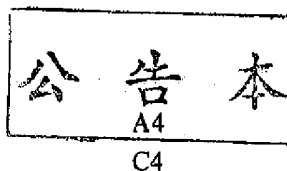


申請日期	86. 2. 19.
案 號	86101973
類 別	C08F 4/646



(以上各欄由本局填註)

469276

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	經支撐之觸媒系統
	英 文	"SUPPORTED CATALYST SYSTEMS"
二、發明 創作人	姓 名	1.約翰 林屈 2.大衛 菲屈爾 3.漢斯-黑慕特 鉤茲 4.剛瑟 史屈威爾
	國 籍	1.英國 2.3.4.均德國
	住、居所	1.德國蒙薰區巴屈街15號 2.德國戈芬區雷菲森街12號 3.德國弗瑞薰區雷安溫堡11號 4.德國弗瑞薰區弗列利屈-彼茲街14號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	安德瑞斯·拜伯拜奇 維拉·史塔克

469276

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

德 國(地區) 申請專利，申請日期：1996.2.20 案號：196 06 167.9 ☒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

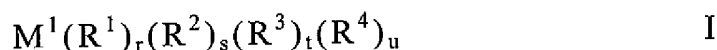
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明是關於經支撐之觸媒系統可以下列反應來獲得

A) 一種無機載體與一個通式I的金屬化合物反應



在此

M^1 為鹼金屬，鹼土金屬或周期表中第III或IV主族的金屬，

R^1 為氫， C_1-C_{10} -烷基， C_6-C_{15} -芳香基，烷基芳香基或芳香基烷基，於烷基中各具有1至10個碳原子而於芳香基中各有6至20個碳原子，

R^2 至 R^4 為個氫，鹵素， C_1-C_{10} -烷基， C_6-C_{15} -芳香基，烷基芳香基，芳香基烷基，烷氧基或二烷基胺基，於烷基中各具有1至10個碳原子，而於芳香基中各有6至20個碳原子，

r 為1至4的整數

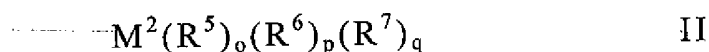
以及

s, t 和 u 是0至3的整數， $s+r+t+u$ 的總合相當於 M^1 的價數，

B) 根據A)所獲得的物質與一種呈金屬二鹵化物形式之金屬雙環戊二烯錯合物和可形成金屬雙環戊二烯離子之化合物反應

以及

C) 接著與一種通式II的金屬化合物進行反應



其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

M^2 為鹼金屬，鹼土金屬或周期表中第III主族的金屬，

R^5 為氫， C_1-C_{10} -烷基， C_6-C_{15} -芳香基，烷基芳香基或芳香基烷基，於烷基中各具有1至10個碳原子，而於芳香基中各具有6至20個碳原子，

R^6 和 R^7 為氫，鹵素， C_1-C_{10} -烷基， C_6-C_{15} -芳香基，烷基芳香基，芳香基烷基或烷氧基，於烷基中各具有1至10個碳原子，而於芳香基中各有6至20個碳原子，

o 為1至3的整數

以及

p 和 q 為0至2的整數， $o+p+q$ 的總合相當於 M^2 的價數。

本發明進一步地與此經支撐之觸媒系統的製備程序和其於聚烯烴製備上的用途有關。

在近幾年，均勻的金屬雙環戊二烯觸媒可獲得具有較窄分子量分佈和高化學均一性之良好聚-1-烯烴。然而，工業上的用途需要將這些觸媒轉變為非均勻形式，使觸媒的操作簡便容易和有效地控制產品的形態。支撐之金屬雙環戊二烯觸媒本質上是已知的。所以，EP-A 323 716描述這些系統，其中濕 SiO_2 與三烷基鋁反應得到一個alumoxane-laden的載體。金屬雙環戊二烯是用於此載體以形成一個活性觸媒。

WO91/09882揭露利用二烷基金屬雙環戊二烯與一種離子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

化合物反應混合物，來製備經支撐之陽離子金屬雙環戊二烯觸媒，其具有一個布忍斯特酸當作無機載體的陽離子和一個無配位的相反離子，如肆(五氟苯基)硼酸鹽當作陰離子。在此也可獲得一個活性觸媒。

類似經支撐之觸媒系統也被揭露於WO 94/03506和WO 95/14044中。

EP-A 628 574描述經支撐之觸媒系統，其中一個金屬雙環戊二烯二鹵化物與一個烷基鋁在氫化硼酸鹽的存在下反應，以及應用相對於聚合化是活性的此溶液於載體上。

這些已活化的觸媒造成觸媒進入反應器在測量上的困難。

但這是仍保持無活性和無法被活化直到一個後序步驟如在測量期間或其在反應器內才被活化的優點。

EP-A 613 908揭露經支撐之金屬雙環戊二烯觸媒系統，某些系統是不被活化的直到他們在反應器中。但是，所形成的聚合物具有較寬分子量分佈 M_w/M_n 。

WO 95/15815描述以支撐一個金屬雙環戊二烯二鹵化物和一個硼酸鹽於交聯聚合物上所獲得的觸媒。無活性之無機載體的使用讓觸媒在聚合反應器中活化後只具有輕微的酌活性或完全沒有活性。

本發明的目的是提供不具有上述缺點的經支撐之觸媒系統，特別的在任何想要的時間都可被活化，對空氣和水份不敏感，可長期儲存且不易著火，所形成的聚合物具有較窄的分子量分佈之觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

我們發現此目的可以最初所定義的經支撐之觸媒系統來達到。

我們進一步發現此經支撐之觸媒系統的製備程序和其在聚烯烴製備上的用途。

奇異的經支撐之觸媒系統是由一個無機載體與一個第一階段A)之通式為I的金屬化合物反應所獲得的。

所用的載體最好為細固體，其粒徑是從1至200微米，特別是從30至70微米。

適用的載體實例為矽膠，最好其化學式為 $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ ，在此a是從0至2，最好是從0至0.5，所以其為矽酸鋁或矽石。這種產品可購買得到，例如Grace公司的矽膠332。

其他無機化合物，如 Al_2O_3 或 MgCl_2 ，或含這些化合物的混合物也用來當作載體。

常用通式I的金屬化合物最好是這些 M^1 是周期表中第III主族的金屬，特別是鋁， R^1 是 C_1 - C_{10} -烷基，以及 R^2 至 R^4 皆為 C_1 - C_{10} -烷基的化合物。最好例子中， M^1 是鋁，u是0，特別地 R^1 至 R^3 是相同的，最好是甲基，乙基，異丁基，己基，其中以異丁基為最佳。

通式I的金屬化合物最好以溶液的方式加入懸浮的載體中。適用的溶劑或懸浮劑最好是烴類如庚烷。金屬化合物I的量可在一寬範圍中作變化，最低量則視載體中的烴基數而定。溫度，反應時間和程序本質上無限制，最好溫度是從0至80°C反應時間是從0.1至48小時。

經證明適合以如戊烷或己烷等之烴類，在載體預處理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

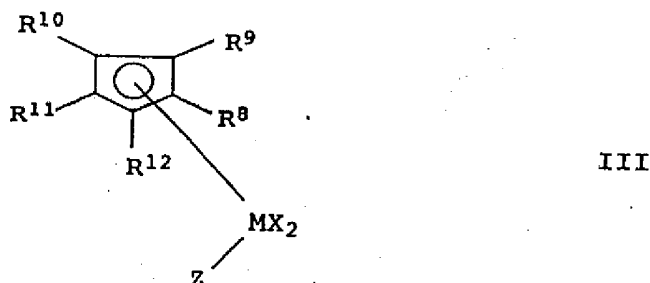
五、發明說明(5)

後，沖洗去除過量的金屬化合物並乾燥載體。

因此所製備的物質可儲存高達6個月而不會著火。

然後在進一步階段B)中，此物質與一個金屬二鹵化物形式的金屬雙環戊二烯錯合物，以及一個可形成金屬雙環戊二烯離子的化合物進行反應。

通用的金屬雙環戊二烯錯合物例子為具下列通式III之化合物：



在此

M 為鈦，鋯，哈，鈮，鈳或鉭，

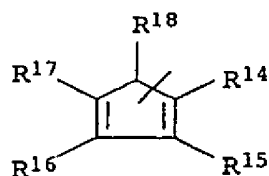
X 為氟，氯，溴或碘，

R^8 至 R^{12} 為個氫， C_1 - C_{10} -烷基，可帶有 C_1 - C_{10} -烷基之取代基的5-至7-環烷基， C_6 - C_{15} -芳香基或芳香基烷基，在此兩個相鄰的自由基可進一步形成4至15個碳原子的環狀基，或 $Si(R^{13})_3$ ，在此

R^{13} 為 C_1 - C_{10} -烷基， C_3 - C_{10} -環烷基或 C_6 - C_{15} -芳香基，

及

Z 為X或

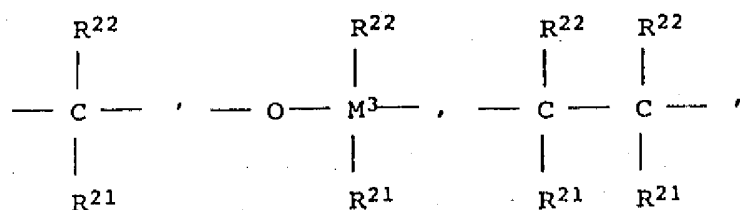
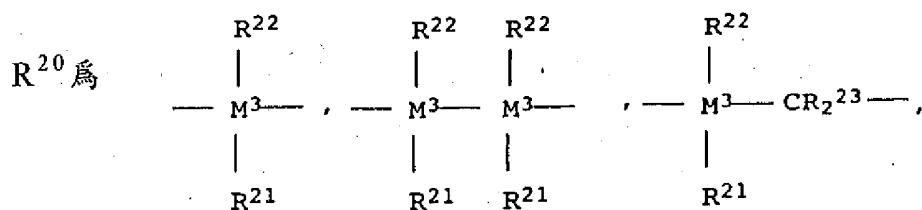


五、發明說明(6)

在此

R^{14} 至 R^{18} 為個氫， C_1 - C_{10} -烷基，可帶有 C_1 - C_{10} -烷基之取代基的5-至7-環烷基， C_6 - C_{15} -芳香基或芳香基烷基，在此兩個相鄰在一起的自由基可進一步形成4至15個碳原子的環狀基，或 $Si(R^{19})_3$ ，在此

R^{19} 為 C_1 - C_{10} -烷基， C_6 - C_{15} -芳香基或 C_3 - C_{10} -環烷基，或在此 R^{11} 和Z一起形成 $-R^{20}-A$ -基，在此



$= BR^{22}$, $= AlR^{22}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$, $= SO_2$,
 $= NR^{22}$, $= CO$, $= PR^{22}$ 或 $= P(O)R^{22}$,

在此 R^{21} ， R^{22} 和 R^{23}

為相同或為不同，是個氫，鹵素， C_1 - C_{10} -烷基， C_1 - C_{10} -氟烷基， C_6 - C_{10} -氟芳香基， C_6 - C_{10} -芳香基， C_1 - C_{10} -烷氧基， C_2 - C_{10} -烯基， C_7 - C_{40} -芳香基烷基， C_8 - C_{40} -芳香基烯基， C_7 - C_{40} -烷基芳香基，或在此兩個相鄰在的自由基以原子相連結可形成一個環，和

五、發明說明(7)

M^3 為矽，鋳或錫，

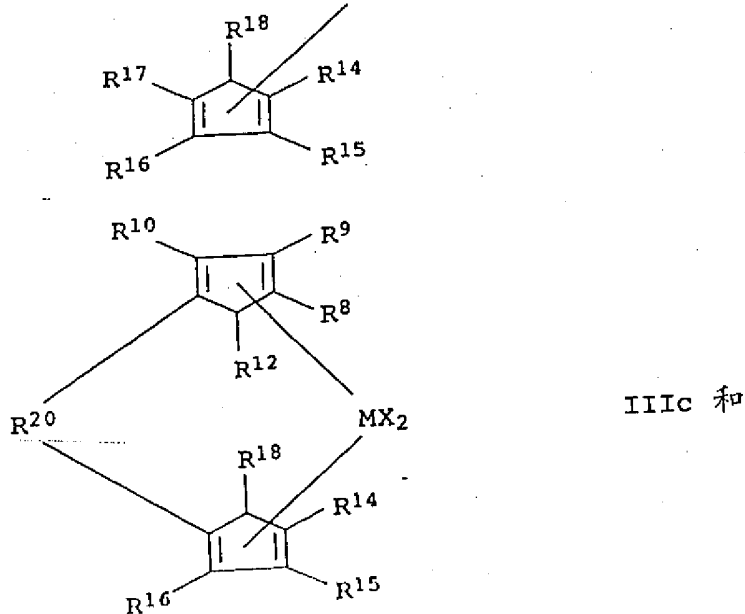
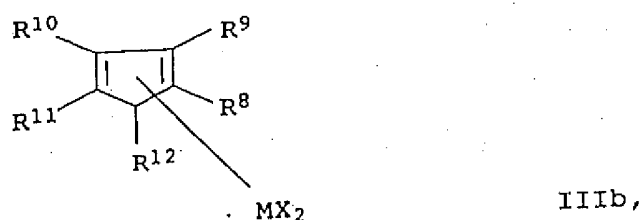
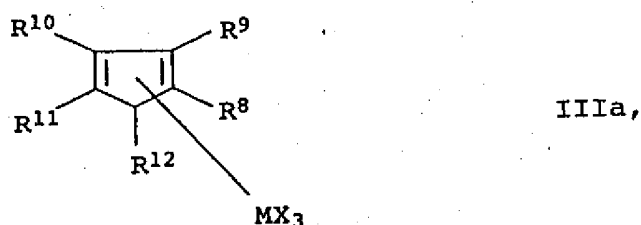
A 為 $-O-$ ， $-S-$ ， —NR^{24} 或 —PR^{24} ，在此

R^{24} 為 C_1-C_{10} -烷基， C_6-C_{15} -芳香基， C_3-C_{10} -環烷基，烷基芳香基，或 $\text{Si}(R^{25})_3$ ，和

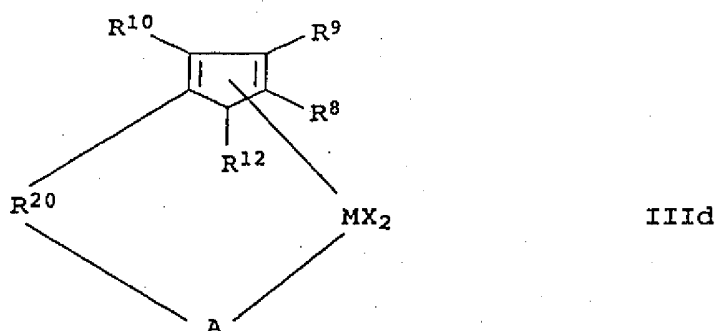
R^{25} 為氫， C_1-C_{10} -烷基， C_6-C_{15} -芳香基，其可以 C_1-C_4 -烷基或 C_3-C_{10} -環烷基來取代，

或在此 R^{11} 和 R^{17} 一起形成 $-R^{20}-$ 基。

在通式 III 之金屬雙環戊二烯錯合物中，最好是



五、發明說明(8)



自由基X可為相同也可為不同，但最好是相同。

通式IIIa之化合物最好是這些化合物，其中

M 為鈦，鋯或哈，

X 為氯和

R^8 至 R^{12} 為個氫或 C_1 - C_4 -烷基。

通式IIIb之化合物最好是這些化合物，其中

M 為鈦，鋯或哈，

X 為氯和

R^8 至 R^{12} 為個氫，或 C_1 - C_4 -烷基或 $Si(R^{13})_3$ 和

R^{14} 至 R^{18} 為個氫，或 C_1 - C_4 -烷基或 $Si(R^{19})_3$ 。

特別適用的通式IIIb的化合物是這些具有相同環戊二烯烷基之化合物。

特別適用的化合物包含雙(環戊二烯基)鋯二氯，雙(五甲基環戊二烯基)鋯二氯，雙(甲基環戊二烯基)鋯二氯，雙(乙基環戊二烯基)鋯二氯，雙(正丁基環戊二烯基)鋯二氯和雙(三甲基矽烷基環戊二烯基)鋯二氯。

通式IIIc之化合物最適用的是這些化合物，其中

R^8 至 R^{14} 是相同的且為個氫或 C_1 - C_{10} -烷基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

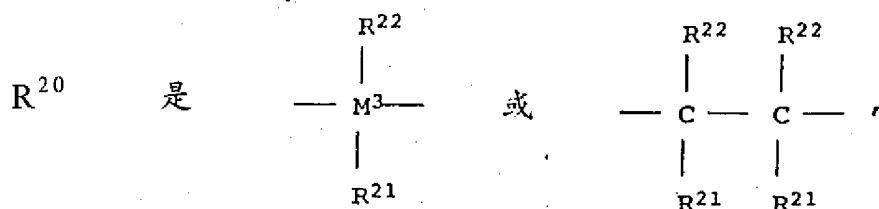
五、發明說明(9)

R^{12} 至 R^{18} 是相同的且為個氫，甲基，乙基，異丙基或第三丁基，

R^{10} 和 R^{16} 為 C_1 - C_4 -烷基

R^9 和 R^{15} 為個氫

或在同一邊之兩個相鄰的自由基 R^9 和 R^{10} 和在另一邊的 R^{15} 和 R^{16} 一起形成一個4至12碳原子的環基，



M 為鈦，鋯或哈和

X 為氯。

特別適用的錯合物化合物包含二甲基矽烷二基雙(環戊二烯基)鋯二氯，二甲基矽烷二基雙(印基)鋯二氯，二甲基矽烷二基雙(四氫印基)鋯二氯，乙烯雙(環戊二烯基)鋯二氯，乙烯雙(印基)鋯二氯，乙烯雙(四氫印基)鋯二氯，四甲基乙烯-9-萘基環戊二烯基鋯二氯，二甲基矽烷二基雙(3-第三丁基-5-甲基環戊二烯基)鋯二氯，二甲基矽烷二基雙(3-第三丁基-5-乙基環戊二烯基)鋯二氯，二甲基矽烷二基雙(2-甲基印基)鋯二氯，二甲基矽烷二基雙(2-異丙基印基)鋯二氯，二甲基矽烷二基雙(2-第三丁基印基)鋯二氯，二乙基矽烷二基雙(2-甲基印基)鋯二溴，二甲基矽烷二基雙(3-甲基-5-甲基環戊二烯基)鋯二氯，二甲基矽烷二基雙(3-乙基-5-異丙基環戊二烯基)鋯二氯，二甲基矽烷二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

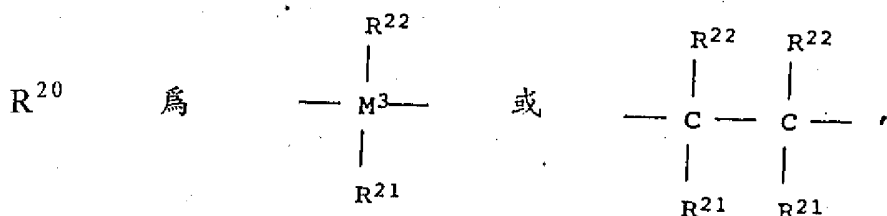
五、發明說明(10)

基雙(2-甲基印基)鋇二氯，二甲基矽烷二基雙(2-甲基苯
甲基印基)鋇二氯和二甲基矽烷二基雙(2-甲基印基)哈二
氯。

特別適用的通式IIIId之化合物是這些化合物，其中

M 為鈦或鋇，

X 為氯，



A 為 --- O --- , --- S --- , >NR^{24}

和

R⁸至R¹⁰和R¹²為個氫，C₁-C₁₀-烷基，C₃-C₁₀-環烷基，C₆-
C₁₅-芳香基或Si(R¹⁴)₃，或在此兩個相鄰的自由基
形成4至12個碳原子的環基。

可用本質上已知的方法來進行此錯合化合物的合成，最
好是適當的取代反應，具有鈦、鋇、哈、鈮、鉍或鉭之鹵
化物的環烴陰離子。

適當的製備程序實例特別被描述於J. Organometal. Chem.,
369 (1989), 359-370中。

也可使用不同金屬雙環戊二烯錯合物之混合物。

特別適合形成金屬雙環戊二烯離子的化合物是強，中性的
路易斯酸，具有路易斯酸陽離子的離子化合物和具有布
忍斯特酸作為陽離子的離子化合物。

五、發明說明(11)

強，中性和路易士酸最好是具通式IV的化合物



在此

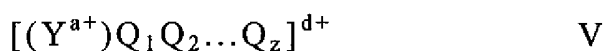
M^4 為周期表中第III主族的元素，特別是硼，鋁，鎵，最好是硼，和

X^1 ， X^2 和 X^3

為個氫， C_1 - C_{10} -烷基， C_6 - C_{15} -芳香基，烷基芳香基，芳香基烷基，鹵素烷基或鹵素芳香基，每個烷烷基具有1至10個碳原子和芳香烷基有6至20個碳原子，或氟，氯，溴或碘，特別是鹵素芳香基，最好是五氟苯基。

通式IV的化合物最好是這些 X^1 ， X^2 和 X^3 為相同的化合物，以參(五氟苯基)硼酸鹽為最佳。

適用的具有路易士酸陽離子的離子化合物是具通式V的化合物



其中

Y 為周期表中第I至VI主族或第I至VIII的次主族元素，

Q_1 至 Q_z 是具有一負電荷的自由基，如 C_1 - C_{28} -烷基， C_6 - C_{15} -芳香基，烷基芳香基，芳香基烷基，鹵素烷基或鹵素芳香基，每個芳香烷基具有6至20個碳原子和烷烷基中具有1至28個碳原子， C_1 - C_{10} -環烷基，其可以 C_1 - C_{10} -烷基，或鹵素， C_1 - C_{28} -烷氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

基， C_6-C_{15} -芳香氧基，矽烷基或氫硫基來取代，

a 為從1至6的整數

z 為從0至5的整數和

d 相當於a-z的差，但d是大於或等於1。

碳陽離子，水合氫陽離子和硫陽離子和過渡金屬陽離子是特別適用的。特例為三苯基甲基陽離子，銀陽離子和1,1'-二甲基二茂鐵陽離子。其最好具有非配位相反電荷的離子，特別是如描述於WO 91/09882的甲硼烷化合物，其中以肆(五氟苯基)硼酸鹽為最佳。

於WO 91/09882中描述具有布忍斯特酸作為陽離子和最好也有非配位相反電荷離子之離子化合物，陽離子最好是N,N-二甲基苯安離子。

以金屬雙環戊二烯錯合物III為基準，形成金屬雙環戊二烯離子之化合物的量最好是從0.1至10當量。

與金屬雙環戊二烯錯合物和可形成金屬雙環戊二烯離子的化合物反應之條件本質上並不嚴格限制，反應最好在溶液中進行。特別適用的溶劑是烴類，最好是芳香族烴類如甲苯。

然後將依照A)所製備的物質加入此溶液中，以無機載體為基準，從0.1至10%重量百分比之對金屬雙環戊二烯錯合物量是特別適用的。但此反應條件並不嚴格限制，經證明從20至80°C的溫度和從0.1至20小時的反應時間是特別適用的。

然後將依照B)所獲得的物質分離出來並儲存至少高達6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

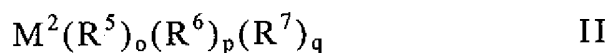
訂

五、發明說明 (13)

個月。

再進一步的階段C)中，即活化階段，依照B)所獲得的物質與具通式II的金屬化合物反應。此活化作用可在任何想要的時段下進行，如在反應器中依照B)所獲得的測量物質之前，當中或之後。活化作用最好是在進入反應器之依照B)所獲得的測量物質之後才進行。

在通式II的金屬化合物中



在此

M^2 為鹼金屬，鹼土金屬或周期表中第III主族的金屬，如硼，鋁，鎂，銦或鉍，

R^5 為氫， C_1 - C_{10} -烷基， C_6 - C_{15} -芳香基，烷基芳香基或芳香基烷基，於烷基中各具有1至10個碳原子，而於芳香烷基中各具有6至20個碳原子，

R^6 和 R^7 為個氫，鹵素， C_1 - C_{10} -烷基， C_6 - C_{15} -芳香基，烷基芳香基，芳香基烷基或烷氧基，於烷基中各具有1至10個碳原子，而於芳香烷基中各具有6至20個碳原子，

o 為1至3的整數

以及

p 和 q 為0至2的整數， $o+p+q$ 的總合相當於 M^2 的價數。

最好化合物是這些化合物，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(14)

M^2 為鋰，鎂或鋁和

R^5 至 R^7 為個別為 C_1 - C_{10} -烷基。

通式II的金屬化合物最好是正丁基鋰，正丁基正辛基鎂，正丁基正庚基鎂，三正己基鋁。

階段C)的反應條件本質上並不嚴格限制，溫度，反應時間和壓力視反應如活化反應進行的時刻而定。

藉這些新奇的經支撐之觸媒系統的幫助，可製備聚烯烴，特別是1-烯類，已可了解 C_2 - C_{10} -1-烯的均勻和共聚物，單體最好使用乙烯，丙烯，丁-1-烯，戊-1-烯，己-1-烯。

但環烯烴或較高的1-烯類和烯類一般也可用來作為均勻或共聚化的單體。

這些新奇的經支撐之觸媒系統可用高活性來分辨，可在任何想要的時段被活化，可長期儲存，不會著火，所以容易操作並可得到具有較窄分子量分佈的聚合物。

實例

實例1和2： SiO_2 與三異丁基鋁反應(A階段)

實例1

將100公克的 SiO_2 (從Grace公司購得的SG 332，在 $200^\circ C$ 下乾燥12小時)懸浮分散於1公升的乾庚烷中。於室溫下，逐滴加入140毫升之2莫耳三異丁基鋁之庚烷的溶液，全程約30分鐘，將溫度增加至 $35^\circ C$ 。之後，進行隔夜攪拌，將固體過濾掉並以戊烷清洗兩次。然後用油幫浦將壓力降低以進行乾燥直到重量保持固定(載體1)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

實例 2

將 50 公克的 SiO_2 (從 Crosfield 公司購得的 ES 70F, 在 110°C 及低壓下乾燥 7 小時) 懸浮分散在 500 毫升的乾庚烷中。於室溫下, 逐滴加入 70 毫升之 2 莫耳三異丁基鋁之庚烷的溶液, 全程約 30 分鐘, 將溫度增加至 35°C 。之後, 進行隔夜攪拌, 將固體過濾掉並以庚烷清洗。然後以油幫浦將壓力降低以進行乾燥直到重量保持固定(載體 2)。

實例 3: 金屬雙環戊二烯錯合物與 N,N-二甲基苯胺離子肆(五氟苯基)硼酸鹽反應(B階段)

於 80°C 下, 將 0.5 毫莫耳相對於金屬雙環戊二烯錯合物和在每一例中 0.5 毫莫耳的與 N,N-二甲基苯胺離子肆(五氟苯基)硼酸鹽溶於 50 毫升的絕對甲苯中。在每一例中, 將 5 公克依照實例 1 或 2 所獲得的物質加入此溶液, 因此將所獲得的分散溶液在 80°C 下攪拌 30 分。之後, 在 10 毫巴下將溶劑去除, 再用油幫浦使壓力降低以乾燥固體殘留物直到剩下無流液之粉末。

所用的金屬雙環戊二烯錯合物為

III 1: 雙(環戊二烯基)鋁二氯

III 2: 雙(正丁基環戊二烯基)鋁二氯

III 3: 雙(三甲基矽烷基環戊二烯基)鋁二氯

III 4: 二甲基矽烷二基雙(印基)鋁二氯

III 5: 乙烯雙(印基)鋁二氯

III 6: 二甲基矽烷二基雙(2-甲基苯甲基印基)鋁二氯

III 7: 二甲基矽烷二基(N-第三丁基鹽胺基)(η^5 -2,3,4,5-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

四甲基環戊印基) 鈦二氯

實例 4 至 17：在懸浮液中製備聚乙烯

1 公升鋼製的壓熱器加熱至 70°C ，然後將相當於金屬化合物 II，以 20 毫升異丁烷注過一水閘。之後，將乙烯導入壓力高達 40 巴的壓熱器中，並把相當量之實例 3 製備的物質與乙烯一起吹出。於 70°C 下進行聚合化直到 200 公克的乙烯被吸收，在將壓力釋出以停止反應。

所用的金屬化合物 II 為

II 1：三正己基鋁

II 2：正丁基正庚基鎂

II 3：正丁基鋰

下表 1 可提供有關用於每一實例的化合物和聚乙烯性質的資料。

特性黏度 η 是依照 ISO 1628/3 來測量的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

封

五、發明說明(17)

表1：

實例	載體	金屬雙環 戊二烯錯 合物	依照實例3 所製備的 物質用量 [毫克]	金屬化合物	產率[克 聚合物/ 克觸媒]*	η [dl/克]
4	1	III 1	107	180毫克II 1	1495	3.75
5	2	III 1	68	168毫克II 1	3970	4.04
6	2	III 1	88	80毫克II 2	3460	4.06
7	1	III 2	66	40毫克II 3	2560	3.97
8	2	III 2	98	80毫克II 2	3010	4.24
9	2	III 2	54	40毫克II 3	4900	4.05
10	1	III 3	83	80毫克II 3	228	6.34
11	1	III 4	116	20毫克II 3	1422	2.43
12	2	III 4	41	60毫克II 2	4580	2.89
13	2	III 6	94	80毫克II 2	2660	2.11
14	1	III 7	140	60毫克II 2	2210	24.8
15	1	III 7	81	20毫克II 3	2690	22.89
16	1	III 7	250	40毫克II 3	506	21.2
17	1	III 7	197	80毫克II 2	535	20.22

*) 觸媒是指依照階段B)所獲得的產物

實例18至21：於氣相中製備聚乙烯

以80克的聚乙烯粒充滿1公升鋼製的壓熱器，加熱至70°C並用通的氫氣1小時。然後注入3毫升之0.2莫耳的三正己基鋁之庚烷溶液。之後，把50克之製備於實例3的物質與乙烯一起吹出，將乙烯的壓力增加至40巴。於70°C下進行聚合化直到150公克的乙烯被吸收，洩出壓力以停止反應。

下表2可提供有關所用的物質和聚乙烯性質的資料。

五、發明說明 (18)

特性黏度 η 也是依照 ISO 1628/3 來測量的。

表 2 :

實例	載體	金屬雙環 戊二烯錯 合物	產率 [克 聚合物 / 克觸媒]*	η [dl/克]
18	1	III 2	1604	4.52
19	1	III 4	3290	2.23
20	1	III 5	2256	1.54
21	1	III 7	1306	13.9

*) 觸媒是指依照階段 B) 所獲得的產物

實例 22 : 聚乙炔的製備 (大量聚合化)

最初於室溫下，以 0.3 公升的丙炔液體置於 1 公升銅製的壓熱器中並通以氮氣。經水閘將 1 毫莫耳三異丁基鋁 (以 2 毫耳之庚烷溶液)。在進行 5 分鐘的攪拌後，同樣地經由水閘加入 72 毫克於實例 3 (載體 1，金屬雙環戊二烯錯合物 III 6) 所製備的物質並將壓熱器加熱至 60°C。於 70°C 下以超過 10 分鐘的時間進行聚合化。可獲得具有 144.9°C 之熔點的順式立構聚丙炔。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

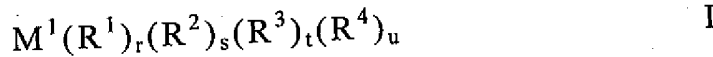
訂

錄

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 經支撐之觸媒系統)

經支撐之觸媒系統可以下列反應獲得

A) 一種無機載體與一種通式I的金屬化合物之反應



其中

M^1 為鹼金屬，鹼土金屬或周期表中第III或IV主族的金屬，

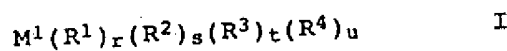
R^1 為氫， C_1 - C_{10} -烷基， C_6 - C_{15} -芳香基，烷基芳香基或芳香基烷基，於烷基中各具有1至10個碳原子，而於芳香基中各具有6至20個碳原子，

R^2 至 R^4 各為氫，鹵素， C_1 - C_{10} -烷基， C_6 - C_{15} -芳香基，烷基芳香基，芳香基烷基，烷氧基或二烷基胺基，於烷基中各具有1至10個碳原子，而於芳香基中各

英文發明摘要 (發明之名稱: "SUPPORTED CATALYST SYSTEMS")

Supported catalyst systems are obtainable by

A) reaction of an inorganic carrier with a metal compound of the general formula I



where

M^1 is an alkali metal, an alkaline earth metal or a metal of main group III or IV of the Periodic Table,

R^1 is hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_6 - C_{15} -aryl, alkylaryl or aryl-alkyl each having 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radical and 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical,

R^2 to R^4 are each hydrogen, halogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_6 - C_{15} -aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxy or dialkylamino each having 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radical and 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical,

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

具有6至20個碳原子，

r 為1至4的整數

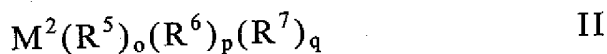
以及

s, t 和 u 是0至3的整數，s+r+t+u的總合相當於M¹的價數，

B) 根據A)所獲得的物質與一種呈金屬二鹵化物形式之金屬雙環戊二烯錯合物和可形成金屬雙環戊二烯離子之化合物之反應

以及

C) 接著與一種通式II的金屬化合物進行反應



其中

英文發明摘要(發明之名稱:)

r is an integer from 1 to 4

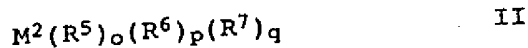
and

s, t and u are integers from 0 to 3 the sum r+s+t+u corresponding to the valency of M¹,

B) reaction of the material obtained according to A) with a metallocene complex in its metal dihalide form and a compound forming metallocenium ions

and

C) subsequent reaction with a metal compound of the general formula II



where

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

M^2 為鹼金屬，鹼土金屬或周期表中第III主族的金屬，
 R^5 為氫， C_1-C_{10} -烷基， C_6-C_{15} -芳香基，烷基芳香基或
 芳香基烷基，於烷基中各具有1至10個碳原子，而
 於芳香基中各具有6至20個碳原子，

R^6 和 R^7 為氫，鹵素， C_1-C_{10} -烷基， C_6-C_{15} -芳香基，烷
 基芳香基，芳香基烷基或烷氧基，於烷基中各具有
 1至10個碳原子，而於芳香基中各具有6至20個碳
 原子，

o 為1至3的整數

以及

p 和 q 為0至2的整數， $o+p+q$ 的總合相當於 M^2 的價
 數。

英文發明摘要(發明之名稱:)

M^2 is an alkali metal, an alkaline earth metal or a metal of
 main group III of the Periodic Table,

R^5 is hydrogen, C_1-C_{10} -alkyl, C_6-C_{15} -aryl, alkylaryl or aryl-
 alkyl each having 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radi-
 cal and 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical,

R^6 and R^7 are hydrogen, halogen, C_1-C_{10} -alkyl, C_6-C_{15} -aryl,
 alkylaryl, arylalkyl or alkoxy each having 1 to 10 carbon
 atoms in the alkyl radical and 6 to 20 carbon atoms in
 the aryl radical,

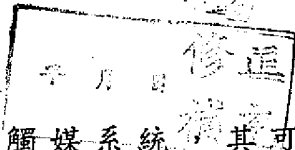
o is an integer from 1 to 3

and

p and q are integers from 0 to 2 the sum $o+p+q$ corresponding
 to the valency of M^2 .



六、申請專利範圍



1. 一種經支撐之觸媒系統，其可以一方法獲得，其中首先一種經支撐之觸媒系統的固體成分，係經一種基本上由無機支撐體與金屬雙環戊二烯錯合物及可形成金屬雙環戊二烯離子之化合物的反應組成之方法製備，其中

A) 該支撐體係由一種無機載體與一種式I金屬化合物之反應製得



其中

M^1 為鋁，且

R^1 至 R^3 各為 C_1 - C_{10} -烷基；

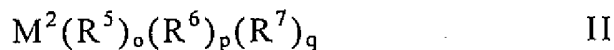
接著移除過剩的式I金屬化合物；

以及

- B) 根據A)所獲得的物質與一種呈金屬二鹵化物形式之金屬雙環戊二烯錯合物和可形成金屬雙環戊二烯離子之化合物(其係選自由包含強、中性路易士酸，具有路易士酸陽離子的離子化合物和具有布忍斯特酸以作為陽離子的離子化合物組成之群)反應

接著，該觸媒系統的固體成份係

- C) 與一種式II金屬化合物進行反應



其中

M^2 為鹼金屬，鹼土金屬或周期表中第III主族的金屬，

R^5 至 R^7 各為 C_1 - C_{10} -烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

o 為1至3的整數

以及

p 和 q 為0至2的整數， $o+p+q$ 的總合相當於 M^2 的價數。

2. 根據申請專利範圍第1項之經支撐之觸媒系統，其中係將根據A)所獲得之物質分離與乾燥。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之經支撐之觸媒系統，其中該無機載體物質在與式I金屬化合物反應前，在 110°C 至 200°C 的溫度下乾燥。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之經支撐之觸媒系統，其中步驟A)的反應係在 0°C 至 80°C 的溫度下進行，且反應時間為0.1-48小時。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之經支撐之觸媒系統，其中觸媒系統的固體成分與式II金屬化合物的反應係在聚合反應中進行。
6. 一種製備經支撐觸媒系統之方法，其係在製得根據申請專利範圍第1或2項之經支撐觸媒系統之程序條件下進行。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之經支撐觸媒系統，其係用於製備聚烯烴。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

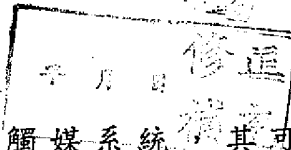
裝

訂

線



六、申請專利範圍



1. 一種經支撐之觸媒系統，其可以一方法獲得，其中首先一種經支撐之觸媒系統的固體成分，係經一種基本上由無機支撐體與金屬雙環戊二烯錯合物及可形成金屬雙環戊二烯離子之化合物的反應組成之方法製備，其中

A) 該支撐體係由一種無機載體與一種式I金屬化合物之反應製得



其中

M^1 為鋁，且

R^1 至 R^3 各為 C_1 - C_{10} -烷基；

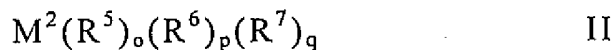
接著移除過剩的式I金屬化合物；

以及

- B) 根據A)所獲得的物質與一種呈金屬二鹵化物形式之金屬雙環戊二烯錯合物和可形成金屬雙環戊二烯離子之化合物(其係選自由包含強、中性路易士酸，具有路易士酸陽離子的離子化合物和具有布忍斯特酸以作為陽離子的離子化合物組成之群)反應

接著，該觸媒系統的固體成份係

- C) 與一種式II金屬化合物進行反應



其中

M^2 為鹼金屬，鹼土金屬或周期表中第III主族的金屬，

R^5 至 R^7 各為 C_1 - C_{10} -烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線