

本 局 公 告

申請日期	AP. P. M.
案 號	AP 11P652
類 別	

A4  
C4

548280

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	寡聚物油及其製備
	英 文	OLIGOMER OILS AND THEIR MANUFACTURE
二、發明人	姓 名	(1)瓦希德·巴賀伊 (2)大衛 C. 伊森堡 (3)凱文 S. 拉特里夫 (4)拉尼爾·班達
	國 籍	(1)伊朗(2)(3)美 國(4)德 國
	住、居所	(1)美國伊利諾州溫費爾德·伍德維里街ON310號 (2)美國伊利諾州納波維爾·春天花園巷1107號 (3)美國伊利諾州納波維爾·南主街610號 (4)比利時伯魯席爾·薩羅米巷18號
	姓 名 (名稱)	美商·BP阿莫可公司
三、申請人	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國伊利諾州芝加哥市東蘭道夫道200號
	代 表 人 姓 名	羅伯特 E. 史羅特

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

美 國 ( 地區 ) 申請專利，申請日期： 1999,09,23 案號： 09/401,867 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( 1 )

### 發明背景

### 發明領域

本發明一般係有關多步驟製備寡聚物油，及更特別地係有關前述多步驟，其中第一步驟包含於包含本體配位基過渡金屬催化劑之催化劑存在中聚合包含一或多種之 $C_3-C_{20}$ 之1-烯烴之原料，及其中其後步驟包含寡聚合第一步驟之產物之至少一預定部份。

### 習知技藝之描述

聚合或寡聚合乙烯不飽和烯烴之數種方法已被揭示。例如，Rossi等人之PCT/US93/12102(1994年6月23日以WO94/13715公告)揭示包含具有非常接近於相對應於下示之化學式1,2或3或4之化學式之本體配位過渡金屬化合物之催化劑系統。此催化劑系統亦包含含有元素周期表第II或III族金屬之活化劑化合物，特別是三烷基鋁化合物、線性或環狀之鋁噁唑或諸如三(正丁基)鋁四(五氟苯基)硼之離子化離子性活化劑或化合物。所揭示之方法包含乙烯及 $\alpha$ -烯烴之共聚合反應。適當之 $\alpha$ -烯烴於第二個碳上具有氫原，於第三個碳上具至少二個氫或於第四個碳上具有至少一個氫。所製得之共聚物含高度之終結之亞乙烯或偏乙烯之不飽和基，及具有300至15,000之數平均分子量及典型上少於5之分子量分佈(Mw/Mn)。

Bagheri等人於美國專利第5,688,887號案中揭示於包含環戊二烯基或茚基之周期表第IVb族二茂金屬錯合物催化劑及鋁噁唑共催化劑之二茂金屬錯合物催化劑存在中聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

合含有一或多種之 $C_3$ 至 $C_{20}$ 之1-烯烴及非1-烯烴之第二烴之原料以形成高反應性、低分子量、黏性之基本上為含1-烯烴之聚(1-烯烴)或共聚(1-烯烴)之另一種方法。形成之聚合物產物具有多於80%之終端亞乙烯基含量，係高反應性且具有300及10,000間之分子量。Bagheri等人亦揭示聚(1-烯烴)或共聚(1-烯烴)產物之反應，其中終端亞乙烯鍵結係與芳族、環氧化試劑、矽烷化試劑、馬來酸酐、一氧化碳及鹵化氫及氫鹵化物反應。

Johnson等人於PCT/US96/01282(1996年8月1日以WO96/23010公告)揭示使用包含不同型式之本體配位基過渡金屬化合物(具有相對應於接近下述之化學式5,6,7或8之化學式)之催化劑系統之方法。所揭示之方法包含使用前述催化劑聚合乙烯、丙烯烴及/或選擇性之環狀烯烴及可取捨之選擇性烯烴酯或羧酸及其它單體以製備廣範圍之各種均聚物及共聚物。

再者，已有數專利公告案揭示催化劑系統，其係包含具有下述於下述之化學式9或10之化學計量之化學式之本體配位基過渡金屬化合物及活化含量之選自有機鋁化合物及烴基硼化合物之活化劑。例如，Britovsek等人於PCT/GB98/02638(1999年3月18日以WO99/12981公告)揭示用於1-烯烴之聚合反應之此一催化劑系統。Brookhart等人於PCT/US98/00316(於1998年7月16日以WO98/30612公告)揭示用於丙烯之聚合反應之相似催化劑系統。Brookhart等人於PCT/US98/14306(於1999年1月21日以WO99/02472

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 3 )

公告)揭示藉由於相似催化劑系統存在中反應乙烯而製備 $\alpha$ -烯烴之方法，及揭示所製得之 $\alpha$ -烯烴可進一步均聚合與其它烯烴共聚合以形成聚烯烴或可被轉化成醇。Bennett於PCT/US97/23556(於1998年6月25日以WO98/27124公告)揭示於相似催化劑系統存在中聚合乙烯之方法。Vaughn等人於PCT/US97/10418(於1997年12月24日以WO97/48736公告)揭示一種於包含固定於撐體材料上之本體配位基過渡金屬化合物之相似催化劑系統存在中非均質聚合烯烴單體之方法。Matsunaga等人之PCT/US97/10419(於1997年12月24日以WO97/48737公告)揭示一種於升高之乙烯壓力時之此一催化劑系統存在中均聚合或共聚合乙烯之方法。

與自乙烯基烯烴製備寡聚物油有關之主要問題係寡聚物產物混合物一般需被分餾成不同部份以獲得特定所欲黏度之油(例如，於100°C時為2,4,6或8cSt)。結果，於商業生產中，其係難以獲得當分餾時能產生相對含量之相對應於市場需求之每一黏度產物之寡聚物產物混合物，且其一般產生過量之一產物以便獲得所需含量之其它者。另一問題係缺乏對化學性及 $\alpha$ -烯烴異構化成內烯烴之控制。第三個問題係聚合反應方法一般產生高百分率之二聚物，其係不適於作為潤滑劑(太具揮發性)。因此，高度期望發展一種使產物之黏度可被容忍且具改良選擇性之多用途方法及可再生及輕物製備之具預定之所欲黏度之產物油。

Schaerfl等人於美國專利第5,284,988及5,498,815號案揭示二種製備合成油之二步驟方法，其能提供修整具改良

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

選擇性之合成油產物之黏度之改良多用途。美國專利第5,284,988號案揭示當形成作為起始烯烴、亞乙烯基烯烴及 $\alpha$ -烯烴之合成油時提供改良選擇性之方法。美國專利第5,284,988號案之製備合成油之方法包含(a)於異構化催化劑存在中使至少一部份亞乙烯基烯烴供料異構化以形成含有三取代烯烴之中間產物，及(b)於寡聚合催化劑存在中使中間產物及至少一乙烯基烯烴共二聚合以形成包含亞乙烯基烯烴及乙烯基烯烴之共二聚物之合成油。用於美國專利第5,284,988號案之方法之異構化步驟之適當亞乙烯基烯烴可使用已知之方法製備，諸如，二聚合含有4至約30個碳原子(較佳係至少6個，且最佳係至少8個，至約20個碳原子)之乙烯基烯烴(包含其混合物)。用於美國專利第5,284,988號案之方法之共二聚合反應步驟之適當之乙烯基烯烴含有4至約30個碳原子，且較佳係約6至約24個碳原子，包含其混合物。共二聚合反應步驟可使用任何業界已知之二聚合催化劑，且特別是Friedel-Crafts型之催化劑，酸鹵化物(路易士酸)或質子酸(布忍斯特酸)催化劑，其可被混合及與促進劑一起使用。

美國專利第5,498,815號案揭示一種製備合成油之方法，其包含之步驟係：於催化劑存在中使亞乙烯基烯烴反應以形成含有至少約50重量%之亞乙烯基烯烴之二聚物之中間產物混合物，其後使乙烯基烯烴添加至該中間產物混合物及於催化劑存在中使中間產物混合物與乙烯基烯烴反應以形成亞乙烯基烯烴之二聚物及添加之乙烯基烯烴與亞

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

乙烯基烯烴之共二聚物之產物混合物。用於此方法之第一步驟之適當亞乙烯基烯烴可使用已知方法製備，諸如，二聚合含有4至約30個碳原子之乙烯基烯烴。用於此方法之第二步驟之適當乙基烯烴係含有4至約30個碳原子。第二步驟可使用業界已知之任何適當之二聚合反應催化，且特別是Friedel-Crafts型之催化劑，諸如，酸鹵化物(路易斯酸)或質子酸(布忍斯特酸)催化劑，其等催化劑可被混合及與促進劑一起使用。

Hobbs 等人於 PCT/US90/00863(1990 年 9 月 7 日 以 WO90/10050 公告)揭示改良由  $\alpha$ -烯烴寡聚物組成之合成潤滑劑之熱穩定性，其係於烷基化催化劑存在中以諸如癸烯或於 1-烯烴寡聚合反應期間製得之較低分子量之非潤滑劑範圍之烯烴使其烷基化而為之。 $\alpha$ -烯烴寡聚物可藉由於多孔撐體上之還原價數狀態之 VIB 族金屬催化劑存在中使 C6 至 C20 之  $\alpha$ -烯烴原料之寡聚合及自形成之產物混合物回收包含烯烴潤滑劑範圍之寡聚物而獲得。

但是，美國專利第 5,284,88 及 5,498,815 號案或 PCT/US90/00863 皆未揭示多步驟方法，其係包含於第一步驟中，於包含本體配位基過渡金屬錯合物之催化劑系統存在中聚合烯烴以形成包含其至少一部份具位於其預定範圍外之性質之產物分佈之產物混合物，於其後步驟中，使第一步驟形成之產物混合物之至少預選定之部份進行寡聚合反應。

本發明之目的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

因此，本發明之一般目的係提供一種克服習知方法之前述問題之製備具預定性質之寡聚物之改良方法。

更特別地，本發明之目的係提供改良前述之方法，其能更大程度地控制化學式及使原料中之烯烴之雙鍵異構化反應度達最小。

本發明之相關目的係提供改良前述之方法，其能改良乙烯烯烴轉化成具預定性質之寡聚物油之效率。

其它目的係優點可藉由閱讀下列詳細描述及所附申請專利範圍而變得明顯。

### 發明綜述

此等目的係藉由本發明之選擇性製備具預定性質之寡聚物油之方法達成，包含第一步驟(a)於包含化學式1之本體配位基過渡金屬錯合物及活化含量之包含有機鋁化合物或烴基硼化合物或其混合物之活化劑之催化劑系統存在中，使包含一或更多種之於2-碳原子上具至少一氫、於3-碳原子上具至少二氫及於4-碳上具至少一氫(若至少4個碳原子係存在於烯烴)之C3至C20烯烴之供料聚合：



於化學式1中，L係本體配位基，M係過渡金屬，X及X<sup>1</sup>可為相同或相異，且係個別選自鹵素、具有1-20個碳原子之烴基或烴氧基，m係1-3，n係0-3，p係0-3，且整數m+n+p之總和係相對應於過渡金屬價數。產物混合物被形成，其係包含其至少一部份具有位於其預定範圍外之性質之產物分佈。於其後之步驟(b)，步驟(a)內形成之產物之至少預

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 7 )

選擇之部份於酸性寡聚合反應催化劑存在中被寡聚合，藉此形成前述之寡聚物油。

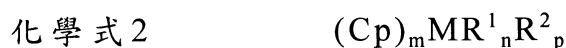
### 較佳實施例之詳細描述

本發明方法之步驟(a)所用之催化劑系統包含化學計量之化學式1之本體配位基過渡金屬錯合物：



其中L係本體配位基，M係過渡金屬，X及X<sup>1</sup>係個別選自鹵素、具有1-20個碳原子之烴基或烴氧基，m係1-3，n係0-3，p係0-3，且整數m+n+p之總和係相對應於過渡金屬價數。前述金屬錯合物含有由數個結合原子而形成之配位基，其可與一或多個選擇性之雜原子而呈環狀。配位基L及X可彼此橋接，且若二配位基L及/或X存在，其可被橋接。

於一較佳實施例中，該催化劑二茂金屬錯合物，M係IV、V或VI族之過渡金屬，且一或多者之L係環戊二烯基或茚基部份。於此實施例中，供料係包含一或多種之線性C<sub>3</sub>至C<sub>20</sub>之1-烯烴，且步驟(a)形成之產物混合物包含基本上終結之不飽和之黏性之基本上含1-烯烴之分子量為300與10,000間之聚(1-烯烴)或共聚合(1-烯烴)，其展現多於50%(較佳係多於80%)之終端亞乙烯基含量。較佳者，該二茂金屬錯合物係以化學計量之化學式2表示：



其中每一Cp係被取代或未被取代之環戊二烯基或茚基環，且其上之每一此取代基可為相同或相異，且係具1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

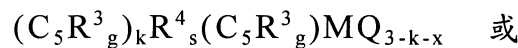
線

## 五、發明說明( 8 )

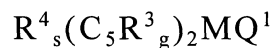
至20個碳原子或至少二個碳原子一起形成C<sub>4</sub>或C<sub>6</sub>環之一部份之烷基、烯烴、芳基、烷芳基或芳烷基；其中R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>係個別選自鹵素、烴基、烴氧基，每一者具有1-20個碳原子；且其中m係1-3，n係0-3，p係0-3，且m+n+p之總和係相對應於M之氧化態。

於另外之較佳實施例中，二茂金屬錯合物係以化學計量之化學式3或4表示：

化學式3



化學式4



其中每一C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub>係被取代或未被取代之環戊二烯基，其中每一R<sup>3</sup>可為相同或相異，且係氫、具1至20個碳原子或至少二個碳原子一起結合形成C<sub>4</sub>或C<sub>6</sub>環之一部份之烷基、烯烴、烷芳基或芳烷基；其中R<sup>4</sup>係1)含有1至4個碳原子之伸烷基，或2)二烷基鍍或矽或烷基磷或胺基，且R<sup>4</sup>係於其上取代及橋接二C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub>環或使一C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub>環橋接至M，其中每一Q可為相同或相異且係具1至20個碳原子之烷基、烯烴、芳基、烷芳基或芳烷基或鹵素，且Q'係具1至20個碳原子之亞烷基；當k係0時x係1，其它者x係0；且其中x係0或1；且當s係0時，g係5且k係0,1或2；且當s係1時，g係4且k係1。M係第IV、V或VI族(較佳係IV族)之過渡金屬。

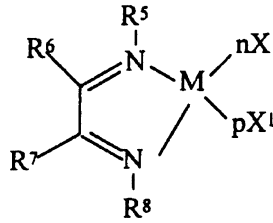
於另較佳實施例中，催化劑(替代二茂金屬錯合物)係具有二齒配位基之化學計量之化學式5,6,7或8之錯合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

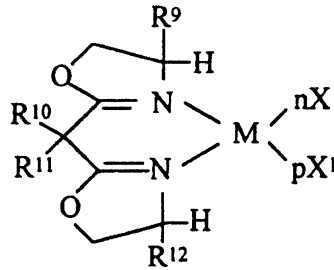
裝  
訂  
線

## 五、發明說明(9)

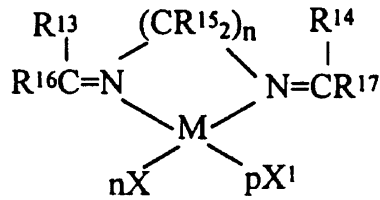
化學式5



化學式6

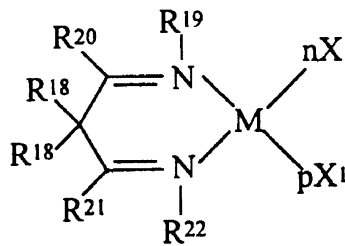


化學式7



或

化學式8



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 10 )

於化學式 5-8 中，過渡金屬 M 係選自 Ti、Zr、Sc、V、Cr、稀土金屬、Fe、Co、Ni 或 Pd；X 及 X<sup>1</sup> 係個別選自鹵素、具 1 至 20 個碳原子之烴基及烴氧基；n 及 p 係總和為 M 之價數減 2 之整數 (M 及二齒配位基間之鍵數)，R<sup>5</sup> 及 R<sup>8</sup> 每一者係個別為烴基或被取代之烴基，但結合至亞胺基之氮原子之碳原子具有至少二與其結合之碳原子；R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 每一者係個別為氫、烴基、被取代之烴基，或 R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 一起係形成碳環之伸烴基或被取代之伸烴基；R<sup>9</sup> 及 R<sup>12</sup> 每一者係個別為氫、烴基或被取代之烴基；R<sup>10</sup> 及 R<sup>11</sup> 每一者係個別為氫、烴基或被取代之烴基；每一 R<sup>15</sup> 係個別為氫、烴基或被取代之烴基；或二 R<sup>15</sup> 一起形成環；R<sup>16</sup> 係烴基或被取代之烴基，且 R<sup>13</sup> 係氫、烴基或被取代之烴基，或 R<sup>16</sup> 及 R<sup>13</sup> 一起形成環；R<sup>17</sup> 係烴基或被取代之烴基，且 R<sup>14</sup> 係氫、烴基或被取代之烴基，或 R<sup>17</sup> 及 R<sup>14</sup> 一起形成環；每一 R<sup>18</sup> 係個別為氫、烴基或被取代之烴基；R<sup>19</sup> 及 R<sup>22</sup> 每一者係個別為烴基或被取代之烴基，但結合至亞胺基之氮原子之碳原子具有至少二與其結合之碳原子；R<sup>20</sup> 及 R<sup>21</sup> 每一者係個別為氫、烴基或被取代之烴基；每一 R<sup>23</sup> 係個別為烴基或被取代之烴基，但於該烯烴內之任何烯烴鍵係藉由四級碳原子或至少二飽和碳原子與任何其它烯烴鍵或芳族環分離。當 W 係 Pd 時，二烯不存在，且當化學式 7 之錯合物被使用時，M 非 Pd。M 較佳係 Co、Fe、Ni 或 Pd；且更佳係 Ni 或 Pd。於化學式 7 中，n 係 2 或 3。

於另一較佳實施例中，替代二茂金屬錯合物或包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

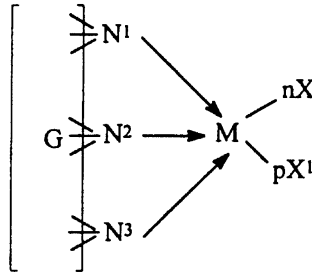
訂

線

### 五、發明說明 ( 11 )

二齒配位基之錯合物，前述本體配位基金屬錯合物係化學計量化學式9之錯合物：

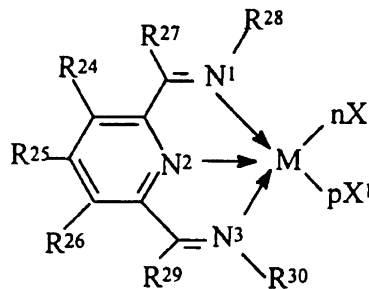
化學式9



其中三個氮原子 $N^1, N^2$ 及 $N^3$ 係配位鍵結至選自Co、Fe、Ru及Mn之過渡金屬M；其中G包含一或多者之該三個氮原子 $N^1, N^2$ 及 $N^3$ 係被共同或個別鍵結之有機部份；其中X及 $X^1$ 係個別選自鹵素、具有1至20個碳原子之烴基及烴氧基；其中n及p係總和為M之價數減3之整數(M及三齒配位基間之鍵結數)；且其中當M係Co時，n及p之整數總和係1,2或3，當M係Ru時，n及p之總和係2,3或4，當M係Fe時，n及p之總和係2或3，且當M係Mn時，n及p之總和係1,2,3或4。

於化學式9之錯合物之高度較佳實施例中，前述金屬錯合物具化學式10之結構：

化學式10



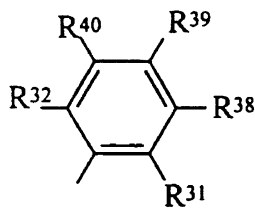
## 五、發明說明 ( 12 )

其中M係Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Ru[II]、Ru[IV]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]或Mn[IV]；其中X及X<sup>1</sup>係個別選自鹵素、具有1至20個碳原子之烴基及烴氧基；其中n及p係總和為M之價數之整數；其中R<sup>24</sup>,R<sup>25</sup>,R<sup>26</sup>,R<sup>27</sup>及R<sup>29</sup>係個別選自氫、鹵素、烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基，且其中

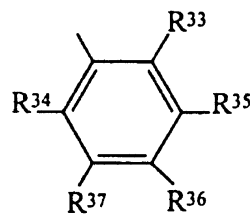
(1)當M係Fe、Co或Ru時，R<sup>28</sup>及R<sup>30</sup>係個別選自氫、鹵素、烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基；且當R<sup>24</sup>-R<sup>30</sup>之任何二或更多者係烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基，該二或更多者可被鍵結而形成一或更多之環狀取代基，或

(2)當M係Fe、Co、Mn或Ru時，R<sup>28</sup>係以如下所示之化學計量之化學式11表示，且R<sup>30</sup>係以化學計量之化學式12表示：

化學式11



化學式12



其中R<sup>31</sup>至R<sup>40</sup>係個別選自氫、鹵素、烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基；且其中當R<sup>24</sup>至R<sup>27</sup>、R<sup>29</sup>及R<sup>31</sup>至R<sup>40</sup>之任何二或更多者係烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基，該二或更多者可被鍵結而形成一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

或更多者之環狀取代基；但當化學式11或12之環系統無一者形成聚芳族熔融環系統時， $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 及 $R^{34}$ 之至少一者係烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基，或

(3)當M係Fe、Co、Mn或Ru時， $R^{28}$ 係具有化學式- $NR^{41}R^{42}$ 之基，且 $R^{30}$ 係具有化學式- $NR^{43}R^{44}$ 之基，其中 $R^{41}$ 至 $R^{44}$ 係個別選自氫、鹵素、烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基；且其中當 $R^{24}$ 至 $R^{27}$ 、 $R^{29}$ 及 $R^{41}$ 至 $R^{44}$ 之任何二或更多者係烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基，此二或更多者可被鍵結而形成一或更多者之環狀取代基。

除本體配位基過渡金屬錯合物外，用於本發明方法之步驟(a)之催化劑系統亦含有活化含量之選自有機鋁化合物及烴基硼化合物之活化劑。適當之有機鋁化合物包含化學式 $AlR^{50}_3$ 之化合物，其中 $R^{50}$ 係個別為 $C_1$ - $C_{12}$ 之烷基或鹵素基。例子包含三甲基鋁(TMA)、三乙基鋁(TEA)、三異丁基鋁(TIBA)、三正辛基鋁、甲基鋁二氯化物、乙基鋁二氯化物、二甲陸鋁氯化物、二乙基鋁氯化物、乙基鋁一個半氯化物、甲基鋁一個半氯化物及鋁噁唑。鋁噁唑係業界已知且典型上係可藉由控制性地添加水至烷基鋁化合物(例如，三甲基鋁)而製得之寡聚化合物。此等化合物可為線性、環狀或其等之混合物。可購得之鋁噁唑一般被認為線性及環狀之化合物之混合物。環狀鋁噁唑可以化學式 $[R^{51}AlO]_s$ 表示，且線性鋁噁唑係以化學式 $R^{52}(R^{53}AlO)_s$ 表示，其中s係約2至50之數，且其中 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 及 $R^{53}$ 表示烴基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

，較佳係  $C_1$  至  $C_6$  之烷基，例如，甲基、乙基或丁基。諸如甲基鋁噁唑(MAO)之烷基鋁噁唑係較佳。

烷基鋁噁唑及三烷基鋁化合物之混合物係特別佳，諸如，具TMA或TIBA之MAO。於此內容中，需注意於此案說明書內所用之“烷基鋁噁唑”一辭係包含可購得之烷基鋁噁唑，其可包含一比例(典型上係約10重量%，但選擇性係最高達50重量%)之相對應之三烷基鋁，例如，可購得之MAO一般含有約10重量%之三甲基鋁(TMA)，而可購得之MMAO含有TMA及TIBA。此間引述之烷基鋁噁唑之量包含此等三烷基鋁雜質，此間引述之三烷基鋁化合物之量被認為包含存在時被併入烷基鋁噁唑之任何  $AlR_3$  化合物外之化學式  $AlR_3$  之化合物。

適當之烴基硼化合物之例子係烷基硼氧烷、三甲基硼、三乙基硼、二甲基苯基鋁四(苯基)硼酸鹽、三苯甲基四(苯基)硼酸鹽、三苯基硼、二甲基苯基鋁、四(五氟苯基)硼酸鹽、四[(雙-3,5-三氟甲基)苯基]硼酸鈉、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸鹽及三(五氟苯基)硼。

於本發明催化劑之製備中，可被使用之選自有機鋁化合物及烴基硼化合物之活化化合物之量係藉由簡單測試輕易決定，例如，藉由製備小的測試樣品，其可被用以聚合小量之單體，及因而決定製得之催化劑之活性。一般發現所用之量係對化學式1之化合物內之過渡金屬之每一原子係足以提供0.1至20,000個原子(較佳係1至2000個原子)之鋁或硼。一般，對每莫耳之過渡金屬錯合物係使用約1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 15 )

莫耳至約5000莫耳(較佳係約150莫耳)之活化劑。

當用於本發明方法之步驟(a)之催化劑系統包含化學式5-12之錯合物時，此催化劑較佳係除本體配位基過渡金屬錯合物及活化劑外包含中性路易士鹼。中性路易士鹼係齊格勒-那塔催化劑聚合反應技術之技藝中已知者。適用於本發明之中性路易士鹼之例子係不飽和之烴，例如，烯(非1-烯烴)或炔、一級、二級及三級之胺、醯胺、磷醯胺、膦、亞磷酸鹽、醚、硫醚、腈、羰基化合物，例如，酯、酮、醛、一氧化碳及二氧化碳、硫氧化物及碲及烷基硼氧烷。雖然1-烯烴能作為中性路易士鹼，為了本發明之目的，其本身可被認為係單體或共單體1-烯烴，且不被認為係中性路易士鹼。但是，為內部烯烴之烯(例如，2-丁烯及環己烯)係於本發明中被認為係中性路易士鹼。較佳之路易士鹼係三級胺及芳族酯，例如，二甲基苯胺、二乙基苯胺、三丁基胺、乙基苯甲酸酯及苯甲基苯甲酸酯。於本發明之此特別實施例中，催化劑系統之過渡金屬錯合物(第一組份)、活化劑(第二組份)及中性路易士鹼(第三組份)可同時或以任何所欲順序接觸在一起。但是，若前述之第二及第三者係一起強烈交互作用之化合物，例如，一起形成穩定化合物，其較佳係於引入最後之界定組份前於起始步驟中使前述之第一及第二組份或前述之第一及第三組份在一起。較佳者，第一及第三組份係於第二組份被引入前被接觸在一起。於此催化劑系統之製備中使用之第一及第二組份之量適當者係與本發明催化劑有關之上述者。中性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 16 )

路易士鹼(組份3)之量較佳係能提供中性路易士鹼對第一組份之比例係100:1至1:1000(最佳係10:1至1:20之範圍)者。催化劑之所有三組份可使其以例如淨物料、此等物料於適當稀釋劑(例如,液態煙)內之懸浮液或溶液或若至少一組份為揮發性時藉由使用該組份之蒸氣而在一起。組份可於任何所欲溫度時使其在一起。於室溫時使組份混合在一起係一般令人滿意的。加熱至更高之溫度(例如,最高達120°C)可被完成(若有的話,例如,以達成組份之較佳混合)。較佳係於惰性氛圍(例如,乾燥之氮)或真空中完成三組份之在一起。若期望於撐體材料(參見下述者)上使用催化劑,此可藉由,例如,預形成包含此三組份之催化劑系統及以較佳係其溶液浸漬撐體材料或藉由使該等組份之一或多者同時或依序地引至撐體材料而達成。若有的話,撐體材料本身可具有中性路易士鹼之性質,且可被作為(或替代)前述第三組份。具有中性路易士鹼性質之撐體材料之例子係聚(胺基苯乙烯)或苯乙烯及胺基苯乙烯(即,乙烯基苯胺)之共聚物。

若有的話,本發明之催化劑可包含多於一種之所定義之過渡金屬化合物。催化劑可包含,例如,2,6-二乙醯基吡啶雙(2,6-二異丙基苯胺)FeCl<sub>2</sub>錯合物及2,6-二乙醯基吡啶雙(2,4,6-三甲基苯胺)FeCl<sub>2</sub>錯合物之混合物,或2,6-二乙醯基吡啶雙(2,6-二異丙基苯胺)CoCl<sub>2</sub>及2,6-二乙醯基吡啶雙(2,4,6-三甲基苯胺)FeCl<sub>2</sub>之混合物。除該一或多者之界定之過渡金屬化合物外,本發明之催化劑亦可包含一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

或多者之其它型式之過渡金屬化合物或催化劑，例如，用於傳統齊格勒-那塔型催化劑系統之型式之過渡金屬化合物、以二茂金屬錯合物為主之催化劑，或熱活化之被支撐之氧化鉻催化劑(例如，菲利普型式之催化劑)。

用於本發明之處理步驟(a)之催化劑可為未被支撐或被支撐(被吸附或脫附或化學鍵結)於便利之傳統撐體材料上。適當之固體顆粒撐體典型上係包含聚合或阻燃性之氧化物物料，每一者較佳係多孔，諸如，滑石、無機氧化物、無機氯化物(例如，氯化鎂)及樹脂撐體材料(諸如，聚苯乙烯、聚烯烴或其它聚合化合物或任何其它有機撐體等)，其具有較佳為大於 $10\ \mu\text{m}$ 之平均顆粒尺寸。較佳之撐體材料係無機氧化物材料，其包含元素周期表第2,3,4,5,13或14族金屬或類金屬之氧化物者。於較佳實施例中，催化劑撐體材料包含矽石、氧化鋁、矽石-氧化鋁及其等之混合物。可單獨使用或與矽石、氧化鋁或矽石-氧化鋁混合使用之其它無機氧化物係氧化鎂、氧化鈦、氧化鋇等。

較佳係撐體材料具有約10至約 $700\text{m}^2/\text{g}$ 範圍之表面積，約0.1至約 $4.0\text{cc}/\text{g}$ 範圍之孔洞體積，及約10至約 $500\ \mu\text{m}$ 範圍之平均顆粒尺寸。更佳者，表面積係約50至約 $500\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍，孔洞體積係約0.5至約 $3.5\text{cc}/\text{g}$ 之範圍，且平均顆粒尺寸係約20至約 $200\ \mu\text{m}$ 之範圍。最佳者，表面積係約100至約 $400\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍，孔洞體積係約0.8至約 $3.0\text{cc}/\text{g}$ 之範圍，且平均顆粒尺寸係約30至約 $100\ \mu\text{m}$ 之範圍。本發明之載體之孔洞尺寸典型上具有10至約1000埃之範圍之孔洞尺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 18 )

寸，較佳係50至約500埃，且更佳係75至約350埃。本體配位基過渡金屬化合物一般係以每克固態撐體為100至10微莫耳之過渡金屬化合物(更佳係每克固態撐體為80至20微莫耳之過渡金屬化合物；最佳係每克固態撐體為60至40微莫耳之過渡金屬化合物)之負載量沈積於撐體上。雖然本體配位基過渡金屬化合物可依撐體之孔洞體積以任何程度沈積於撐體上，較佳係每克固態撐體為少於100微莫耳之過渡金屬化合物之負載量，而更佳係每克固態撐體為少於80微莫耳之過渡金屬化合物之負載量，且最佳係每克固態撐體為少於60微莫耳之過渡金屬化合物之負載量。

撐體材料之浸漬可藉由傳統技術完成，例如，藉由於適當稀釋劑或溶劑內形成催化劑組份之溶液或懸浮液，或使撐體材料形成淤漿。以催化劑浸漬之撐體材料可藉由，例如，過濾或蒸發技術與稀釋劑分離。若有的話，催化劑可於撐體材料存在中於原處形成，或撐體材料與一或多者之催化劑組份同時或依序地預浸漬或預混合。支撐催化劑之形成可藉由，例如，於適當之惰性稀釋劑(例如，揮發性之煙)內以鋁噁唑處理本發明之過渡金屬化合物、以產物使顆粒狀之撐體材料呈淤漿及蒸發揮發性稀釋劑而達成。所製得之被支撐催化劑較佳係自由流動粉末之型式。所用之撐體材料之量可廣範變化，例如，存在於過渡金屬化合物內之每克金屬係100,000至1克。

用於本發明方法之步驟(a)之聚合反應條件可為，例如，溶液相、淤漿相或氣相及批次、連續或半連續，且聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(19)

合反應溫度範圍係 $-100^{\circ}\text{C}$ 至 $+300^{\circ}\text{C}$ 。於淤漿相方法及氣相方法中，催化劑一般係以顆粒狀固體之形式供應至聚合反應區域。此固體可為，例如，自用於本發明方法之本體配位基過渡金屬錯合物及活化劑形成之未被稀釋之固態催化劑系統，或可單獨為固態錯合物。於後者之情況中，活化劑可以，例如，溶液(與固態錯合物分開或一起)供應至聚合反應區域。

於淤漿相聚合反應方法中，催化劑或被支撐之催化劑之固態顆粒可以乾燥粉末或於聚合反應稀釋劑內而呈之淤漿供應至聚合反應區域。較佳者，顆粒係以聚合反應稀釋劑內之懸浮液供應至聚合反應區域。聚合反應區域可為，例如，高壓釜或相似之反應容器，或連續之迴路式反應器，於藉由菲利普方法製備聚乙炔之已知型式者。

製備氣相聚合反應方法之方法係業界已知。此等方法一般包含攪拌(例如，藉由攪動、振動或流體化)催化劑床，或含有催化劑之目標聚合物床(即，具有與於聚合反應方法中所欲製備者相同或相似之物理性質之聚合物)，及於使至少部份之單體與催化劑床接觸而聚合之條件下對其供應至少部份氣相之單體流。該床一般係藉由添加冷卻氣體(例如，循環之氣體單體)及/或揮發性液體(例如，揮發性情性煙，或已被冷卻形成液體之氣體單體)冷卻。於氣相方法產生且與其隔離之聚合物直接於聚合反應區域內形成固體，且其係無液體或實質上無液體。如熟習此項技藝者所知者，若任何液體能進入氣相聚合反應方法之聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

線

## 五、發明說明(20)

反應區域，相對於存在於聚合反應區域內之聚合物之量，液體之量係小的。此係與”溶液相”方法(其中聚合物係溶解於溶劑內而形成)及”淤漿相”方法(其中，聚合物係以液體稀釋劑內之懸浮液形成)相反。

本發明之步驟(a)可於批次、半批次或所謂之”連續”條件下且藉由業界已知之方法操作之。本發明方法之步驟(a)之聚合反應方法較佳係於高於 $0^{\circ}\text{C}$ (最佳係高於 $15^{\circ}\text{C}$ )之溫度完成。於所界定之溫度範圍內調整聚合反應可提供有用之控制所製得產物之平均分子量之方式。

適於作為進行本發明方法中之步驟(a)之反應之烯烴之單體係 $\alpha$ -烯烴，其(1)於2-碳原子上具有至少一個氫，(2)於3-碳原子上具至少二個氫，及(3)於4-碳上具有至少一個氫原子(若至少4個碳原子存在於烯烴內)。因此，適當之 $\alpha$ -烯烴單體包含以化學式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^{60}$ 表示者，其中 $\text{R}^{60}$ 係直鏈或分支鏈之烷基，其係包含1至18個碳原子，且其中存在之任何分支係於不比4-碳原子更接近雙鍵之一或多個碳原子。 $\text{R}^{60}$ 係烷基，其較佳係含有1至19個碳原子(更佳係2至13個原子)。因此，有用之 $\alpha$ -烯烴包含丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯及其等之混合物。

本發明方法之步驟(a)被控制製備具不多於15,000且典型上係300至15,000且較佳係400至8,000之數平均分子量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 21 )

之聚合物。此等聚合物之數平均分子量可藉由任何便利之已知技術決定。此一決定之一種便利方法係藉由尺寸排除色譜術(亦稱為凝膠滲透色譜術, GPC), 其另外提供分子量分佈資訊(參見W. W. Yau, J. J. Kirkland及D. D. Bly之”現代尺寸排除液體色譜術”, John Wiley and Sons, New York, 1979)。步驟(a)所製得之聚合物或共聚物之分子量分佈(Mw/Mn)典型上係少於5, 較佳係少於4, 更佳係少於3, 例如, 1.5及2.5之間。

當化學式2,3或4之催化劑被使用時, 本發明之步驟(a)製得之聚合物進一步之特徵係最高達約50%或更多之聚合物鏈擁有終端之偏乙烯基型式之不飽和基。小量之聚合物鏈可含有終端之乙烯基不飽和基, 即, POLY-CH=CH<sub>2</sub>, 且一比例之聚合物可含有內部之單不飽和基, 例如, POLY-C(T<sup>1</sup>)=CH(T<sup>2</sup>), 其中T<sup>1</sup>及T<sup>2</sup>每一者係個別為含有1至18(較佳係至8)個碳原子之烷基, 且POLY係表示聚合物鏈。本發明方法之步驟(a)之聚合物產物包含可以氫飽和之鏈, 但較佳係含有其中其至少50(較佳係至少60, 且更佳係至少75%)(例如, 75-98%)係展現亞乙烯基不飽和基之聚合物鏈。展現終端亞乙烯基不飽和基之聚合物鏈之百分率可藉由傅力葉轉移紅外線(FTIR)光譜分析、滴定、質子(H)NMR或C<sup>13</sup>NMR決定之。

於一較佳實施例中, 步驟(a)係於溶液相條件下且使用包含化學式2,3或4之催化劑(其中M係IVb族過渡金屬, 典型上係鈦、鋯或鉛)及作為活化劑之鋁噁唑之催化劑系

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(22)

統進行，且鋁噁唑對二茂金屬錯合物之莫耳比例係150或更大，且於含有多於1重量%之至少一揮發性烴液體但基本上由 $C_3-C_{20}$ 之 $\alpha$ -烯烴組成之原料中之 $C_3-C_{20}$ 之 $\alpha$ -烯烴被聚合以形成基本上終端不飽和之黏性之基本上為含1-烯烴之聚(1-烯烴)或共聚(1-烯烴)，其具有多於50%之終端亞乙烯基含量。

於此較佳實施例中，本發明之終端不飽和之黏性聚合產物基本上係聚(1-烯烴)或共聚(1-烯烴)。本發明方法之步驟(a)內製得之黏性聚合物之聚合物鏈基本上係終端不飽和。基本上終端不飽和係指較佳係多於約90%之聚合物鏈係含有不飽和基，更佳係產物聚合物內之多於約95%之聚合物鏈係含有終端不飽和基。

當化學式5,6,7或8之催化劑被使用時，本發明之步驟(a)內製得之聚合物進一步特徵係移除光後(<C26)，具有5及200cSt間之黏度，110與230間之黏度指數，少於-20°C之流點，及於250°C時之1%與20%間之Noack揮發性。

當化學式9,10,11或12之催化劑被使用時，本發明之步驟(a)製得之聚合物進一步特徵係移除光後(<C26)，具有5及230cSt間之黏度，110與200間之黏度指數，少於-20°C之流點，及於250°C時之1%與20%間之Noack揮發性。

一般，步驟(a)製得之產物係其組份及其相對含量係依所用之特定 $\alpha$ -烯烴反應物、催化劑及反應條件而定之混合物。典型上，產物係不飽和且具有於100°C為約2至約100cSt之範圍之黏度。至少一部份之產物混合物一般具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 23 )

對於特定應用之所欲性質(例如，黏度)。此部份內之組份一般係被氫化以改良其抗氧化性且對於其長使用期、低黏度、低流點及高黏度指數之優異性質係已知，使其為業界之潤滑劑及水力流體之首要原料。

但是，一般此產物混合物包含大未反應之烯烴供料及不具有所欲性質之產物組份，或不具有相當含量之相對應於市場需求之每一黏度產物。因此，步驟(a)一般係於產生含有非所欲之過量或不適當含量之一產物之產物混合物所需之條件下進行，以便獲得所欲含量之另一產物。

本發明方法係藉由分餾步驟(a)製得之產物混合物以分離及回收一或多種之分餾物而解決此問題，其含有具所欲性質之組份及分離產物混合物之一或多者之其它分餾物作為本發明方法之步驟(b)之另外處理。於另一者中，步驟(a)之整個產物可於步驟(b)中寡聚合。

選擇作為另外處理之分餾物於步驟(b)中與寡聚合反應催化劑接觸而接受寡聚合反應條件，如此，產物混合物含有非於步驟(a)中產生之具所欲性質及所欲含量之至少一產物。因此，步驟(b)使至步驟(a)之烯烴供料以更大效率轉化成所欲含量之具所欲性質之產物。因此，本發明方法能改良供料組成之控制及能使廣範圍之消費性特殊寡聚物油產物被製得。

任何業界已知之適當之寡聚合反應催化劑(特別是酸性寡聚合反應催化劑系統，及特別是Friedel-Crafts型之催化劑，諸如，酸性鹵化物(路易士酸)或質子酸(布忍斯特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(24)

酸)催化劑)可作為步驟(b)之寡聚合反應催化劑。此等寡聚合反應催化劑之例子包含 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BBr}_3$ 、硫酸、無水 $\text{HF}$ 、磷酸、聚磷酸、過氯酸、氟化硫酸、芳族硫酸等，但不限於此。此等催化劑可結合使用或與促進劑(諸如，水、醇、鹵化氫、烷基鹵化物等)一起使用。步驟(b)之寡聚合方法之較佳催化劑系統係 $\text{BF}_3$ -促進劑催化劑系統。適當之促進劑係極性化合物，較佳係含有1至10個碳原子之醇，諸如，甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、正丁醇、異丁醇、正己醇、正辛醇等。其它適合之促進劑包含，例如，水、磷酸、脂肪酸(例如，戊酸)、醛、酸酐、酮、有機酯、醚、聚羥基醇、酚、醚醇等。當與其它具活性質子之促進劑(例如，水或醇)混合時，醚、酯、酸酐、酮及醛提供良好之促進性質。

被使用之促進劑含量係能於合理時間內有效提供良好之轉化。一般，以烯烴反應物總量為基準計，0.01重量%或更大之含量可被使用。大於1.0重量%之量可被使用，但一般不是必要的。較佳含量範圍係烯烴反應物總量之約0.025至0.5重量%。 $\text{BF}_3$ 之量係被用以提供 $\text{BF}_3$ 對促進劑之莫耳比例為約0.1至10:1，較佳係大於約1:1。例如，烯烴反應物總量之約0.1至3.0重量%之 $\text{BF}_3$ 量被使用。

所用催化劑量可藉由使 $\text{BF}_3$ 於烯烴反應物之攪拌混合物內起泡僅至"可觀察"狀態被滿足(即 $2^\circ$  - $4^\circ\text{C}$ 之溫度增加)而達最小。因亞乙烯基烯烴係比乙烯基烯烴更具反應性，相較於一般用以製備PAO之乙烯基烯烴寡聚合反應方法，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 25 )

需要較少之 $\text{BF}_3$ 催化劑。

當化學式2,3或4之催化劑被使用時，步驟(a)之產物之高度亞乙烯基型不飽和基使產物於步驟(b)之寡聚合反應中非常具反應性。此外，因為全部含量之步驟(a)之產物或其一或多預選部份可於步驟(b)中被寡聚合，本發明方法中可修正至步驟(b)之供料，以便產生所欲相對含量之每一所欲之黏度產物，而無需產生過量之一產物以便獲得所欲含量之所欲之另一產物。

本發明方法之進一步實施例係於步驟(b)使預選部份之步驟(a)之產物與至少一具4至20個碳原子之乙烯基烯烴共寡聚合。此能使可能不是有用之步驟(a)之產物部份(例如，二聚物部份)轉化成有用之更高部份(例如，三聚物部份)。添加不同於步驟(a)所用者之不同乙烯基烯烴至步驟(b)之供料能進一步控制步驟(b)供料之組成，且更廣泛範圍之消費性特殊寡聚物油可被製得。其亦能製得不能藉由其它方式輕易製得之寡聚物部份，例如，使步驟(a)所得之 $\text{C}_{20}$ 聚合物於步驟(6)與 $\text{C}_{12}$ 乙烯基烯烴共聚合以形成主要為 $\text{C}_{32}$ 之產物。所用乙烯基烯烴之本質及步驟(b)中之乙烯基烯烴及前述得自步驟(a)之產物混合物部份之相對含量可被改變以控制步驟(b)中形成之產物量。

作為被添加至本發明步驟(b)之供料之另外化合物之適當乙烯基烯烴可含有4至約30個碳原子，較佳係約6至20個碳原子，其包含其混合物。非限制例子包含1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 26 )

十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等。純的乙烯基烯烴或乙烯基烯烴與亞乙烯基及/或內部烯烴之混合物可被使用。一般，供料含有至少約85重量%之乙烯基烯烴。另外，步驟(b)可被操作，如此僅一部份乙烯基烯烴與得自步驟(a)之預選聚合物部份反應。

藉由改變用於步驟(b)供料之步驟(a)產物之部份及步驟(b)內添加之乙烯基烯烴之選擇，消費性特定寡聚物油產物可被製得。例如，此一產物之黏度可藉由改變添加至第二步驟之反應混合物之乙烯基烯烴之含量及型式而改變之。前述預定部份之步驟(a)之產物對添加之乙烯基烯烴之莫耳比例之範圍可被改變，但一般至少一莫耳當量之乙烯基烯烴對前述預定部份之步驟(a)產物被使用，以便消耗前述預選部份之步驟(a)產物。產物油於100°C時具有約1至20cSt之黏度。較佳者，添加之乙烯基烯烴對前述預定部份之步驟(a)產物之約10:1至1:1.5之莫耳比例(最典型係約1.3:1)被用於步驟(b)之供料。乙烯基烯烴典型上係於前述預選部份之步驟(a)產物之至少約30重量%已於步驟(b)被寡聚合時被添加。

步驟(b)可於大氣壓時完成。溫和之升高壓力(例如，至50磅/英吋<sup>2</sup>)可被使用且對於使反應時間達最小係所期望的，但因亞乙烯基烯烴之高反應性因而並非必要。步驟(b)之反應時間及溫度被選擇以有效獲得良好轉化成所欲產物。一般，約0°至70°C之溫度被使用，且總反應時間係約1/2至5小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(27)

本發明方法之步驟(b)之產物具有預選定之所欲性質，特別是黏度。典型上，步驟(b)之產物之特徵在於移除未反應單體及二聚物後，具有3及100cSt間之黏度，110與180間之黏度指數，少於-30°C之流點，及於250°C時之2%與25%間之Noack揮發性。

下列範例被用以例示此間揭示之本發明之某些特殊實施例。此等範例係僅用以例示之用，且不應被作為限制此間揭露之新穎發明之範圍而解釋之，因其具有落於所揭示發明之範圍及精神內之對熟習此項技藝者係明顯之許多不同改良及改變。

### 範例

二茂金屬錯合物及其它有機金屬化合物之所有製備係於氮氣下之套箱內完成。流體樣品內之終端亞乙烯基含量之決定係使用NMR之積分烯烴區域內之峰值面積而得之。分子量係使用凝膠滲透色譜術(GPC)決定。所有黏度計性質係使用適當ASTM方法測量。

前三個範例係例示於三個不同溫度時之藉由具甲基鋁噁唑活化劑之二茂錯氯化物催化之1-庚烯之於步驟(a)之聚合反應。範例4不同處係以硼酸鹽活化劑替代二茂錯二甲基於步驟(a)中被使用。

### 範例1

2公升之Parr反應器(於氮氣下)被注以1096克之乾燥1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

線

## 五、發明說明 ( 28 )

癸烯且被帶至65°C並攪拌之。催化劑係藉由使於20毫升甲苯內之37.0毫克之雙(環戊二烯基)鋁二氯化物溶液及於甲苯內之38.9毫升之甲基鋁噁唑(MAO)溶液(10重量%，於甲苯中， $d=0.860$ 克/毫升，5.08重量%之Al)預混合10分鐘而製得。催化劑溶液使用注射容器注射至Parr反應器。反應於65°C之溫度攪拌3小時，然後使內容物倒至含有200毫升之2N NaOH之驟冷容器內而驟冷之，且有機層被清洗。有機層其後以蒸餾水(2x200毫升)清洗且於MgSO<sub>4</sub>上乾燥。於減壓下移除未反應之癸烯形成948.5克之清晰流體之隔離。於減壓下進一步蒸餾此流體形成294.1克(31.0%)之二聚物C<sub>20</sub>流體之隔離物，其藉由NMR測量具有大於80%之亞乙烯基。一旦二聚物被移除，底部部份於一組標準氫化反應條件(於170°C，400psi之氫，使用於Kieselguhr催化劑上之Ni)下氫化，以製備具下述性質之高黏度指數(VI)之合成基本原料：

100°C時之KV，cSt	9.50
40°C時之KV，cSt	54.1
-40°C時之KV，cSt	14825
黏度指數(VI)	161
流點，C	-56
250時之Noack，損失率%	6.7

### 範例 2

此實驗係以與範例1相同之方式進行，但聚合溫度係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

## 五、發明說明 ( 29 )

於75°C。於驟冷及清洗後，於減壓下移除未反應之癸烯，形成941.8克之清浙流體之隔離。於減壓下進一步蒸餾此流體形成369.4克(39.2%)之以NMR測量具大於80%之亞乙烯基之二聚物C20流體之隔離。一旦二聚物被移除，底部部份於一組標準氫化反應條件(於170°C，400psi之氫，使用於Kieselguhr催化劑上之Ni)下氫化，以製備具下述性質之高黏度指數(VI)之合成基本原料：

100°C時之KV，cSt	7.0
40°C時之KV，cSt	36.2
-40°C時之KV，cSt	8036
黏度指數(VI)	155
流點，C	-62
250時之Noack，損失率%	8.6

### 範例3

此實驗係以與範例1相同之方式進行，但聚合溫度係於100°C。於驟冷及清洗後，於減壓下移除未反應之癸烯，形成908.6克之清浙流體之隔離。於減壓下進一步蒸餾此流體形成475.8克(52.4%)之以NMR測量具大於80%之亞乙烯基之二聚物C20流體之隔離。一旦二聚物被移除，底部部份於一組標準氫化反應條件(於170°C，400psi之氫，使用於Kieselguhr催化劑上之Ni)下氫化，以製備具下述性質之高黏度指數(VI)之合成基本原料：

## 五、發明說明 ( 30 )

100°C 時之KV, cSt	5.5
40°C 時之KV, cSt	26.5
-40°C 時之KV, cSt	4822
黏度指數(VI)	152
流點, C	-69
250時之Noack, 損失率%	9.1

## 範例 4

2公升之Parr反應器(於氮氣下)被注以882克之乾燥1-癸烯且被加熱至100°C並攪拌之。催化劑係藉由使於20毫升甲苯內之3.5毫克之雙(環戊二烯基)鋁二甲基溶液及於50毫升之甲苯內之11.1毫克之N,N-二甲基苯胺陽離子四(全氟苯基)硼酸鹽及0.20毫升之三異丁基鋁預混合10分鐘而製得。催化劑溶液使用注射容器注射至Parr反應器。反應於100°C之溫度攪拌3小時,然後使內容物倒至含有200毫升之2N NaOH之驟冷容器內而驟冷之,且有機層被清洗。有機層其後以蒸餾水(2x200毫升)清洗且於MgSO<sub>4</sub>上乾燥。於減壓下移除未反應之癸烯形成197.2克之清淅流體之隔離。於減壓下進一步蒸餾此流體形成49.2克(24.9%)之二聚物C<sub>20</sub>流體之隔離物,其藉由NMR測量具有約60%之亞乙烯基。一旦二聚物被移除,底部部份於一組標準氫化反應條件(於170°C, 400psi之氫,使用於Kieselguhr催化劑上之Ni)下氫化,以製備具下述性質之高黏度指數(VI)之合成基本原料:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 31 )

100°C 時之KV, cSt	11.4
40°C 時之KV, cSt	68.6
-40°C 時之KV, cSt	24210
黏度指數(VI)	160
流點, C	-57
250時之Noack, 損失率%	5.5

下述表格顯示自範例1-4隔離之C20%(癸烯二聚物)。  
NMR分析指示範例1-3之大於80%之亞乙烯基烯烴，範例4  
顯示約60%之亞乙烯基烯烴含量。

	C20二聚物%
範例1	31.0
範例2	39.2
範例3	52.4
範例4	24.9

於範例5中，範例1-3之步驟(a)之產物之二聚物(C20)部份於步驟(b)中與1-癸烯反應形成更有用之產物，主要係三聚物(C30)及四聚物(C40)。範例6證實若步驟(b)之產物之二聚物部份使用硼酸鹽活化劑或MAO活化劑製備，步驟(b)之產物係不受影響。

範例5

1-加侖之Parr反應器被注以643.0克之C20二聚物流體(自範例1-3隔離)、357.0克之1-癸烯、2.0克之1-丁醇，且被加熱至50°C並攪拌之。三氟化硼被引入且其被緩慢調整至20 psi之穩定態壓力。反應混合物被攪拌90分鐘。反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 32 )

混合物以500克之8%NaOH驟冷，且以蒸餾水清洗。於減壓下(200°C，0.05 mmHg)移除未反應及揮發性之流體，形成804.7克之清浙流體之隔離，其於一組標準氫化反應條件(於170°C，400psi之氫，使用於Kieselguhr催化劑上之Ni)下氫化，以製備具下述性質之高黏度指數(VI)之合成基本原料：

100°C時之KV，cSt	4.3
40°C時之KV，cSt	19.4
-40°C時之KV，cSt	2942
黏度指數(VI)	134
流點，C	<-66
250時之Noack，損失率%	10.3

### 範例6

1-加侖之Parr反應器被注以536.0克之C20二聚物流體(自相同於範例4之操作隔離，二茂金屬錯合物/硼酸鹽催化劑系統)、356.0克之1-癸烯、1.0克之1-丙醇，且被加熱至35°C並攪拌之。三氟化硼被引入且其被緩慢調整至20psi之穩定態壓力。反應混合物被攪拌2小時。產物以相同於範例5之方式隔離，於氫化作用前形成700.9克之清浙流體之隔離。此產物混合物之氣體色譜術分析實質上係相同於當此實驗之C20二聚物流體以範例1-3之C20流體取代時隔離之產物。此表示具相同物理性質之流體被獲得，作為自二茂金屬錯合物/MAO催化劑系統(範例1-3)及二茂金屬錯合物/硼酸鹽催化劑系統(範例4)衍生之二聚物產物。

範例7例示步驟(a)之產物之二聚物(C20)部份與1-十二碳烯反應以製得步驟(b)之產物，主要係C32，其係不易藉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂

## 五、發明說明 ( 33 )

由任何一步驟方法以高產率製得。範例9不同於範例7係在於十四碳烯被用於步驟(b)，再次製得產物，其主要係C34，其係不易藉由任何一步驟方法以高產率製得。

範例8例示步驟(a)之1-癸烯之聚合反應，其後移除未反應之1-癸烯，及其後於步驟(b)中使步驟(a)之所有剩餘產物與1-十二碳烯反應。因此，步驟(a)之產物之二聚物部份可於步驟(b)中被轉化成更有用之更高之寡聚物，其可使其先與步驟(a)之產物之剩餘者移除或不移除。

### 範例7

1-加侖之Parr反應器被注以651.2克之C20二聚物流體(自範例1-3隔離)、400.1克之1-十二碳烯、1.0克之1-丙醇，且被加熱至45°C並攪拌之。三氟化硼被引入且其被緩慢調整至20psi之穩定態壓力。反應混合物被攪拌2小時。反應混合物以500克之8%NaOH驟冷，且以蒸餾水清洗。於減壓下(230°C，0.05 mmHg)移除未反應及揮發性之流體，形成870.2克之清浙流體之隔離，其於一組標準氫化反應條件(於170°C，400psi之氫，使用於Kieselguhr催化劑上之Ni)下氫化，以製備具下述性質之高黏度指數(VI)之合成基本原料：

100°C時之KV，cSt	4.7
40°C時之KV，cSt	21.8
-40°C時之KV，cSt	3870
黏度指數(VI)	141
流點，C	<-63
250時之Noack，損失率%	7.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂

## 五、發明說明 ( 34 )

### 範例 8

起先，2公升之Parr反應器(於氮氣下)被注以1094克之乾燥1-癸烯且被加熱至100°C並攪拌之。催化劑係藉由使於20毫升甲苯內之37.0毫克之雙(環戊二烯基)鋁二氯化物溶液及於甲苯內之38.9毫升之甲基鋁噁唑(MAO)溶液(10重量%，於甲苯中， $d=0.860$ 克/毫升，5.08重量%之Al)預混合10分鐘而製得。催化劑溶液使用注射容器注射至Parr反應器。反應於100°C之溫度攪拌3小時，然後使內容物倒至含有200毫升之2N NaOH之驟冷容器內而驟冷之，且有機層被清洗。有機層其後以蒸餾水(2x200毫升)清洗且於MgSO<sub>4</sub>上乾燥。於減壓下移除未反應之癸烯形成908.6克之清淅流體之隔離。於其後步驟中，1-加侖之Parr反應器被注以710.0克之上述隔離之流體、357.0克之1-十二碳烯、3.0克之1-丁醇，且被加熱至50°C並攪拌之。三氟化硼被引入且其被緩慢調整至20psi之穩定態壓力。反應混合物被攪拌2小時。反應混合物以500克之8%NaOH驟冷，且以蒸餾水清洗。於減壓下(220°C，0.05 mmHg)移除未反應及揮發性之流體，形成844.2克之清淅流體之隔離，其於一組標準氫化反應條件(於170°C，400psi之氫，使用於Kieselguhr催化劑上之Ni)下氫化，以製備具下述性質之高黏度指數(VI)之合成基本原料：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

## 五、發明說明 ( 35 )

100°C 時之KV, cSt	5.5
40°C 時之KV, cSt	27.1
-40°C 時之KV, cSt	5184
黏度指數(VI)	147
流點, C	-60
250時之Noack, 損失率%	7.1

範例 9

1-加侖之Parr反應器被注以650.0克之C20二聚物流體(自範例1-3隔離)、350.0克之1-十四碳烯、1.0克之1-丙醇，且被加熱至40°C並攪拌之。三氟化硼被引入且其被緩慢調整至20psi之穩定態壓力。反應混合物被攪拌2小時。反應混合物以500克之8%NaOH驟冷，且以蒸餾水清洗。於減壓下(248°C, 0.05 mmHg)移除未反應及揮發性之流體，形成846.7克之清浙流體之隔離，其於一組標準氫化反應條件(於170°C, 400psi之氫，使用於Kieselguhr催化劑上之Ni)下氫化，以製備具下述性質之高黏度指數(VI)之合成基本原料：

100°C 時之KV, cSt	5.2
40°C 時之KV, cSt	24.9
-40°C 時之KV, cSt	4920
黏度指數(VI)	147
流點, C	-51
250時之Noack, 損失率%	4.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂

## 五、發明說明 ( 36 )

### 範例 10

使用選自化學式 5-12 之催化劑之典型聚合反應範例係依如下所述為之：於 150 毫升之氯苯內之 100 毫克 (0.068 毫莫耳) 之 Pd- $\alpha$  二亞胺錯合物  $[2,6-(iPr)_2C_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3, 2,6-(iPr)_2Pd(CH_2)_3C(O)OMe] B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4$  之溶液於氮氣下被轉移至 2-公升之 Parr 反應器內。反應器被加熱至 65°C 且溶液於此溫度藉由機械式攪拌器攪拌。反應器以乙烯加壓至 100 kPa 且聚合反應持續 10 小時。反應藉由排氣自乙烯減壓且反應於 10 小時後以相似於範例 1 之方式驟冷，且產物被隔離。藉由改變催化劑、聚合反應溫度、乙烯壓力或其等之組合可製備黏度為 2 至大於 500 cSt 變化之產物。

### 範例 11

使用選自化學式 5-12 之催化劑之另一典型聚合反應範例係依如下所述為之：於 150 毫升之氯苯內之 100 毫克 (0.069 毫莫耳) 之 Pd- $\alpha$  二亞胺錯合物  $[2,6-(iPr)_2C_6H_3N=C(H)-C(H)=NC_6H_3, 2,6-(iPr)_2Pd(CH_2)_3C(O)OMe] B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4$  之溶液於氮氣下被轉移至 2-公升之 Parr 反應器內。反應器被加熱至 65°C 且溶液於此溫度藉由機械式攪拌器攪拌。反應器以乙烯加壓至 100 kPa 且聚合反應持續 10 小時。反應藉由排氣自乙烯減壓且反應於 10 小時後以相似於範例 1 之方式驟冷，且產物被隔離。藉由改變催化劑、聚合反應溫度、乙烯壓力或其等之組合可製備黏度為 2 至大於 500 cSt 變化之產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 ·

## 五、發明說明 ( 37 )

範例 12

使用選自化學式 5-12 之催化劑之另一典型聚合反應範例係依如下所述為之：於 150 毫升之氯苯內之 100 毫克 (0.068 毫莫耳) 之 Pd- $\alpha$  二亞胺錯合物 [2,6-(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=C(Me)-C(Me)=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>2,6-(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>Pd (Me)(OEt<sub>2</sub>)] B {3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> 之溶液於氮氣下被轉移至 2-公升之 Parr 反應器內。反應器被加熱至 65°C 且溶液於此溫度藉由機械式攪拌器攪拌。反應器以乙烯加壓至 100kPa 且聚合反應持續 10 小時。反應藉由排氣自乙烯減壓且反應於 10 小時後以相似於範例 1 之方式驟冷，且產物被隔離。藉由改變催化劑、聚合反應溫度、乙烯壓力或其等之組合可製備黏度為 2 至大於 500cSt 變化之產物。

範例 13

使用選自化學式 5-12 之催化劑之另一典型聚合反應範例係依如下所述為之：於 150 毫升之氯苯內之 100 毫克 (0.071 毫莫耳) 之 Ni- $\alpha$  二亞胺錯合物 [2,6-(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=C(Me)-C (Me)=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>2,6-(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>Ni(Me)(OEt<sub>2</sub>)] B {3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> 之溶液於氮氣下被轉移至 2-公升之 Parr 反應器內。反應器被加熱至 65°C 且溶液於此溫度藉由機械式攪拌器攪拌。反應器以乙烯加壓至 100kPa 且聚合反應持續 10 小時。反應藉由排氣自乙烯減壓且反應於 10 小時後以相似於範例 1 之方式驟冷，且產物被隔離。藉由改變催化劑、聚合反應溫度、乙烯壓力或其等之組合可製備黏度為 2 至大於 500cSt 變化之產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

## 五、發明說明 ( 38 )

範例 14

使用選自化學式 5-12 之催化劑之另一典型聚合反應範例係依如下所述為之：於 150 毫升之氯苯內之 100 毫克 (0.072 毫莫耳) 之 Ni- $\alpha$  二亞胺錯合物 [2,6-(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=C(H)-C(H)=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>2,6-(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>Ni (Me)OEt<sub>2</sub>] B {3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> 之溶液於氮氣下被轉移至 2-公升之 Parr 反應器內。反應器被加熱至 65°C 且溶液於此溫度藉由機械式攪拌器攪拌。反應器以乙烯加壓至 100kPa 且聚合反應持續 10 小時。反應藉由排氣自乙烯減壓且反應於 10 小時後以相似於範例 1 之方式驟冷，且產物被隔離。藉由改變催化劑、聚合反應溫度、乙烯壓力或其等之組合可製備黏度為 2 至大於 500cSt 變化之產物。

由上述描述，明顯地本發明之目的已被達成。雖然僅有某些實施例已被例示，另外之實施例及各種改質對熟習此項技藝者自上述描述係明顯的。此等及其它變化被認為係等化物且係於本發明之精神及範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

後

四、中文發明摘要(發明之名稱：寡聚物油及其製備)

一種選擇性製備具預定性質之寡聚物之多步驟方法，其中該第一步驟包含於包含本體配位基過渡金屬催化劑之催化劑存在中聚合包含一或多種之 $C_3$ - $C_{20}$ 之1-烯烴之原料第一步驟，及其中其後步驟包含寡聚合第一步驟之產物之至少一預定部份。

英文發明摘要(發明之名稱：OLIGOMER OILS AND THEIR MANUFACTURE)

A multistep process for the selective production of an oligomer oil having predetermined properties in which the first step involves the polymerization of a feedstock containing one or more  $C_3$  to  $C_{20}$  1-olefins in the presence of a catalyst comprising a bulky ligand transition metal catalyst and in which a subsequent step involves the oligomerization of at least a preselected fraction of the product of the first step.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

第89119652號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：92年4月

1. 一種選擇性製備寡聚物油之方法，該寡聚物包含少於35%之具有二或較少之單體單位的寡聚物以及至少60%之具有三單體單位的寡聚物，該方法包含：

(a)於包含化學計量化學式1之本體配位基過渡金屬錯合物及活化含量之包含有機鋁化合物或烴基硼化合物或其混合物之活化劑之催化劑系統存在下，使包含一或更多種之於2-碳原子上具至少一氫、於3-碳原子上具至少二氫及於4-碳上具至少一氫之線性C<sub>4</sub>至C<sub>20</sub>的單體性1-烯烴之供料聚合：

化學式1



其中，L係本體配位基，M係過渡金屬，X及X<sup>1</sup>可為相同或相異，且係個別選自鹵素、具有1-20個碳原子之烴基或烴氧基，m係1-3，n係0-3，p係0-3，且整數m+n+p之總和係相對應於過渡金屬價數，

藉此形成產物混合物，該產物混合物包含其至少一部份具有位於其預定範圍外之性質的產物分佈；以及在包括一在-100°C至+300°C範圍間的溫度之反應條件下，藉此形成一種聚合的產物混合物，該聚合的產物混合物包含一基本上終結之不飽和之黏性之基本上含1-烯烴之分子量為300與10,000間之聚(1-烯烴)或共聚(1-烯烴)，其展現

## 六、申請專利範圍

多於80%之終端亞乙烯基含量；及

(b)於酸性寡聚合反應催化劑存在中，使步驟(a)內形成之產物混合物之至少相當低分子量之聚合部份寡聚合，藉此形成前述之寡聚物油；

其中所得的產物混合物包含少於35重量%之具有二或較少之單體單位的寡聚物以及至少60重量%之具有三之單體單位的寡聚物。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該前述之本體配位基過渡金屬錯合物含有數個形成基群的鍵結原子，該基群任擇地與一或多個任擇之雜原子呈環狀。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該前述之本體配位基過渡金屬錯合物係一二茂金屬錯合物。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該二茂金屬錯合物係以化學計量化學式2表示：

化學式2

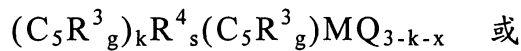


其中每一Cp係被取代或未被取代之環戊二烯基或茛基環，且其上之每一此取代基可為相同或相異，且係具1至20個碳原子或至少二個碳原子一起形成C<sub>4</sub>或C<sub>6</sub>環之一部份之烷基、烯烴、芳基、烷芳基或芳烷基；其中M係IV、V或VI族之過渡金屬；其中R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>係個別選自鹵素、烴基、烴氧基，每一者具有1-20個碳原子；且其中m係1-3，n係0-3，p係0-3，且m+n+p之總和係相對應於M之氧化態。

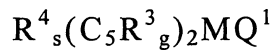
## 六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該二茂金屬錯合物係以化學計量化學式3或4表示：

化學式3



化學式4

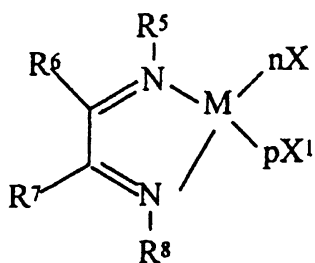


其中每一  $C_5R^3_g$  係被取代或未被取代之環戊二烯基，其中每一  $R^3$  可為相同或相異，且係氫、具1至20個碳原子或至少二個碳原子一起結合形成  $C_4$  或  $C_6$  環之一部份之烷基、烯烴、烷芳基、芳基或芳烷基；其中  $R^4$  係1) 含有1至4個碳原子之伸烷基，或2) 二烷基鍍或矽或烷基磷或胺基，且  $R^4$  係於其上取代及橋接二  $C_5R^3_g$  環或使一  $C_5R^3_g$  環橋接至M，其中每一Q可為相同或相異且係具1至20個碳原子之烷基、烯烴、芳基、烷芳基或芳烷基或鹵素，且Q'係具1至20個碳原子之亞烷基；當k係0時x係1，其它者x係0；且其中s係0或1；且當s係0時，g係5且k係0, 1或2；且當s係1時，g係4且k係1。

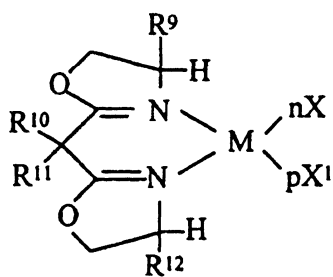
6. 如申請專利範圍第4項之方法，其中於該配位基過渡金屬錯合物內之該配位基過渡金屬係為金屬係周期表第IVB族之金屬。
7. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該前述本體配位基過渡金屬錯合物具有下述化學計量化學式：

化學式5

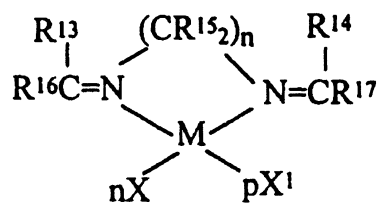
## 六、申請專利範圍



化學式 6



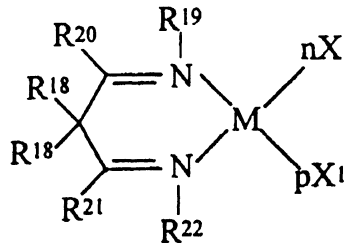
化學式 7



或

化學式 8

## 六、申請專利範圍



其中

M係選自Ti、Zr、Sc、V、Cr、稀土金屬、Fe、Co、Ni或Pd；

X及X<sup>1</sup>係個別選自鹵素、具1至20個碳原子之烴基及烴氧基；

n及p係總和為M之價數減2之整數；

R<sup>5</sup>及R<sup>8</sup>每一者係個別為烴基或被取代之烴基，但結合至亞胺基之氮原子之碳原子具有至少二與其結合之碳原子；

R<sup>6</sup>及R<sup>7</sup>每一者係個別為氫、烴基、被取代之烴基，或R<sup>6</sup>及R<sup>7</sup>一起係形成碳環之伸烴基或被取代之伸烴基；

R<sup>9</sup>及R<sup>12</sup>每一者係個別為氫、烴基或被取代之烴基；

R<sup>10</sup>及R<sup>11</sup>每一者係個別為氫、烴基或被取代之烴基；

每一R<sup>15</sup>係個別為氫、烴基或被取代之烴基；或二R<sup>15</sup>一起形成環；

R<sup>16</sup>係烴基或被取代之烴基，且R<sup>13</sup>係氫、烴基或被

## 六、申請專利範圍

取代之烴基，或 $R^{16}$ 及 $R^{13}$ 一起形成環；

$R^{17}$ 係烴基或被取代之烴基，且 $R^{14}$ 係氫、烴基或被取代之烴基，或 $R^{17}$ 及 $R^{14}$ 一起形成環；

每一 $R^{18}$ 係個別為氫、烴基或被取代之烴基；

$R^{19}$ 及 $R^{22}$ 每一者係個別為烴基或被取代之烴基，但結合至亞胺基之氮原子之碳原子具有至少二與其結合之碳原子；

$R^{20}$ 及 $R^{21}$ 每一者係個別為氫、烴基或被取代之烴基；

每一 $R^{23}$ 係個別為烴基或被取代之烴基，但於該烯烴內之任何烯烴鍵係藉由四級碳原子或至少二飽和碳原子與任何其它烯烴鍵或芳族環分離；

化學式7中之 $n$ 係2或3；

但，

當錯合物具有化學計量化學式7之結構時， $M$ 非Pd；且

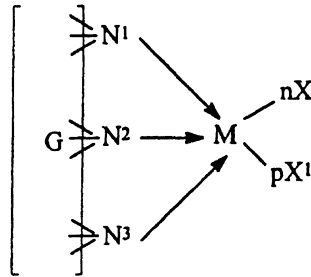
當 $M$ 係Pd時，二烯係不存在。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中於過渡金屬係Co、Fe、Ni或Pd。
9. 如申請專利範圍第7項之方法，其中於過渡金屬係Ni或Pd。
10. 如申請專利範圍第7項之方法，其中於錯合物具有化學式8之結構。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該前述本體配位基

## 六、申請專利範圍

過渡金屬錯合物係化學計量化學式9之錯合物：

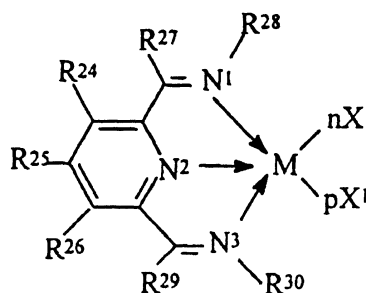
化學式9



其中三個氮原子 $N^1$ 、 $N^2$ 及 $N^3$ 係配位鍵結至選自Co、Fe、Ru及Mn之過渡金屬M；其中G包含一或多者之該三個氮原子 $N^1$ 、 $N^2$ 及 $N^3$ 係被共同或個別鍵結之有機部份；其中X及 $X^1$ 係個別選自鹵素、具有1至20個碳原子之烴基及烴氧基；其中n及p係總和為M之價數減3之整數；且其中當M係Co時，n及p之整數總和係1、2或3，當M係Ru時，n及p之總和係2、3或4，當M係Fe時，n及p之總和係2或3，且當M係Mn時，n及p之總和係1、2、3或4。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該前述配位基過渡金屬錯合物具有化學式10之結構：

化學式10



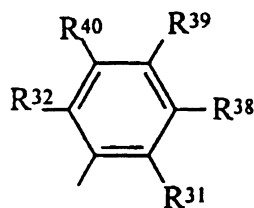
## 六、申請專利範圍

其中M係Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Ru[II]、Ru[IV]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]或Mn[IV]；其中X及X<sup>1</sup>係個別選自鹵素、具有1至20個碳原子之烴基及烴氧基；其中n及p係總和為M之價數之整數；其中R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>及R<sup>29</sup>係個別選自氫、鹵素、烴基、被取代之烴基、雜烴基及被取代之雜烴基，且其中

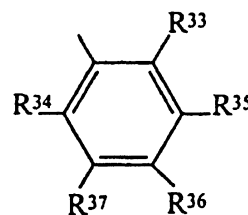
(1)當M係Fe、Co或Ru時，R<sup>28</sup>及R<sup>30</sup>係個別選自氫、鹵素、烴基、被取代之烴基、雜烴基及被取代之雜烴基；且當R<sup>24</sup>-R<sup>30</sup>之任何二或更多者係烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基，該二或更多者可被鍵結而形成一或更多之環狀取代基，或

(2)當M係Fe、Co、Mn或Ru時，R<sup>28</sup>係以如下所示之化學計量之化學式11表示，且R<sup>30</sup>係以化學計量之化學式12表示：

化學式11



化學式12



其中R<sup>31</sup>至R<sup>40</sup>係個別選自氫、鹵素、烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基；且其中當R<sup>24</sup>至R<sup>27</sup>、R<sup>29</sup>及R<sup>31</sup>至R<sup>40</sup>之任何二或更多者係烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基，該二或更多者可被鍵

## 六、申請專利範圍

結而形成一或多者之環狀取代基；但當化學式11或12之環系統無一者形成聚芳族熔融環系統時， $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 及 $R^{34}$ 之至少一者係烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基，或

(3)當M係Fe、Co、Mn或Ru時， $R^{28}$ 係具有化學式 $-NR^{41}R^{42}$ 之基，且 $R^{30}$ 係具有化學式 $-NR^{43}R^{44}$ 之基，其中 $R^{41}$ 至 $R^{44}$ 係個別選自氫、鹵素、烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基；且其中當 $R^{24}$ 至 $R^{27}$ 、 $R^{29}$ 及 $R^{41}$ 至 $R^{44}$ 之任何二或更多者係烴基、被取代之烴基、雜烴基或被取代之雜烴基，此二或更多者可被鍵結而形成一或多者之環狀取代基。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(a)之該聚合反應催化劑係菲利普型氧化鉻催化劑。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該活化劑係鋁噁唑。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該活化劑係選自線性甲基鋁噁唑、環狀甲基鋁噁唑及其等之混合物。
16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該活化劑係以每莫耳之過渡金屬錯合物為1至5,000莫耳之活化劑之莫耳比例使用之。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該活化劑係以每莫耳之過渡金屬錯合物為至少150莫耳之活化劑之莫耳比例使用之。
18. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該步驟(b)之催化劑

## 六、申請專利範圍

係酸性寡聚合反應催化劑系統。

19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該寡聚合反應催化劑系統包含三氟化硼及促進劑。
20. 如申請專利範圍第1項之方法，其中得自步驟(a)之全部產物係於步驟(b)中寡聚合。
21. 如申請專利範圍第1項之方法，其中得自步驟(a)之產物混合物之該前述相當低分子量部份與一或多種之包含4至20個碳原子之乙烯基烯烴係於步驟(b)中寡聚合。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中1-癸烯係於步驟(a)聚合，且含有20個及更少之碳原子之得自步驟(a)之產物混合物之相當低分子量部份及該前述一或多種之線性 $\alpha$ -烯烴之混合物係於步驟(b)寡聚合。
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中於該混合物內之該前述線性 $\alpha$ -烯烴係1-癸烯，且含有30至40個碳原子之寡聚物油係包含至少60%之步驟(b)之產物。
24. 如申請專利範圍第22項之方法，其中於該混合物內之該前述乙烯基烯烴係1-十二碳烯，且含有32至40個碳原子之寡聚物油係包含至少60%之步驟(b)之產物。
25. 如申請專利範圍第22項之方法，其中於該混合物內之該前述乙烯基烯烴係1-十四碳烯，且含有34至40個碳原子之寡聚物油係包含至少60%之步驟(b)之產物。