

申請日期	85 年 11 月 28 日
案 號	85114702
類 別	C08H 4/00



(以上各欄由本局填註)

454021

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	高分子量共聚物
	英 文	High molecular weight copolymers
二、發明 人	姓 名	(1) 安卓斯·溫特 Winter, Andreas (2) 法蘭克·古伯 Kuber, Frank (3) 柏恩德·貝奇曼 Bachmann, Bernd
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國葛雷修頓·陶努斯布里克十號 Taunusblick 10, 61479 Glashutten, Germany (2) 德國歐伯塞爾布里必斯克街十號 Bleibiskopfstraße 10, 61440 Oberursel, Germany (3) 德國艾普斯汀·庫魯茲克4號 Kreuzheck 4, 65817 Eppstein, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 赫斯特化工廠 Hoechst Aktiengesellschaft
三、申請人	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國緬因河畔法蘭克福 D-65926 Frankfurt am Main, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 烏里奇·特格 Tergau, Ulrich 喬傑·路茲 Lutz, Jurgen

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
 德國 1995 年 12 月 1 日 195 44 828.6 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

【發明說明】

本發明係關於一種製備高分子量共聚物用的二茂金屬 (metallocene) 觸媒系統，及亦關於高分子量共聚物及它們之製備所用的經濟和環境友善之方法。

在烯烴之共聚合中，視作業程序而定，可以獲得具有低共聚物含量的無規共聚物，具有無規或嵌段結構和比無規共聚物較高之共聚單體併入的共聚物，或具有共聚單體含量明顯在總聚合物重量之20%以上的共聚物橡膠。該共聚物具有不同特性及不同之共聚單體含量。無規共聚物一般與對應的均聚物有較低結晶度、較低熔點及較低硬度之差別。對無規共聚物而言，高度無規鏈結構係理想的。先前技藝中已知的烯烴共聚物，其經威格勒 (Ziegler) 觸媒之助而被製備得者，僅能以非常有限之程度符合此要求。

EP-A-263 718 敘述無規 $C_2/C_3/C_n$ 三聚物，其中 $n > 3$ ，其係利用非均勻威格勒觸媒而獲得。 C_3 含量為97至86莫耳%， C_2 含量為0.5至6莫耳%，而 C_n 含量 ($n > 3$) 為2至13莫耳%。此物質具有良好的熱封性，但是係使用懸浮聚合步驟和氣相聚合步驟的兩段法所獲得。為了達所欲的抗結塊性，必須製備具有高外來單體比例的三聚物。然而，二聚物係想要的，因此其較易於處理及具有化學上更均勻一致的鏈結構。

EP-A-74 194 揭示無規 C_2/C_3 共聚物，其由懸浮法製備得。為了得到所欲的特性輪廓，必須降解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

所得之聚合物。需要高 C_2 含量來調和非均勻觸媒系統的化學不均勻性。該不均勻性導致較高的低分子量成分，較易溶解，聚合中有高乙烯含量部分，而因此限制了在食品包裝部門的用途。

J P - A 6 2 - 2 1 2 7 0 7 揭示一種具有高乙烯含量的乙烯-丙烯共聚物及其製備方法。此方法係在溫度低於 -10°C 時利用伸乙基雙茛基二氯化鋁來進行，而因此不適用於工業生產。此外，該觸媒的活性非常低。

E P - A 4 8 5 8 2 2 揭示使用茛基配位子之第二位置被取代的二茂金屬來製備共聚物。E P - A - 0 6 2 9 6 3 2 及 E P - A - 0 5 7 6 9 7 0 敘述使用茛基配位子之第二及第四位置被取代的二茂金屬。對這些非常有效的系統而言共通的是它們能實現良好的無規共聚單體併入，但是若同時尋求相當高乙烯含量時它們不能製備高分子量共聚物。在需要高莫耳質量的應用範圍中，特佳為具有高乙烯含量的無規共聚物。此尤其應用在深拉 (deep-drawing) 應用、吹模及包裝部門用的薄膜。密封膜為特別的例子。再者，在食品包裝部門中尤其需要低比率的可萃取性物質。若相當高的共聚單體併入，則此僅能藉一具有相當高分子量的共聚物模塑組成物來達成。

相當高的透明性同樣地受要求，其同樣地在聚合物中需要相當高的共聚單體含量。該聚合物之好的加工性同樣需要較高之莫耳質量，其比使用先前技藝已知的二茂金屬在工業有關的聚合溫度 60 至 80°C 所能獲得者為高。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

目前為止最出名的二茂金屬，即是具有茛基配位子在第二及四位置被取代之基所代表者，係符合此莫耳質量目標，具有 VN 值約 $300 \text{ cm}^3/\text{g}$ 且共聚單體含量低於 2 重量%，但是這些共聚物含量不足以符合好共聚物所要求的特性輪廓。那需要較高的共聚單體含量，對於使用這些二茂金屬所製的聚合物而言，黏度值 (VN) 會非常迅速地掉到數值為 $200 \text{ cm}^3/\text{g}$ 而因此太低了。可加工性、可用性及低分子量成分量則因此被排除在可應用範圍外。

若是所述為橡膠的共聚物，則缺點更明顯了。它們明顯含有超過 20 重量%，較佳 30 至 60 重量%，的 α -共聚物，可能高至 10 重量%的第三個 α -烯或二烯。至今，在工業實際作業溫度 ($> 50^\circ\text{C}$) 尚無已知的二茂金屬可用於製造具有 VN 大於 $200 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的聚合物模塑組成物。

本發明之一目的在於提供一種觸媒成分及一種製備高分子量共聚物時用的觸媒系統，及亦提供高分子量共聚物及它們之製備所用的經濟和環境友善之方法。

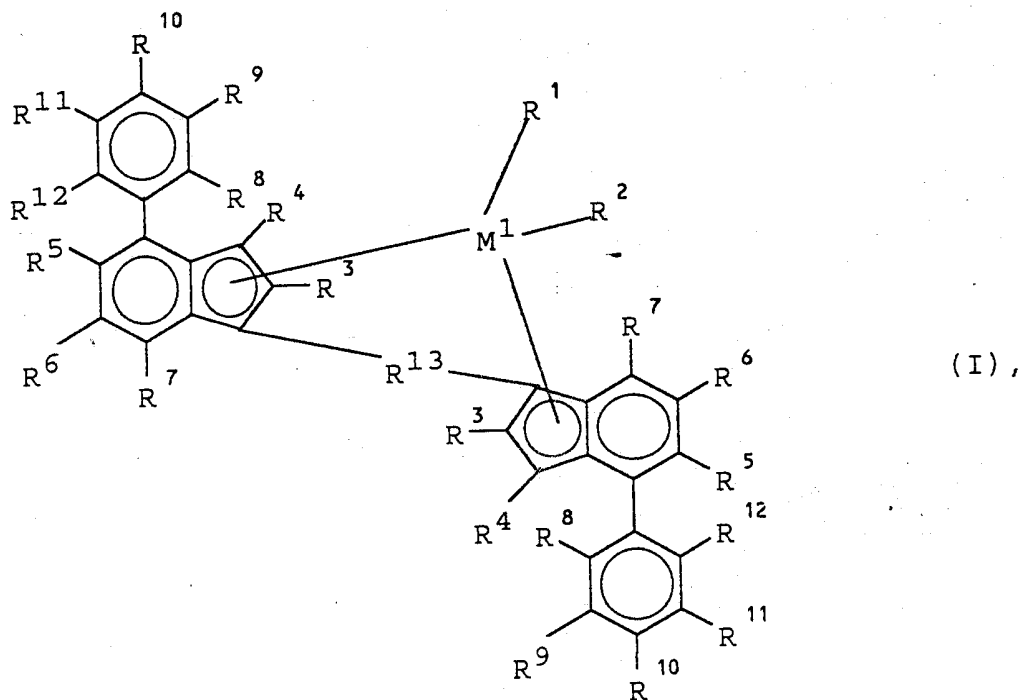
藉一製備高分子量共聚物用的觸媒成分來達成本發明之目的，該觸媒成分係一種式 I 化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)



其中

M^1 為週期表族 I V b、V b 或 V I b 之金屬，
 R^1 與 R^2 相同或不同且各為氫原子、 C_1-C_{10} -烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{10} -芳基、 C_6-C_{10} -芳氧基、 C_2-C_{10} -烯基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基、 C_8-C_{40} -芳烯基、OH 基或鹵素原子，
 基 R^3 係相同或不同且各為鹵素原子、 C_1-C_{20} -烴基如 C_1-C_{10} -烷基、 C_1-C_{10} -烯基、 C_6-C_{10} -芳基或 NR^{16}_2 、 $-SR^{16}$ 、 $-OSiR^{16}_3$ 、 $-SiR^{16}_3$ 或 PR^{16}_2 基，其中 R^{16} 為鹵素原子、 C_1-C_{10} -烷基或 C_6-C_{10} -芳基、 R^4 至 R^{12} 係相同或不同且如 R^3 定義或二個或多個相鄰基 R^4 至 R^{12} 與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

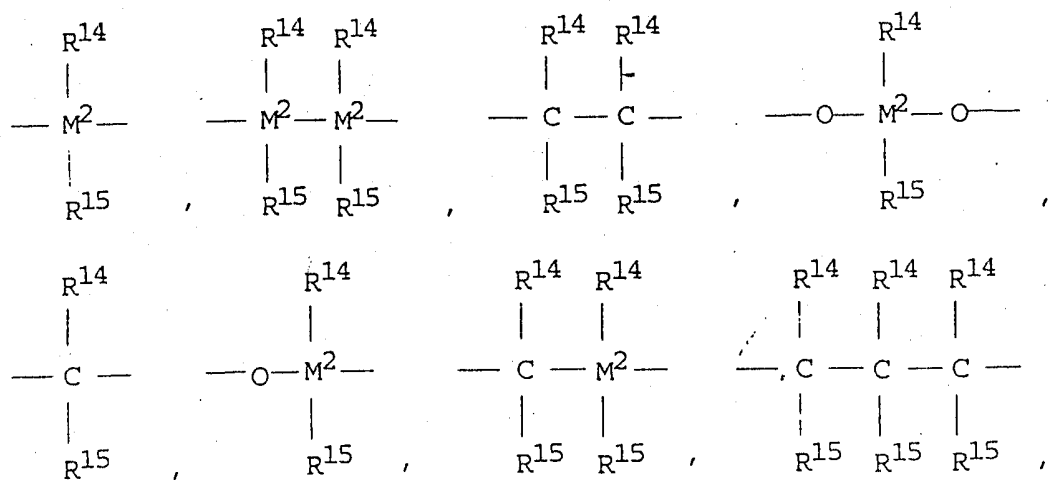
訂

88年2月呈
補正

公告

五、發明說明(5)

連接它們的原子一起形成一或多個芳環或脂環，或基 R^5 和 R^8 或 R^{12} 與連接它們的成子一起形成一芳環或脂環， R^4 至 R^{12} 亦可為氫，且當基 R^5 、 R^6 及 R^7 為氫時則基 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 中的一個或多個係不同於氫， R^{13} 為



$= B R^{14}$ 、 $= A I R^{14}$ 、 $-G e$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、
 $= S O$ 、 $= S O_2$ 、 $= N R^{14}$ 、 $= C O$ 、 $= P R^{14}$ 或 $= P(O) R^{14}$ ，其中 R^{14} 與 R^{15} 相同或不同且各為氫原子、鹵素原子、 $C_1-C_{10}-$ ，特別是 C_1-C_4- 烷基、 $C_1-C_{10}-$ 氟烷基，特別是 $C F_3$ 基， $C_6-C_{10}-$ ，特別 C_6-C_8- 芳基， C_6-C_8- 氟烷基，特別是五氟苯基， $C_1-C_{10}-$ ，特別是 C_1-C_4- 烷氧基，特別是甲氧基， $C_2-C_{10}-$ ，特別是 C_2-C_4- 烯基， $C_7-C_{40}-$ ，特別是 $C_7-C_{10}-$ 芳烷基， $C_8-C_{40}-$ ，特別是 $C_8-C_{12}-$ 芳烯基， $C_7-C_{40}-$ ，特別是 $C_7-C_{12}-$ 烷芳基或 R^{14} 和 R^{15} 與連接它們的原子一起形成一環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

，及 M^2 為矽、鋳或錫。

就式 I 化合物而言，較佳 M^1 為鋅或鉛。

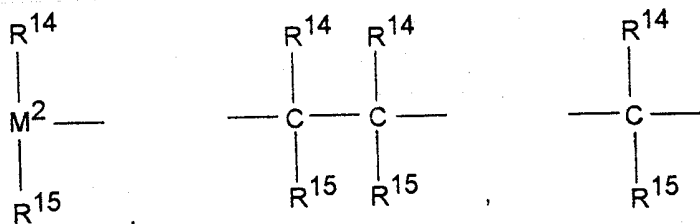
R^1 與 R^2 較佳係相同且較佳各為 $C_1 - C_4$ -烷基或鹵素原子，基

R^3 較佳為 $C_1 - C_4$ -烷基。

R^4 至 R^{12} 係相同或不同且較佳為氫原子、 $C_1 - C_4$ -烷基、 $C_1 - C_4$ -烯基或 $C_6 - C_{10}$ -芳基，而當基 R^5 、 R^6 及 R^7 中無一不同於氫時則基 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 中至少一個不同於氫。較宜上，當基 R^5 、 R^6 及 R^7 為氫時則基 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 中至少兩個不同於氫。特宜上，兩個或多個相鄰基 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 形成一或多個芳環或脂環。

基 R^3 係相同或不同且各為 $C_1 - C_{10}$ -烷基（可能經鹵化的）、 $C_1 - C_{10}$ -烯基（可能經鹵化的）、 $C_6 - C_{10}$ -芳基（可能經鹵化的）。

基 R^{13} 較佳為



其中 M^2 為矽、鋳而 R^{14} 與 R^{15} 相同或不同且各為 C_1

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

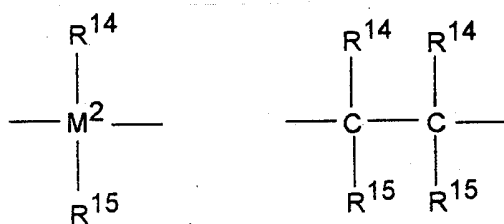
五、發明說明(7)

— C₄—烷基或 C₆—C₁₀—芳基。

R¹⁴ 與 R¹⁵ 相同或不同且較佳各為 C₁—C₄—烷基，特別是甲基，CF₃基、C₆—C₈—芳基，五氟苯基，C₁—C₁₀—，特別是 C₁—C₄—烷氧基，特別是甲氧基，C₂—C₄—烯基，C₇—C₁₀—芳烷基、C₈—C₁₂—芳烯基、C₇—C₁₂—烷芳基。

再者，較佳係式 I 化合物中基 R⁴ 及 R⁷ 為氫且 R⁵ 及 R⁶ 各為 C₁—C₄—烷基或氫。

特佳係式 I 化合物中 M² 為鉛，R¹ 與 R² 相同且各為氯或甲基，基 R³ 係相同且各為甲基或乙基，R⁴ 及 R⁷ 為氫，R⁵ 與 R⁶ 相同且各為 C₁—C₄—烷基或氫，基 R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 或 R¹² 中至少兩個不同於氫且形成至少一個芳環，其較佳為六員的，及／或當 R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 或 R¹² 為氫時則 R⁵ 或 R⁶ 各為 C₁—C₄—烷基，及 R¹³ 為



其中 M² 為矽而 R¹⁴ 與 R¹⁵ 相同或不同且各為 C₁—C₄—烷基或 C₆—C₁₀—芳基。

此些化合物或實例中所載化合物的形態係非常特別適合的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

民國 89 年 5 月修正

公告本

89年5月3日修正補充

五、發明說明(8)

藉文獻方法及以下反應架構所示來進行二茂金屬 I 之製備。

圖示的簡單說明

圖 1 所示為表示觸媒成分之化學式 I。

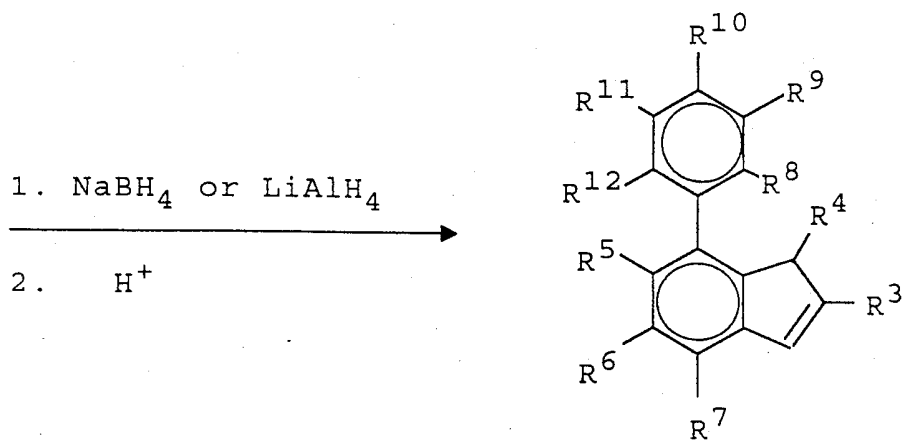
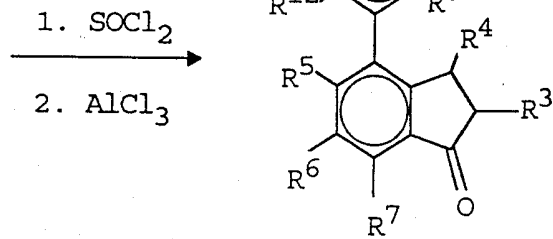
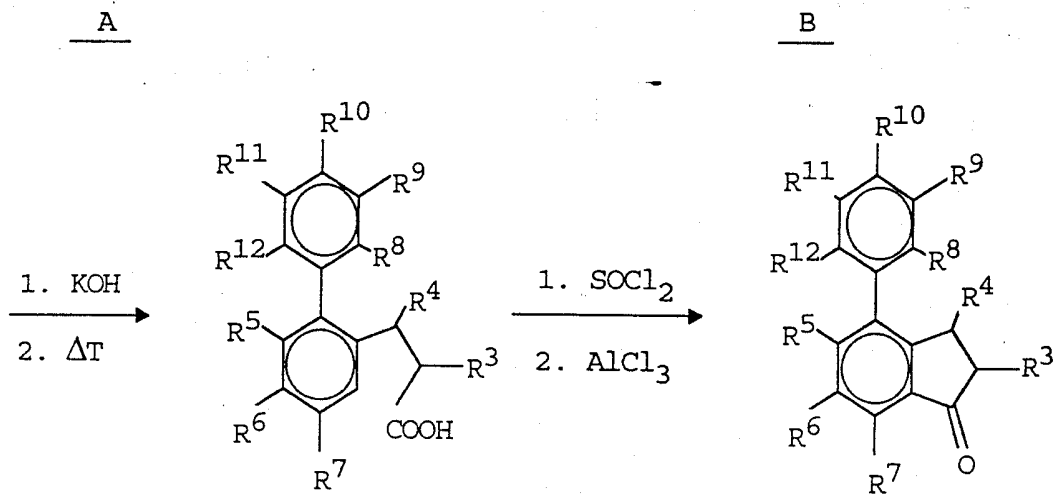
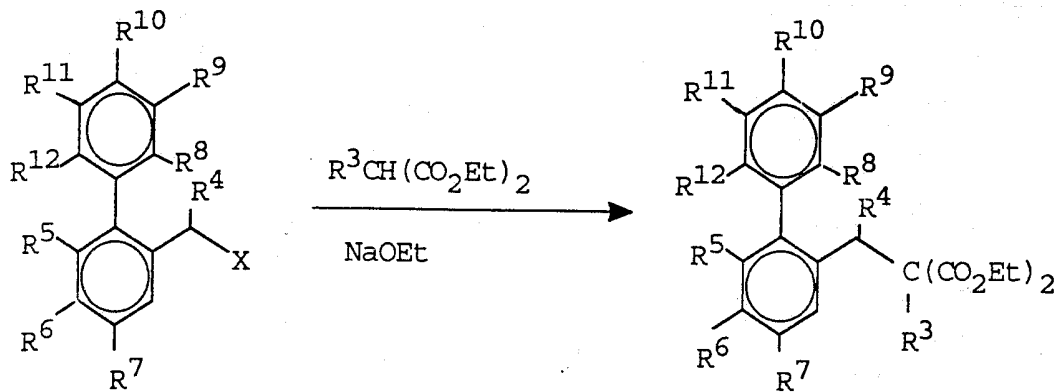
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(9)

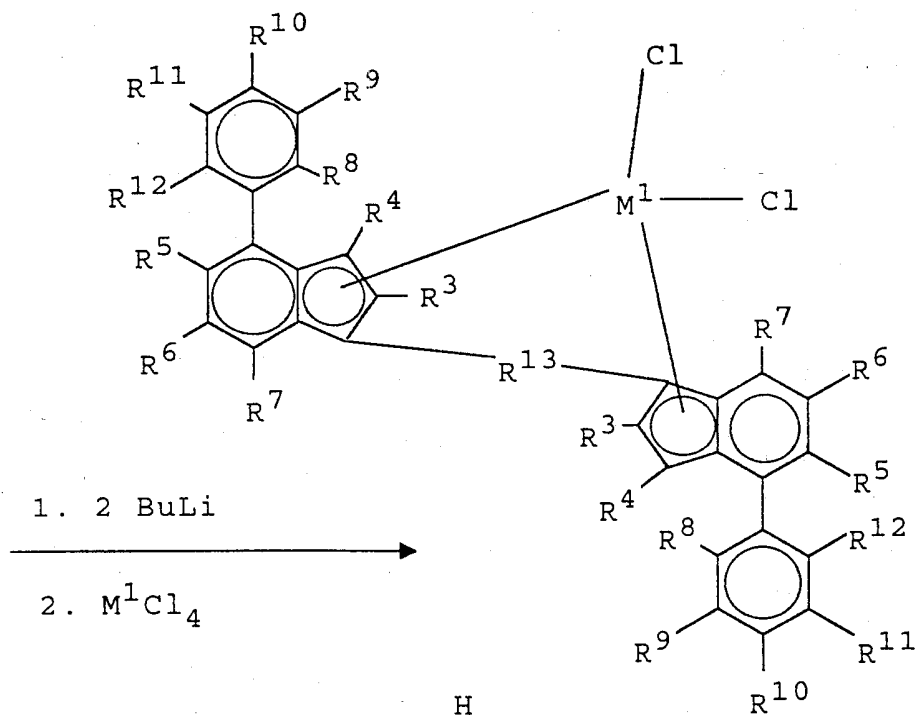
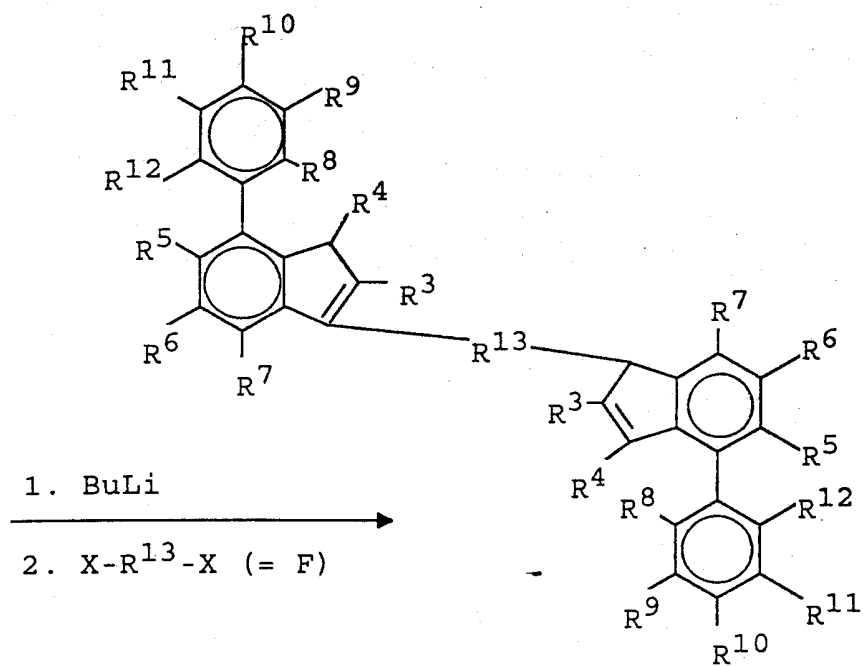


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)



式 I 的二茂金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

式 A 的 2 - 苯基苄基鹵衍生物係可由市場上取得且可由文獻方法製備得。

藉於鹼性條件下，例如於甲醇鈉的醇性溶液中，與經取代的丙二酸酯反應來使轉化成式 B 化合物。

用鹼金屬氫氧化物如氫氧化鉀或氫氧化鈉來皂化式 B 化合物，及藉加熱處理所得之二羧酸使脫羧基而獲得式 C 化合物。

進行環閉合而獲得對應式 D 之苯基 - 1 - 二氫茛酮，其係藉與氯化劑如 SOCl_2 反應以給予對應的鹽基，隨後用夫里得 - 夸夫特 (Friedel - Crafts) 試劑於惰性溶劑中來環化，例如用在二氯甲烷或 CS_2 中的 AlCl_3 或多磷酸。

轉化成式 E 之 7 - 苯基茛衍生物，其之進行係經由：用氫化物 - 轉移試劑如硼氫化鈉或氫化鋰鋁或氫及一適當的觸媒於惰性溶劑如乙醚或四氫呋喃中來還原以給予對應的醇，及於酸性條件下使醇脫水，例如用對甲苯磺酸或磺酸水溶液，或是經由與脫水物質如硫酸鎂、無水硫酸銅或分子篩反應。

式 G 之配位子系統的製備及轉成式 H 之橋連對掌性二茂金屬的轉化以及所欲的消旋形式的分離係原則上已知的。為此目的，用強鹼如丁基鋰或氫化鋰於惰性溶劑中使式 E 之苯基茛衍生物去質子化，然後與式 F 之試劑反應以形成式 G 之配位子系統。其隨後於惰性溶劑中經二當量的強鹼如丁基鋰或氫化鉀所去質子化及與對應的四鹵化金屬如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

四氯化鋁於適當的溶劑中反應。

藉與烷化劑如甲基鋰反應而可衍生給予式 I 之二茂金屬。

本發明之二茂金屬 I 係高活性觸媒成分，用於烯烴之共聚合。此對掌性二茂金屬較宜以消旋體 (racemate) 使用。然而，亦可以使用純的鏡像異構物，為 (+) 或 (-) 形式。純鏡像異構物使能製備得光學活性聚合物。然而，內消旋 (meso) 形式的二茂金屬應被分離出，因為這些化合物內的聚合 - 活性中心 (金屬原子) 係不再對掌的，其係由於在中心金屬原子處鏡像對稱的緣故，而因此不能產生高度活性的順聯 (isotactic) 聚合物。若內消旋形式未被分離出，則除了順聯聚合物外還會形成無規聚合物。對於某些應用，例如軟模塑品，此可能完全合宜的。

本發明提供一種觸媒系統，包括二茂金屬及一種可將二茂金屬轉化成聚合 - 活性物種的化合物。此化合物是一種輔觸媒。

觸媒系統亦可含有撐體。觸媒系統亦可經預聚合。較佳為在聚合作業中使用一經支撐及經預聚合的體系，其中一種具有高裝填 (bulk) 密度、均勻粒形及好處理性 (handleability) 的聚合物粉粒係為工廠中所必需要的。

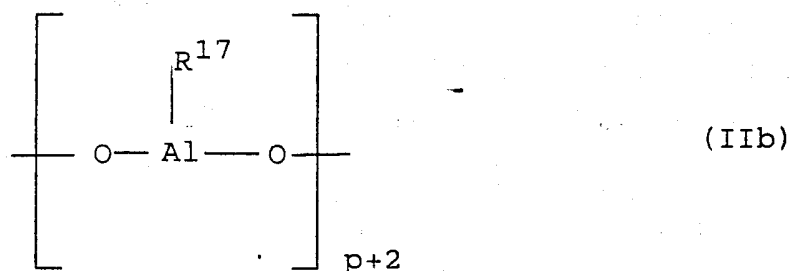
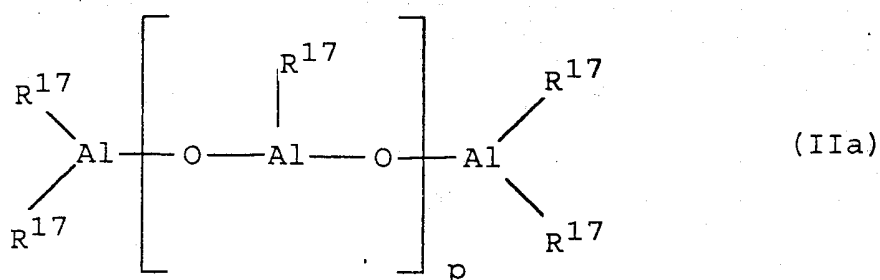
依本發明，所用的輔觸媒較佳為一種鋁氧烷，其較佳具有線型之式 I I a 及 / 或環型之式 I I b 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)



式 II a 及 II b 中，基 R^{17} 可為相同或不同且各為 $C_1 - C_6$ -烷基、 $C_6 - C_{18}$ -芳基、苄基或氫，而 p 為 2 至 50 之整數，較佳 10 至 35。

基 R^{17} 較佳係相同且為甲基、異丁基、苯基或苄基，特佳為甲基。

若基 R 為不同，則它們較佳為甲基及氫或另可選擇地為甲基及異丁基，氫或異丁基的存在量較佳為高至 0.01 至 40% (基 R^{17} 的數目)。

可藉已知方法以各種不同方式製備得鋁氧烷。其中一個方法例如是，使鋁烴化合物及／或氫鋁烴化合物與水（氣體、固體、液體或結合—例如結晶之水）於惰性溶劑（例如甲苯）中反應。為了製備具有不同基 R^{17} 的鋁氧烷，例如使對應於所欲組成物的二不同之三烷基鋁與水反應。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (14)

鋁氧烷 I I a 及 I I b 的精確立體結構系未知的。

不管製備方法為何，所有的鋁氧烷溶液皆共同具有不等含量的未反應鋁起始物質，其以自由形式或加成物存在。

在使用於聚合反應前，可以藉鋁氧烷尤其是式 I I a 及 / 或 I I b 中的一者來預活化二茂金屬。此明顯地增加聚合活性及改善粒子形態學。過渡金屬的預活化係在溶液中進行。爲了預活化，二茂金屬較佳溶解於鋁氧烷 / 惰性烴的溶液中。適合的惰性烴爲脂族或芳族烴。較佳爲用甲苯。

鋁氧烷在溶液中的濃度範圍爲佔溶液總量的約 1 重量 % 至飽和極限，較佳 5 至 30 重量 %。二茂金屬可使用在相同的濃度中，但是較宜用量爲每莫耳鋁氧烷用 10^{-4} - 1 莫耳。預活化花費的時間從幾秒鐘至 60 小時，較佳 1 至 60 分鐘。其進行溫度爲 -78°C 至 100°C ，較佳 0 至 70°C 。

可藉二茂金屬之助來進行預聚合。爲了預聚合，較佳爲用至少一種聚合中用的烯烴。

二茂金屬亦可塗覆於撐體上。適合的撐體物質例如是矽膠、氧化鋁、固體鋁氧烷或其它無機撐體物質如氯化鎂。另一適合的撐體物質係聚合物粉末，特別是精細分割形式的聚烯粉末。

輔觸媒，例如鋁氧烷，較佳係塗覆於撐體上，如矽膠、氧化鋁、固體鋁氧烷、另一之無機撐體物質或其它之精

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

細分割形式的聚烯粉末，然後與二茂金屬反應。二者擇一地，二茂金屬及輔觸媒係溶於適當的溶劑中，然後塗覆於撐體上。然再除去溶劑。

作為無機撐體，可以用氧化物，其係在氫／氧火焰中藉燃燒元素鹵化物而火焰－熱解地產生者，或可由具有一定粒子大小分佈及粒子形狀的矽膠製備得。

經支撐輔助媒之製備，例如可依 E P 9 2 1 0 7 3 3 1 . 8 中之說明循以下方式在一不銹鋼反應器內進行，該反應器具有防爆設計且設有一泵循環系統，壓力定額為 6 0 巴 (b a r)，具有惰性氣體供應，夾套冷卻式溫度控制，及一經由在泵循環系統上的熱交換器之第二冷卻迴路。泵循環系統藉泵由反應器底部的接頭將反應內容物抽出及將其推進一混合器內及經過一上升管路經由熱交換器回到反應器內。混合器之構形為使得入口段中設有收縮的管截面，於其中流速增加且進入擾流帶，其中各案例中可相對於該流動方向經一薄供給管於 4 0 巴氬氣下輸入脈衝的、限定量的水。藉一設在泵迴路上的取樣器來監視反應。

然而原則上，其它反應器及工業具體化物亦適合的。

於上述容積為 16 dm^3 的反應器內及於惰性條件下，加入 5 dm^3 癸烷。於 25°C 添加 0.5 dm^3 (= 5 . 2 莫耳) 三乙基鋁。然後經一固體粒子漏斗將已先在氬氣流體化床中 600°C 乾燥過的 3 5 0 克矽膠 Grace / Davison 9 4 8 計量送進反應器內，及藉攪拌器和泵循環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

系統使均勻分佈。將總量 76.5 克的水以每 15 秒鐘 0.1 cm³ 部分引入反應器內，歷 3.25 小時。藉壓力調整閥來使氫氣及放出的氣體所產生之壓力保持恒定於 10 巴。在所有的水皆加入後，關掉泵循環系統及於 25 °C 繼續攪拌 5 小時。

以此方式所製備之經支撐輔觸媒 "F M A O 在 S i O₂ 上" 被用成一種在正癸烷中的 10 % 強度懸浮液。鋁含量為每 cm³ 懸浮液中有 1.06 毫莫耳 Al。所分離的固體含有 20 重量 % 鋁，懸浮液介質含有 0.1 重量 % 鋁。

另一種製備經支撐輔觸媒之可能方式係說明於，例如 E P 9 2 1 0 7 3 3 1 . 8 中。

隨後，使溶解之二茂金屬與經支撐輔觸媒攪拌，以便本發明之二茂金屬塗覆於經支撐輔觸媒上。

除去溶劑及用輔觸媒與二茂金屬皆不被溶的烴來代替。

形成經支撐輔觸媒系統的反應係在溫度 - 20 至 120 °C 進行，較佳 0 - 100 °C，特佳 15 至 40 °C。二茂金屬與經支撐輔助媒的反應，係使 1 至 40 重量 %，較佳 5 至 20 重量 % 的輔觸媒於脂族、惰性懸浮介質如正癸烷、己烷、庚烷或柴油中的懸浮液來合併二茂金屬在惰性溶劑如甲苯、己烷、庚烷或二氯甲烷中的懸浮液或是合併精細研磨的二茂金屬固體。

反應係藉強烈混合來進行，例如以 100 / 1 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

1 0 0 0 0 / 1 , 較佳 1 0 0 / 1 至 3 0 0 0 / 1 的莫耳 A 1 / M¹ 比例攪拌一起, 反應時間為 5 至 6 0 0 分鐘, 較佳 1 0 至 1 2 0 分鐘, 特佳 1 0 至 6 0 分鐘, 於惰性條件下。

在製備經支撐輔觸媒系統的反應時間中, 尤其是用具有視覺範圍看得見吸收極大值之本發明二茂金屬時, 反應混合物之顏色發生變化, 而這些顏色變化使能監視反應之進展。

反應時間過後, 分離出上清液, 例如藉過濾或傾析。剩留的固體可經惰性懸浮介質洗 1 至 5 次, 如經甲苯、正癸烷、己烷、柴油或二氯甲烷以除去觸媒中可溶性成分, 特別是除去未反應而因此可溶之二茂金屬。

所製備的經支撐輔觸媒系統可被再當作真空乾燥粉末或仍由溶劑沾濕而可當作在惰性介質中的懸浮液計量進入聚合系統內。惰性懸浮介質為上述之懸浮介質或蠟似的烴。

依本發明, 其它適當的輔觸媒可用來代替或附加於鋁氧烷者係式 $R^{18}_x N H_{4-x} B R^{19}_4$, $R^{18}_x P H_{4-x} B R^{19}_4$, $R^{18}_3 C B R^{19}_4$, $B R^{19}_3$ 化合物。此式中, x 為 1 至 4 之數, 較佳 3, 基 R^{18} 為相同或不同, 較佳相同, 且為 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_6 - C_{18}$ -芳基或二個基 R^{18} 與連接它們碳原子一起形成一環, 及基 R^{19} 為相同或不同, 較佳相同, 且為 $C_6 - C_{18}$ -芳基, 其可經烷基、鹵烷基或氟取代。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

特別地， R^{18} 為乙基、丙基或苯基且 R^{19} 為苯基、五氟苯基、3, 5-雙三氟甲基苯基、苄基、二甲苯基或甲苯基（參考 EP-A 2 7 7 0 0 3、EP-A 2 7 7 0 0 4 及 EP-A 4 2 6 6 3 8）。

當用上述輔觸媒時，實際（活性）聚合觸媒係為二茂金屬與至少一種輔觸媒之反應產物。為此緣故，反應產物較佳最初在聚合反應器外以分開獨立的步驟用適當的溶劑製備得。

依本發明，適合的輔觸媒原則上為任一種化合物，其因為具有路易士酸性而可將中性二茂金屬轉化成陽離子及安定後者（"不穩定的配位"）。此外，輔觸媒或其所形成的陰離子應不與所成形的二茂金屬作進一步反應（參考 EP-A 4 2 7 6 9 7）。

為了除去存在於烯烴單體內的觸媒毒素，用烷基鋰來純化係有利的，例如用三甲基鋰、三異丁基鋁或三乙基鋁。純化的進行可在聚合系統本身或是讓稀烴與 A 1 化合物接觸及隨後在加到聚合系統之前先經再分離。

本發明提供一種共聚物，其黏度值（VN） $> 200 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，較佳 $> 250 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，特佳 $> 300 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。本發明共聚物包含佔總聚合物重量 99.5 至 30 重量%的丙烯單元，較佳 98.5 至 40 重量%，特佳 97.5 至 50 重量%的丙烯單元。對應地，共聚單體含量為 0.5 至 70 重量%，較佳 1.5 至 60 重量%，特佳 2.5 至 50 重量%。共聚單體單元係衍生自

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (19)

乙 烯 或 具 有 至 少 四 個 碳 原 子 的 烴 及 式 $R^a - CH = CH - R^b$ ，其中 R^a 與 R^b 相同或不同且各為氫原子或一具有 1 至 15 個碳原子的烴基，例如 C_{1-15} - 烷基，或 R^a 與 R^b 與連接它們的碳原子一起形成一具有 4 至 12 個碳原子的環。該共聚單體之例子為 1 - 烯如乙 烯、1 - 丁 烯、1 - 戊 烯、1 - 己 烯、4 - 甲 基 - 1 - 戊 烯或亞乙基去甲萜烯。

非常特佳地，無規共聚物係由 1.5 至 15 重量% 的共聚單體和 98.5 至 85 重量% 的丙烯所構成，而橡膠具有 20 至 60 重量% 的共聚單體含量及 80 至 40 重量% 的丙烯含量。三聚物可另含有高至 10 重量%，較佳 5 重量%，的二烯成分。

該橡膠或三聚物之黏度值 (VN) 為 $> 200 \text{ cm}^3$ ，較佳 $> 250 \text{ cm}^3$ ，特佳 $> 300 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 。無規共聚物之 C_2 含量為 > 4 重量%，VN 值為 $> 250 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ，較佳 $> 300 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 。無規共聚物之 C_2 含量為 1.5 至 4 重量%，VN 值為 $> 350 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 。

本發明亦提供一種製備共聚物的方法。為此目的，聚合物之進行溫度可為 50 至 200 °C，較佳 55 至 155 °C，特佳 60 至 150 °C，壓力可為 0.5 至 100 巴，較佳 2 至 80 巴，特佳 20 至 64 巴，於溶液中或於氣相中，以一階段或多階段，於本發明觸媒存在中。

共聚合之進行可在溶液中、懸浮液中或在氣相中，連續地或逐批地，以一階段或多階段，溫度為 50 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

200 °C，較佳 5 至 150 °C，特佳 60 至 150 °C。可共聚合的單體為丙烯、衍生自乙烯或具有至少四個碳原子的烯烴及式 $R^a - CH = CH - R^b$ ，其中 R^a 與 R^b 相同或不同且各為氫原子或一具有 1 至 15 個碳原子的烴基，例如烷基，或 R^a 與 R^b 與連接它們的碳原子一起形成一具有 4 至 12 個碳原子的環。可用的其它烯烴為二烯，其中 R^a 或 R^b 為 $C_2 - C_{12}$ -鏈烯，而 R^a 與 R^b 在此可結合形成一環。該二烯之例子為亞乙基去甲萜烯、去甲萜烯、二環戊二烯、1,4-己二烯或丁二烯。較佳為使用該二烯與丙烯及另一其它烯烴共聚合。

當作共聚單的烯烴之例子為 1-烯，如乙基、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、去甲萜烯。較佳為聚合丙烯及乙烯，若製備三聚物時較佳為聚合丙烯、乙烯及亞乙基去甲萜烯。

作為分子量調整劑及／或為了增加活性，若需要可加入氫。聚合系統的總壓為 0.5 至 100 巴。較佳為在產業特別有興趣的壓力範圍 5 至 64 巴中進行聚合。

此處所用的二茂金屬之濃度為過渡金屬的 10^{-3} 至 10^{-8} 莫耳，較佳 10^{-4} 至 10^{-7} 莫耳過渡金屬，以每 dm^3 反應器容積而言。鋁氧烷之使用濃度 10^{-5} 至 10^{-1} 莫耳，較佳 10^{-4} 至 10^{-2} 莫耳，以每 dm^3 溶劑或每 dm^3 反應器容積而言。其它所提觸媒之用量係大約與二茂金屬相等莫耳量。然而，原則上較高的濃度亦可能的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

當以懸浮或溶液聚合來進行聚合時，則使用習用於威格勒低壓程序的惰性溶劑。例如，聚合係在脂族或環脂族烴中進行，例如在丙烷、丁烷、己烷、庚烷、異辛烷、環己烷、甲基環己烷中。亦可以用石油或氫化柴油餾份。亦可用甲苯。較佳為在液體單體中進行聚合。

若用惰性溶劑，則單體係以氣態或液態形式來計量。

聚合時間可為任何所欲望的，因為依本發明所用的觸媒系統在聚合活性方面僅展現低的時間依賴性落差。

在添加觸媒前，特別是經支撐觸媒系統（包括本發明之二茂金屬及一經支撐輔觸媒或是包括本發明之二茂金屬及一在精細分割狀聚合物粉末上的有機鋁化合物），可以另將其它一種烷基鋁化合物如三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三辛基鋁或異戊二烯鋁導入反應器內以使聚合系統成惰性（例如用以除去存在於烯烴中的觸媒毒素）。此加到聚合系統的濃度為每公斤反應器內容物有 100 至 0.01 毫莫耳 A1。較佳使用三異丁基鋁及三乙基鋁，濃度為每公斤反應器內容物有 10 至 0.1 毫莫耳 A1。此使得在經支撐的觸媒系統之合成中，能選擇小的 A1 / M¹ 莫耳比。

然而，再使用其它物質來催化共聚合系統原則上係不需要的。即是本發明系統可當作烯烴之共聚合的唯一觸媒，尤其是不需要立體調節劑（給予體）。

本發明方法能在工業有興趣的溫度範圍 65 至 150 °C 內製備得高分子量丙烯共聚物。特別是，其使能獲得高

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(22)

分子量無規共聚物，具有高共聚單體含量及高透明性和低比率的可萃取物質，及亦橡膠，其在產業合理聚合溫度（ $> 50^{\circ}\text{C}$ ）下則有高莫耳質量且黏度值 $> 200 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

本發明提供使用至少一種本發明觸媒成分或至少一種本發明觸媒系統以用於製備高分子共聚物。

本發明提供使用本發明共聚物來製備高度透明性、堅硬的模製品——尤其是經由薄壁注射模塑，高透明硬膜，具有低玻璃轉移溫度的高分子量橡膠，具有高分子量及高衝擊韌度的嵌段共聚物，及具有低比率可萃取物質的高分子量無規共聚物，以用於食品包裝部門。

以下實例說明本發明。

所有的玻璃裝置在真空經烘烤過且經氬氣沖洗過。所有的操作皆在排除濕氣及氧氣後的 S c h l e n k 容器內進行。各案例中所用的溶劑係由 N a / K 合金於氬氣下新鮮蒸餾出者，及儲存於 S c h l e n k 容器內。

縮寫：

V N = 黏度值（ cm^3/g ）

M w = 重量平均莫耳質量（ g/mol ）（由凝膠滲透層析所測量）

M w / M n = 莫耳質量分散度

M p . = 熔點（ $^{\circ}\text{C}$ ）（由 D S C 測量，加熱／冷卻速率為 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (23)

M F I 230 / 2 . 16

M F I 230 / 5 = 熔體流動指數，依 D I N 53
735 測量。

I . 聚合例中所用之二茂金屬（起始物質可由市場上取得）或比較實驗所用的未依本發明（實例 A）之二茂金屬（5）的合成：

實例 A

消旋 - 二甲基矽烷基雙（2 - 甲基 - 4 - 苯基茚基）二氯化鋇（5）

1 . （±） - 2 - （2 - 苯基茚基）丙酸（1）

於室溫將 48 . 6 克（0 . 279 莫耳）甲基丙二酸二乙酯逐滴加到在 160 c m³ 無水乙醇中的 6 . 5 克（0 . 285 莫耳）鈉內。隨後逐滴添加在 20 c m³ 無水 E t O H 中的 70 . 4 克（0 . 285 莫耳）2 - 苯基茚基溴及將混合物於回流下加熱 3 小時。除去溶劑，而殘留物與 200 c m³ 水混合。分離有機層，水層經 N a C l 飽和及用乙醚萃取兩次（每次 200 c m³）。將合併有萃取物的有機相乾燥（M g S O₄）。

除去溶劑後，將殘留物溶於 500 c m³ E t O H 和 50 c m³ 水中及與 56 克（1 莫耳）K O H 混合。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (24)

將反應混合物於回流下加熱 4 小時。於減壓下除去溶劑，殘留物溶於 500 cm³ 水中及經濃 HCl 水溶液酸化至 pH 1。抽吸過濾除去沈澱物及在球管內 250 °C 加熱 30 分鐘，強烈的泡沫發生。此給予 58.3 克 (85%) 1，為黏性油。

¹H - NMR (100 MHz, CDCl₃) :

11.7 (s, 1H, COOH), 7.1 - 7.5 (m, 9H, 芳族。H), 2.3 - 3.2 (m, 3H, CH 及 CH₂), 0.9 (d, 3H, CH₃)。

2. (±) - 2 - 甲基 - 4 - 苯基二氫茛 - 1 - 酮 (2)
於室溫將 58 克 (0.242 莫耳) 1 在 60 cm³ (0.83 莫耳) 亞硫鹽氯中溶液攪拌 18 小時。於 10 毫巴除去過量的亞硫鹽氯，及重覆地溶於甲苯中 (每次 100 cm³) 油狀的殘留物不含有亞硫鹽氯，然後於減壓下除去甲苯。

將鹽氯溶於 150 cm³ 甲苯中及於 10 °C 逐滴加到 48 克 (0.363 莫耳) AlCl₃ 在 400 cm³ 甲苯中的懸浮液內。添加完全後，將混合物於回流下加熱 3 小時。將反應混合物倒在 500 克冰上及用濃 HCl 水溶液酸化到 pH 1。分離有機相及用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

Et_2O 萃取 3 次 (每次 100 cm^3) 。合併的有機相經飽和 NaHCO_3 水溶液洗及經飽和 NaCl 水溶液洗然後經乾燥 (MgSO_4) 。此給予 50.4 克 (93%) 2, 其供更進一步反應不需要再純化。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz , CDCl_3) :

7.2 - 7.8 (m , 8 H , 芳族 - H) , 3.3 (dd , 1 H , β - H) , 2.5 - 2.9 (m , 2 H , α - 及 β - H) , 1.3 (d , 3 H , CH_3) 。

3. 2 - 甲基 - 7 - 苯基茚 (3)

將 50 克 (0.226 莫耳) 2 溶於 450 cm^3 THF / MeOH (2 : 1) 中及於 0°C 攪拌, 添加 12.8 克 (0.34 莫耳) 硼氫化鈉一次一小部分。混合物於室溫另攪拌 18 小時。將反應混合物倒在冰上, 用濃 HCl 酸化到 $\text{pH} 1$ 及用 Et_2O 萃取數次。合併的有機相經飽和 NaHCO_3 水溶液及 NaCl 水溶液洗數次, 然後經乾燥 (MgSO_4) 。於減壓下除去溶劑及將粗物不需進一步純化而溶於 1 dm^3 甲苯中, 與 2 克對甲苯磺酸混合及於回流下加熱 2 小時。用 200 cm^3 飽和 NaHCO_3 水溶液洗反應混合物兩次, 及於減壓下除去溶劑。過濾經 500 克矽膠 (己烷 / CH_2Cl_2) 而純化粗產物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

。此給予 42 克 (90%) 3，為無色油。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) :

7.0 - 7.6 (m, 8 H, 芳族。H), 6.5 (m, 1 H, H - C (3)), 3.4 (s, 2 H, CH_2), 2.1 (s, 3 H, CH_3) 。

4. 二甲基雙 (2 - 甲基 - 4 - 苯基茚基) 矽烷 (4) 於室溫及氬氣下使 15 克 (72.7 毫莫耳) 33 / 200 克無水無氧的甲苯和 10 cm^3 THF 之溶液混合 29 cm^3 (73 毫莫耳) 2.5 M 丁基鋰在己烷中之溶液，及於 80 °C 加熱一小時。隨後，將混合物冷卻至 0 °C 及與 4.7 克 (36.4 毫莫耳) 二甲基二氯矽烷混合。混合物於 80 °C 加熱一小時，隨後倒入 100 cm^3 水中。用 Et_2O 萃取數次及乾燥 (MgSO_4) 合併的有機相。於減壓下除去粗產物的溶劑，然後於 300 克矽膠 (己烷 / CH_2Cl_2) 上層析。此給予 12.0 克 (70%) 4。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) :

7.10 - 7.70 (m, 16 H, 芳族。H), 6.80 (m, 2 H, H - C (3)), 3.80 (s, 2 H, H - C (1)), 2.20 (m, 6 H,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

CH_3) , - 0 . 2 0 (m , 6 H , CH_3Si) 。

5 . 消旋 - 二甲基矽烷基雙 (2 - 甲基 - 4 - 苯基茚) 二氯化鋯 (5)

於室溫及氬氣下使 6 . 0 克 (1 2 . 9 毫莫耳) 4 在 100 cm^3 無水無氧的甲苯中之溶液混合 $10 . 6\text{ cm}^3$ (2 6 毫莫耳) 2 . 5 M 丁基鋰在己烷中之溶液，及於回流下加熱 3 小時。隨後，使二鋰鹽之懸浮液冷卻到 -25°C 及與 3 . 2 克 (1 3 . 6 毫莫耳) 四氯化鋯混合。使混合物溫熱到室溫，歷一小時，再另攪拌一小時，然後過濾經 G 3 玻璃料。殘渣用 50 cm^3 甲苯萃取，及將合併的濾液於油泵真中下脫除溶劑。此給予 9 . 0 克二茂金屬，為一種消旋形式與內消旋形式 1 : 1 比例的混合物，為黃色粉狀。將粗消旋體 (5) 與二氯甲烷 (每次 20 cm^3) 攪拌數次可獲得純消旋體，剩留下的消旋體為黃色結晶粉末且內消旋形式被洗出。此給予 2 . 7 4 克 (3 3 %) 純消旋體。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (3 0 0 M H z , CDCl_3) :

7 . 0 - 7 . 7 (m , 1 6 H , 芳族 . H) ,

6 . 9 (s , 2 H , $\text{H} - \text{C} (3)$) , 2 . 2 (s ,

6 H , CH_3) , 1 . 3 (m , 6 H , CH_3Si)

。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

莫耳質量：626 M⁺，校正蛻變圖。

實例 B：

消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (1 - 苯基) 茛基) 二氯化鎘 (12)

1. 2 - (1 - 苯基) 甲苯 (6)

以 150 毫升無水 Et₂O 覆蓋 13.9 克 (0.57 莫耳) 鎂曲條，及用 5 克 2 - 溴甲苯和一些碘粒開始格任亞 (Grignard) 反應。隨後，逐滴添加 9.3 克 (0.57 莫耳) 1 - 溴甲苯 / 450 毫升無水 Et₂O，添加速率為使得反應混合物保持在沸點。完成添加後，混合物於沸點加熱直到鎂完全反應為止。

隨後將格任亞溶液逐滴加到 11.8 克 (0.57 莫耳) 1 - 溴苯和 3.5 克雙 (三苯膦) 二氯化鎳在 800 cm³ 甲苯中的溶液內，速率為使得內溫不超過 50 °C。隨後，於回流下加熱混合物另 3 小時，與 500 毫升 10 % 強度的 HCl 水溶液混合，分開相及於減壓下使有機相脫除溶劑。過濾經矽膠 (己烷) 給予 11.5 克 (92 %) 6，為無色油。

¹H - NMR (100 MHz, CDCl₃)：

五、發明說明 (29)

7 . 2 - 8 . 0 (m , 1 1 h , 芳族 . H) , 2 . 0
(s , 3 H , C H ₃) 。

2 . 2 - (1 - 苯基) 苯基溴 (7)

於室溫將 1 1 4 克 (0 . 5 2 莫耳) 6 及 1 0 3 克 (0 . 5 8 莫耳) N - 溴琥珀鹽亞胺溶於 2 0 0 0
c m ³ 四氯化碳中，與 3 克偶氮雙異丁腈混合及於回流下加熱 4 小時。將沈澱的琥珀鹽亞胺濾除，於減壓下除去溶劑，及藉過濾經 1 0 0 0 克矽膠 (己烷 / 二氯甲烷 9 : 1) 以使殘渣純化。此給予 1 4 1 克 (8 2 %) 7 ，為無色催淚性油。

¹H - N M R (1 0 0 M H z , C D C l ₃) :

7 . 1 - 8 . 0 (m , 1 1 H , 芳族 . H) , 4 . 2
(q , 2 H , C H ₂ B r) 。

3 . (±) - 2 - (2 (1 - 苯基) 苯基) 丙酸 (8)

於室溫將溶於 5 0 c m ³ 無水 E t O H 中的 7 5 克 (0 . 4 3 毫莫耳) 甲基丙二酸二甲酯逐滴加到 1 0 克 (0 . 4 3 毫莫耳) 鈉 / 1 0 0 c m ³ 無水 E t O H 中。隨後，逐滴添加 1 4 0 克 (0 . 4 3 毫莫耳) 7 / 2 0 0 c m ³ 無水 E t O H 及於回流下將混合物加熱 3 小時。於室溫添加溶於 1 0 0 c m ³ 水中的 8 5 克 (1 . 3 毫莫耳) K O H ，及於回流下另加熱 4 小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

。於減壓下除去溶劑，殘渣與水混合直到完全溶解為止及用濃 HCl 水溶液酸化到 pH 1。抽吸過濾所形成的沈澱物，乾燥及於 130 °C 加熱一小時。此給予 96 克 (77 %) 8，為黏性油。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) :

10.1 (s, 1 H, COOH), 6.9 - 8.0 (m, 11 H, 芳族。H), 2.3 - 3.0 (m, 3 H, CH_2 及 CH), 0.8 (d, 3 H, CH_3)
。

4. (±) - 2 - 甲基 - 4 - (1 - 萘基) - 1 - 二氫喹酮 (9)

於室溫攪拌 96 克 (0.33 莫耳) 8 在 37 cm^3 (0.5 莫耳) 亞硫醯氯中的溶液 18 小時，於 10 毫巴除去過量的亞硫醯氯，藉重覆溶於甲苯 (每次 100 cm^3) 中而使油狀殘留物脫除所黏附的殘存亞硫醯氯，及於減壓下除去甲苯。將此醯氯溶於 200 cm^3 甲苯中及於 10 °C 逐滴加到 44 克 (0.33 莫耳) AlCl_3 在 1000 cm^3 甲苯中的懸浮液內，及將混合物加熱 80 °C 3 小時。將反應混合物倒在 1000 克冰上及用濃 HCl 水溶液使酸化到 pH 1。分離有機相及用二氯甲烷 (每次 200 cm^3) 萃取三次。合併的有機相經飽和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

NaHCO_3 水溶液、飽和 NaCl 水溶液洗，及隨後乾燥 (MgSO_4)。在 1000 克矽膠上層析 (己烷 / 二氯甲烷) 給予 12 克 (13%) 9。

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) :

7.3 - 8.0 (m, 10H, 芳族·H), 2.2 - 3.2 (m, 3H, CH_2 及 CH), 1.2 (d, 3H, CH_3)。

5. 2-甲基-7-(1-萘基)茚 (10)

於 0 °C 將 1.3 克 (33 毫莫耳) NaBH_4 加到 12 克 (44 毫莫耳) 9 在 100 cm^3 THF / 甲醇 (2 : 1) 中的溶液內，及於室溫攪拌混合物 18 小時。將反應混合物倒在 100 克冰上及用濃 HCl 水溶液使酸化到 pH 1，及用 Et_2O 萃取數次。合併的有機相經飽和 NaHCO_3 水溶液、飽和 NaCl 水溶液洗，及隨後乾燥 (MgSO_4)。

將粗產物溶於 200 cm^3 甲苯中，與 0.5 克對甲苯磺酸混合，及於具有水分離器的回流下加熱 2 小時。反應混合物經 50 cm^3 飽和 NaHCO_3 水溶液洗三次，及於減壓下除去溶劑。過濾經 200 克矽膠 (己烷 / 二氯甲烷) 給予 10 克 (86%) 10，為無色油。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz , CDCl_3) :

7 . 0 - 8 . 0 (m , 10 H , 芳族 . H) , 6 . 6
(m , 1 H , CH) , 3 . 0 (m , 2 H , CH_2)
, 2 . 0 (m , 3 H , CH_3) .

6 . 二甲基雙 (2 - 甲基 - 4 - (1 - 萘基) 茚基) 矽烷
(11)

於室溫使 10 克 (38 毫莫耳) 10 在 100 cm^3
無水無氧的甲苯和 5 毫升無水無氧的 THF 中之溶液
混合 14 . 4 cm^3 (50 毫莫耳) 20 % 強度的丁
基鋰在甲苯中之溶液 , 及於 80 °C 加熱混合物 2 小時
。隨後 , 將黃色懸浮液冷卻至 0 °C 及混合 2 . 5 克 (19 毫莫耳) 二甲基二氯矽烷。將反應混合物加熱
80 °C 另一小時 , 隨後用 50 cm^3 水洗。於減壓下
除去溶劑 , 而殘留物於 - 20 °C 由庚烷中再結晶出。
此給予 8 . 2 克 (75 %) 11 , 為無色晶體。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz , CDCl_3) :

7 . 2 - 8 . 1 (m , 20 H , 芳族 . H) , 6 . 4
(m , 2 H , $\text{H} - \text{C}$ (3)) , 4 . 0 (m , 2 H ,
 $\text{H} - \text{C}$ (1)) , - 0 . 1 (s , 6 H , CH_3Si
) .

7 . 消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (1 - 萘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

基) 茛基) 二氯化鋅 (1 2)

於室溫及氬氣下使 8 . 0 克 (1 4 毫莫耳) 1 1 在
7 0 c m ³ 無水無氧的 E t ₂ O 中之溶液混合
1 0 . 5 c m ³ 2 0 % 強度丁基鋰在甲苯中之溶液，
隨後於回流下加熱混合物 3 小時。於減壓下除去溶劑，
而殘留物與 5 0 毫升無水無氧的己烷一起過濾經
G 3 S c h l e n k 玻璃料，用 5 0 毫升無水無氧
的己烷洗及乾燥 (0 . 1 毫巴，室溫) 。

將此二鋰鹽於 - 7 8 °C 加到 3 . 2 克 (1 4 毫莫耳)
四氯化鋅在 8 0 c m ³ 二氯甲烷中的懸浮液內，及將
混合物溫熱到室溫歷 1 8 小時，其間用磁性攪拌器攪
拌。將混合物過濾經 G 3 玻璃料，而殘渣經總量
4 0 0 c m ³ 的二氯甲烷萃取，每次用一點。於減壓
下使合併的濾液脫除溶劑及由二氯甲烷中再結晶出。
此給予 1 . 5 克 (1 5 %) 1 : 1 比例的消旋及內消
旋形式。由二氯甲烷中再結晶出此產物而獲得黃色結
晶狀的消旋錯合物。

¹H - N M R (1 0 0 M H z , C D C l ₃) :

7 . 0 - 8 . 0 (m , 2 2 H , 芳族 . H) , 6 . 5
(s , 2 H , H - C (3)) , 2 . 2 (s , 6 H ,
C H ₃) , 1 . 3 (s , 6 H , C H ₃ ' S i) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

質譜：729 M⁺，校正蛻變圖。

實例 C

消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (2 - 萘基)
茚基) 二氯化鋯 (19)

1. 2 - (2 - 萘基) 甲苯 (13)

以 150 毫升無水 Et₂O 覆蓋 14 克 (0.57 莫耳) 鎂曲條，及用 5 克 2 - 溴甲苯和一些碘粒開始格任亞 (Grignard) 反應。隨後，逐滴添加 95 克 (0.58 莫耳) 溴甲苯 / 450 毫升無水 Et₂O，添加速率為使得反應混合物保持在沸點。完成添加後，混合物於沸點加熱直到鎂完全反應為止。

隨後將格任亞溶液逐滴加到 120 克 (0.57 莫耳) 2 - 溴萘和 3.5 克雙 (三苯膦) 氯化鎳在 800 cm³ 甲苯中的溶液內，速率為使得內溫不超過 50 °C。隨後，於回流下加熱混合物另 3 小時，與 500 毫升 10 % 強度的 HCl 水溶液混合，分開相及於減壓下使有機相脫除溶劑。過濾經矽膠 (己烷) 給予 107 克 (87 %) 13 為無色油。

¹H - NMR (100 MHz, CDCl₃) :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

7 . 0 - 7 . 9 (m , 1 1 H , 芳族 . H) , 1 . 9
(s , 3 H , C H ₃) 。

2 . 2 - (2 - 苯基) 苯基溴 (1 4)

於室溫將 1 0 5 克 (0 . 4 8 莫耳) 1 3 及 9 0 克 (0 . 5 莫耳) N - 溴琥珀鹽亞胺溶於 2 0 0 0 c m ³ 四氯化碳中，與 3 克偶氮雙異丁腈混合及於回流下加熱 4 小時。將沈澱的琥珀鹽亞胺濾除，於減壓下除去溶劑，及藉過濾經 1 0 0 0 克矽膠 (己烷 / 二氯甲烷 9 : 1) 以使殘渣純化。此給予 1 1 2 克 (7 9 %) 1 4，為無色催淚性油。

¹H - N M R (1 0 0 M H z , C D C l ₃) :

6 . 9 - 8 . 0 (m , 1 1 H , 芳族 . H) , 4 . 1
(s , 2 H , C H ₂ B r) 。

3 . (±) - 2 - (2 (2 - 苯基) 苄基) 丙酸 (1 5)

於室溫將溶於 5 0 c m ³ 無水 E t O H 中的 7 0 克 (0 . 3 7 毫莫耳) 甲基丙二酸二乙酯逐滴加到 8 . 5 克 (0 . 3 7 毫莫耳) 鈉 / 1 0 0 c m ³ 無水 E t O H 中。隨後，逐滴添加 1 1 0 克 (0 . 3 7 毫莫耳) 1 4 / 2 0 0 c m ³ 無水 E t O H 及於回流下將混合物加熱 3 小時。於室溫添加溶於 1 0 0 c m ³ 水中的 6 2 克 (1 . 1 莫耳) K O H，及於回流下另

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

加熱混合物 4 小時。於減壓下除去溶劑，殘渣與水混合直到完全溶解為止及用濃 HCl 水溶液酸化到 pH 1。抽吸過濾所形成沈澱物，乾燥及於 130 °C 加熱一小時。此給予 90 克 (84 %) 15，為黏性油。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) :

10.9 (s, 1 H, COOH), 7.0 - 8.1 (m, 11 H, 芳族。H), 2.3 - 3.0 (m, 3 H, CH_2 及 CH), 1.0 (d, 3 H, CH_3)。

4. (±) - 2 - 甲基 - 4 - (2 - 苯基) - 1 - 二氫茚酮 (16)

於室溫攪拌 89 克 (0.31 莫耳) 15 在 37 cm^3 (0.5 莫耳) 亞硫鹽氯中的溶液 18 小時，於 10 毫巴除去過量的亞硫鹽氯，藉重覆溶於甲苯 (每次 100 cm^3) 中而使油狀殘留物脫除所黏附的殘存亞硫鹽氯，及於減壓下除去甲苯。

將此鹽氯溶於 200 cm^3 甲苯中及於 10 °C 逐滴加到 44 克 (0.33 莫耳) AlCl_3 在 1000 cm^3 甲苯中的懸浮液內，及將混合物加熱 80 °C 3 小時。將反應混合物倒在 1000 克冰上及用濃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (37)

HCl 水溶液使酸化到 pH 1。分離有機相及用二氯甲烷 (每次 200 cm³) 萃取三次。合併的有機相經飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液洗，及隨後乾燥 (MgSO₄)。在 1000 克矽膠上層析 (己烷 / AeOEt) 給予 27 克 (33%) 16。

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) :

7.1 - 8.0 (m, 10H, 芳族·H), 2.2 - 3.3 (m, 3H, CH₂及CH), 1.1 (d, 3H, CH₃)。

5. 2-甲基-7-(2-苯基)喹 (10)

於 0℃ 將 3.8 克 (100 毫莫耳) NaBH₄ 加到 27 克 (100 毫莫耳) 16 在 200 cm³ THF / 甲醇 (2:1) 中的溶液內，及於室溫攪拌混合物 18 小時。將反應混合物倒在 100 克冰上及用濃 HCl 水溶液使酸化到 pH 1，及用 Et₂O 萃取數次。合併的有機相經飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液洗，及隨後乾燥 (MgSO₄)。

將粗產物溶於 500 cm³ 甲苯中，與 1.5 克對甲苯磺酸混合及於具有水分離器的回流下加熱 2 小時。反應混合物經 50 cm³ 飽和 NaHCO₃ 水溶液洗

五、發明說明 (38)

三次，及於減壓下除去溶劑。過濾經 200 克矽膠（己烷／二氯甲烷）給予 18.4 克（72%）17，為無色油。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) :

7.0 - 8.0 (m, 10H, 芳族·H), 6.6 (m, 1H, CH), 3.0 (m, 2H, CH_2), 2.0 (m, 3H, CH_3)。

6. 二甲基雙 (2-甲基-4-(2-苯基)茚基) 矽烷 (18)

於室溫使 18 克 (70 毫莫耳) 17 在 70 cm^3 無水無氧的甲苯和 4 毫升無水無氧的 THF 中之溶液混合 26 cm^3 (70 毫莫耳) 20% 強度的丁基鋰在甲苯中之溶液，及於 80 °C 加熱混合物 2 小時。隨後，將黃色懸浮液冷卻至 0 °C 及混合 4.5 克 (35 毫莫耳) 二甲基二氯矽烷。將反應混合物加熱 80 °C 另一小時，隨後用 50 cm^3 水洗。於減壓下除去溶劑，而殘留物於 -20 °C 由庚烷中再結晶出。此給予 19.8 克 (54%) 18，為無色晶體。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) :

7.0 - 8.1 (m, 20H, 芳族·H), 6.4 (m, 2H, H-C(3)), 4.0 (m, 2H,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (39)

$H - C(1) - O - 1(1, 6H, CH_3Si)$ 。

7. 消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (2 - 萘基) 茚基) 二氯化鋯 (19)

於室溫及氬氣下使 10.5 克 (19 毫莫耳) 18 在 70 cm³ 無水無氧的 Et₂O 之溶液混合 13.6 cm³ 20% 強度丁基鋰在甲苯中之溶液，隨後於回流下加熱混合物 3 小時。於減壓下除去溶劑，而殘留物與 50 毫升無水無氧的己烷一起過濾經 G3

Schlenk 玻璃料，用 50 毫升無水無氧的己烷洗及乾燥 (0.1 毫巴，室溫)。

將此二鋰鹽於 -78 °C 加到 4.2 克 (18 毫莫耳) 四氯化鋯在 80 cm³ 二氯甲烷中的懸浮液內，及將混合物溫熱到室溫歷 18 小時，其間用磁性攪拌器攪拌。將混合物過濾經 G3 玻璃料，而殘渣經總量 400 cm³ 的二氯甲烷萃取，每次用一些。於減壓下使合併的濾液脫除溶劑及由二氯甲烷中再結晶出。此給予 3.1 克 (23%) 1:1 比例的消旋及內消旋形式。產物由二氯甲烷中再結晶出而獲得黃色結晶狀的消旋錯合物。

¹H - NMR (100 MHz, CDCl₃) :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(40)

7.0 - 8.0 (m, 22H, 芳族-H), 6.9
(s, 2H, H-C(3)), 2.2 (s, 6H,
CH₃), 1.3 (s, 6H, CH₃Si)。

質譜：729 M⁺，校正蛻變圖。

實例 D

消旋-二甲基矽烷二基雙(2-甲基-4-(9-菲基)
茚基)二氯化鋯(24)

1. 2-(2'-(9"-菲基)苄基)丙酸(20)

於室溫將174克(1.0莫耳)甲基丙二酸二乙酯
逐滴加到23克(1.0莫耳)鈉/500 cm³無
水EtOH中。隨後，逐滴添加347克(1.0莫
耳)2-(9-菲基)苄基溴及於回流下將混合物加
熱3小時。於室溫添加溶於600 cm³水中的

168克(3莫耳)KOH，及於回流下將混合物
另加熱4小時。蒸餾出EtOH及使殘渣與水混合直
到完全溶解為止，隨後用濃HCl水溶液酸化到
pH 1。抽吸過濾所形成沈澱物，乾燥及於130
°C加熱一小時。此給予286克(84%)2-(
2'-(9"-菲基)苄基)丙酸，為固體。

2. 2-甲基-4-(9'-菲基)-1-二氫茚酮(

五、發明說明(41)

21)

於室溫攪拌 200 克 (0.59 莫耳) 2 - (2' - (9'' - 菲基) 苄基) 丙酸於 81 cm³ (1.2 莫耳) 亞硫醯氯中的溶液 18 小時。於 10 毫巴除去過量的亞硫醯氯，及將醯氯溶於 600 cm³ 甲苯中。於 10 °C 將溶液逐滴加到 86 克 (0.64 莫耳) AlCl₃ 在 1100 cm³ 甲苯中的溶液內，及將混合物加熱 80 °C 一小時。將反應混合物倒在 2000 克冰上及用濃 HCl 水溶液使酸化到 pH 1。分離有機相及用甲基第三丁基醚萃取水相 (每次 200 cm³)。合併的有機相經飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液洗，及隨後乾燥 (MgSO₄)。此給予 151 克 (56%) 2 - 甲基 - 4 - (9' - 菲基) - 1 - 二氫茚酮，其供更進一步反應不需要再純化。

3. 2 - 甲基 - 7 - (9' - 菲基) 茚 (22)

於 0 °C 將 11.7 克 (0.31 莫耳) NaBH₄ 每次一些加到 100 克 (0.31 莫耳) 2 - 甲基 - 4 - (9' - 菲基) 二氫茚酮在 1000 cm³ THF / 甲醇 (2 : 1) 中的溶液內，及於室溫攪拌混合物 18 小時。將反應混合物倒在 1000 克冰上及用濃 HCl 水溶液使酸化到 pH 1，及用甲基第三丁基醚萃取數次。合併的有機相經飽和 NaHCO₃ 水溶

五、發明說明(42)

液及飽和 NaCl 水溶液洗。於減壓下除去溶劑及將粗產物溶於 1000 cm³ 甲苯中，與 3 克對甲苯磺酸混合及於具有水分離器的回流下加熱 2 小時。反應混合物經 250 cm³ 飽和 NaHCO₃ 水溶液洗三次，及於減壓下除去溶劑。在矽膠上層析（己烷）給予 64 克（68%）2-甲基-7-（9'-菲基）萘，為無色油。

4. 二甲基雙（2-甲基-4-（9'-菲基）萘基）矽烷（23）

於室溫使 25 克（81 毫莫耳）2-甲基-7-（9'-菲基）萘在 250 cm³ 無水無氧的甲苯和 25 毫升無水無氧的 THF 中之溶液混合 30 cm³（81 毫莫耳）20% 強度的丁基鋰在甲苯中之溶液，及於 80℃ 加熱 2 小時。隨後，將黃色懸浮液冷卻至 0℃ 及混合 5.1 克（40 毫莫耳）二甲基二氯矽烷。將反應混合物加熱 80℃ 另一小時，隨後用 200 cm³ 水洗。於減壓下除去溶劑及藉結晶作用（己烷）純化殘留物。此給予 13.2 克（49%）二甲基雙（2-甲基-4-（9'-菲基）萘基）矽烷，為無色固體。

5. 二甲基矽烷二基雙（2-甲基-4-（9'-菲基）萘基）二氯化鋅（24）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(43)

於室溫及氬氣下使 10 克 (15 毫莫耳) 二甲基雙 (2-甲基-4-(9'-菲基) 茛基) 矽烷在 50 cm^3 無水無氧的 Et_2O 中之溶液混合 11 cm^3 20% 強度丁基鋰在甲苯中之溶液，隨後於回流下加熱 3 小時。於減壓下除去溶劑，而殘留物與 50 毫升無水無氧的己烷一起過濾經 G3 Schlenk 玻璃料，用 100 毫升無水無氧的己烷洗及乾燥 (0.1 毫巴，室溫)。將固體於 -78°C 加到 3.5 克 (15 毫莫耳) 四氯化鉛在 100 cm^3 二氯甲烷中的懸浮液內，及將混合物溫熱到室溫歷 18 小時，其間用磁性攪拌器攪拌。將混合物過濾經 G3 玻璃料，而殘渣經總量 300 cm^3 的二氯甲烷萃取，每次用一點。於減壓下使合併的濾液脫除溶劑及由二氯甲烷 (-30°C) 中再結晶出。此給予 3.5 克 (28%) 1:1 比例的消旋及內消旋形式。產物由二氯甲烷 (0°C) 中再結晶出而獲得消旋錯合物消旋-二甲基矽烷二基雙 (2-甲基-4-(9'-菲基) 茛基) 二氯化鉛，為黃色結晶狀。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) :

7.0 - 8.1 及 8.7 (m, 18 H, 芳族。H)
 , 6.4 (s, 2 H, $\text{H}-\text{C}(3)$) , 2.2 (s,
 6 H, CH_3 , 1.3 (s, 6 H, CH_3Si)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (44)

質譜：8 2 9 M⁺，校正蛻變圖。

實例 E

二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) 茚基) 二氯化鋯 (2 6)

1 . 2 - 甲基 - 7 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) 茚 (2 5)

重覆實例 D . 1 - D . 3 之程序。用 3 3 1 . 3 克 (1 . 0 莫耳) 2 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) 茚基溴代替 2 - (9' - 菲基) 茚基溴以給予 1 1 1 克 (0 . 3 8 莫耳) 2 - 甲基 - 7 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) 茚 (2 3 克 (1 . 0 莫耳) 鈉 , 1 7 4 克 (1 . 0 莫耳) 甲基丙二酸二乙酯 , 1 6 8 克 (3 . 0 莫耳) K O H ; 2 6 9 克 (0 . 8 3 莫耳) 2 - (2 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) 茚基) 丙酸 , 1 9 5 克 (1 . 6 4 莫耳) S O C l ₂ , 1 2 1 . 8 克 (0 . 9 1 3 莫耳) A l C l ₃ ; 1 6 5 克 (0 . 5 4 莫耳) 2 - 甲基 - 4 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) - 1 - 二氫茚酮 ; 2 0 . 4 克 N a B H ₄ , 3 克 p - T s O H) 。

2 . 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) 茚基) 二氯化鋯 (2 6)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (45)

重覆實例 D . 4 之程序。用 20 克 (69 毫莫耳) 2 - 甲基 - 7 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) 茛代替 2 - 甲基 - 7 - (9' - 菲基) 茛以給予 15 . 6 克 (70 %) 二甲基雙 (2 - 甲基 - 4 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) 茛基) 矽烷 (26 毫升 (69 毫莫耳) 丁基鋰 (20 % 在甲苯中) , 4 . 5 克 (35 毫莫耳) 二甲基二氯矽烷) 。使用類似於實例 D . 5 方法來進行錯合物之合成。用 10 克 (16 毫莫耳) 二甲基雙 (2 - 甲基 - 4 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) 茛基) 矽烷代替二甲基雙 (2 - 甲基 - 4 - (9 - 菲基) 茛基) 矽烷以給予 6 . 9 克 (54 %) 1 : 1 比例的消旋及內消旋形式 (12 毫升 (232 毫莫耳) 丁基鋰 (20 % 強度在甲苯中) , 3 . 7 克 (16 毫莫耳) 四氯化銻) 。產物由氯苯中再結晶出而獲得消旋錯合物消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (3' , 5' - 二異丙基苯基) 茛基) 二氯化銻 , 為黃色結晶狀。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz , CDCl_3) :

7 . 0 - 8 . 3 (m , 12 H , 芳族 . H) , 6 . 6 (s , 2 H , $\text{H} - \text{C} (3)$) , 2 . 5 - 3 . 1 (m , 4 H , $\text{iPr} - \text{CH}$) , 2 . 1 (s , 6 H , CH_3) , 1 . 0 - 1 . 3 (m , 30 H , $\text{iPr} - \text{CH}_3$ 及 CH_3Si) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(46)

質譜：797M，校正蛻變圖。

實例 F

二甲基矽烷二基雙(2-甲基-4-苯基-6-異丙基茚基)-二氯化鋯(28)

1. 2-甲基-5-異丙基-7-苯基茚(27)

重覆實 D. 1-D. 3 之程序。用 289 克(1.0 莫耳) 2-苯基-4-異丙基茚基溴代替 2-(9'-菲基)茚基溴以給予 85 克(0.34 莫耳) 2-甲基-7'-(3', 5'-二異丙基苯基)茚(23 克(1.0 莫耳) 鈉, 174 克(1.0 莫耳) 甲基丙二酸二乙酯, 168 克(3.0 莫耳) KOH; 251 克(0.89 莫耳) 2-(2'-苯基-4'-異丙基茚基)丙酸, 212 克(1.78 莫耳) SOCl₂, 130 克(0.98 莫耳) AlCl₃; 127 克(0.48 莫耳) 2-甲基-4-苯基-6-異丙基)-1-二氫茚酮; 18.1 克 NaBH₄, 2.5 克 p-TsOH)。

2. 二甲基矽烷二基雙(2-甲基-4-苯基-6-異丙基)茚基)-二氯化鋯(28)

重覆實例 D. 4 之程序。用 20 克(80 毫莫耳) 2-甲基-5-異丙基-7-苯基茚代替 2-甲基-7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(47)

— (9'-菲基) 蒽以給予 13.5 克 (61%) 二甲基雙 (2-甲基-4-苯基-6-異丙基) 蒽基) 矽烷 (30 毫升 (80 毫莫耳) 丁基鋰 (20% 強度在甲苯中), 5.2 克 (40 毫莫耳) 二甲基二氯矽烷)。

使用類似於實例 D. 5 方法來進行錯合物之合成。用 10 克 (14 毫莫耳) 二甲基雙 (2-甲基-4-苯基-6-異丙基) 蒽基) 矽烷代替二甲基雙 (2-甲基-4-(9'-菲基) 蒽基) 矽烷以給予 4.4 克 (44%) 1:1 比例的消旋及內消旋形式 (10 毫升 (28 毫莫耳) 丁基鋰 (20% 強度在甲苯中), 3.3 克 (14 毫莫耳) 四氯化鉛)。產物由二氯甲烷中再結晶出而獲得消旋錯合物消旋-二甲基矽烷二基雙 (2-甲基-4-苯基-6-異丙基) 蒽基)-二氯化鉛, 為黃色結晶狀。

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

7.0-8.3 (m, 12H, 芳族。H), 6.6 (s, 2H, H-C(3), 2.5-2.9 (m, 2H, iPr-CH), 2.1 (s, 6H, CH_3), 1.2 (s, 6H, CH_3Si), 1.1 (d, 12H, iPr- CH_3)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(48)

質譜：7 1 2 M⁺，校正蛻變圖。

實例 G

二甲基矽烷二基雙(2-甲基-4-(5', 6', 7', 8'-四氫-1'-萘基)-茚基)-二氯化鋅(30)

1. 2-甲基-7-(5', 6', 7', 8'-四氫-1'-萘基)茚(29)

重覆實 D. 1 - D. 3 之程序。用 301 克(1.0 莫耳) 2-(5', 6', 7', 8'-四氫-1'-萘基)苄基溴代替 2-(9'-菲基)苄基溴以給予 160 克(0.61 莫耳) 2-甲基-7-(5', 6', 7', 8'-四氫-1'-萘基)茚(23 克)(1.0 莫耳)鈉，174 克(1.0 莫耳)甲基丙二酸二乙酯，168 克(3.0 莫耳) KOH；270 克(0.92 莫耳) 2-(2-(5', 6', 7', 8'-四氫-1'-萘基)苄基)丙酸，219 克(1.84 莫耳) SOCl₂，133 克(1.0 莫耳) AlCl₃；222 克(0.80 莫耳) 2-甲基-4-(5', 6', 7', 8'-四氫-1'-萘基)-1-二氫茚酮；30 克(0.80 莫耳) NaBH₄，4 克 p-TsOH)。

2. 二甲基矽烷二基雙(2-甲基-4-(5', 6',

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (49)

， 7' ， 8' - 四氫 - 1' - 萘基) - 蒽基) 二氯化鋯 (30)

重覆實例 D . 4 之程序。用 20 克 (76 毫莫耳) 2 - 甲基 - 7 - 異丙 (5' ， 6' ， 7' ， 8' - 四氫 - 1' - 萘基) 蒽代替 2 - 甲基 - 7 - (9' - 菲基) 蒽以給予 10 . 5 克 (48 %) 二甲基雙 (2 - 甲基 - 4 - (5' ， 6' ， 7' ， 8' - 四氫 - 1' - 萘基) 蒽基) 矽烷 (28 毫升 (76 毫莫耳) 丁基鋰 (20 % 強度在甲苯中) ， 4 . 9 克 (38 毫莫耳) 二甲基二氯矽烷) 。

使用類似於實例 D . 5 方法來進行錯合物之合成。用 10 克 (17 毫莫耳) 二甲基雙 (2 - 甲基 - 4 - (5' ， 6' ， 7' ， 8' - 四氫 - 1' - 萘基) 蒽基) 矽烷代替二甲基雙 (2 - 甲基 - 4 - (9' - 菲基) 蒽基) 矽烷以給予 8 . 1 克 (65 %) 1 : 1 比例的消旋及內消旋形式 (13 毫升 (34 毫莫耳) 丁基鋰 (20 % 強度在甲苯中) ， 3 . 9 克 (17 毫莫耳) 四氯化鋯) 。產物由甲苯中再結晶出而獲得消旋錯合物消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (5' ， 6' ， 7' ， 8' - 四氫 - 1' - 萘基) 蒽基) - 二氯化鋯，為黃色結晶狀。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (100 MHz , CDCl_3) :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (50)

7 . 0 - 8 . 3 (m , 1 2 H , 芳族 . H) , 6 . 6
 (s , 2 H , H - C (3) , 2 . 7 (m , 8 H ,
 C H ₂) , 2 . 1 (s , 6 H , C H ₃) , 1 . 8 (m , 8 H , C H ₂) , 1 . 2 (s , 6 H ,
 C H ₃ S i) 。 質譜 : 7 3 7 M⁺ , 校正蛻變圖。

實例 H

二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (1 - 萘基) - 6 - 異丙基) 茛基) 二氯化鉛 (3 2)

1 . 2 - 甲基 - 5 - 異丙基 - 7 - (1 - 萘基) 茛 (3 1)

重覆實 D . 1 - D . 3 之程序。用 3 3 9 克 (1 . 0 莫耳) 2 - (1 - 萘基) - 4 - 異丙基苄基溴代替 2 - (9' - 菲基) 苄基溴以給予 1 0 1 克 (0 . 3 4 莫耳) 2 - 甲基 - 5 - 異丙基 - 7 - (1 - 萘基) 茛 (2 3 克 (1 . 0 莫耳) 鈉 , 1 7 4 克 (1 . 0 莫耳) 甲基丙二酸二乙酯 , 1 6 8 克 (3 . 0 莫耳) K O H ; 2 9 6 克 (0 . 8 9 莫耳) 2 - (2' - (1 - 萘基) - 4' - 異丙基苄基) 丙酸 , 2 1 2 克 (1 . 7 8 莫耳) S O C l ₂ , 1 3 0 克 (0 . 9 8 莫耳) A l C l ₃ ; 1 5 1 克 (0 . 4 8 莫耳) 2 - 甲基 - 4 - (1 - 萘基) - 6 - 異丙基 - 1 - 二氫茛酮 ; 1 8 . 1 克 N a B H ₄ , 2 . 5 克 p -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (51)

T s O H) 。

2. 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (1 - 萘基)

- 6 - 異丙基) 萼基) 二氯化鋯 (3 2)

重覆實例 D . 4 之程序。用 2 4 克 (8 0 毫莫耳) 2

- 甲基 - 5 - 異丙基 - 7 - (1 - 萘基) 萼代替 2 -

甲基 - 7 - (9 ' - 菲基) 萼以給予 1 5 . 9 1 (

6 1 %) 二甲基雙 (2 - 甲基 - 4 - (1 - 萘基) -

6 - 異丙基) 萼基) 矽烷 (3 0 毫升 (8 0 毫莫耳)

丁基鋰 (2 0 % 強度在甲苯中) , 5 . 2 克 (4 0 毫

莫耳) 二甲基二氯矽烷) 。

使用類似於實例 D . 5 方法來進行錯合物之合成。用

9 . 1 克 (1 4 毫莫耳) 二甲基雙 (2 - 甲基 - 4 -

(1 - 萘基) - 6 - 異丙基) 萼基) 矽烷代替二甲基

雙 (2 - 甲基 - 4 - (9 ' - 菲基) 萼基) 矽烷以給

予 5 . 0 克 (4 4 %) 1 : 1 比例的消旋及內消旋形

式 (1 0 毫升 (2 8 毫莫耳) 丁基鋰 (2 0 % 強度在

甲苯中) , 3 . 3 克 (1 4 毫莫耳) 四氯化鋯) 。產

物由二氯甲烷中再結晶出而獲得消旋錯合物消旋 - 二

甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 6 - 異丙基

) 萼基) 二氯化鋯 , 為黃色結晶狀。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (1 0 0 M H z , C D C l ₃) :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(52)

7.0 - 8.3 (m, 16H, 芳族-H), 6.5 (s, 2H, H-C(3)), 2.5 - 2.9 (m, 2H, iPr-CH), 2.2 (s, 6H, CH₃), 1.1 (s, 6H, CH₃Si), 1.0 (d, 12H, iPr-CH₃)。質譜: 811 M⁺, 校正蛻變圖。

II. 使實例 A 至 H 之二茂金屬塗覆於撐體

實例 A 至 H 塗覆於撐體

如第 12 至 14 頁中所述, 首先製備經支撐鋁化合物 (甲基鋁氧烷於矽膠 Grace/Davison 948) 上 "SiO₂ 上 FMAO"。所分離的固體含有 20.6 重量%的鋁。

使 40 克 "SiO₂ 上 FMAO" (305 毫莫耳 A1) 懸浮於一可攪拌的容器中於 250 cm³ 甲苯內, 及冷卻至 0 °C。同時將 450 毫克二茂金屬 (來自實例 A 至 H) 溶於 200 cm³ 甲苯中及逐滴加到懸浮液中, 歷 30 分鐘。於攪拌中徐徐將混合物溫熱到 20 °C, 懸浮液帶有淺紅色。於 60 °C 一小時後, 再將混合物冷卻至 20 °C, 過濾及用甲苯洗三次 (每次 200 cm³) 及用 200 cm³ 己烷洗一次。於減壓下將剩留的經己烷濕潤之濾渣乾燥。關於自由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (53)

流動 (f r e e - f l o w i n g) 的經支撐觸媒之產量，見表"塗覆於撐體的實例"。此表亦顯示固定於撐體上的二茂金屬含量，其可經各種不同之二茂金屬來達成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (54)

塗覆於撐體的實例 A - H (表)

合成例的 二茂金屬	觸媒產量 (g)	觸媒的二茂金屬含量 〔二茂銻的 m g / c a t 的 g 〕
A	35.7	10.1
B	37.8	10.7
C	36.5	10.3
D	35.0	10.2
E	39.1	10.0
F	38.5	9.2
G	39.0	10.9
H	39.2	10.5

I I I . 聚合例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (55)

例 1 - 1 0

一乾燥的 24 dm^3 反應器經丙烯沖洗及裝填 12 dm^3 液態丙烯和 22 cm^3 三異丁基鋁／己烷溶液（8毫莫耳 Al， 2 cm^3 三異丁基鋁經 20 cm^3 己烷稀釋），及將反應器攪拌轉速設定在 250 rpm 。添加要被聚合的乙烯總量之三分之一（見表 1，最初充填的乙烯）後，將 0.7 克實例 B 中所製備之觸媒（塗覆於撐體上，懸浮於 25 cm^3 脫芳烴的石油餾分中，該餾分之沸點範圍為 100 至 120°C ）導入反應器內。將反應器加熱到聚合溫度 65°C （ $7.5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ）及藉冷卻反應器夾套而保持在該聚合溫度。聚合時間中，將其它乙烯氣體連續地計量進入反應器內（則表 1，所計量入的乙烯）。藉急速排出過量的單體而停止聚合作用。於減壓下乾燥聚合物。聚合物產量、二茂金屬活性及產物數據係示於表 1 中。

例 1 1 - 2 0

重覆實例 1 - 1 0，利用實例 D 塗覆於撐體上所製備的觸媒。乙烯量、聚合物產量、二茂金屬活性及產物數據係示於表 2 中。

比較例 2 1 - 3 0

進行實例 1 - 1 0，利用未依本發明所製備的二茂金屬——即實例 A 塗覆於撐體上所製備者。結果顯示雖然此

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (56)

觸媒系統能以相同方式使聚合物熔點降低，但是可達成的莫耳質量係明顯低於對應的例 1 - 20 中所使用的觸媒系統 B 及 D 者。聚合物產量、二茂金屬活性及產物數據係示於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (57)

表 1

例	最初加入的 乙烯 (g)	所計量入的 乙烯 (g/h)	聚合物 產量 (kg)	二茂金屬 活性 [met. x h x PP/g 或 kg]	MFI (230/5) (dg/min)	VN [cm ³ /g]	聚合物數據			
							乙烯 含量 (重量%)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Mp. (°C)
1	30	60	1.35	180.2	0.8	598	0.8	685000	2.2	145
2	40	80	1.55	206.9	1.2	498	1.7	525000	2.4	137
3	50	100	1.72	229.6	1.3	485	1.8	500000	2.3	136
4	70	140	1.90	253.7	1.0	514	2.0	518000	2.1	135
5	80	160	1.60	213.6	1.0	515	2.2	539500	2.8	134
6	90	180	1.40	186.9	1.2	500	2.9	503000	2.3	133
7	100	200	1.90	253.7	1.0	532	3.1	565000	2.7	132
8	150	300	2.05	273.7	2.0	484	4.4	507500	2.6	127
9	250	500	1.85	247.0	2.5	431	7.1	412000	2.4	116
10	300	600	1.65	220.3	2.7	415	10.5	454000	3.0	105

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (58)

表 2

例	最初加入的 乙烯 (g)	所計量入的 乙烯 (g/h)	聚合物 產量 (kg)	二茂金屬 活性 (met. x h x PP/g 每kg)	MFI (230/5) (dg/min)	VN [cm ³ /g]	聚合物數據			
							乙烯 含量 (重量%)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Mp. (°C)
11	30	60	1.0	140.0	1.0	537	0.5	572500	2.0	149
12	40	80	0.95	133.1	1.3	478	1.2	502500	2.6	145
13	50	100	1.3	182.1	1.4	435	1.4	468000	2.4	144
14	70	140	1.1	154.1	1.3	407	1.7	415500	2.2	143
15	80	160	1.5	210.1	1.5	400	1.9	432000	2.4	140
16	90	180	1.3	182.1	1.5	390	2.4	419000	2.3	135
17	100	200	1.4	196.1	1.7	379	2.7	398500	3.0	134
18	150	300	1.2	168.1	2.5	398	4.0	412000	2.8	125
19	250	500	1.25	175.1	3.7	385	5.9	379500	2.5	119
20	300	600	1.3	182.1	4.1	365	8.3	369000	2.6	112

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (59)

表 3

比較例	最初加入的 乙烯(g)	所計量入的 乙烯(g/h)	聚合物 產量 (kg)	二茂金屬 活性 (met. x h x PP/g 每kg)	MFI (230/5) (dg/min)	VN [cm ³ /g]	聚合物數據			
							乙烯 含量 (重量%)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Mp. (°C)
C21	30	60	1.50	204.1	2.0	439	0.7	476500	2.0	146
C22	40	80	1.65	224.5	3.7	362	1.5	402000	2.3	144
C23	50	100	1.40	190.5	4.2	349	1.6	378500	2.5	144
C24	70	140	1.32	179.6	5.0	310	1.8	345000	2.3	137
C25	80	160	1.28	174.1	4.9	305	2.0	317500	2.8	135
C26	90	180	1.40	180.5	6.5	285	2.5	305000	3.2	134
C27	100	200	1.35	183.7	7.0	269	2.8	298500	3.0	133
C28	150	300	1.41	191.8	11.8	239	4.5	225500	2.7	129
C29	250	500	1.33	181.0	20	221	6.5	215000	2.5	117
C30	300	600	1.45	197.3	31	204	9.2	198500	2.4	108

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (60)

例 3 1 - 3 5

重覆例 7，但是所用的觸媒為表 4 中所示的經支撐二茂金屬。聚合結果同樣地示於表 4 中。

比較例 3 6 - 4 2

類似於例 3 1 - 3 5，用未依本發明的二茂金屬來重覆例 7：

消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (茚基) $ZrCl_2$ (例 3 6)

消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基茚基) $ZrCl_2$ (例 3 7)

消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2, 4 - 二甲基茚基) $ZrCl_2$ (例 3 8)

消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2, 4, 6 - 三甲基茚基) $ZrCl_2$ (例 3 9)

消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2, 4, 7 - 三甲基茚基) $ZrCl_2$ (例 4 0)

消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2, 5, 6 - 三甲基茚基) $ZrCl_2$ (例 4 1)

消旋 - 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4, 5 - 苯並茚基) $ZrCl_2$ (例 4 2)

這些聚合物無一可以給予具有高莫耳質量的共聚物；其所達成之 VN 值通常低於 $200 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，在某些案例中甚至於明顯低於 $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (61)

表 4

例	塗覆於 撐體的 例子之 觸媒	二茂金 屬活性 [met. xh之PP /g的kg	MF1 (230/ 5) [dg/ min)	VN [cm ³ /g]	乙 烯 含 量 (重 量 %)	Mp [°C]
31	C	159.8	1.1	498	3.0	133
32	E	174.5	0.9	515	2.9	133
33	F	197.5	1.8	387	3.2	134
34	G	238.0	1.3	417	2.8	133
35	H	251.5	0.8	535	2.7	132

例 4 3 - 4 8

於一乾燥的 2 4 d m³ 反應器內加入 1 0 升沸點範圍
為 1 0 0 至 1 2 0 °C 的脫芳烴之石油餾分。

用 2 巴丙烯加壓沖洗氣體空間然後放壓， 進行五分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (62)

鐘。添加 2 0 0 0 克丙烯及如表 5 中所示最初添加乙烯後，添加 1 0 c m³ 甲基鋁氧烷在甲苯中的溶液（相當於 1 5 毫莫耳 A 1，依凝固點下降所測定莫耳質量：

1 2 0 0 克／莫耳）及將反應器內容物加熱到 6 0 °C。

將二甲基矽烷二基雙（2 - 甲基 - 4 - （1 - 苯基）茚基）二氯化鋯溶於 1 0 c m³ 甲基鋁氧烷在甲苯中的溶液（相當於 1 5 毫莫耳 A 1）內，及同樣地導入反應器內。

聚合時間中，兩小時當時，將表 5 中所示的乙烯量（"所計量入的乙烯"）追加計量加入。藉急速排出過量的單體而停止聚合作用。聚合物與石油精分開及於減壓下

1 0 0 °C 乾燥。聚合物產量、二茂金屬活性及產物數據係示於表 5 中。

例 4 9 - 5 4

重覆例 4 5，但是用二茂金屬

二甲基矽烷二基雙（2 - 甲基 - 4 - （1 - 苯基）茚基）

二氯化鋯由下列本發明二茂金屬所替換：

二甲基矽烷二基雙（2 - 甲基 - 4 - （2 - 苯基）茚基）
Z r C l₂ (例 4 9)

二甲基矽烷二基雙（2 - 甲基 - 4 - （9 - 菲基）茚基）
Z r C l₂ (例 5 0)

二甲基矽烷二基雙（2 - 甲基 - 4 - （3'，5' - 二異丙基苯基）茚基）Z r C l₂ (例 5 1)

二甲基矽烷二基雙（2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 6 - 異丙基）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (63)

茛基) $ZrCl_2$ (例 5 2)

二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (5' , 6' , 7' , 8' - 四氫 - 1' - 萘基) 茛基) $ZrCl_2$ (例 5 3)

) 二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - (1 - 萘基) - 6 - 異丙基) 茛基) $ZrCl_2$ (例 5 4)

聚合結果示於表 5 中。

比較例 5 5

重覆例 4 5 , 但是所用的二茂金屬為未依本發明的化合物二甲基矽烷二基雙 (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) 二氯化銻。聚合結果示於表 5 中。顯然使用此二茂金屬所能達成的莫耳質量係明顯地低於使用本發明二茂金屬所能達成者。

此外, 亦用比較例 3 6 - 4 2 中所採用之二茂金屬來重覆比較例 5 5。如此所製備的共聚物之莫耳質量給予最大的 VN 值 $137 \text{ cm}^3 / \text{g}$, 而甚至更低於使用未依本發明的例 5 5 中所示二茂金屬所達成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

五、發明說明 (64)

表 5

例	最初加入的 乙烯 (g)	所計量入的 乙烯 (g/h)	聚合物 產量 (kg)	二茂金屬 活性 (met. x h x PP/g 乾 kg)	聚合物數據				
					VN [cm ³ /g]	乙烯 含量 (重量%)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Mp. (°C)
43	150	150	1.25	312	425	29.3	445000	2.9	-35
44	200	200	1.30	325	379	33.5	398000	2.5	-45
45	300	300	1.54	385	405	45.0	407500	2.4	-49
46	450	450	2.0	500	365	52.5	389500	2.7	-58
47	600	600	1.85	463	358	60.5	379500	2.6	-53
48	750	750	2.15	538	387	69.9	402000	2.5	-45
49	300	300	1.35	338	378	46.5	395000	2.4	-48
50	300	300	1.10	275	295	43.7	305000	2.6	-46
51	300	300	1.78	445	358	48.0	329000	2.3	-51
52	300	300	0.88	220	270	42.7	278500	2.8	-43
53	300	300	1.55	388	415	46.1	461500	2.5	-49
54	300	300	1.20	300	325	45.2	335500	2.4	-49
C55	300	300	1.40	350	169	44.5	197500	2.3	-48

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (65)

亦可使用本發明二茂金屬來製備反應器摻合物。為此目的，例如，以第一聚合階段製備均聚物及以第二階段製備共聚物。

此原理由一些實例來說明。

例 5 6

一乾燥的 150 dm^3 反應器經氮氣沖洗及於 20°C 裝填 80 dm^3 具有沸點範圍為 100 至 120°C 的脫芳烴之石油餾分。

用 2 巴丙烯加壓沖洗氣體空間以脫除氮氣然後放壓，進行五分鐘。添加 50 升液態丙烯後，添加 64 cm^3 甲基鋁氧烷在甲苯中的溶液（相當於 100 毫莫耳 Al，依凝固點下降所測定的莫耳質量：1080 克／莫耳）及將反應器內容物加熱到 60°C 。計量加入氫氣使反應器之氣體空間內建立 2.0% 的氫含量，及於計量入另外量的第一聚合階段中使該氫含量保持固定。

將 8.0 毫克二甲基矽烷二基雙（2-甲基-4-（，5'-二異丙基苯基）萘基）二氯化鋁溶於 32 cm^3 甲基鋁氧烷在甲苯中的溶液（相當於 50 毫莫耳 Al）內，而於 15 分鐘後導入反應器內。在第一聚合階段中，聚合反應於 60°C 進行 5 小時。然後使反應器排氣到壓力為 3 巴及將 2000 克乙烯送入。此使得反應的壓力上升到 8 巴，而在利用 CO_2 氣體停止反應前使聚合作用於 50°C 再進行 14 小時。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (66)

此給予 19.9 克嵌段共聚物，相當於二茂金屬活性在 131 公斤共聚物 / 每克的二茂金屬 X 小時。

$VN = 345 \text{ cm}^3 / \text{g}$; $MFI (230 / 5) =$

$1.9 \text{ dg} / \text{min}$; $MFI (230 / 2.16) =$

$0.7 \text{ dg} / \text{min}$; 第一聚合階段的聚合物之熔點：

159°C ; 第二階段的聚合物之玻璃轉移溫度： -46°C

；嵌段共聚物含有 7.8 重量 % 的乙烯；產物之分餾給

予以下組成：79 重量 % 的均聚物，21 重量 % 的共聚物

，此共聚物具有 37.2 重量 % 的乙烯含量。此意味共聚

物內的 C_2 嵌段長度為 1.9。

例 57

重覆例 56，但是在第二階段中溫度用 60°C 代替

50°C 而聚合時間用僅 10 小時代替 14 小時。此給予

20.8 公斤嵌段共聚物，相當於二茂金屬活性在 173 公斤共聚物 / 每克的二茂金屬 X 小時。

$VN = 305 \text{ cm}^3 / \text{g}$; $MFI (230 / 5) =$

$5.3 \text{ dg} / \text{min}$; $MFI (230 / 2.16) =$

$2.0 \text{ dg} / \text{min}$; 第一聚合階段的聚合物之熔點：

159°C ; 第二階段的聚合物之玻璃轉移溫度： -50°C

；嵌段共聚物含有 8.4 重量 % 的乙烯；產物之分餾給予

以下組成：68 重量 % 的均聚物，32 重量 % 的共聚物，

此共聚物具有 26.2 重量 % 的乙烯含量。此意味共聚物

內的 C_2 嵌段長度為 2.0。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (67)

例 5 8

重覆例 5 7，但是第二階段中用 3 0 0 0 克乙烯代替 2 0 0 0 克乙烯。

此給予 2 1 . 5 公斤嵌段共聚物，相當於 1 7 9 公斤二茂金屬 x h 共聚物 / 克的二茂金屬活性。

$VN = 285 \text{ cm}^3 / \text{g}$; $MFI (230 / 5) =$

$5.6 \text{ dg} / \text{min}$; $MFI (230 / 2.16) =$

$2.1 \text{ dg} / \text{min}$; 第一聚合階段的聚合物之熔點：

160°C ; 第二階段的聚合物之玻璃轉移溫度： -52°C

；嵌段共聚物含有 1 4 . 1 重量 % 的乙烯；

產物之分餾給予以下組成：7 2 . 5 重量 % 的均聚物，

2 7 . 5 重量 % 的共聚物，此共聚物具有 5 1 . 3 重量 % 的乙烯含量。

例 5 9

重覆例 5 7，但是第二階段中用 4 0 0 0 克乙烯代替 2 0 0 0 克乙烯。此給予 2 2 . 0 公斤嵌段共聚物，相當於 1 8 4 公斤二茂金屬 x h 共聚物 / 克的二茂金屬活性。

$VN = 292 \text{ cm}^3 / \text{g}$; $MFI (230 / 5) =$

$5.3 \text{ dg} / \text{min}$; $MFI (230 / 2.16) =$

$2.3 \text{ dg} / \text{min}$; 第一聚合階段的聚合物之熔點：

160°C ; 第二階段的聚合物之玻璃轉移溫度： -53°C

；嵌段共聚物含有 2 0 . 6 重量 % 的乙烯；產物之分餾給

予以下組成：6 6 . 5 重量 % 的均聚物，3 3 . 5 重量 %

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (68)

的共聚物，此共聚物具有 61.5 重量 % 的乙烯含量。

例 57 的比較實驗

重覆例 57 之程序，但是用二甲基矽烷二基雙 (2-甲基-4-苯基-1-萘基) 二氯化鋯當作未依本發明的二茂金屬。此給予 20.0 公斤嵌段共聚物。

$VN = 225 \text{ cm}^3 / \text{g}$; $MFI (230 / 5) = 14$

dg / min ; $MFI (230 / 2.16) = 4.1$

dg / min ; 第一聚合階段的聚合物之熔點 : 159°C

; 第二階段的聚合物之玻璃轉移溫度 : -45°C ; 嵌段共聚物含有 8.2 重量 % 的乙烯 ;

產物之分餾給予以下組成 : 70 重量 % 的均聚物 , 30 重量 % 的共聚物 , 此共聚物具有 27.3 重量 % 的乙烯含量。此意味共聚物內的 C_2 嵌段長度為 2.5。比較實驗顯示不能達成例 57 的高莫耳質量。

用本發明二茂金屬可製備得高分子量三聚物。原理由一些例子所說明 :

例 60 - 64

重覆例 45 之程序，但是另將 100 克其它單體在最初置入反應器內 (單體的形態及聚合結果係示於表 6 中)

。

五、發明說明 (69)

表 6

例	單 體	二 茂 金 屬 活 性 [met . xh之 PP/ g 的 kg	VN [cm ³ /g]	共 聚 物 含 量 (重 量 %)	
				乙 烯	其 它 單 體
60	1-丁 烯	305	349	40.8	3.0
61	4-甲 基 - 1-戊 烯	336	328	44.0	2.3
62	1-己 烯	380	400	42.6	3.2
63	亞 乙 基 去 甲 萘 烯	264	305	41.5	2.4
64	1, 4- 己 二 烯	288	278	45.2	2.8

用本發明二茂金屬亦可製備具有比乙烯高的烯烴之高

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明 (70)

分子量共聚物。原理由一些例子所說明：

例 6 5 - 6 9

重覆例 6，但是以同量之表 7 中烯類的一者來代替乙
烯當作共聚單體。聚合結果同樣示於表 7 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (71)

表 7

例	共 聚 單 體	二 茂 金 屬 活 性 [met . xh 之 PP/ g 的 kg	VN [cm ³ /g]	共 聚 單 體 含 量 (重 量 %)
65	1-丁 烯	154.2	452	2.4
66	4-甲 基 - 1-戊 烯	107.3	437	2.6
67	1-己 烯	192.5	490	3.0
68	1-辛 烯	124.5	417	2.2
69	亞 乙 基 去 甲 苈 烯	139.5	329	1.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

高分子量共聚物

本發明係關於一種觸媒成分，用於製備具有式 I 的高分子量共聚物，其中

M^1 為週期表族 IVb、Vb 或 VIb 之金屬，

R^1 與 R^2 相同或不同且各為氫原子、 C_1-C_{10} -烷基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基、 C_8-C_{40} -芳烯基、OH 基或鹵素原子，基 R^3 係相同或不同且各為鹵素原子、 C_1-C_{10} -烷基、 C_1-C_{10} -烯基、 C_6-C_{10} -芳基， R^4 至 R^{12} 係相同或不同且如 R^3 定義，或相鄰基 R^4 至 R^{12} 與連接它們的原子一起形成一或多個芳環或脂環，或基 R^5 和 R^8 或 R^{12} 與連接它們的原子一起形成一芳環或脂環， R^4 至 R^{12} 亦可為氫，當基 R^5 、 R^6 及 R^7 無一不同於氫時則基 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 中至少一個不同於氫。再者，本發明關於一種觸媒系統，用於製備高分子量共聚物，其觸媒系統包括至少一種觸媒成分及至少一種輔觸媒，較佳為鋁氧烷。最後，本發明關於共聚物，包括佔總聚合物 99.5 至 30 重量%的丙烯單元及佔總聚合物 0.5 至 70 重量%的至少一種共聚單體，其中共聚單體包括單元衍生自乙烯或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

High molecular weight copolymers

The present invention relates to a catalyst component for preparing a high molecular weight copolymer having the formula I, where

M^1 is a metal of group IVb, Vb or VIb of the Periodic Table,

R^1 and R^2 are identical or different and are each a hydrogen atom, a

C_1-C_{10} -alkyl group, a C_7-C_{40} -arylalkyl group, a C_7-C_{40} -alkylaryl group, a

C_8-C_{40} -arylalkenyl group-, an OH group or a halogen atom, the radicals R^3

are identical or different and are each a halogen atom, a C_1-C_{10} -alkyl

group, a C_1-C_{10} -alkenyl group, a C_6-C_{10} -aryl group, R^4 to R^{12} are identical

or different and are as defined for R^3 , or adjacent radicals R^4 to R^{12}

together with the atoms connecting them form one or more aromatic or

aliphatic rings, or the radicals R^5 and R^8 or R^{12} together with the atoms

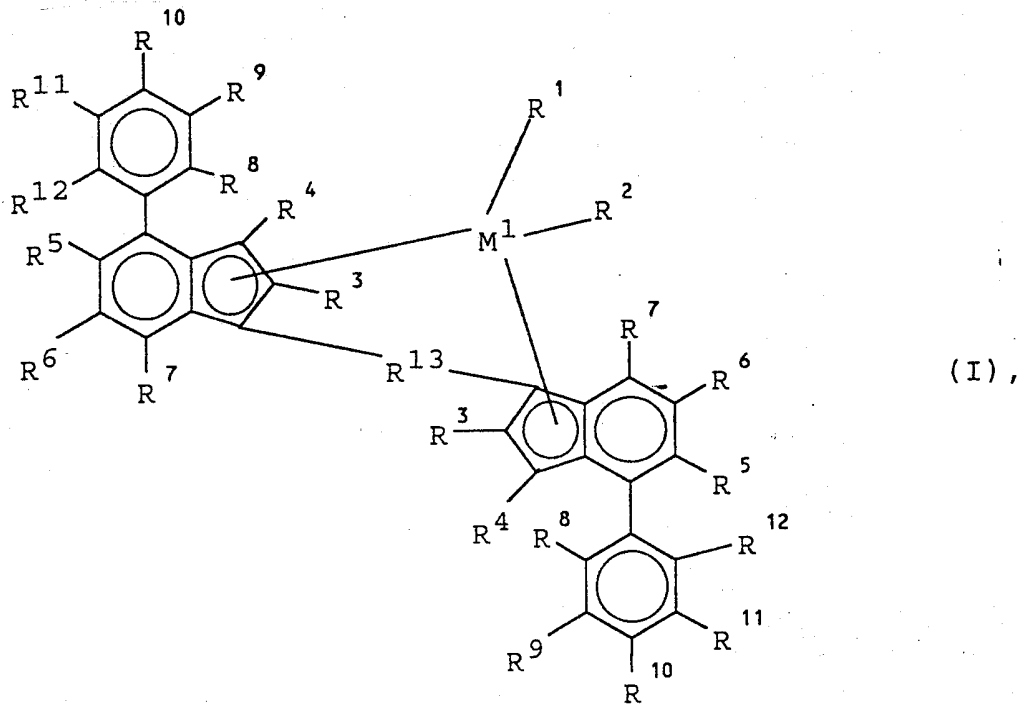
訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

具有至少4個碳原子的烯烴及式 $R^a-CH=CH-R^b$, 其中 R^a 與 R^b 相同或不同且各為氫原子或烷基。

式 (I)



英文發明摘要(發明之名稱:)

connecting them form an aromatic or aliphatic ring, R^4 to R^{12} are also hydrogen, at least one radical R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} or R^{12} is different from hydrogen when none of the radicals R^5 , R^6 and R^7 are different from hydrogen. Furthermore, the present invention relates to a catalyst system for preparing a high molecular weight copolymer, which catalyst system comprises at least one catalyst component and at least one cocatalyst, preferably an aluminoxane. Finally, the present invention relates to copolymers comprising from 99.5 to 30% by weight of propylene units, based on the total polymer, and from 0.5 to 70% by weight of at least one comonomer, based on the total polymer, where the comonomer comprises units derived from ethylene or olefins having at least 4 carbon atoms and the formula $R^a-CH=CH-R^b$, where R^a and R^b are identical or different and are each a hydrogen atom or an alkyl radical.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

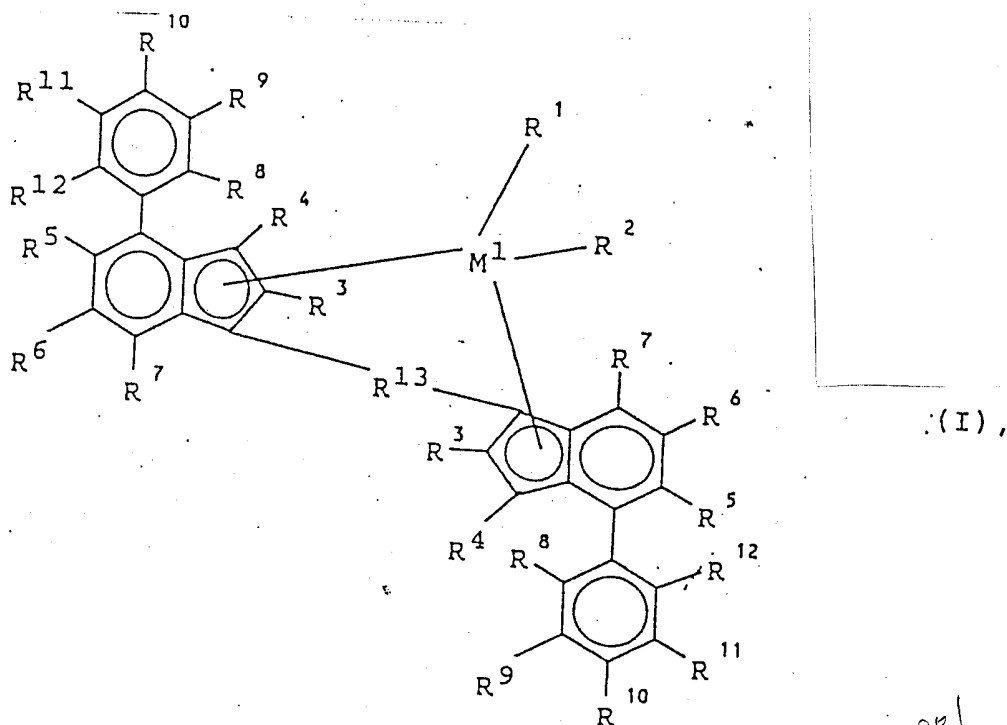
六、申請專利範圍

附 1(A)：第 85114702 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 5 月 修正

1. 一種供製備高分子量共聚物的觸媒成分，其具有下式 I：



其中

M^1 為週期表族 I V b、V b 或 V I b 之金屬，

R^1 與 R^2 相同或不同且各為氫原子、 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_1 - C_{10}$ -烷氧基、 $C_6 - C_{10}$ -芳基、 $C_6 - C_{10}$ -芳氧基、 $C_2 - C_{10}$ -烯基、 $C_7 - C_{40}$ -芳烷基、 $C_7 - C_{40}$ -烷芳基、 $C_8 - C_{40}$ -芳烯基、OH 基或鹵素原子，基 R^3 係相同或不同且各為鹵素原子、 $C_1 - C_{20}$ -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

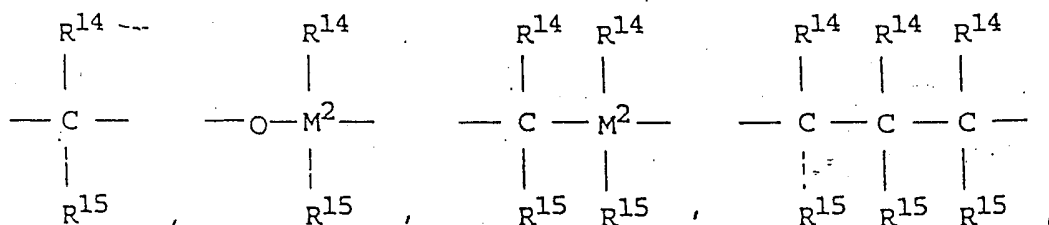
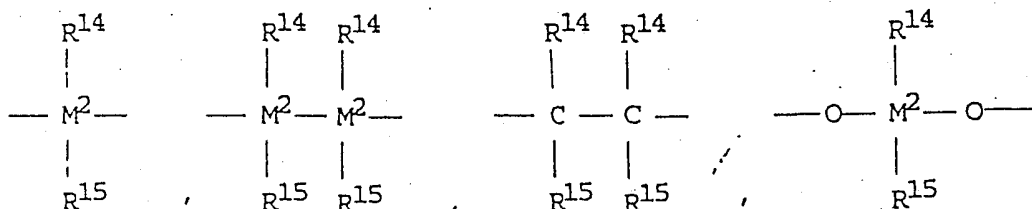
六、申請專利範圍

烴基如 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_1 - C_{10}$ -烯基、 $C_6 - C_{10}$ -芳基或 NR^{16}_2 -、 $-SR^{16}$ 、 $-OSiR^{16}_3$ 、 $-SiR^{16}_3$ 或 PR^{16}_2 基，其中 R^{16} 為鹵素原子、 $C_1 - C_{10}$ -烷基或 $C_6 - C_{10}$ -芳基、 R^4 至 R^{12} 係相同或不同且如 R^3 定義或二個或多個相鄰基 R^4 至 R^{12} 與連接它們的原子一起形成一或多個芳環或脂環，或基 R^5 和 R^8 或 R^{12} 與連接它們的成子一起形成一芳環或脂環， R^4 至 R^{12} 亦可為氫，且當基 R^5 、 R^6 及 R^7 為氫時則基 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 中的一個或多個係不同於氫，

R^4 、 R^5 和 R^7 為氫，

R^6 為氫或 $C_1 - C_{10}$ -烷基，

R^{13} 為



$= BR^{14}$ 、 $= AIR^{14}$ 、 $-Ge$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $= SO$ 、 $= SO_2$ 、 $= NR^{14}$ 、 $= CO$ 、 $= PR^{14}$ 或 $= P(O)R^{14}$ ，其中 R^{14} 與 R^{15} 相同或不同且各為氫原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

子、鹵素原子、 C_1-C_{10} -烷基、 C_1-C_{10} -氟烷基，
 C_6-C_{10} -芳基， C_6-C_{10} -氟芳基， C_1-C_{10} -烷
 氧基， C_2-C_{10} -烯基， C_7-C_{40} -芳烷基， C_8-
 C_{40} -芳烯基， C_7-C_{40} -烷芳基或 R^{14} 和 R^{15} 與連
 接它們的原子一起形成一環，及 M^2 為矽、鋳或錫。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒成分，其中 R^{14}
 和 R^{15} 係相同或不同，且各為 C_1-C_4 烷基、 CF_3 基
 、 C_6-C_8 芳基、五氟苯基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_2-
 C_4 烯基、 C_7-C_{10} 芳烷基、 C_8-C_{12} 芳烯基、或
 C_7-C_{12} 烷芳基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒成分，其中 R^{14}
 和 R^{15} 係各為一甲氧基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒成分，其中 M^2 為
 鋳， R^1 與 R^2 相同且各為氫或甲基，基 R^3 係相同且各
 為甲基或乙基， R^4 ， R^5 及 R^7 為氫， R^6 為相同或不
 同且各為 C_1-C_4 -烷基或氫，基 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、
 R^{11} 或 R^{12} 中至少兩個不同於氫且形成至少一六員的芳
 環，或當 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 為氫時則 R^6
 各為 C_1-C_4 烷基，
 及 R^{13} 為

訂

線

六、申請專利範圍

— C_6 —烷基、 C_6-C_{18} —芳基、苄基或氫，而 p 為 2 至 50 之整數。

6. 如申請專利範圍第 5 項之觸媒系統，其中 p 為 10 至 35 之整數。

7. 如申請專利範圍第 5 項之觸媒系統，其中輔觸媒中的基 R^{17} 係相同且為甲基、異丁基、苯基或苄基。

8. 如申請專利範圍第 7 項之觸媒系統，其中該輔觸媒中的 R^{17} 基團為甲基。

9. 如申請專利範圍第 5 項之觸媒系統，其中輔觸媒中的基 R^{17} 係不同且為甲基和氫或甲基和異丁基，氫或異丁基的存在量為高至 0.01—40%（基 R^{17} 的數目）。

10. 如申請專利範圍第 5、7 和 9 項中任一項之觸媒系統，其中存在一撐體。

11. 如申請專利範圍第 5、7 和 9 項中任一項之觸媒系統，其中存在一撐體且觸媒系統係經預聚合。

12. 一種共聚物，包括佔總聚合物 99.5 至 30 重量%的丙烯單元及佔總聚合物 0.5 至 70 重量%的至少一種共聚單體，其中共聚單體包含有衍生自乙烯或具有至少 4 個碳原子及式 $R^a-CH=CH-R^b$ 之烯烴之單元，其中 R^a 與 R^b 相同或不同且各為氫原子或一具有 1 至 15 個碳原子的烷基，或 R^a 與 R^b 與連接它們的碳原子一起形成一具有 4 至 12 個碳原子的環，其可由丙烯與至少一種共聚單體於如申請專利範圍第 5、7 和 9 項中任一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

項的觸媒系統之存在中聚合而得，溫度為50至200℃且壓力為0.5至100巴。

13. 如申請專利範圍第12項之共聚物，其包括98.5至40重量%的丙烯單元及1.5至60重量%共聚單體。

14. 如申請專利範圍第12或13項之共聚物，其包括98.5至85重量%丙烯單元及1.5至15重量%共聚單體。

15. 如申請專利範圍第12項之共聚物，其包括80至40重量%丙烯單元及20至60重量%共聚單體。

16. 如申請專利範圍第12項之共聚物，其包括80至40重量%丙烯單元及20至60重量%共聚單體，其中聚合物另含有高至10重量%的二烯成分。

17. 如申請專利範圍第12項之共聚物，其中所用的共聚單體為至少一種化合物如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或亞乙基去甲萆烯。

18. 一種聚合物摻合物，其包含至少一種如申請專利範圍第12至17項中任一項之共聚物。

19. 一種製備申請專利範圍第12至17項中任一項之共聚物之方法，其係使丙烯與至少一種共聚單體於申請專利範圍第5、7和9項中任一項的觸媒系統之存在下聚合，溫度為50至200℃且壓力為0.5至100巴。

六、申請專利範圍

20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中氫被加入。

21. 如申請專利範圍第19或20項之方法，其中壓力係設定在5至64巴範圍內。

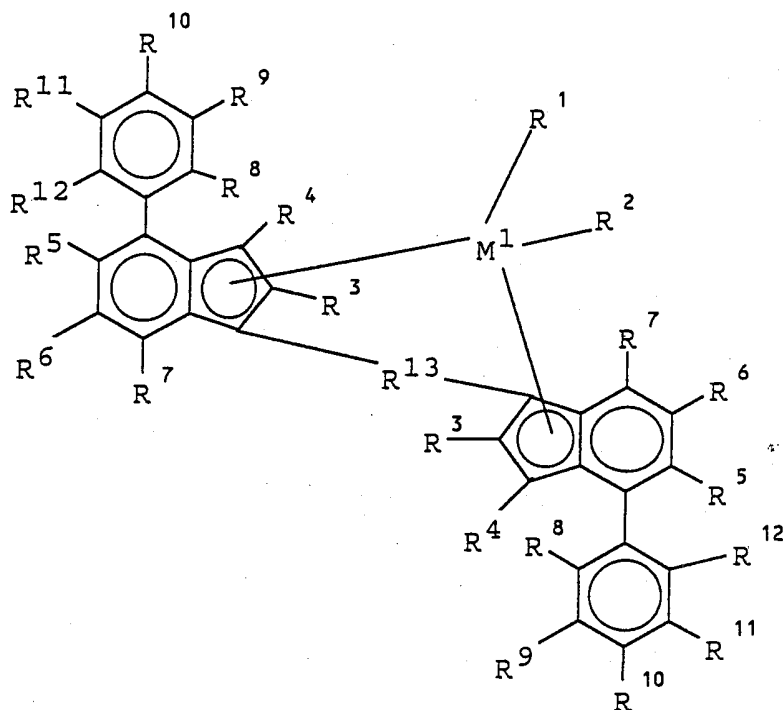
22. 如申請專利範圍第19項之方法，其中觸媒成分的使用濃度根據過渡金屬係為每 dm^3 反應器容積 10^{-3} 至 10^{-8} 莫耳，而輔觸媒的使用濃度為每 dm^3 反應器容積 10^{-5} 至 10^{-1} 莫耳。

23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該觸媒成分的使用濃度為每 dm^3 反應器容積 10^{-4} 至 10^{-7} 莫耳的過渡金屬。

24. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該輔觸媒的使用濃度為每 dm^3 反應容積在 10^{-4} 至 10^{-2} 莫耳。

25. 如申請專利範圍第12項之共聚物，其係用於製備高透明堅硬模製品，其為經由薄壁注射模塑的高透明硬膜，具有低玻璃轉移溫度的高分子量橡膠，具有高分子量及高衝擊韌度的嵌段共聚物，及具有低比例可萃取物質的高分子量無規共聚物，以用於食品包裝部門。

圖 (I)



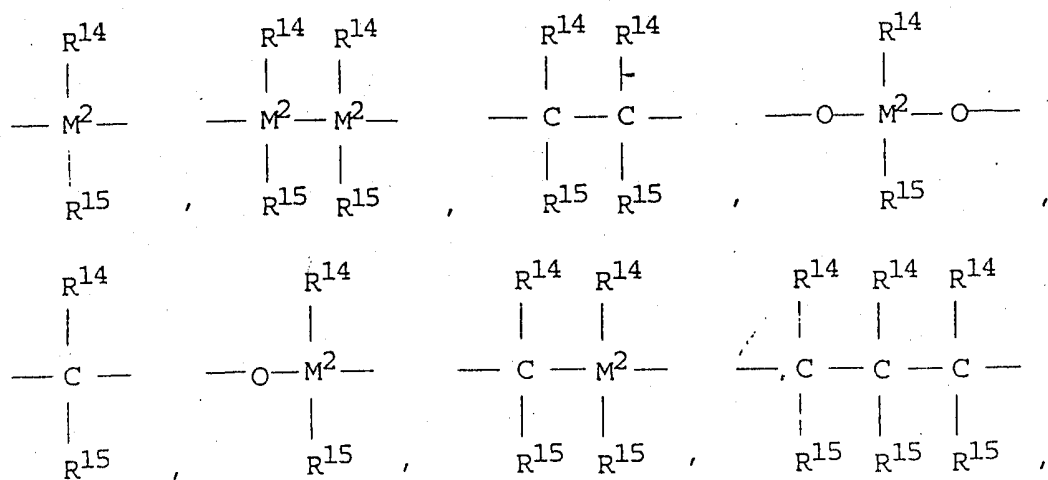
(I),

88年2月呈
補正

公告

五、發明說明(5)

連接它們的原子一起形成一或多個芳環或脂環，或基 R^5 和 R^8 或 R^{12} 與連接它們的成子一起形成一芳環或脂環， R^4 至 R^{12} 亦可為氫，且當基 R^5 、 R^6 及 R^7 為氫時則基 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 或 R^{12} 中的一個或多個係不同於氫， R^{13} 為



$= B R^{14}$ 、 $= A I R^{14}$ 、 $-G e$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、
 $= S O$ 、 $= S O_2$ 、 $= N R^{14}$ 、 $= C O$ 、 $= P R^{14}$ 或 $= P(O) R^{14}$ ，其中 R^{14} 與 R^{15} 相同或不同且各為氫原子、鹵素原子、 $C_1-C_{10}-$ ，特別是 C_1-C_4- 烷基、 $C_1-C_{10}-$ 氟烷基，特別是 $C F_3$ 基， $C_6-C_{10}-$ ，特別 C_6-C_8- 芳基， C_6-C_8- 氟烷基，特別是五氟苯基， $C_1-C_{10}-$ ，特別是 C_1-C_4- 烷氧基，特別是甲氧基， $C_2-C_{10}-$ ，特別是 C_2-C_4- 烯基， $C_7-C_{40}-$ ，特別是 $C_7-C_{10}-$ 芳烷基， $C_8-C_{40}-$ ，特別是 $C_8-C_{12}-$ 芳烯基， $C_7-C_{40}-$ ，特別是 $C_7-C_{12}-$ 烷芳基或 R^{14} 和 R^{15} 與連接它們的原子一起形成一環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

民國 89 年 5 月修正

公告本

89年5月3日修正
補充

五、發明說明(8)

藉文獻方法及以下反應架構所示來進行二茂金屬 I 之製備。

圖示的簡單說明

圖 1 所示為表示觸媒成分之化學式 I。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (66)

此給予 19.9 克嵌段共聚物，相當於二茂金屬活性在 131 公斤共聚物 / 每克的二茂金屬 X 小時。

$VN = 345 \text{ cm}^3 / \text{g}$; $MFI (230 / 5) =$

$1.9 \text{ dg} / \text{min}$; $MFI (230 / 2.16) =$

$0.7 \text{ dg} / \text{min}$; 第一聚合階段的聚合物之熔點：

159°C ; 第二階段的聚合物之玻璃轉移溫度： -46°C

；嵌段共聚物含有 7.8 重量 % 的乙烯；產物之分餾給

予以下組成：79 重量 % 的均聚物，21 重量 % 的共聚物

，此共聚物具有 37.2 重量 % 的乙烯含量。此意味共聚

物內的 C_2 嵌段長度為 1.9。

例 57

重覆例 56，但是在第二階段中溫度用 60°C 代替

50°C 而聚合時間用僅 10 小時代替 14 小時。此給予

20.8 公斤嵌段共聚物，相當於二茂金屬活性在 173 公斤共聚物 / 每克的二茂金屬 X 小時。

$VN = 305 \text{ cm}^3 / \text{g}$; $MFI (230 / 5) =$

$5.3 \text{ dg} / \text{min}$; $MFI (230 / 2.16) =$

$2.0 \text{ dg} / \text{min}$; 第一聚合階段的聚合物之熔點：

159°C ; 第二階段的聚合物之玻璃轉移溫度： -50°C

；嵌段共聚物含有 8.4 重量 % 的乙烯；產物之分餾給予

以下組成：68 重量 % 的均聚物，32 重量 % 的共聚物，

此共聚物具有 26.2 重量 % 的乙烯含量。此意味共聚物

內的 C_2 嵌段長度為 2.0。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

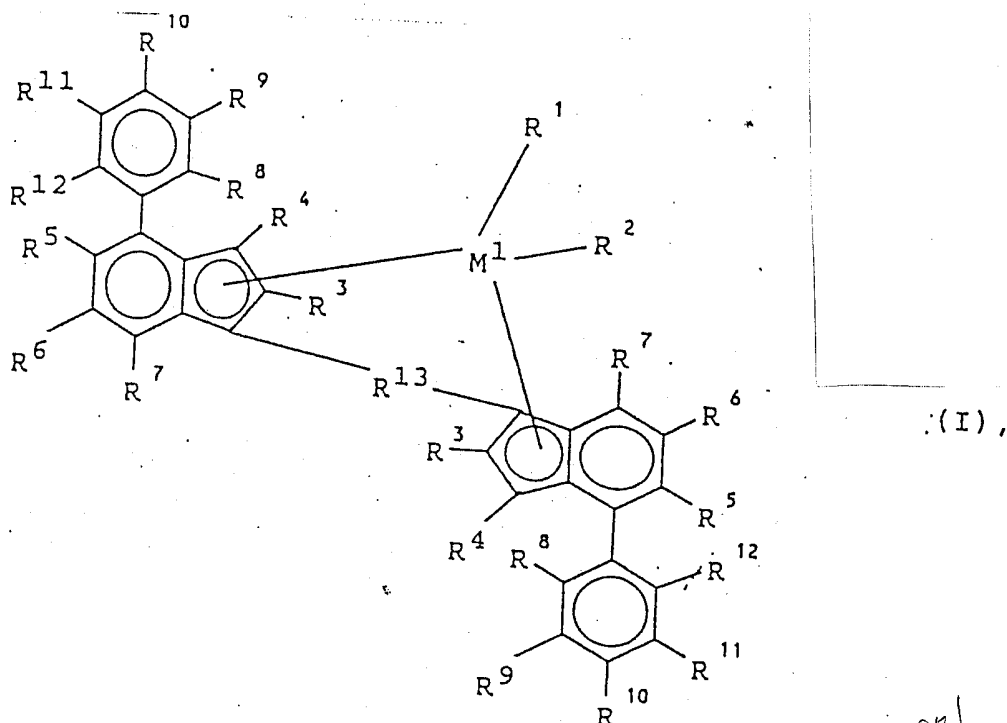
六、申請專利範圍

附 1(A)：第 85114702 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 5 月 修正

1. 一種供製備高分子量共聚物的觸媒成分，其具有下式 I：



其中

M^1 為週期表族 I V b、V b 或 V I b 之金屬，

R^1 與 R^2 相同或不同且各為氫原子、 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_1 - C_{10}$ -烷氧基、 $C_6 - C_{10}$ -芳基、 $C_6 - C_{10}$ -芳氧基、 $C_2 - C_{10}$ -烯基、 $C_7 - C_{40}$ -芳烷基、 $C_7 - C_{40}$ -烷芳基、 $C_8 - C_{40}$ -芳烯基、OH 基或鹵素原子，基 R^3 係相同或不同且各為鹵素原子、 $C_1 - C_{20}$ -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線