 為橋連基團，較佳以式  $R_2^a J$  表示，其中 J 為第 14 族元素（較佳為 C、Si、或 Ge）；

$R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基；

兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的 R 基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；且

進一步前提是任何鄰接的  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (vi)



其中：

M 為鉛或鋇；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、或其組合；

$R^{15}$  及  $R^{17}$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；且

$R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、及  $R^{28}$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，

其中該  $C_5$  至  $C_{40}$  高級烯烴選自丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、降冰片烯、降冰片二烯、二環戊二烯、環戊烯、環庚烯、環辛烯、環辛二烯

、環十二烯、7-氧降冰片烯、7-氧降冰片二烯、其經取代衍生物，及其異構體。

7. 一種製造第 1 至 4 段高級烯烴共聚物之方法，其中該方法包含將下列者接觸：

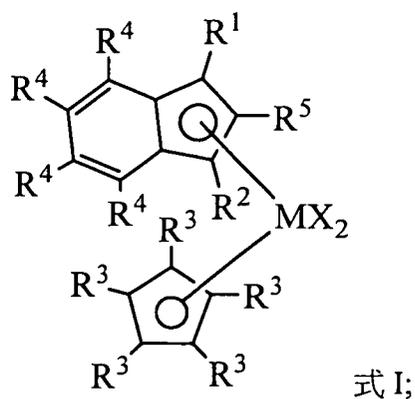
(i) 約 80 至約 99.9 莫耳%、較佳約 85 至約 99.9 莫耳%、更佳約 90 至約 99.9 莫耳%之至少一種 C<sub>4</sub> 烯烴（較佳係使用包含 1-丁烯之混合型丁烯流）；

(ii) 約 0.1 至約 20 莫耳%、較佳約 0.1 至約 15 莫耳%、更佳約 0.1 至約 10 莫耳%之丙烯；

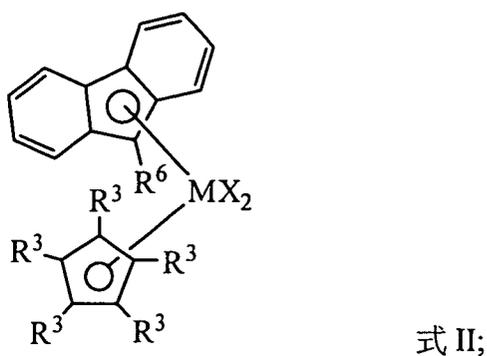
(iii) 隨意地，乙烯；

其中該接觸係於包含活化劑及以至少一種下式所表示之至少一種二茂金屬化合物之催化劑系統之存在下發生：

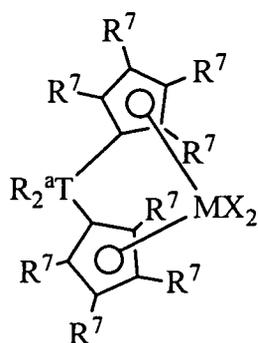
(i)



或 (ii)

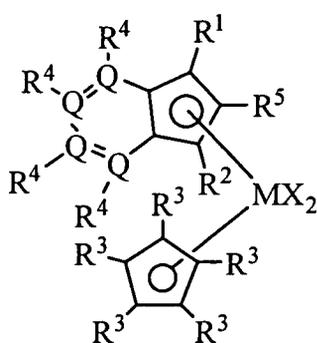


或 (iii)



式 III;

或 (iv)



式 IV;

其中：

M 為鉛或鋇；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、磷、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；

Q 各自獨立地為碳或雜原子；

R<sup>1</sup> 各自獨立地為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基，R<sup>1</sup> 可與 R<sup>2</sup> 相同或不同；

R<sup>2</sup> 各自獨立地為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基；

R<sup>3</sup> 各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，然而前提是至少有三個 R<sup>3</sup> 基團不為氫；

R<sup>4</sup> 各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子

或含雜原子之基團；

$R^5$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

$R^6$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

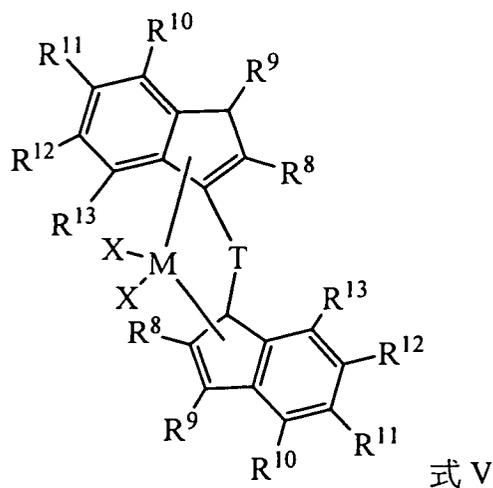
$R^7$  各自獨立地為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，然而前提是至少有七個  $R^7$  基團不為氫；

$R_2^a T$  為橋連基團，其中  $T$  為第 14 族元素，較佳為  $C$ 、 $Si$ 、或  $Ge$ ；

$R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基；且

兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的  $R$  基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (v)



其中：

$M$  為鉛或鋇；

$X$  各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化

物、鹵化物、二烯、胺、膦、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；

$R^8$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基；

$R^9$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基；

$R^{10}$  各自為氫；

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；

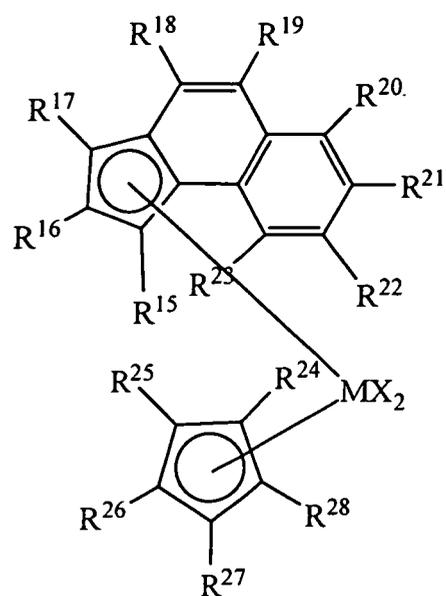
T 為橋連基團，較佳以式  $R_2^a J$  表示，其中 J 為第 14 族元素（較佳為 C、Si、或 Ge）；

$R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基；

兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的 R 基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

進一步前提是任何鄰接的  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (vi)



式 VI

其中：

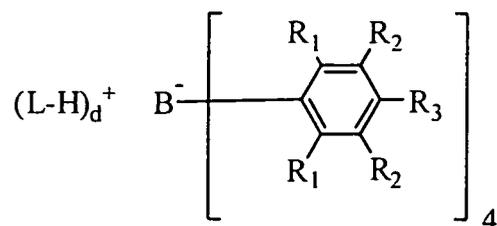
M 為鉛或鋅；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、或其組合；

$R^{15}$  及  $R^{17}$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；且

$R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、及  $R^{28}$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團。

8. 如第 6 或 7 段之方法，其中該活化劑為以下式表示之膨體活化劑：



其中：

$R_1$  各自獨立地為鹵化物，較佳為氟化物；

$R_2$  各自獨立地為鹵化物、 $C_6$  至  $C_{20}$  經取代芳族烴基團，或式  $-O-Si-R_a$  之矽氧基，其中  $R_a$  為  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基或烴基矽基，較佳地  $R_2$  為氟化物或  $C_6$  全氟化芳族烴基團；

$R_3$  各自為鹵化物、 $C_6$  至  $C_{20}$  經取代芳族烴基團，或式  $-O-Si-R_a$  之矽氧基，其中  $R_a$  為  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基或烴基矽基，較佳地  $R_3$  為氟化物或  $C_6$  全氟化芳族烴基團；

其中  $L$  為中性路易斯鹼；

$H$  為氫；

$(L-H)^+$  為布朗斯特酸；

$d$  為 1、2、或 3；

其中該陰離子具有大於 1020 克/莫耳之分子量；且

其中該  $B$  原子上之該取代基中至少有三者各自具有大於 250 立方埃、或者大於 300 立方埃、或者大於 500 立方埃之分子體積。

9. 如第 6 或 7 段之方法，其中該膨體活化劑為下列中之至少一者：肆（全氟萘基）硼酸三甲銨、肆（全氟萘基）硼酸三乙銨、肆（全氟萘基）硼酸三丙銨、肆（全氟萘基）硼酸三（正丁基）銨、肆（全氟萘基）硼酸三（第三丁基）銨、肆（全氟萘基）硼酸  $N,N$ -二甲基苯銨、肆（全氟萘基）硼酸  $N,N$ -二乙基苯銨、肆（全氟萘基）硼酸  $N,N$ -二甲基-(2,4,6-三甲基苯銨)、肆（全氟萘基）硼酸草銨、肆（全氟萘基）硼酸三苯基碳銨、肆（全氟萘基）硼酸

三苯鏷、肆（全氟萘基）硼酸三乙基矽鎊、肆（全氟萘基）硼酸苯重氮、肆（全氟聯苯基）硼酸三甲鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸三乙鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸三丙鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸三（正丁基）鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸三（第三丁基）鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸 N,N-二甲基苯鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸 N,N-二乙基苯鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸 N,N-二甲基 - (2,4,6-三甲基苯鉍)、肆（全氟聯苯基）硼酸草鎊、肆（全氟聯苯基）硼酸三苯基碳鎊、肆（全氟聯苯基）硼酸三苯鏷、肆（全氟聯苯基）硼酸三乙基矽鎊、肆（全氟聯苯基）硼酸苯重氮、〔4-第三丁基-PhNMe<sub>2</sub>H〕〔(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>B〕（其中 Ph 為苯基且 Me 為甲基）。

10. 一種組成物，其包含第 1 至 5 段之高級烯烴共聚物或藉第 6 至 9 段中之方法製得，較佳地該組成物為潤滑劑摻合物。

11. 一種使用第 10 段之組成物作為潤滑劑之用途。

### 【實施方式】

實例

產物特徵

產物係藉如下之 <sup>1</sup>H NMR、GPC、及 <sup>13</sup>C NMR 予以特徵化。

GPC

Mn、Mw 及 Mz 係藉使用高溫尺寸排除層析法 (SEC, 得自 Waters Corporation 或 Polymer Laboratories) (裝備有差示折射率檢測器 (DRI)) 測量。使用之實驗細節述於: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, and W. W. Graessley, *Macromolecules*, Volume 34, Number 19, pp. 6812-6820, (2001) 及其參考資料中。三種 Polymer Laboratories PLgel 10 毫米 Mixed-B 柱予以使用。標稱流速為 0.5 立方公分/分鐘, 且標稱注入量為 300 微升。各式輸送管路、柱及差示折射儀 (DRI 檢測器) 乃容納於保持於 135°C 下之烘箱中。供 SEC 實驗用之溶劑係藉令 6 克作為抗氧化劑之丁基化之羥基甲苯溶於 4 升 Aldrich 試劑級 1,2,4 三氯苯 (TCB) 中而製得。然後將該 TCB 混合液通過 0.7 微米玻璃預濾器中, 繼而通過 0.1 微米鐵氟龍濾器中過濾。然後在進入 SEC 之前, 先將該 TCB 以線上脫氣裝置 (online degasser) 進行脫氣。聚合物溶液係藉將乾聚合物置於玻璃容器中, 將期望量之 TCB 加入, 然後邊連續攪動邊將該混合物於 160°C 下加熱 2 小時製備。所有的量均進行重量測定。用於以質量/體積單位表現聚合物濃度之 TCB 密度於室溫下為 1.463 克/毫升且於 135°C 下為 1.324 克/毫升。注入濃度由 1.0 至 2.0 毫克/毫升, 而以較低濃度用於較高分子量樣品。在運行每個樣品之前, 先將 DRI 檢測器及注入器吹洗。然後將儀器中之流速增至 0.5 毫升/分鐘, 在注入第一個樣品之前, 先令 DRI 安定化 8 至 9 小時。層析圖中每個點的濃度  $c$  係使用下列方程式,

由減去基線的 DRI 信號 ( $I_{DRI}$ ) 中計算出：

$$c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

其中  $K_{DRI}$  為藉將 DRI 校正所測得之常數，且  $(dn/dc)$  為供系統用之折射率增量。TCB 之折射率 ( $n$ ) 於  $135^\circ\text{C}$  及  $\lambda=690\text{ nm}$  下之  $n=1.500$ 。供本發明及其申請專利範圍方面，丙烯聚合物之  $dn/dc=0.104$ ，其他則為  $0.1$ 。整個此 SEC 法之說明中所用之參數單位為：濃度以克/立方公分表示，分子量以克/莫耳表示，且固有黏度以 dL/克表示。

### $^{13}\text{C}$ NMR

$^{13}\text{C}$  NMR 數據係於  $120^\circ\text{C}$  下、於  $100\text{MHz}$  之  $^{13}\text{C}$  頻率下收集。整個採集期間，使用  $90$  度脈衝、經調整以使數位解析度介於  $0.1$  至  $0.12\text{Hz}$  間之採集時間、至少  $10$  秒之脈衝採集延遲時間，且以掃頻方波調制且不需施加閘控進行連續寬帶質子去耦。光譜係隨著時間平均而採集以提供足以測量所論及信號之信號雜訊比。

在樣品被插入光譜儀磁極前，將該樣品溶於濃度為  $10$  重量%至  $15$  重量%之四氫乙烷- $d_2$ 。

在分析數據之前，先將 TCE 溶劑信號之化學位移設定為  $74.39\text{ ppm}$  作為光譜之標準參照。

供量化之鏈端係使用下表所示之信號鑑定。正丁基及正丙基由於彼等之低含量（小於  $5\%$ ）（相對於下表所示之鏈端），故未記述。

鏈端	<sup>13</sup> C NMR 化學位移
P~異丁基	23.5 至 25.5 及 25.8 至 26.3 ppm
E~異丁基	39.5 至 40.2 ppm
P~乙烯基	41.5 至 43 ppm
E~乙烯基	33.9 至 34.4 ppm

<sup>1</sup>H NMR

<sup>1</sup>H NMR 數據係於室溫或 120°C 下（供申請專利範圍之目的，應使用 120°C）、於 5 毫米探針中、使用 Varian 光譜儀、以 250MHz、400MHz、或 500MHz 之 <sup>1</sup>H 頻率（供申請專利範圍之目的，使用 400MHz 之質子頻率）收集。數據係使用 45°C 之最大脈衝寬度，記錄介於脈衝與信號平均 120 暫態間之 8 秒。將光譜信號積分，每 1000 個碳之不飽和型式的數目係藉將不同基團乘以 1000，再將其結果除以碳總數而計算出。Mn 係藉將不飽和物種之總數分成 14,000 而計算出且具有克/莫耳之單位。

烯烴型式之化學位移區域乃定義為介於下列光譜區域之間。

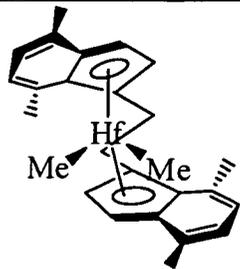
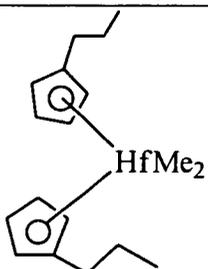
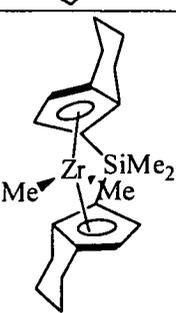
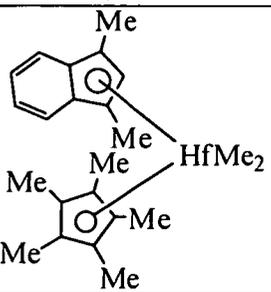
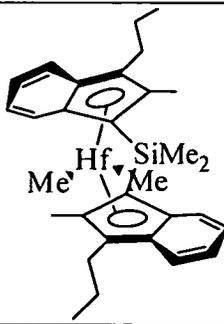
不飽和型式	區域 (ppm)	每個結構之氫數目
乙烯基	4.95-5.10	2
亞乙烯基 (VYD)	4.70-4.84	2
伸乙烯基	5.31-5.55	2
三取代	5.11-5.30	1

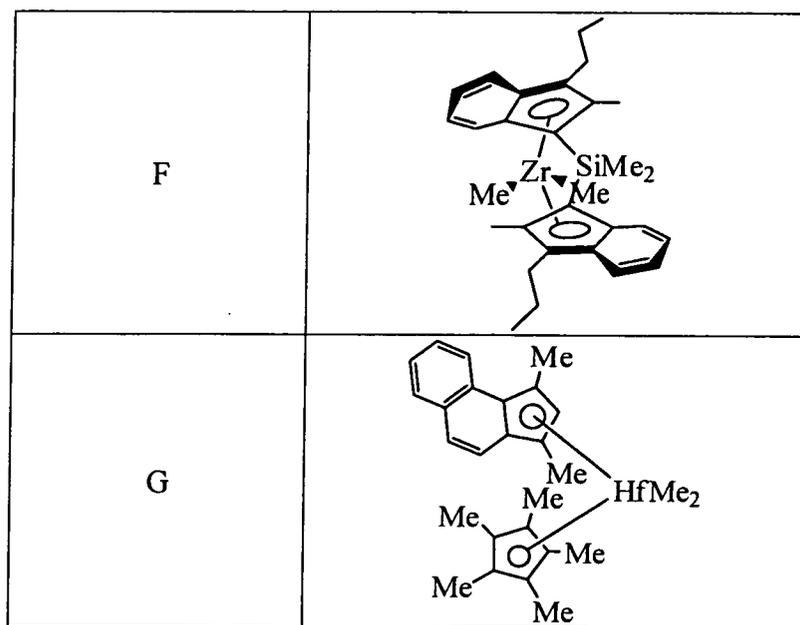
黏度

黏度係使用 Brookfield 數位黏度計測量。

實例中所用的二茂金屬

下列二茂金屬係用於下列實例中。

二茂金屬	結構
<p>A (比較性)</p>	
<p>B (比較性)</p>	
<p>C (比較性)</p>	
<p>D</p>	
<p>E</p>	



所用活化劑

下列活化劑係用於下列實例中。

活化劑	化學名
I	肆(五氟苯基)硼酸二甲基苯鈹
II	肆(全氟聯苯基)硼酸二甲基苯鈹
III	肆(全氟萘基)硼酸二甲基苯鈹

實例 1-6 之聚合反應條件

聚合反應級丙烯乃予使用且藉令其通過一系列柱中予以進一步純化：得自 Labclear (Oakland, CA) 之 2250cc Oxyclear 柱體，其後購自 Aldrich Chemical Company (St. Louis, MI) 之裝填有乾燥 3 埃分子篩之 2250cc 柱，兩個購自 Aldrich Chemical Company 之裝填有乾燥 5 埃分子篩之 500cc 柱，一個購自 Coastal Chemical Company (Abbeville, LA) 之裝填有 ALCOA Selexsorb CD (7×14 篩

孔) 之 500cc 柱，及一個購自 Coastal Chemical Company 之裝填有 ALCOA Selexsorb COS (7×14 篩孔) 之 500cc 柱。

聚合反應級己烷藉令其通過一系列柱中予以進一步純化：兩個得自 Labclear 之 500cc Oxyclear 柱體，其後兩個購自 Aldrich Chemical Company 之裝填有乾燥 3 埃分子篩之 500cc 柱，及兩個購自 Aldrich Chemical Company 之裝填有乾燥 5 埃分子篩之 500cc 柱，再予使用。

#### 清除劑及輔催化劑

三異丁基鋁 (TIBAL) 乃得自 Akzo Chemicals, Inc. (Chicago, IL) 且予使用而不必進一步純化。三正辛基鋁 (TNOAL) 得自 Akzo Chemicals, Inc.，且予使用而不必進一步純化。

#### 反應器說明及製備

聚合反應係於惰性氣氛 ( $N_2$ ) 乾燥盒中，使用 48 槽式平行壓力反應器 (PPR) 進行，該反應器裝備有供控溫之外部加熱器、玻璃插入物 (反應器之內部體積 = 22.5 毫升)、流入隔、穩壓供應之氮、丙烯，且裝備有可丟棄式 PEEK (聚醚醚酮) 機械攪拌器 (800RPM)。該平行壓力反應器 (PPR) 係藉以乾氮於 150°C 下吹洗 5 小時而後於 25°C 下吹洗 5 小時以製備供聚合反應用。

實例 1：以二茂金屬 E 及 F 進行之癸烯-丙烯、己烯-丙烯、及癸烯-己烯-丙烯聚合反應

反應器乃製備如上，然後裝入 1-癸烯及 / 或 1-己烯。將反應器加熱至 25°C，然後將丙烯裝入反應器中。其次將於製程溫度及壓力下之清除劑 / 輔催化劑之溶液經由注射管加至反應器中。再將反應器加熱至製程溫度（85°C），然後於 800RPM 下攪拌。

將二茂金屬催化劑與活化劑混合，再於甲苯中、於環境溫度及壓力下攪拌，然後以溶液形式經由注射管加至反應器（於製程溫度及壓力下）中以令聚合反應開始。因為溶液是經由注射管加入，故跟隨在彼等之加入以確保最小量之溶液留在注射管中之後，將己烷溶液亦經由相同的注射管注入。此步驟乃在加入清除劑 / 輔催化劑以及催化劑溶液之後應用。

經由使用穩壓器令丙烯進入反應器中達期望的壓力，再令其於聚合反應期間下降。運行期間未使用壓力控制。監測反應溫度且通常保持在 +/- 1°C 之溫度範圍內。藉加入約 50 psi (345 kPa)  $\delta$  之工業級空氣約 60 秒以令聚合反應中止。將聚合反應於期望之聚合時間後終止。將反應器冷卻及排氣。將餘留之反應組份於真空中移除後，將聚合物離析出。所報告之產量包括聚合物及殘留催化劑之總重。產量乃列於下列表 1A 中。

表 1A  
 製造丙烯及癸烯及/或己烯共聚物及三元共聚物的聚合反應  
 溫度 = 85°C; 反應時間 = 60 分鐘;  
 [二茂金屬] = [活化劑] =  $1.6 \times 10^{-5}$  M

運行	二茂金屬	活化劑	濃度, 莫耳/升			產量, 毫克
			[C <sub>3</sub> ]	[C <sub>6</sub> ]	[C <sub>10</sub> ]	
A1	E	III	1.91	3.33	0	970.4
A2	E	III	1.53	3.33	0	800.4
A3	E	III	1.15	3.33	0	510.8
A4	E	III	0.77	3.33	0	332.5
A5	E	III	0.38	3.33	0	296.1
A6	E	III	0	3.33	0	146.5
B1	E	III	1.91	1.66	1.06	1092.7
B2	E	III	1.53	1.66	1.06	708.4
B3	E	III	1.15	1.66	1.06	520.9
B4	E	III	0.77	1.66	1.06	523
B5	E	III	0.38	1.66	1.06	422.2
B6	E	III	ca 0	1.66	1.06	273.5
C1	E	III	1.91	3.33	0	872.9
C2	E	III	1.53	3.33	0	681.6
C3	E	III	1.15	3.33	0	616
C4	E	III	0.77	3.33	0	388.7
C5	E	III	0.38	3.33	0	334.7
C6	E	III	0	3.33	0	240.8
D1	E	III	1.91	1.66	1.06	1049.7
D2	E	III	1.53	1.66	1.06	773.4
D3	E	III	1.15	1.66	1.06	578
D4	E	III	0.77	1.66	1.06	449.2
D5	E	III	0.38	1.66	1.06	426.2
D6	E	III	0	1.66	1.06	305.7
E1	F	II	1.91	3.33	0	676.6
E2	F	II	1.53	3.33	0	395.9
E3	F	II	1.15	3.33	0	355.4
E4	F	II	0.77	3.33	0	192.5
E5	F	II	0.38	3.33	0	135.1
E6	F	II	0	3.33	0	50.7
F1	F	II	1.91	1.66	1.06	837.9
F2	F	II	1.53	1.66	1.06	498.3
F3	F	II	1.15	1.66	1.06	417.2
F4	F	II	0.77	1.66	1.06	309.6
F5	F	II	0.38	1.66	1.06	200.8

表 1A 製造丙烯及癸烯及/或己烯共聚物及三元共聚物的聚合反應 溫度 = 85°C; 反應時間 = 60 分鐘; [二茂金屬] = [活化劑] = $1.6 \times 10^{-5}$ M						
運行	二茂金屬	活化劑	濃度, 莫耳/升			產量, 毫克
			[C <sub>3</sub> ]	[C <sub>6</sub> ]	[C <sub>10</sub> ]	
F6	F	II	0	1.66	1.06	76.8
G1	F	II	1.91	3.33	0	634.7
G2	F	II	1.53	3.33	0	326.4
G3	F	II	1.15	3.33	0	307.7
G4	F	II	0.77	3.33	0	211.5
G5	F	II	0.38	3.33	0	140.2
G6	F	II	0	3.33	0	15.9
H1	F	II	1.91	1.66	1.06	729.4
H2	F	II	1.53	1.66	1.06	534.4
H3	F	II	1.15	1.66	1.06	459.7
H4	F	II	0.77	1.66	1.06	238
H5	F	II	0.38	1.66	1.06	174.3
H6	F	II	0	1.66	1.06	88

一些槽產物之分析數據乃示於下列表 2B 中。

表 1B 丙烯及癸烯及/或己烯共聚物及三元共聚物之特徵數據					
運行	莫耳% 乙烷基	莫耳%亞乙烷基	莫耳%其他	Mn ( <sup>1</sup> H NMR)	莫耳% C <sub>6</sub> 及/或 C <sub>10</sub> *
A1	92.3	6.3	1.4	1737	47.9
A2	87.5	8.6	3.9	1664	55.4
A5	75.4	15.9	8.7	1980	84.7
B1	89.1	8.2	2.7	1614	49.0*
B3	85.7	10.2	4.1	2206	64.5*
B6	61.9	26.2	11.9	3744	97.4*
E1	75.4	19.9	4.7	2091	41.5
E4	57.5	29.4	13.1	2744	72.5
F1	73.7	21.4	4.9	2067	44*
F3	68	25.2	6.8	2603	52.8*

關鍵：\*己烯及癸烯中之甲基不足以於 <sup>1</sup>H NMR 中分別解析定量。此值為二者之總和。

運行 A1、A2、及 A5 為使用二茂金屬 E 及活化劑 III

進行之丙烯與己烯之共聚反應。運行 E1 及 E4 為使用二茂金屬 F 及活化劑 II 進行之丙烯與己烯之共聚反應。本發明人觀察到，隨著丙烯量之增加，%乙炔基也同時增加。再者，隨著丙烯送料之降低，觀察到 Mn 之增加，推測是經由更多較高分子量己烯之併入所致。

運行 B1、B3、及 B6 為使用二茂金屬 E 及活化劑 III 進行之丙烯、己烯、及癸烯之三元共聚反應。運行 F1 及 F3 為使用二茂金屬 F 及活化劑 II 進行之丙烯、己烯及癸烯之三元共聚反應。同樣地觀察到，隨著丙烯量之增加，%乙炔基也同時增加。再者，隨著丙烯送料之降低，觀察到 Mn 之增加，推測是經由更多較高分子量己烯及癸烯之併入所致。

實例 2：以二茂金屬 E 或 G 進行之辛烯-丙烯共聚反應

溶液之運行乃進行如下：先將丙烯加至反應槽中，而後將辛烯及異己烷加入以使總溶液量為 5.0 毫升。TNOAL 係以 1M 之濃度用以作為清除劑。將活化劑 III 之甲苯溶液首先加入，其後將二茂金屬 E 或 G 溶液加入以使活化劑與二茂金屬比為 1:1。將槽加熱至 85°C，再將反應持續進行 1 小時，以空氣令反應中止，再將未反應之單體於真空中移除。一些槽產物之分析乃列於表 2A 中。

表 2A 辛烯-丙烯共聚反應 運行時間 = 60 分鐘; 活化劑與二茂金屬比 = 1:1; 反應溫度 = 85°C; TNOAL = $1.2 \times 10^{-4}$ 莫耳/升						
運行	二茂金屬	活化劑	[C <sub>3</sub> ], 莫耳/升	[C <sub>8</sub> ], 莫耳/升	[二茂金屬], 莫耳/升	產量, 毫克
A1	E	III	1.91	1.28	$8.0 \times 10^{-6}$	486
A2	E	III	1.91	1.66	$8.0 \times 10^{-6}$	629
A3	E	III	1.2	2.04	$8.0 \times 10^{-6}$	401
A4	E	III	1.2	2.43	$8.0 \times 10^{-6}$	579
A5	E	III	0.48	2.81	$8.0 \times 10^{-6}$	525
A6	E	III	0.48	3.19	$8.0 \times 10^{-6}$	388
B1	E	III	1.91	1.28	$8.0 \times 10^{-6}$	506
B2	E	III	1.91	1.66	$8.0 \times 10^{-6}$	648
B3	E	III	1.2	2.04	$8.0 \times 10^{-6}$	577
B4	E	III	1.2	2.43	$8.0 \times 10^{-6}$	674
B5	E	III	0.48	2.81	$8.0 \times 10^{-6}$	530
B6	E	III	0.48	3.19	$8.0 \times 10^{-6}$	561
C1	G	III	1.91	1.28	$8.0 \times 10^{-6}$	378
C2	G	III	1.91	1.66	$8.0 \times 10^{-6}$	443
C3	G	III	1.2	2.04	$8.0 \times 10^{-6}$	443
C4	G	III	1.2	2.43	$8.0 \times 10^{-6}$	603
C5	G	III	0.48	2.81	$8.0 \times 10^{-6}$	638
C6	G	III	0.48	3.19	$8.0 \times 10^{-6}$	597
D1	G	III	1.91	1.28	$8.0 \times 10^{-6}$	380
D2	G	III	1.91	1.66	$8.0 \times 10^{-6}$	522
D3	G	III	1.2	2.04	$8.0 \times 10^{-6}$	470
D4	G	III	1.2	2.43	$8.0 \times 10^{-6}$	503
D5	G	III	0.48	2.81	$8.0 \times 10^{-6}$	625
D6	G	III	0.48	3.19	$8.0 \times 10^{-6}$	578
E1	E	III	1.91	1.28	$1.60 \times 10^{-5}$	693
E2	E	III	1.91	1.66	$1.60 \times 10^{-5}$	960
E3	E	III	1.2	2.04	$1.60 \times 10^{-5}$	996
E4	E	III	1.2	2.43	$1.60 \times 10^{-5}$	1,176
E5	E	III	0.48	2.81	$1.60 \times 10^{-5}$	1,081
E6	E	III	0.48	3.19	$1.60 \times 10^{-5}$	1,079
F1	E	III	1.91	1.28	$1.60 \times 10^{-5}$	727
F2	E	III	1.91	1.66	$1.60 \times 10^{-5}$	972
F3	E	III	1.2	2.04	$1.60 \times 10^{-5}$	945

運行	二茂金屬	活化劑	[C <sub>3</sub> ], 莫耳/升	[C <sub>8</sub> ], 莫耳/升	[二茂金屬], 莫耳/升	產量, 毫克
F4	E	III	1.2	2.43	$1.60 \times 10^{-5}$	1,141
F5	E	III	0.48	2.81	$1.60 \times 10^{-5}$	954
F6	E	III	0.48	3.19	$1.60 \times 10^{-5}$	1,126
G1	F	III	1.91	1.28	$1.60 \times 10^{-5}$	630
G2	G	III	1.91	1.66	$1.60 \times 10^{-5}$	751
G3	G	III	1.2	2.04	$1.60 \times 10^{-5}$	914
G4	G	III	1.2	2.43	$1.60 \times 10^{-5}$	1,097
G5	G	III	0.48	2.81	$1.60 \times 10^{-5}$	1,231
G6	G	III	0.48	3.19	$1.60 \times 10^{-5}$	1,230
H1	G	III	1.91	1.28	$1.60 \times 10^{-5}$	497
H2	G	III	1.91	1.66	$1.60 \times 10^{-5}$	637
H3	G	III	1.2	2.04	$1.60 \times 10^{-5}$	589
H4	G	III	1.2	2.43	$1.60 \times 10^{-5}$	888
H5	G	III	0.48	2.81	$1.60 \times 10^{-5}$	1,146
H6	G	III	0.48	3.19	$1.60 \times 10^{-5}$	1,319

一些槽產物之分析數據乃示於下列表 2B 中。

運行	莫耳 % 乙 烯基	莫 耳% VYD	莫耳% 其他	藉 <sup>1</sup> H NMR 所得之 Mn	藉 <sup>1</sup> H NMR 所 得之莫 耳% C <sub>8</sub>	藉 <sup>13</sup> C NMR 所 得之莫 耳% C <sub>8</sub>	GPC		異丁基對 乙 烯基之 積分
							Mn	Mw/ Mn	
A1	94.9	3.9	1.2	1,261	36.9	36.4	851	2.1	0.60
B1	92.8	5.9	1.3	1,287	39	-	1151	1.7	-
B3	91	6.9	2.1	1,769	53	-	1074	2.2	-
B6	91	6.1	2.9	3,147	71	-	1601	2.2	-
C1	92	8	0	411	60	62.3	288	1.4	0.68
C3	92	8	0	400	72	-	-	-	-
C6	81	19	0	764	83	-	-	-	-

VYD = 亞乙基

實例 3：癸烯-丙烯聚合反應（二茂金屬 E 與二茂金屬 D 之比較）

運行時間為 60 分鐘；活化劑與二茂金屬比 = 1 : 1；

反應溫度為 85°C ; TNOAL =  $1.2 \times 10^{-4}$  莫耳 / 升。

運行	二茂金屬	活化劑	濃度, 莫耳/升		溫度, °C	產量, 毫克
			[C <sub>3</sub> ]	[C <sub>10</sub> ]		
A1	E	I	0.057	2.33	85	474
A2	E	I	0.057	2.33	85	602
A3	E	I	0.057	2.33	95	507
A4	E	I	0.057	2.33	95	506
A5	E	I	0.057	2.33	105	523
A6	E	I	0.057	2.33	104.9	545
B1	D	I	0.057	2.33	85	148
B2	D	I	0.057	2.33	84.9	209
B3	D	I	0.057	2.33	95.1	142
B4	D	I	0.057	2.33	95	106
B5	D	I	0.057	2.33	104.9	101
B6	D	I	0.057	2.33	105	76
C1	E	III	0.057	2.33	85	303
C2	E	III	0.057	2.33	85.1	329
C3	E	III	0.057	2.33	95	316
C4	E	III	0.057	2.33	95	233
C5	E	III	0.057	2.33	105.2	259
C6	E	III	0.057	2.33	105.1	191
D1	D	III	0.057	2.33	85.1	174
D2	D	III	0.057	2.33	85	239
D3	D	III	0.057	2.33	95	88
D4	D	III	0.057	2.33	95.1	53
D5	D	III	0.057	2.33	105.1	24
II	D	III	0.057	2.33	105.1	21
E1	E	I	0.96	2.33	85	1144
E2	E	I	0.96	2.33	84.9	1252
E3	E	I	0.96	2.33	95	1056
E4	E	I	0.96	2.33	95	991
E5	E	I	0.96	2.33	105.1	846
E6	E	I	0.96	2.33	104.9	750
F1	D	I	0.96	2.33	85	127
F2	D	I	0.96	2.33	85.2	150
F3	D	I	0.96	2.33	94.9	90
F4	D	I	0.96	2.33	94.9	98
F5	D	I	0.96	2.33	105	93
F6	D	I	0.96	2.33	105.1	50

運行	二茂金屬	活化劑	濃度, 莫耳/升		溫度, °C	產量, 毫克
			[C <sub>3</sub> ]	[C <sub>10</sub> ]		
G1	E	III	0.96	2.33	85	820
G2	E	III	0.96	2.33	84.9	680
G3	E	III	0.96	2.33	95	601
G4	E	III	0.96	2.33	94.9	481
G5	E	III	0.96	2.33	105	377
G6	E	III	0.96	2.33	105.2	359
H1	D	III	0.96	2.33	85	170
H2	D	III	0.96	2.33	85	154
H3	D	III	0.96	2.33	94.9	100
H4	D	III	0.96	2.33	95.1	72
H5	D	III	0.96	2.33	105.1	53
H6	D	III	0.96	2.33	104.8	44

一些槽產物之分析數據乃示於下列表 3B 中。

運行	莫耳% 乙烯基	莫耳%亞乙 烯基	莫耳% 其他	藉 <sup>1</sup> H NMR 所得之 Mn	藉 <sup>1</sup> H NMR 所 得之莫 耳% C <sub>8</sub>	藉 <sup>13</sup> C NMR 所 得之莫 耳% C <sub>8</sub>	異丁基與乙 烯基之積分
A1	52.9	41.2	5.9	2224	90.7	-	-
A6	39.9	51	9.1	1309	98.5	-	-
B1	60.3	38.2	1.5	1300	91.8	-	-
B6	41.7	57.1	1.2	890	93.7	-	-
G1	85.8	11.3	2.9	1800	66.7	-	-
H1	87.9	11.5	0.6	690	69.2	-	-
H2	89	10.7	0.3	682	77.5	78.9	28.2

實例 4：癸烯-丙烯聚合反應（二茂金屬 E 與比較性二茂金屬 A、B 及 C 之比較）

將非本發明之二茂金屬 A、B、及 C 與本發明之二茂金屬 E 相比較。運行時間為 60 分鐘；活化劑與二茂金屬比 = 1 : 1；反應溫度為 85°C；TNOAL =  $1.2 \times 10^{-4}$  莫耳/升

運行	二茂金屬	活化劑	[C <sub>3</sub> ], 莫耳/升	[C <sub>10</sub> ], 莫耳/升	產量, 毫克
A1	E	III	1.9	1.06	608
A2	E	III	1.9	1.38	542
A3	E	III	1.2	1.69	573
A4	E	III	1.2	2.01	698
A5	E	III	0.48	2.33	348
A6	E	III	0.48	2.65	39
B1	B	III	1.9	1.06	254
B2	B	III	1.9	1.38	426
B3	B	III	1.2	1.69	500
B4	B	III	1.2	2.01	106
B5	B	III	0.48	2.33	695
B6	B	III	0.48	2.65	8
C1	A	III	1.9	1.06	288
C2	A	III	1.9	1.38	325
C3	A	III	1.2	1.69	222
C4	A	III	1.2	2.01	147
C5	A	III	0.48	2.33	93
C6	A	III	0.48	2.65	169
D1	C	III	1.9	1.06	590
D2	C	III	1.9	1.38	447
D3	C	III	1.2	1.69	287
D4	C	III	1.2	2.01	38
D5	C	III	0.48	2.33	128
D6	C	III	0.48	2.65	84
E1	E	I	1.9	1.06	817
E2	E	I	1.9	1.38	1041
E3	E	I	1.2	1.69	1005
E4	E	I	1.2	2.01	693
E5	E	I	0.48	2.33	972
E6	E	I	0.48	2.65	481
F1	B	I	1.9	1.06	230
F2	B	I	1.9	1.38	292
F3	B	I	1.2	1.69	331
F4	B	I	1.2	2.01	359
F5	B	I	0.48	2.33	521
F6	B	I	0.48	2.65	61

運行	二茂金屬	活化劑	[C <sub>3</sub> ], 莫耳/升	[C <sub>10</sub> ], 莫耳/升	產量, 毫克
G1	A	I	1.9	1.06	476
G2	A	I	1.9	1.38	494
G3	A	I	1.2	1.69	412
G4	A	I	1.2	2.01	349
G5	A	I	0.48	2.33	220
G6	A	I	0.48	2.65	175
H1	C	I	1.9	1.06	858
H2	C	I	1.9	1.38	872
H3	C	I	1.2	1.69	959
H4	C	I	1.2	2.01	1191
H5	C	I	0.48	2.33	891
H6	C	I	0.48	2.65	806

一些槽產物之分析數據乃示於下列表 4B 中。

運行	MCN	活化劑	莫耳 %乙 烯基	莫耳 % VYD	莫耳% 其他	藉 <sup>1</sup> H NMR 所得之 Mn	% C <sub>10</sub>	GPC-DRI	
								Mn	Mw/Mn
A1	E	III	97	3	0	1836	46	1151	2
A5	E	III	86.8	10.2	3	2478	57.1	-	-
B1	B	III	9.3	61.7	29	7671	33.5	5293	1.9
B5	B	III	8.8	63.5	27.7	7180	66.8	-	-
C1	A	III	18	3.7	78.3	6963	53.3	5499	2.1
C5	A	III	8.2	3.2	88.6	5791	71.3	-	-
D1	C	III	0	63	37	5867	41.6	3597	2
D5	C	III	1.7	68.4	70.1	4712	73.3	-	-
E1	E	I	77.5	20	2.5	1281	34.6	-	-
E5	E	I	67.9	28.8	3.3	2224	60.8	-	-
F1	B	I	3	82.9	14.1	2095	42.2	-	-
F5	B	I	3.3	72.3	24.4	2692	74.1	-	-
G1	A	I	27.8	14.9	57.3	5705	33.9	-	-
G5	A	I	9	9.6	81.4	5460	72.2	-	-
H1	C	I	1.4	86.9	11.7	685	40	-	-
H5	C	I	0.3	85.1	14.6	1241	70	-	-

關鍵: MCN = 二茂金屬, VYD = 亞乙烯基

## 實例 5：活化劑 I 至 III 之比較

運行時間如表 6 所指定地變化；活化劑與二茂金屬比 = 1 : 1；反應溫度為 85°C；MCN =  $5 \times 10^{-5}$  莫耳/升；TNOAL =  $1.2 \times 10^{-4}$  莫耳/升。總溶液量為 5 毫升。

運行	二茂金屬 (MCN)	活化劑	[C <sub>3</sub> ], 莫耳/升	運行時間, 秒	產量, 毫克
A1	E	I	1.4	300.7	62.7
A2	E	I	1.4	216.1	87.5
A3	E	III	1.4	298.3	80
A4	E	III	1.4	301.3	82.1
A5	E	II	1.4	303	79.6
A6	E	II	1.4	286.8	78
B1	G	I	1.4	211.7	103.5
B2	G	I	1.4	219.5	107.3
B3	G	III	1.4	217.8	99.1
B4	G	III	1.4	213.9	107.4
B5	G	II	1.4	243.6	104.9
B6	G	II	1.4	300.7	92.9
C1	A	I	1.4	71.3	163.4
C2	A	I	1.4	71.6	170
C3	A	III	1.4	94.5	157.3
C4	A	III	1.4	80.8	145.5
C5	A	II	1.4	99.1	148.5
C6	A	II	1.4	103.7	154.9
D1	G	I	1.4	61.1	190.9
D2	G	I	1.4	60.2	197.9
D3	G	III	1.4	76.2	166.1
D4	G	III	1.4	74.8	178.9
D5	G	II	1.4	117.7	155
D6	G	II	1.4	115.9	156

表 5A  
活化劑 I 至 III 之比較

運行	二茂金屬 (MCN)	活化劑	[C <sub>3</sub> ], 莫耳/ 升	運行時間, 秒	產量, 毫克
E1	E	I	2.9	198	125.4
E2	E	I	2.9	141.5	144.7
E3	E	III	2.9	144.7	137.3
E4	E	III	2.9	171	133.4
E5	E	II	2.9	189.1	135.5
E6	E	II	2.9	175.2	121.5
F1	G	I	2.9	138.7	147.6
F2	G	I	2.9	173.2	141.9
F3	G	III	2.9	161.3	150.4
F4	G	III	2.9	125.2	165.4
F5	G	II	2.9	127.9	163
F6	G	II	2.9	157.4	139.4
G1	A	I	2.9	55.4	265.5
G2	A	I	2.9	56.1	271.5
G3	A	III	2.9	75.7	245.2
G4	A	III	2.9	90.5	234
G5	A	II	2.9	80.5	233.4
G6	A	II	2.9	81.8	240.7
H1	G	I	2.9	37	296.7
H2	G	I	2.9	45.4	326.9
H3	G	III	2.9	54.2	319.3
H4	G	III	2.9	49	294.6
H5	G	II	2.9	72.2	281.3
H6	G	II	2.9	78.6	276.5

一些槽產物之分析數據乃示於下列表 5B 中。

表 5B  
供活化劑 I 至 III 比較之數據

運行	MCN	ACT	產量克	莫耳% 乙烯基	莫耳% VYD	Mn ( <sup>1</sup> HNMR)	Mn (GPC)	Mw/Mn (GPC)
A1	E	I	0.063	88	12	655	-	-
A2	E	I	-	-	-	-	1137	2.2
A3	E	III	0.08	98.6	1.4	642	1072	2.9
A5	E	II	0.08	99.2	0.8	786	857	1.6
B1	G	I	0.104	52.2	47.8	683	745	1.4
B3	G	III	0.099	92.4	7.6	1018	4416	2.3
B5	G	II	0.105	95.7	4.3	1073	1079	1.7
C1	A	I	0.163	70.8	29.2	4806	2775	3.1
C3	A	III	0.157	91.2	6.3	7441	5754	2.2
C5	A	II	0.149	85.5	12.8	7119	6326	2.1
D1	G	I	0.191	31.8	62.5	16,712	13,597	2.6
D3	G	III	0.166	66.1	33.8	32,186	36,789	2.4
D5	G	II	0.155	57.4	41.3	38,166	34,217	2.3
G1	A	I	0.266	71.5	27.2	4424	-	-
G3	A	III	0.245	91.3	5.9	7762	-	-
G5	A	II	0.233	81.6	13.5	9277	-	-

關鍵: MCN = 二茂金屬, ACT = 活化劑, VYD = 亞乙烯基

#### 實例 6 及 7: 聚合反應條件

無水甲苯購自 Sigma Aldrich (Chicago, IL) 且進一步於 4 埃分子篩上、於惰性氣氛下乾燥。

於乾燥盒內，使用 10 毫升甲苯以令 1/1.1 當量比之二茂金屬/活化劑溶解。再將溶液攪拌 30 分鐘。然後將 5 毫升溶液轉移至催化劑裝載器上。

令高級烯烴共聚單體 (5 克) 溶於 5 毫升甲苯中，再裝載至注射管內。再將清除劑 (TIBAL) (0.5 毫升之 1M 溶液) 裝載至注射管內。

### 反應器之製備

將 2 升 Zipper 高壓反應器於 120°C 下、於氮吹洗下烘烤 1 小時。然後將反應器於連續之氮吹洗下冷卻至室溫。將供應異己烷及丙烯之供料管線連接至反應器管線上，再令供料流通過分子篩乾燥器（4 埃分子篩）中，其後填入視鏡中。

### 反應器之運行步驟

將含有二茂金屬 / 活化劑溶液之催化劑裝載器連接至反應器之入口處。且將高壓氮管線連接至裝載器上以將催化劑於適當時間排至反應器中。

將反應器之排氣管線關閉。使用小於一磅之壓力由反應器中吹洗，將高級烯烴共聚單體使用第二個入口注射至反應器之底部。然後，使用相同入口，將清除劑裝載至反應器中，再將入口關閉。將與反應器連接之氮管線關閉。將異己烷加至反應器中，其後將丙烯加入。令攪動器以 800 rpm 之速開始，再將反應器加熱至所需之製程溫度。

一旦反應器壓力於所需之製程溫度下穩定時，以超過反應器壓力 40 磅之氮壓將催化劑推至反應器中。將裝載器之入口由反應器中關掉，再將反應器的軟體打開以監測反應器中壓力的喪失及溫度的改變。令反應器運行期望之運行時間。一旦令軟體停止，將反應器冷卻至室溫，再將壓力排掉。將含產物與溶劑之溶液由反應器倒至玻璃燒杯

中，且藉氮吹洗將溶劑移除。

### 實例 6：己烯與丙烯之共聚反應在黏度方面之研究

高級烯烴（己烯/丙烯）共聚物係於表 7A 所示之條件下進行。於乾燥盒中，使用 10 毫升甲苯以令 1/1.1 當量比之二茂金屬 E/活化劑 III（10.7 毫克/24.1 毫克）溶解。再將 TIBAL（0.5 毫升之 1M 溶液）裝至注射管中。所用之異己烷體積為 600 毫升。運行條件乃示於下列表 6A 中。

運行 #	C <sub>3</sub> , 毫升	C <sub>6</sub> , 毫升	運行溫度, C	運行時間, 分鐘	聚合物 產量, 克	活性, gP/gcat.hr	藉 <sup>1</sup> H NMR 所得之 Mn (克/莫耳)
1	200	100	80	30	149	85143	1700
2	200	100	60	16	126	135000	4500

將運行 1 及 2 之 VT-HO C<sub>6</sub>/C<sub>3</sub> 共聚物之黏度與 VT-HO 無規 C<sub>3</sub> 均聚物相比且報告於下列表 6B 中及述於圖 1 中。

聚合物型式	藉 <sup>1</sup> H NMR 所得之 Mn (克/莫耳)	溫度 (°C)	扭力 (%)	黏度 (cP)
C <sub>3</sub> 均聚物	1,540	40	44.2	5,525
		50	17	2,125
		60	7.7	962.5
C <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> 共聚物	1,700	39.6	50.7	5,387
		49.3	20.7	2,537
		60	46.3	1,100
C <sub>3</sub> 均聚物	6,542	50	78.5	392,000
		60	23.6	117,000
		70	8.4	42,000
C <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> 共聚物	4,500	60	63.6	31,800
		70	53.6	13,400
		80	25.8	6,425

#### 實例 7：降冰片烯與丙烯之共聚反應

#### 催化劑、降冰片烯、及清除劑之製備

於乾燥盒中，使用 10 毫升甲苯以令 1/1.1 當量比之二茂金屬 G/活化劑 III (13.7 毫克/30.9 毫克) 分別溶解。再將溶液攪拌 30 分鐘。然後將五毫升溶液 (3 毫克) 轉移至催化劑裝載器中。將降冰片烯 (5 克) 之 5 毫升甲苯溶液裝至注射管中。再將 TIBAL (0.5 毫升之 1M 溶液) 裝載至注射管中。所用之異己烷體積為 300 毫升。

運行#	C <sub>3</sub> , 毫升	NB, 毫升	運行溫度, °C	運行時間, 分鐘	聚合物產量, 克
1	60	100	60	33	0.220

本文所述之所有文件均併入本文中以供參考以達到所有權限範圍之目的，其中所允許之實務 (包括任何優先權

文件、相關專利申請案、及/或測試步驟)達到不會與本正文不一致的程度，然而前提是於最初提出之專利申請案或正提出之文件中未命名之任何優先權文件均不併入本文中以供參考。如同由前述一般說明及具體實施態樣中顯而易見，雖然本發明的形式已加以闡述及說明，但在不偏離本發明精髓及範圍之情況下，可進行各種修改。因此，本發明不打算因而被限制。同樣地，就澳州法律而言，術語"包含"視為與術語"包括"同義。同樣地，當組成物、元素或元素群在前面加上連接詞"包含"時，則當然涵蓋在引述組成物、元素或諸元素之前之具有連接詞"實質由---組成"、"由---組成"、"由以下所組成之群組"或"為"之相同組成物或元素群，反之亦然。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 為代表性之帶有烯丙基終端之己烯-丙烯共聚物與帶有烯丙基終端之丙烯均聚物相比之下的黏度隨溫度之函數圖。

**七、申請專利範圍：**

1. 一種具有  $M_n$  為 300 克/莫耳或更大（藉  $^1\text{H}$  NMR 測量）之高級烯烴共聚物，其係由下列所組成：

(i) 約 20 至約 99.9 莫耳%之至少一種  $C_5$  至  $C_{40}$  高級烯烴；及

(ii) 約 0.1 至約 80 莫耳%之丙烯；

其中該高級烯烴共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端。

2. 如申請專利範圍第 1 項之高級烯烴共聚物，其中該共聚物具有小於 0.7 : 1 之異丁基鏈端與烯丙基鏈端比。

3. 如申請專利範圍第 1 項之高級烯烴共聚物，其中該共聚物具有大於 2 : 1 之烯丙基鏈端與亞乙基鏈端比。

4. 如申請專利範圍第 1 項之高級烯烴共聚物，其中該  $C_5$  至  $C_{40}$  高級烯烴選自戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、降冰片烯、降冰片二烯、二環戊二烯、環戊烯、環庚烯、環辛烯、環辛二烯、環十二烯、7-氧降冰片烯、7-氧降冰片二烯、其經取代衍生物，及其異構體。

5. 如申請專利範圍第 1 項之高級烯烴共聚物，其中該高級烯烴共聚物於  $60^\circ\text{C}$  下具有大於 1000 cP 之黏度。

6. 一種組成物，其包含如申請專利範圍第 1 項之高級烯烴共聚物。

7. 一種具有  $M_n$  為 300 克/莫耳或更大（藉  $^1\text{H}$  NMR

測量) 之高級烯烴共聚物，其包含：

(i) 約 80 至約 99.9 莫耳%之至少一種 C<sub>4</sub> 烯烴；及

(ii) 約 0.1 至約 20 莫耳%之丙烯；且

其中該高級烯烴共聚物具有至少 40% 之烯丙基鏈端。

8. 如申請專利範圍第 7 項之高級烯烴共聚物，其中該共聚物具有小於 0.7 : 1 之異丁基鏈端與烯丙基鏈端比。

9. 如申請專利範圍第 7 項之高級烯烴共聚物，其中該共聚物具有大於 2 : 1 之烯丙基鏈端與亞乙烯基鏈端比。

10. 如申請專利範圍第 7 項之高級烯烴共聚物，其中該高級烯烴共聚物包含至少 50 重量% (以該共聚物組成物之重量為基準) 之具有至少 36 個碳原子之烯烴，其藉 <sup>1</sup>H NMR 測量，假定每個鏈有一個不飽和性。

11. 一種組成物，其包含如申請專利範圍第 7 項之高級烯烴共聚物。

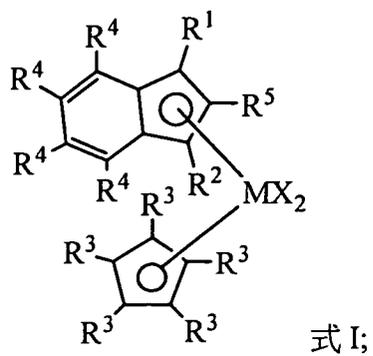
12. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之高級烯烴共聚物之方法，其中該方法包含將下列者接觸：

(i) 約 20 至約 99.9 莫耳%之至少一種 C<sub>5</sub> 至 C<sub>40</sub> 高級烯烴；

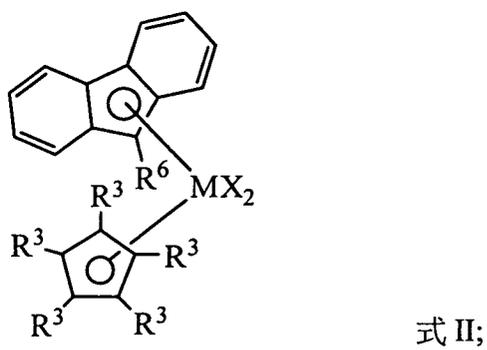
(ii) 約 0.1 至約 80 莫耳%之丙烯；

其中該接觸係於包含活化劑及以至少一種下式所表示之至少一種之二茂金屬化合物之催化劑系統之存在下發生：

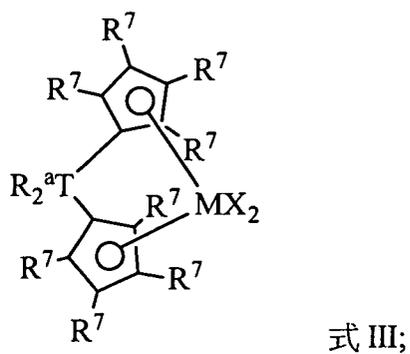
(i)



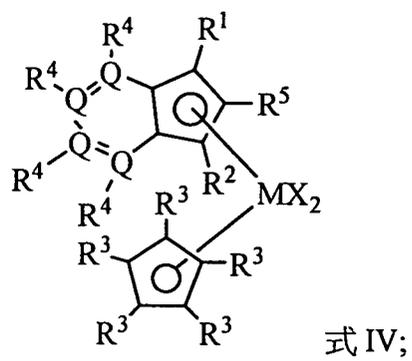
或 (ii)



或 (iii)



或 (iv)



其中：

M 為鉛或鋅；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、鹽胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；

Q 各自獨立地為碳或雜原子；

$R^1$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基， $R^1$  可與  $R^2$  相同或不同；

$R^2$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

$R^3$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，然而前提是至少有三個  $R^3$  基團不為氫；

$R^4$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；

$R^5$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

$R^6$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

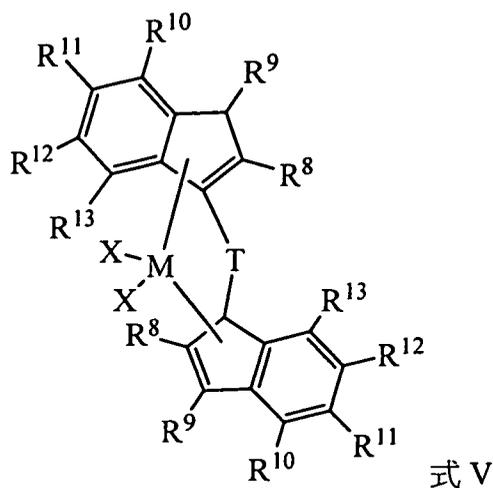
$R^7$  各自獨立地為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，然而前提是至少有七個  $R^7$  基團不為氫；

$R_2^a T$  為橋連基團，其中 T 為 C、Si、或 Ge；

$R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基；

兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的 R 基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (v)



其中：

M 為鈰或鈳；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵化物、二烯、胺、膦、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；

$R^8$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基；

$R^9$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基；

$R^{10}$  各自為氫；

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；

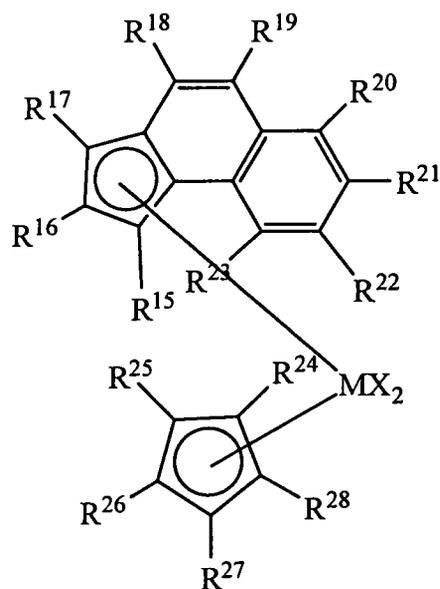
T 為以式  $R_2^a J$  表示之橋連基團，其中 J 為 C、Si、或 Ge；

$R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基；

兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的 R 基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

進一步前提 is 任何鄰接的  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (vi)



式 VI

其中：

M 為鉛或鋅；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、鹽胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、磷、醚、或其組合；

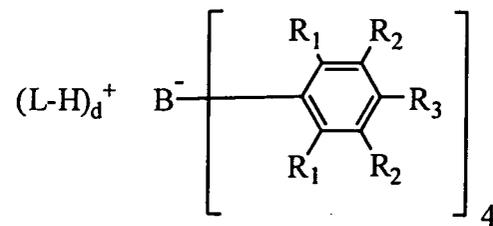
$R^{15}$  及  $R^{17}$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；且

$R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、及  $R^{28}$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該  $C_5$  至  $C_{40}$  高級烯烴選自戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、降冰片烯、降冰片二烯、二環戊二

烯、環戊烯、環庚烯、環辛烯、環辛二烯、環十二烯、7-氧降冰片烯、7-氧降冰片二烯、其經取代衍生物，及其異構體。

14. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該活化劑為以下式表示之膨體活化劑：



其中：

$R_1$  各自獨立地為鹵化物；

$R_2$  各自獨立地為鹵化物、 $C_6$  至  $C_{20}$  經取代芳族烴基團，或式  $-O-Si-R_a$  之矽氧基，其中  $R_a$  為  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基或烴基矽基；

$R_3$  各自為鹵化物、 $C_6$  至  $C_{20}$  經取代芳族烴基團，或式  $-O-Si-R_a$  之矽氧基，其中  $R_a$  為  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基或烴基矽基；

其中  $L$  為中性路易斯鹼；

$H$  為氫；

$(L-H)^+$  為布朗斯特酸 (Bronsted acid)；

$d$  為 1、2、或 3；

其中該陰離子具有大於 1020 克/莫耳之分子量；且

其中該  $B$  原子上之該取代基中至少有三者各自具有大於 250 立方埃、或者大於 300 立方埃、或者大於 500 立方埃之分子體積。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中  $R_3$  各自為氟化物或  $C_6$  全氟化芳族烴基團。

16. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該膨體活化劑為下列中之至少一者：肆（全氟萘基）硼酸三甲鉸、肆（全氟萘基）硼酸三乙鉸、肆（全氟萘基）硼酸三丙鉸、肆（全氟萘基）硼酸三（正丁基）鉸、肆（全氟萘基）硼酸三（第三丁基）鉸、肆（全氟萘基）硼酸  $N,N$ -二甲基苯鉸、肆（全氟萘基）硼酸  $N,N$ -二乙基苯鉸、肆（全氟萘基）硼酸  $N,N$ -二甲基-（2,4,6-三甲基苯鉸）、肆（全氟萘基）硼酸草鎗、肆（全氟萘基）硼酸三苯基碳鎗、肆（全氟萘基）硼酸三苯鎗、肆（全氟萘基）硼酸三乙基矽鎗、肆（全氟萘基）硼酸苯重氮、肆（全氟聯苯基）硼酸三甲鉸、肆（全氟聯苯基）硼酸三乙鉸、肆（全氟聯苯基）硼酸三丙鉸、肆（全氟聯苯基）硼酸三（正丁基）鉸、肆（全氟聯苯基）硼酸三（第三丁基）鉸、肆（全氟聯苯基）硼酸  $N,N$ -二甲基苯鉸、肆（全氟聯苯基）硼酸  $N,N$ -二乙基苯鉸、肆（全氟聯苯基）硼酸  $N,N$ -二甲基-（2,4,6-三甲基苯鉸）、肆（全氟聯苯基）硼酸草鎗、肆（全氟聯苯基）硼酸三苯基碳鎗、肆（全氟聯苯基）硼酸三苯鎗、肆（全氟聯苯基）硼酸三乙基矽鎗、肆（全氟聯苯基）硼酸苯重氮、〔4-第三丁基- $PhNMe_2H$ 〕〔 $C_6F_3(C_6F_5)_2$ 〕 $_4B$ 〕（其中  $Ph$  為苯基且  $Me$  為甲基）。

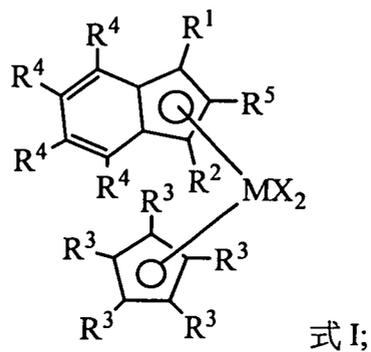
17. 一種製造如申請專利範圍第 7 項之高級烯烴共聚物之方法，其中該方法包含將下列者接觸：

(i) 約 80 至約 99.9 莫耳%之至少一種 C<sub>4</sub> 烯烴；

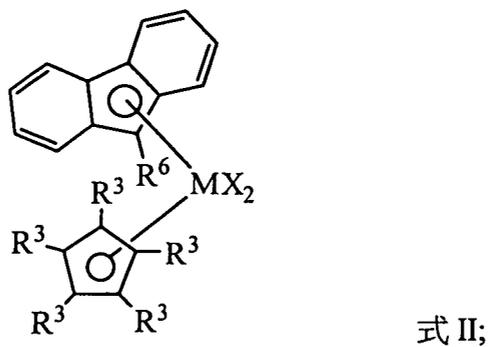
(ii) 約 0.1 至約 20 莫耳%之丙烯；

其中該接觸係於包含活化劑及以至少一種下式所表示之至少一種二茂金屬化合物之催化劑系統之存在下發生：

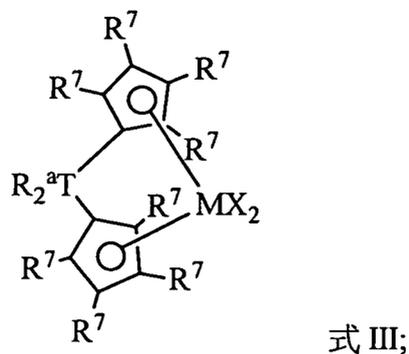
(i)



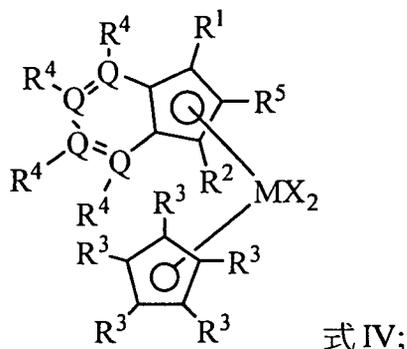
或 (ii)



或 (iii)



或 (iv)



其中：

M 為鉛或鋇；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；

Q 各自獨立地為碳或雜原子；

$R^1$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基， $R^1$  可與  $R^2$  相同或不同；

$R^2$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

$R^3$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團，然而前提是至少有三個  $R^3$  基團不為氫；

$R^4$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；

$R^5$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

$R^6$  為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基；

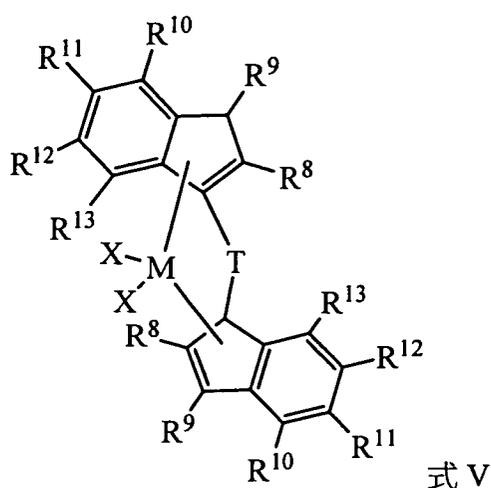
$R^7$  各自獨立地為氫或  $C_1$  至  $C_8$  烷基，然而前提是至少有七個  $R^7$  基團不為氫；

$R_2^a T$  為橋連基團，其中 T 為 C、Si、或 Ge；

$R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基；

兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的  $R$  基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (v)



其中：

M 為鉛或鋇；

X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵化物、二烯、胺、磷、醚、及其組合，（兩個 X 可形成稠環或環系統之一部分）；

$R^8$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基；

$R^9$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基；

$R^{10}$  各自為氫；

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  各自獨立地為氫或經取代或未經取代之烴基團、雜原子或含雜原子之基團；

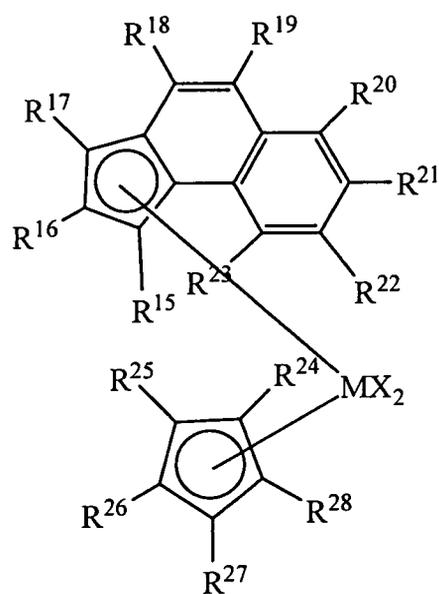
T 為以式  $R_2^a J$  表示之橋連基團，其中 J 為 C、Si、或 Ge；

$R^a$  各自獨立地為氫、鹵素或  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基；

兩個  $R^a$  可形成環狀結構，其包括芳族、部分飽和或飽和環狀或稠環系統；且進一步前提是任兩個鄰接的 R 基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

進一步前提是任何鄰接的  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及  $R^{13}$  基團可形成稠環或多中心稠環系統，其中該環可為芳族、部分飽和或飽和；

或 (vi)



式 VI

其中：

M 為鉛或鋇；

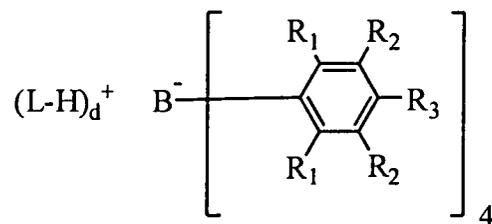
X 各自獨立地選自由以下所組成之群組：具 1 至 20 個碳原子之烴基團、氫化物、醯胺、烷氧化物、硫化物、磷化物、鹵素、二烯、胺、膦、醚、或其組合；

$R^{15}$  及  $R^{17}$  各自獨立地為  $C_1$  至  $C_8$  烷基；且

$R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、及  $R^{28}$  各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烴基團。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該  $C_4$  烯烴為包含 1-丁烯之混合丁烯流。

19. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該活化劑為以下式表示之膨體活化劑：



其中：

$R_1$  各自獨立地為鹵化物；

$R_2$  各自獨立地為鹵化物、 $C_6$  至  $C_{20}$  經取代芳族烴基團，或式  $-O-Si-R_a$  之矽氧基，其中  $R_a$  為  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基或烴基矽基；

$R_3$  各自為鹵化物、 $C_6$  至  $C_{20}$  經取代芳族烴基團，或式  $-O-Si-R_a$  之矽氧基，其中  $R_a$  為  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基或烴基矽基；

其中  $L$  為中性路易斯鹼；

$H$  為氫；

$(L-H)^+$  為布朗斯特酸；

$d$  為 1、2、或 3；

其中該陰離子具有大於 1020 克/莫耳之分子量；且

其中該  $B$  原子上之該取代基中至少有三者各自具有大於

250 立方埃、或者大於 300 立方埃、或者大於 500 立方埃之分子體積。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該膨體活化劑為下列中之至少一者：肆（全氟萘基）硼酸三甲鉍、肆（全氟萘基）硼酸三乙鉍、肆（全氟萘基）硼酸三丙鉍、肆（全氟萘基）硼酸三（正丁基）鉍、肆（全氟萘基）硼酸三（第三丁基）鉍、肆（全氟萘基）硼酸 N,N-二甲基苯鉍、肆（全氟萘基）硼酸 N,N-二乙基苯鉍、肆（全氟萘基）硼酸 N,N-二甲基 - (2,4,6-三甲基苯鉍)、肆（全氟萘基）硼酸草鎢、肆（全氟萘基）硼酸三苯基碳鎢、肆（全氟萘基）硼酸三苯鎢、肆（全氟萘基）硼酸三乙基矽鎢、肆（全氟萘基）硼酸苯重氮、肆（全氟聯苯基）硼酸三甲鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸三乙鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸三丙鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸三（正丁基）鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸三（第三丁基）鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸 N,N-二甲基苯鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸 N,N-二乙基苯鉍、肆（全氟聯苯基）硼酸 N,N-二甲基 - (2,4,6-三甲基苯鉍)、肆（全氟聯苯基）硼酸草鎢、肆（全氟聯苯基）硼酸三苯基碳鎢、肆（全氟聯苯基）硼酸三苯鎢、肆（全氟聯苯基）硼酸三乙基矽鎢、肆（全氟聯苯基）硼酸苯重氮、[ 4-第三丁基 -PhNMe<sub>2</sub>H ] [ C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ]<sub>4</sub>B ]（其中 Ph 為苯基且 Me 為甲基）。

圖 1

