



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I476214 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 11 日

- (21) 申請案號：098137375 (22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 04 日
- (51) Int. Cl. : C08F210/02 (2006.01) C08F210/14 (2006.01)  
 C08F4/6592 (2006.01) C08F4/64 (2006.01)  
 C07F7/28 (2006.01)
- (30) 優先權：2008/11/05 南韓 10-2008-0109174  
 2009/09/02 南韓 10-2009-0082288
- (71) 申請人：S K 新技術股份有限公司 (南韓) SK INNOVATION CO., LTD. (KR)  
 南韓
- (72) 發明人：玉明岸 OK, MYUNGAHN (KR)；申大鎬 SHIN, DAEHO (KR)；權承範 KWON, SEUNGBUM (KR)；韓政錫 HAHN, JONGSOK (KR)；李豪晟 LEE, HOSEONG (KR)；沈春植 SHIM, CHOONSIK (KR)；咸炯宅 HAM, HYEONGTAEK (KR)；鄭智水 JEONG, JISU (KR)；蔡聖錫 CHAE, SUNGSEOK (KR)
- (74) 代理人：陳翠華
- (56) 參考文獻：  
 CN 1011103058A CN 101213217A
- 審查人員：楊艾琪
- 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 44 頁

## (54) 名稱

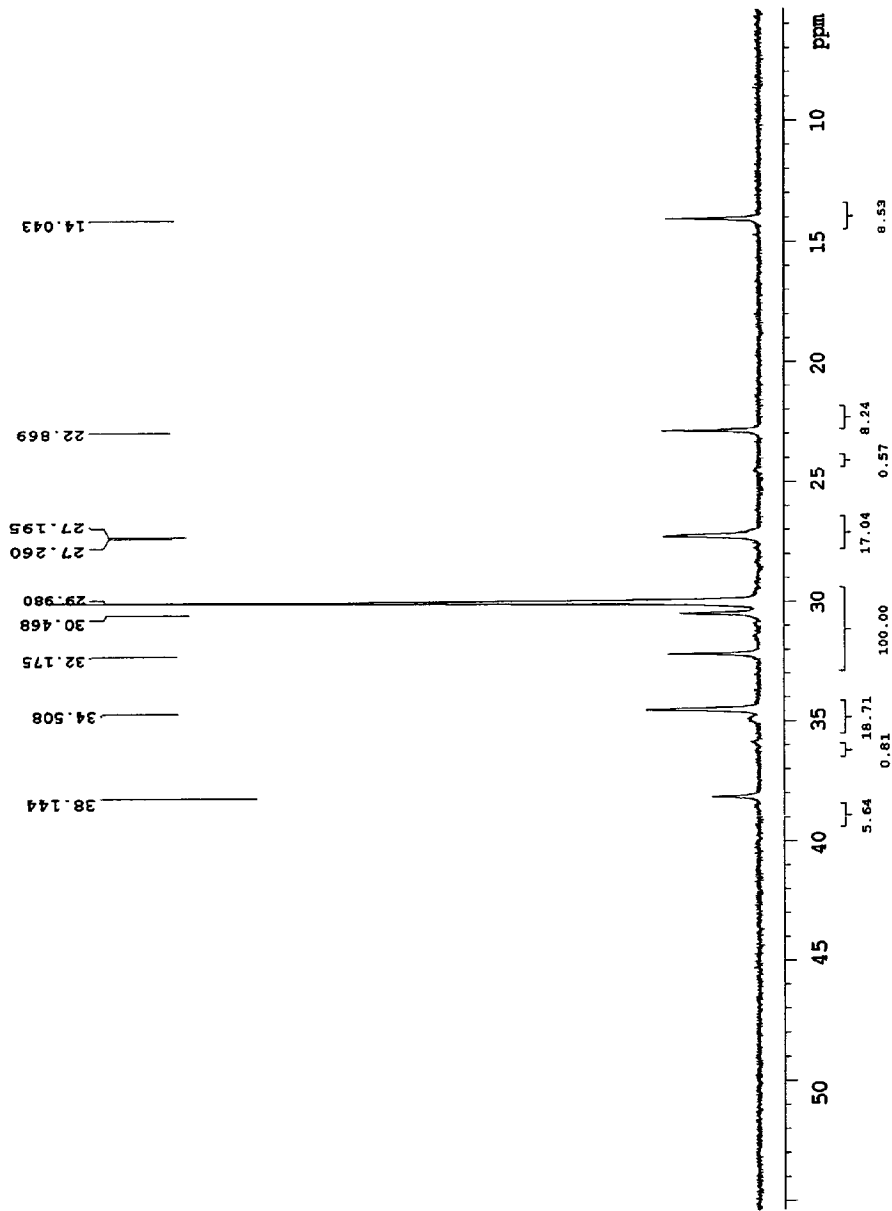
製備乙烯及  $\alpha$ -烯烴之彈性共聚物的方法METHOD FOR PREPARING ELASTOMERIC COPOLYMERS OF ETHYLENE AND  $\alpha$ -OLEFINS

## (57) 摘要

一種製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法。特定而言，係可作為製備該等共聚物之觸媒的過渡金屬化合物、一種包含該過渡金屬化合物之觸媒組合物、以及一種製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯彈性共聚物的方法，其密度為不大於 0.910 克/立方公分且可用於廣泛的應用中，包含膜、電線及熱熔性黏著劑。該觸媒組合物係一觸媒系統，包含：一過渡金屬觸媒，其包含一環戊二烯衍生物及至少一於正位(ortho-position)具有一芳基衍生物之芳基氧基團的陰離子配位基；以及硼或鋁化合物作為一活化劑。一種共聚合乙烯及  $\alpha$ -烯烴以製造共聚物之方法，該共聚物具有窄的分子量分佈以及密度為不大於 0.910 克/立方公分之均勻密度分佈，且於較高之  $\alpha$ -烯烴具有高活性及優異的反應性。

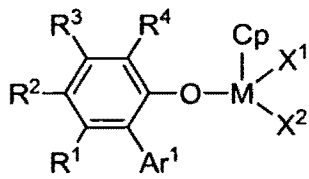
Provided is a process for preparing copolymers of ethylene with  $\alpha$ -olefin. More specifically, provided are transition metal compound being useful as catalyst for preparing those copolymers, a catalyst composition comprising the same, and a process for preparing elastic copolymers of ethylene with  $\alpha$ -olefin, having the density of not more than 0.910 g/cc, which can be adopted to a wide variety of applications including film, electric wires, and hot-melt adhesives. The catalyst composition is a catalytic system which comprises transition metal catalyst comprising a cyclopentadiene derivative and at least one anionic ligand (s) of aryloxy group with an aryl derivative at ortho-position, and boron or aluminum compound as an activator. Provided is a process for copolymerizing ethylene with  $\alpha$ -olefin to produce copolymer having

narrow molecular weight distribution and uniform density distribution with the density of not more than 0.910 g/cc, with high activity and excellent reactivity on higher  $\alpha$ -olefin.



第 1 圖

[化學式 1]



公告本
-----

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：098137375

C08F 210/02 (2006.01)

※ 申請日：民國 98 年 11 月 4 日

※IPC 分類：

C08F 210/14 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08F 4/64 (2006.01)

製備乙烯及  $\alpha$ -烯烴之彈性共聚物的方法 /

C08F 7/58 (2006.01)

METHOD FOR PREPARING ELASTOMERIC COPOLYMERS OF  
ETHYLENE AND  $\alpha$ -OLEFINS

二、中文發明摘要：

一種製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法。特定而言，係可作為製備該等共聚物之觸媒的過渡金屬化合物、一種包含該過渡金屬化合物之觸媒組合物、以及一種製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯彈性共聚物的方法，其密度為不大於 0.910 克/立方公分且可用於廣泛的應用中，包含膜、電線及熱熔性黏著劑。該觸媒組合物係一觸媒系統，包含：一過渡金屬觸媒，其包含一環戊二烯衍生物及至少一於正位 (ortho-position) 具有一芳基衍生物之芳基氧基團的陰離子配位基；以及硼或鋁化合物作為一活化劑。一種共聚合乙烯及  $\alpha$ -烯烴以製造共聚物之方法，該共聚物具有窄的分子量分佈以及密度為不大於 0.910 克/立方公分之均勻密度分佈，且於較高之  $\alpha$ -烯烴具有高活性及優異的反應性。

三、英文發明摘要：

Provided is a process for preparing copolymers of ethylene with  $\alpha$ -olefin. More specifically, provided are transition metal compound being useful as catalyst for preparing those copolymers, a

catalyst composition comprising the same, and a process for preparing elastic copolymers of ethylene with  $\alpha$ -olefin, having the density of not more than 0.910 g/cc, which can be adopted to a wide variety of applications including film, electric wires, and hot-melt adhesives. The catalyst composition is a catalytic system which comprises transition metal catalyst comprising a cyclopentadiene derivative and at least one anionic ligand(s) of aryloxy group with an aryl derivative at ortho-position, and boron or aluminum compound as an activator. Provided is a process for copolymerizing ethylene with  $\alpha$ -olefin to produce copolymer having narrow molecular weight distribution and uniform density distribution with the density of not more than 0.910 g/cc, with high activity and excellent reactivity on higher  $\alpha$ -olefin.

## 四、指定代表圖：

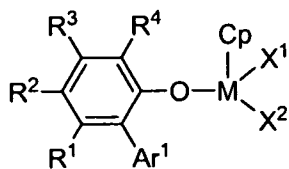
(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[化學式 1]



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯彈性共聚物的方法。特定而言，係關於一種觸媒系統，其包含第 4 族之過渡金屬觸媒以及鋁氧烷共觸媒 (aluminoxane cocatalyst) 或硼化合物共觸媒，或係關於一種使用該系統製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯彈性共聚物的方法。

### 【先前技術】

一般而言，所謂的 Ziegler-Natta 觸媒通常係由一鈦或鈮化合物作為一主要觸媒成分以及一烷基鋁化合物作為一共觸媒成分所構成，其已被普遍用於製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物。儘管一 Ziegler-Natta 觸媒系統可於乙烯均聚反應 (homo-polymerization) 期間展現出高活性，該觸媒系統因其與較高之  $\alpha$ -烯烴的共聚合反應之較差反應性，而於製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯彈性共聚物 (密度為 0.910 克/立方公分或更低) 時需要使用大量的  $\alpha$ -烯烴共聚單體而是不利的 (因其之不穩定觸媒活化點)。在此情況下，觸媒的活性變得更低。再者，使用此類觸媒所製得之共聚物展現出非常不穩定的組合物分佈以及寬的分子量分佈，因而不適於作為彈性體。

近來，已研發由一元素週期表第 4 族之過渡金屬 (例如鈦、鋳及鈐) 的茂金屬化合物 (metallocene compound) 以及甲基鋁氧烷所構成之茂金屬觸媒系統作為一共觸媒。由於該茂金屬觸媒系統係一具有一單一觸媒活化點之均質觸媒，其相較於傳統 Ziegler-Natta 觸媒而言，可提供具有窄的分子量分佈以及均質組合物分佈的乙烯及  $\alpha$ -烯烴之共聚物。

舉例言之，歐洲專利公開第 320,762 號及第 3,726,325 號、日本

專利公開第 Sho 63-092621 號、第 Hei 02-84405 號及第 Hei 03-2347 號記載可藉由使用甲基鋁氧烷作為共觸媒來活化例如  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{ZrMeCl}$ 、 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ 、乙烯(四氫茚基) $_2\text{ZrCl}_2$  ( $\text{ethylene(IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ) 之茂金屬化合物，而使乙烯及  $\alpha$ -烯烴可以高活性進行共聚合反應，以提供分子量分佈 ( $M_w/M_n$ ) 為 1.5 至 2.0 之具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物。然而，當該觸媒系統係用於一  $80^\circ\text{C}$  或更高的高溫下進行溶液聚合反應時，由於該觸媒本身之空間位阻而必須使用大量較高之  $\alpha$ -烯烴（與使用 Ziegler-Natta 觸媒的情況相同）來製備密度為 0.910 克/立方公分或更低之彈性體，因而係不利的。該方法不適於製備重量平均分子量 ( $M_w$ ) 不少於 30,000 之高分子量聚合物，因為在此情況下，會優先發生  $\beta$ -除氫反應。

同時，該等專利亦揭露所謂的幾何限制性 (geo-restrictive) 之非茂金屬型觸媒，其中該等過渡金屬係以一環的形式連接，以於溶液聚合反應的情況下、在乙烯及  $\alpha$ -烯烴之共聚合反應中作為製備具有高催化活性之高分子量聚合物的觸媒。歐洲專利第 0416815 號及第 0420436 號提出胺基團以一環的形式連接至一環戊二烯配位基之實施例建議，同時歐洲專利第 0842939 號示出酚基配位基（作為電子供體）以一環的形式連接至環戊二烯配位基之例示性觸媒。該幾何限制性觸媒由於該觸媒本身之較低空間位阻，而可在與較高之  $\alpha$ -烯烴的反應性方面提供顯著的提升。然而，由於該觸媒的合成方法複雜，故實現一經濟且有效的製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物（密度為不超過 0.910 克/立方公分）的方法有許多困難，且配位基與該等過渡金屬化合物間之環形成步驟的產量非常低。

另一方面，非幾何限制性之非茂金屬觸媒的例子可於美國專利第 6,329,478 號及韓國專利公開第 2001-0074722 號中尋得。已發現單一活化點之觸媒，其使用至少一鄰亞胺化合物作為一配位基，可於 140°C 或更高的高溫下之溶液聚合反應的情況下、在乙烯及  $\alpha$ -烯烴之共聚合反應中顯現出高的乙烯轉換。然而，與該茂金屬觸媒類似，該等觸媒顯現出與較高  $\alpha$ -烯烴的低反應性，因而不適於製備具較高  $\alpha$ -烯烴之乙烯彈性體。

### 【發明內容】

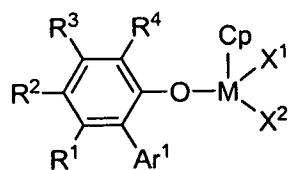
為克服傳統技術上的問題，本案發明人進行了大量的研究且發現包含一環戊二烯衍生物之觸媒以及至少一含有於正位具有芳基取代基之芳基氧基團的陰離子配位基、或者該觸媒與具有鋁氧烷或硼或鋁化合物作為一活化劑之觸媒系統係適於製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯彈性共聚物，該具  $\alpha$ -烯烴之乙烯彈性共聚物具有窄的分子量分佈以及密度為不大於 0.910 克/立方公分之均勻密度分佈。本案發明人係基於該發現而完成本發明。

因此，本發明之一目的係在於提供過渡金屬化合物，其可用作製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物（密度為不超過 0.910 克/立方公分）的觸媒且可用於各種應用中，例如膜、軟性包裝材料、膜塑產品、電線、耐衝擊之增強劑及熱熔性黏著劑；包含該觸媒之觸媒組合物；以及一種使用其來製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，該等具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物之密度為不超過 0.910 克/立方公分。再者，本發明提供單一活化點之觸媒，其可於乙烯及  $\alpha$ -烯烴之共聚合反應（該共聚物之密度為不超過 0.910 克/立方公分）中顯現出與具有高活性之較高  $\alpha$ -烯烴的優異反應性，以及一種使用該觸媒成分

來製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的經濟工業方法，該等具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物具有重量平均分子量不少於 30,000 之窄的分子量分佈及組合物分佈。

為達成本發明之目的，本發明一方面提供一種製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，該具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物之密度為 0.850 克/立方公分至 0.910 克/立方公分，該方法係藉由在一單一反應器或者串聯或並聯連接之雙連續反應器中、於包含化學式 1 之觸媒（其包含一環戊二烯衍生物及至少一含有於正位具有芳基取代基之芳基氧基團的陰離子配位基圍繞該第 4 族過渡金屬）以及鋁氧烷或硼或鋁化合物作為一活化劑之觸媒組合物存在下，使乙烯與一或多個 ( $C_3-C_{18}$ )  $\alpha$ -烯烴共聚單體進行共聚合反應。

[化學式 1]



於該化學式中，M 係代表元素週期表第 4 族之過渡金屬；

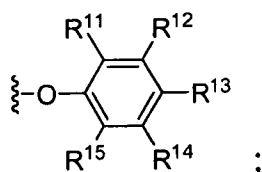
Cp 係代表可  $\eta^5$  連接至核心金屬 M 之環戊二烯環或一含有一環戊二烯環之稠合環，且該環戊二烯環或該含有一環戊二烯環之稠合環可進一步經一或多個選自以下之取代基取代： $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_6-C_{30})$  芳基、 $(C_2-C_{20})$  烯基及  $(C_6-C_{30})$  芳  $(C_1-C_{20})$  烷基；

$R^1$  至  $R^4$  係各自獨立代表氫原子、鹵素原子、 $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_3-C_{20})$  環烷基、 $(C_6-C_{30})$  芳基、 $(C_6-C_{30})$  芳  $(C_1-C_{10})$  烷基、 $(C_1-C_{20})$  烷氧基、 $(C_3-C_{20})$  烷基矽氧基、 $(C_6-C_{30})$  芳基矽氧基、 $(C_1-C_{20})$  烷基胺基、 $(C_6-C_{30})$  芳基胺基、 $(C_1-C_{20})$  烷基硫基、 $(C_6-C_{30})$  芳基硫基或硝基，或  $R^1$  至  $R^4$  可各自經由含或不含一稠合環之  $(C_3-C_{12})$  伸烷基或

(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)伸烯基而連接至一相鄰取代基，以形成一脂族環、或一單環或多環之芳族環；

Ar<sup>1</sup> 係代表含有一或多個選自 N、O 及 S 之雜原子的(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基或(C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)雜芳基；

X<sup>1</sup> 及 X<sup>2</sup> 係各自獨立代表鹵素原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)烷基矽氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基矽氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基胺基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)



烷基硫基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基硫基或

R<sup>11</sup> 至 R<sup>15</sup> 係各自獨立代表氫原子、鹵素原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)烷基矽氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基矽氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基胺基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基硫基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基硫基或硝基，或 R<sup>11</sup> 至 R<sup>15</sup> 可各自經由含或不含一稠合環之(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)伸烷基或(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)伸烯基而連接至一相鄰取代基，以形成一脂族環、或一單環或多環之芳族環；以及

R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup>、R<sup>11</sup> 至 R<sup>15</sup>、X<sup>1</sup> 及 X<sup>2</sup> 之烷基、芳基、環烷基、芳烷基、烷氧基、烷基矽氧基、芳基矽氧基、烷基胺基、芳基胺基、烷基硫基或芳基硫基；R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 或 R<sup>11</sup> 至 R<sup>15</sup> 各自經由伸烷基或伸烯基而連接至一相鄰取代基所形成之環；或 Ar<sup>1</sup> 及 Ar<sup>11</sup> 之芳基或雜芳基，可進一步經一或多個選自以下之取代基所取代：鹵素原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)烷基矽氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基矽氧基、

(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基胺基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基硫基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基硫基、硝基或羥基。

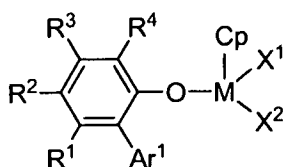
### 【實施方式】

現在，將更詳細闡述本發明。

根據本發明，係使用一包含該由化學式 1 所表示之過渡金屬觸媒及共觸媒之觸媒組合物。該共觸媒可選自硼化合物和鋁化合物及其混合物。

首先，化學式 1 之化合物為第 4 族之過渡金屬觸媒，其包含一環戊二烯衍生物及至少一於正位含有一芳基衍生物之芳基氧化物配位基圍繞該過渡金屬，且該等配位基之間並無交聯作用。

[化學式 1]



於化學式 1 中，該核心金屬 M 係代表元素週期表第 4 族之過渡金屬，較佳為鈦、鋯或鈣。

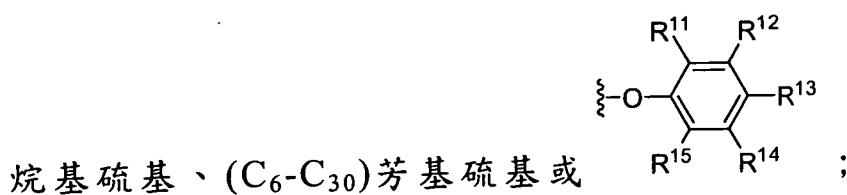
基團 Cp 係代表可  $\eta^5$  連接至該核心金屬 M 之環戊二烯環或一含有一環戊二烯環之稠合環，且該環戊二烯環或該含有一環戊二烯環之稠合環可進一步經一或多個選自以下之取代基取代：(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基、(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)烯基及(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基。Cp 之具體例子包含環戊二烯基、甲基環戊二烯基、二甲基環戊二烯基、四甲基環戊二烯基、五甲基環戊二烯基、丁基環戊二烯基、第二丁基環戊二烯基、第三丁基甲基環戊二烯基、三甲基矽基環戊二烯基、茛基 (indenyl)、甲基茛基、二甲基茛基、乙基茛基、異丙基茛基、芴基 (fluorenyl)、甲基芴基、二甲基芴基、乙基芴

基、異丙基第基等。

化學式 1 之芳基苯氧化物配位基上之  $R^1$  至  $R^4$  基團係各自獨立代表氫原子、鹵素原子、 $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_3-C_{20})$  環烷基、 $(C_6-C_{30})$  芳基、 $(C_6-C_{30})$  芳  $(C_1-C_{10})$  烷基、 $(C_1-C_{20})$  烷氧基、 $(C_3-C_{20})$  烷基矽氧基、 $(C_6-C_{30})$  芳基矽氧基、 $(C_1-C_{20})$  烷基胺基、 $(C_6-C_{30})$  芳基胺基、 $(C_1-C_{20})$  烷基硫基或硝基，或  $R^1$  至  $R^4$  可各自經由含或不含一稠合環之  $(C_3-C_{12})$  伸烷基或  $(C_3-C_{12})$  伸烯基而連接至一相鄰取代基，以形成一脂族環、或一單環或多環之芳族環；

$Ar^1$  係代表含有一或多個選自 N、O 及 S 之雜原子的  $(C_6-C_{30})$  芳基或  $(C_3-C_{30})$  雜芳基；

$X^1$  及  $X^2$  係各自獨立代表鹵素原子、 $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_3-C_{20})$  環烷基、 $(C_6-C_{30})$  芳  $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_1-C_{20})$  烷氧基、 $(C_3-C_{20})$  烷基矽氧基、 $(C_6-C_{30})$  芳基矽氧基、 $(C_1-C_{20})$  烷基胺基、 $(C_6-C_{30})$  芳基胺基、 $(C_1-C_{20})$



$R^{11}$  至  $R^{15}$  係各自獨立代表氫原子、鹵素原子、 $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_3-C_{20})$  環烷基、 $(C_6-C_{30})$  芳基、 $(C_6-C_{30})$  芳  $(C_1-C_{10})$  烷基、 $(C_1-C_{20})$  烷氧基、 $(C_3-C_{20})$  烷基矽氧基、 $(C_6-C_{30})$  芳基矽氧基、 $(C_1-C_{20})$  烷基胺基、 $(C_6-C_{30})$  芳基胺基、 $(C_1-C_{20})$  烷基硫基、 $(C_6-C_{30})$  芳基硫基或硝基，或  $R^{11}$  至  $R^{15}$  可各自經由含或不含一稠合環之  $(C_3-C_{12})$  伸烷基或  $(C_3-C_{12})$  伸烯基而連接至一相鄰取代基，以形成一脂族環、或一單環或多環之芳族環；以及

$R^1$  至  $R^4$ 、 $R^{11}$  至  $R^{15}$ 、 $X^1$  及  $X^2$  之烷基、芳基、環烷基、芳烷基、

烷氧基、烷基矽氧基、芳基矽氧基、烷基胺基、芳基胺基、烷基硫基或芳基硫基； $R^1$  至  $R^4$  或  $R^{11}$  至  $R^{15}$  各自經由伸烷基或伸烯基而連接至一相鄰取代基所形成之環；或  $Ar^1$  及  $Ar^{11}$  之芳基或雜芳基，可進一步經一或多個選自以下之取代基所取代：鹵素原子、 $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_3-C_{20})$  環烷基、 $(C_6-C_{30})$  芳基、 $(C_6-C_{30})$  芳  $(C_1-C_{10})$  烷基、 $(C_1-C_{20})$  烷氧基、 $(C_3-C_{20})$  烷基矽氧基、 $(C_6-C_{30})$  芳基矽氧基、 $(C_1-C_{20})$  烷基胺基、 $(C_6-C_{30})$  芳基胺基、 $(C_1-C_{20})$  烷基硫基、 $(C_6-C_{30})$  芳基硫基、硝基或羥基。

鹵素原子之例子包含氟、氯、溴及碘原子。

$(C_1-C_{20})$  烷基或  $(C_3-C_{20})$  環烷基之例子包含甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基 (neopentyl)、正己基、正辛基、正癸基、正十二基、正十五基及正二十基；其中，較佳為甲基、乙基、異丙基及第三丁基。

$(C_6-C_{30})$  芳基之例子包含苯基、萘基、蒽基 (anthracenyl) 及萘基。

$(C_6-C_{30})$  芳  $(C_1-C_{20})$  烷基團之例子包含苯甲基、(2-甲基苯基) 甲基、(3-甲基苯基) 甲基、(4-甲基苯基) 甲基、(2,3-二甲基苯基) 甲基、(2,4-二甲基苯基) 甲基、(2,5-二甲基苯基) 甲基、(2,6-二甲基苯基) 甲基、(3,4-二甲基苯基) 甲基、(4,6-二甲基苯基) 甲基、(2,3,4-三甲基苯基) 甲基、(2,3,5-三甲基苯基) 甲基、(2,3,6-三甲基苯基) 甲基、(3,4,5-三甲基苯基) 甲基、(2,4,6-三甲基苯基) 甲基、(2,3,4,5-四甲基苯基) 甲基、(2,3,4,6-四甲基苯基) 甲基、(2,3,5,6-四甲基苯基) 甲基、(五甲基苯基) 甲基、(乙基苯基) 甲基、(正丙基苯基) 甲基、(異丙基苯基) 甲基、(正丁基苯基) 甲基、(第二丁基苯基) 甲基、(正十四基

苯基)甲基、三苯基甲基、萘基甲基及蒽基甲基；其中，較佳為苯甲基及三苯基甲基。

(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷氧基之例子包含甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、正辛氧基、正十二氧基、正十五氧基及正二十氧基；其中，較佳為甲氧基、乙氧基、異丙氧基及第三丁氧基。

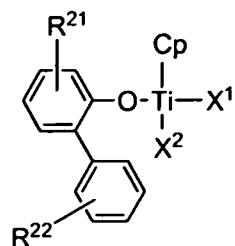
(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)烷基矽氧基或(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基矽氧基之例子包含三甲基矽氧基、三乙基矽氧基、三正丙基矽氧基、三異丙基矽氧基、三正丁基矽氧基、三第二丁基矽氧基、三第三丁基矽氧基、三異丁基矽氧基、第三丁基二甲基矽氧基、三正戊基矽氧基、三正己基矽氧基及三環己基矽氧基、苯基矽氧基、二苯基矽氧基及萘基矽氧基；其中，較佳為三甲基矽氧基、第三丁基二甲基矽氧基及苯基矽氧基。

(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基胺基或(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基胺基之例子包含二甲基胺基、二乙基胺基、二正丙基胺基、二異丙基胺基、二正丁基胺基、二第二丁基胺基、二第三丁基胺基、二異丁基胺基、第三丁基異丙基胺基、二正己基胺基、二正辛基胺基、二正癸基胺基、二苯基胺基、二苯甲基胺基、甲基乙基胺基、甲基苯基胺基及苯甲基己基胺基；其中，較佳為二甲基胺基、二乙基胺基及二苯基胺基。

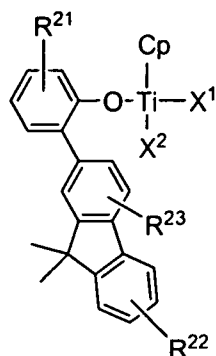
(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基硫基或(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基硫基之例子包含甲基硫基、乙基硫基、異丙基硫基、苯基硫基及萘基硫基。

特定而言，由化學式 1 所表示之化合物係選自由以下化學式其中一者所表示者：

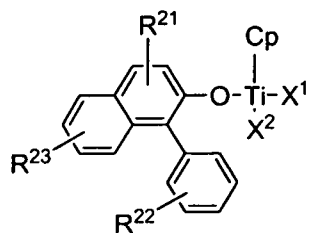
[化學式 1-1]



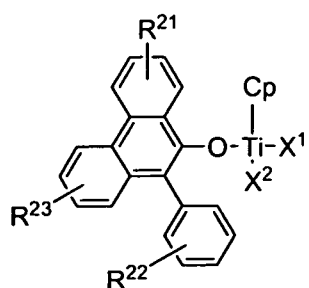
[化學式 1-2]



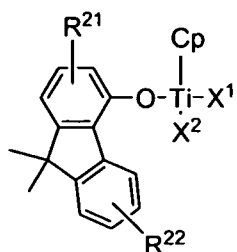
[化學式 1-3]



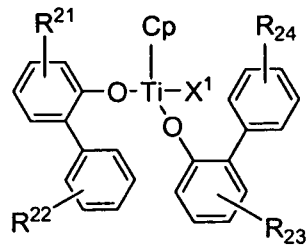
[化學式 1-4]



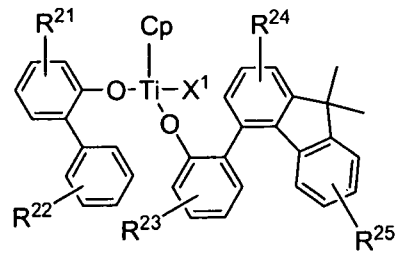
[化學式 1-5]



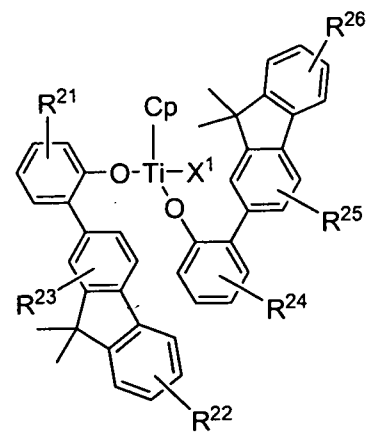
[化學式 1-6]



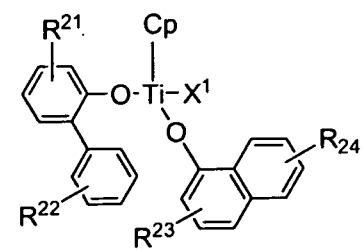
[化學式 1-7]



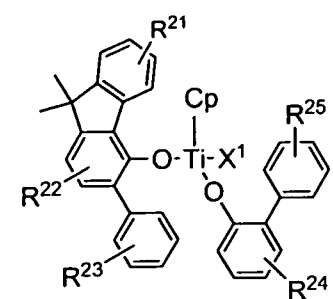
[化學式 1-8]



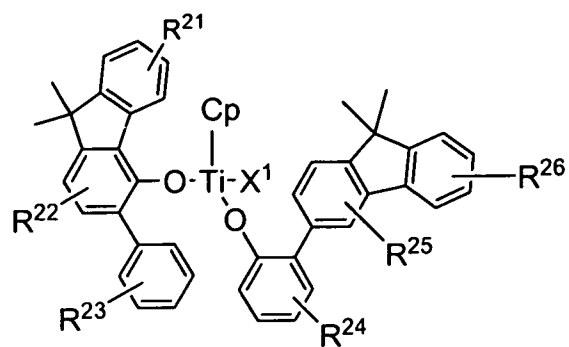
[化學式 1-9]



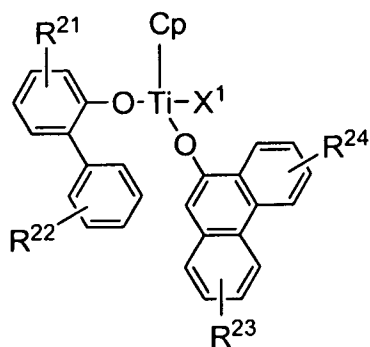
[化學式 1-10]



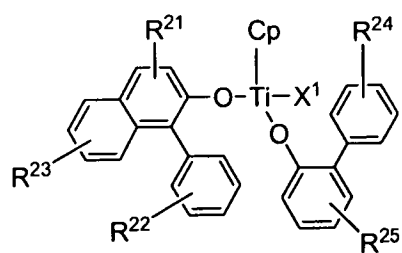
[化學式 1-11]



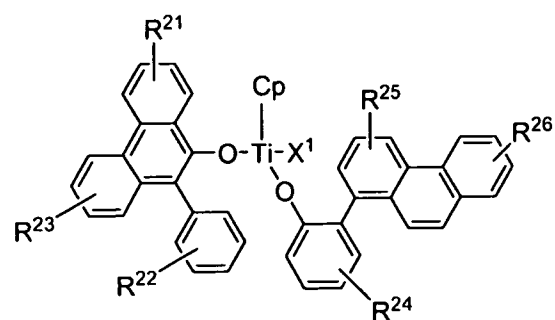
[化學式 1-12]



[化學式 1-13]



[化學式 1-14]



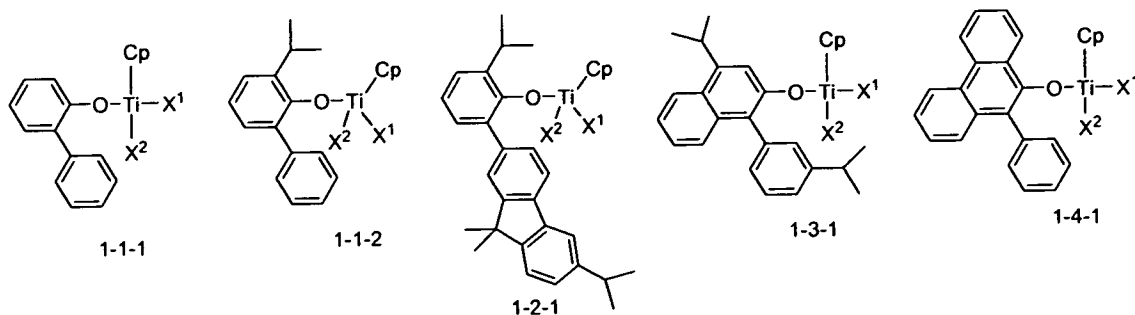
其中，

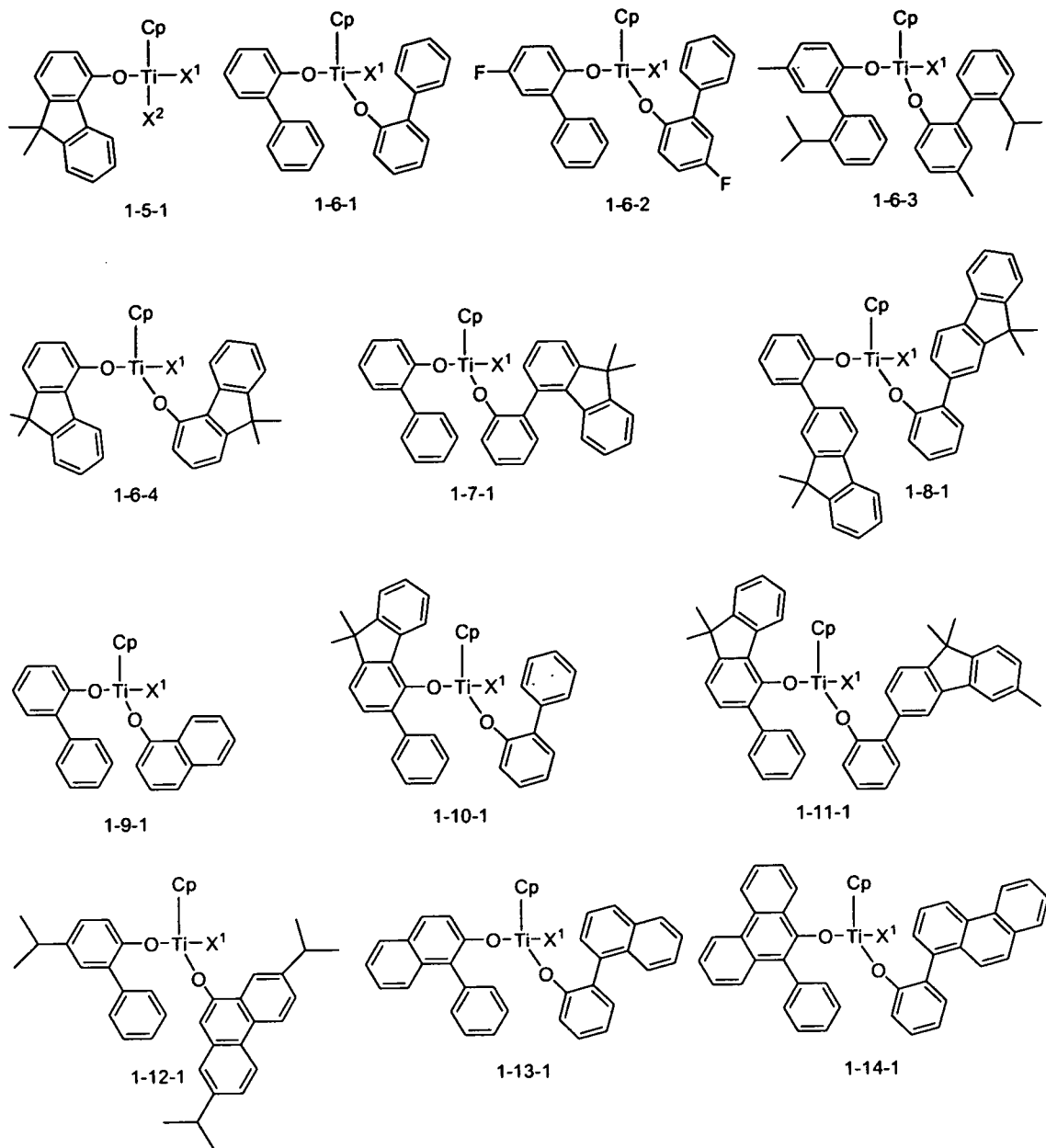
$R^{21}$  至  $R^{26}$  係各自獨立代表氫原子、鹵素原子、 $(C_1-C_{20})$ 烷基、 $(C_3-C_{20})$ 環烷基、 $(C_6-C_{30})$ 芳基、 $(C_6-C_{30})$ 芳基 $(C_1-C_{10})$ 烷基、 $(C_1-C_{20})$

烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)烷基矽氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基矽氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基胺基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基硫基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基硫基或硝基，或 R<sup>21</sup> 至 R<sup>26</sup> 可各自經由含或不含一稠合環之(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)伸烷基或(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)伸烯基而連接至一相鄰取代基，以形成一脂族環、或一單環或多環之芳族環；R<sup>21</sup> 至 R<sup>26</sup> 之烷基、芳基、環烷基、芳烷基、烷氧基、烷基矽氧基、芳基矽氧基、烷基胺基、芳基胺基、烷基硫基或芳基硫基可進一步經一或多個選自以下之取代基所取代：鹵素原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)烷基矽氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基矽氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基胺基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基硫基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基硫基、硝基或羥基；

Cp 係代表一可  $\eta^5$  連接至該核心金屬 M 之環戊二烯環或一含有一環戊二烯環之稠合環，且該環戊二烯環或該含有一環戊二烯環之稠合環可進一步經一或多個選自以下之取代基所取代：(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基、(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)烯基及(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基；以及 X<sup>1</sup> 及 X<sup>2</sup> 係各自獨立代表甲基或 Cl。

更特定而言，製備乙烯共聚物之方法所用之過渡金屬觸媒係選自由以下化學式其中一者所表示之化合物：





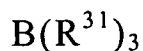
其中，Cp 係各自獨立代表可  $\eta^5$  連接至該核心金屬 M 之環戊二烯環或一含有一環戊二烯環之稠合環，且該含有一環戊二烯環之稠合環可進一步經一或多個選自以下之取代基所取代： $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_6-C_{30})$  芳基、 $(C_2-C_{20})$  烯基及  $(C_6-C_{30})$  芳  $(C_1-C_{20})$  烷基；以及 X<sup>1</sup> 及 X<sup>2</sup> 係各自獨立代表甲基或 Cl。

同時，為提供烯烴聚合反應所用之活性觸媒成分，由化學式 1 所表示之過渡金屬觸媒較佳係與作為共觸媒之鋁氧烷化合物或硼化合物、或前述之混合物相連用，該共觸媒可自該過渡金屬化合

物取得 X 配位基而使該核心金屬陽離子化，並作為一具有弱鍵結強度之相對離子（即陰離子）。儘管於此所用之有機鋁化合物旨在移除微量之極性物質（其於該反應溶劑中係為催化劑毒物），當 X 配位基為鹵素時，該有機鋁化合物亦可作為一烷化劑（alkylating agent）。

根據本發明之可作為共觸媒而使用之硼化合物係揭露於美國專利第 5,198,401 號中，且可選自由化學式 2 至 4 其中一者所表示之化合物：

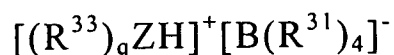
[化學式 2]



[化學式 3]



[化學式 4]



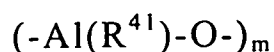
其中，B 係代表硼原子； $R^{31}$  係代表苯基，其可進一步經三至五個選自以下之取代基所取代：氟、含或不含氟取代基之 $(C_1-C_{20})$ 烷基及含或不含氟取代基之 $(C_1-C_{20})$ 烷氧基； $R^{32}$  係代表 $(C_5-C_7)$ 環烷基自由基或 $(C_1-C_{20})$ 烷基 $(C_6-C_{20})$ 芳基自由基、例如三苯基甲基自由基之 $(C_6-C_{30})$ 芳 $(C_1-C_{20})$ 烷基自由基；Z 係代表氮或磷原子； $R^{33}$  係代表 $(C_1-C_{20})$ 烷基自由基、或具有兩個帶有氮原子之 $(C_1-C_4)$ 烷基取代基之苯胺自由基；以及 q 為 2 或 3 之整數。

含硼之共觸媒的較佳例子包含三(五氟苯基)硼烷、三(2,3,5,6-四氟苯基)硼烷、三(2,3,4,5-四氟苯基)硼烷、三(3,4,5-三氟苯基)硼烷、三(2,3,4-三氟苯基)硼烷、苯基雙(五氟苯基)硼烷、四(五氟苯

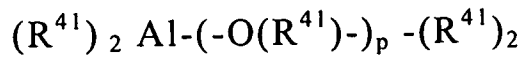
基)硼酸鹽、四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸鹽、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸鹽、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸鹽、四(2,2,4-三氟苯基)硼酸鹽、苯基雙(五氟苯基)硼酸鹽及四(3,5-雙三氟甲基苯基)硼酸鹽。前述之特定摻混物包含二茂鐵四(五氟苯基)硼酸鹽 (ferrocenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)、1,1'-二甲基二茂鐵四(五氟苯基)硼酸鹽、四(五氟苯基)硼酸銀、三苯基甲基四(五氟苯基)硼酸鹽、三苯基甲基四(3,5-雙三氟甲基苯基)硼酸鹽、三乙基銨四(五氟苯基)硼酸鹽、三異丙基銨四(五氟苯基)硼酸鹽、三(正丁基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽、三(正丁基)銨四(3,5-雙三氟甲基苯基)硼酸鹽、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸鹽、N,N-二乙基苯胺四(五氟苯基)硼酸鹽、N,N-2,4,6-五甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸鹽、N,N-二甲基苯胺四(3,5-雙三氟甲基苯基)硼酸鹽、二異丙基銨四(五氟苯基)硼酸鹽、二環己基銨四(五氟苯基)硼酸鹽、三苯基磷四(五氟苯基)硼酸鹽、三(甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸鹽及三(二甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸鹽。其中，更佳為 N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸鹽、三苯基甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸鹽及三(五氟苯基)硼酸鹽。該核心金屬 M：硼原子之莫耳比較佳為 1：0.1 至 50，更佳為 1：0.5 至 15。

可用於本發明之鋁化合物包含由化學式 5 或 6 所表示之鋁氧烷化合物、由化學式 7 所表示之有機鋁化合物、或由化學式 8 或 9 所表示之有機鋁烴基氧化物化合物：

[化學式 5]



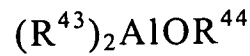
[化學式 6]



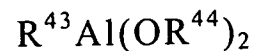
[化學式 7]



[化學式 8]



[化學式 9]



其中， $R^{41}$  係代表線性或非線性之( $C_1-C_{20}$ )烷基，較佳為甲基或異丁基； $m$  及  $p$  係各自獨立代表 5 至 20 之整數； $R^{42}$  及  $R^{43}$  係各自獨立代表( $C_1-C_{20}$ )烷基； $E$  係代表氫或鹵素原子； $r$  為 1 至 3 之整數；以及  $R^{44}$  係代表( $C_1-C_{20}$ )烷基或( $C_6-C_{30}$ )芳基。

該鋁化合物之特定例子包含鋁氧烷化合物，例如甲基鋁氧烷、經改質之甲基鋁氧烷及四異丁基鋁氧烷；含三烷基鋁之有機鋁化合物，例如三甲基鋁、三乙基鋁、三丙基鋁、三異丁基鋁及三己基鋁；二烷基氯化鋁，例如二甲基氯化鋁、二乙基氯化鋁、二丙基氯化鋁、二異丁基氯化鋁及二己基氯化鋁；烷基二氯化鋁，例如甲基二氯化鋁、乙基二氯化鋁、丙基二氯化鋁、異丁基二氯化鋁及己基二氯化鋁；以及二烷基氫化鋁，例如二甲基氫化鋁、二乙基氫化鋁、二丙基氫化鋁、二異丁基氫化鋁及二己基氫化鋁。其中，較佳為三烷基鋁，更佳為三乙基鋁及三異丁基鋁。該核心金屬 M：鋁原子之莫耳比較佳為 1：1 至 1：2,000，更佳為 1：5 至 1：1,000。

再者，該核心金屬 M：硼原子：鋁原子較佳為 1：0.1 至 50：1 至 1,000，更佳為 1：0.5 至 15：5 至 500。

藉由使用本發明之過渡金屬觸媒組合物以製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物（其密度為不超過 0.910 克/立方公分）的方法，係於適當之有機溶劑存在下、在溶液中藉由使該過渡金屬觸媒、共觸媒、乙烯及  $\alpha$ -烯烴共聚單體接觸而進行。該反應器可為一或多個攪拌槽或管型之連續反應器。當二或多個反應器係串聯或並聯使用時，可於各反應器中、在不同條件下之各反應級數製得不同的共聚物（具有不同分子量及/或密度），因此可以物理化學之混合物的形式製得共聚物。

可用於該製備方法之較佳有機溶劑包含(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)碳氫化合物，特定而言為丁烷、異丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、環己烷、甲基環己烷、苯、甲苯及二甲苯。若需要，亦可使用前述溶劑之混合物。

可使用(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>)  $\alpha$ -烯烴作為該共聚單體，其較佳係選自以下群組：丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十六烯及 1-十八烯，更佳係選自 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯及 1-癸烯。

該聚合反應較佳係於該反應器中之該等反應物可存在於溶液中的條件（溫度及壓力）下進行。該聚合反應之反應器中之較佳壓力為 10 大氣壓（atm）至 200 大氣壓，較佳為 20 大氣壓至 150 大氣壓，且該聚合反應溫度為 60°C 至 250°C，較佳為 80°C 至 170°C。

根據本發明方法所製得之共聚物包含 40 重量%至 90 重量%之乙烯，較佳為 50 重量%至 85 重量%、更佳為 55 重量%至 80 重量%之乙烯。密度為 0.850 克/立方公分至 0.910 克/立方公分，較佳為 0.855 克/立方公分至 0.905 克/立方公分，更佳為 0.860 克/立方公

分至 0.900 克/立方公分。

於製備本發明之共聚物時，可使用氫作為分子量改質劑以調整分子量。所製得之聚合物之重量平均分子量 (Mw) 通常為 30,000 至 500,000，且具有 1.5 至 3.0 之分子量分佈。

與使用傳統 Ziegler-Natta 觸媒所製得之共聚物不同 (其中，於高分子量部分較少出現來自  $\alpha$ -烯烴的分支，多數分支存在於低分子量部分)，根據本發明之具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物即便於高分子量部分仍均勻地包含  $\alpha$ -烯烴分支，但幾乎不包含具有顯著量之可由己烷等取得之  $\alpha$ -烯烴分支的低分子量部分。因此，該等共聚物可提供作為彈性體的重要物理特質及許多改良之最終產品的衛生條件。

與使用已知茂金屬或非茂金屬之單一活化觸媒的方法相比，藉由本發明過渡金屬觸媒組合物之催化活性及與較高  $\alpha$ -烯烴的共聚合反應之反應性，以及使用其來製備乙烯及  $\alpha$ -烯烴之共聚物的方法，可獲得較高產率之彈性共聚物，該等彈性共聚物具有較高之分子量且密度為 0.850 克/立方公分至 0.910 克/立方公分。

作為一無交聯之單一活化點觸媒，製備該觸媒之合成方法係簡單且具有高產率的。因此，本發明因為該觸媒可以低成本製得而可提供經濟的方法，且該共聚物之方法可使用較少量之  $\alpha$ -烯烴共聚單體來進行。

因此，根據本發明之過渡金屬觸媒及方法可用以製備具  $\alpha$ -烯烴共聚單體之乙烯共聚物，其具有不同的物理特質及彈性。

茲以以下所提供之較佳實施態樣之敘述及參照所附圖式而顯現本發明之上述及其他目的、特徵及優點。

於下文中，茲參照所附實施例以詳細闡述本發明之實施態樣，但並非用以限制本發明之範圍。

除非另外指出，所有合成配位基及觸媒之實驗皆於氮氣氛圍下、以標準 Schlenk 或手套箱 (glove-box) 技術進行，以及該等有機溶劑係於已透過鈉金屬及二苯甲酮逆流而乾燥之後使用的，並隨後於使用之前立即蒸餾。於周遭溫度下、使用 Varian Oxford 300 MHz 對所合成之配位基及觸媒進行  $^1\text{H-NMR}$  分析。

將環己烷通過一填滿 Q-5 觸媒 (來自 BASF)、矽膠及活性氧化鋁之管，並以高純度之氮氣使其發泡以充分地移除水分、氧氣及其他催化劑毒物，以作為聚合反應用之溶劑。

藉由以下所述之方法分析如此所獲得之聚合物。

#### 1. 熔體流動指數 (MI)

根據 ASTM D 2839 來測量 MI。

#### 2. 密度

根據 ASTM D 1505，使用密度梯度管來測量密度。

#### 3. 熔融溫度 ( $T_m$ ) 之分析

於氮氣氛圍存在下、在速率為  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  之二級加熱條件下，以 Dupont DSC 2910 來測量  $T_m$ 。

#### 4. 分子量及分子量分佈

於 1,2,3-三氯苯溶劑存在下、在  $135^\circ\text{C}$  且速率為 1.0 毫升/分下，使用具有 PL Mixed-BX2+preCol 之 PL210 GPC 來測量分子量。使用 PL 聚苯乙烯標準來校準分子量。

#### 5. 共聚物之 $\alpha$ -烯烴含量 (重量%)

以 125MHz 之 Bruker DRX500 NMR 分光鏡，於  $^{13}\text{C-NMR}$  模

式下、在 120°C 下，使用 1,2,4-三氯苯/ $C_6D_6$  (重量比為 7/3) 之混合溶劑來測量  $\alpha$ -烯烴含量 (參照：Randal, J. C. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1980, C29, 201)。

### [製備實施例 1]

#### 雙(2-苯基苯氧基)(五甲基環戊二烯基)氯化鈦(IV)之合成

於一乾燥燒瓶中，將 2-苯基苯酚 (1.72 克，10.1 毫莫耳，Aldrich 99%) 溶於甲苯 (40 毫升) 中。隨著小心地攪拌，使該溶液冷卻至 0°C。在緩慢地逐滴添加正丁基鋰 (4.8 毫升，於己烷中為 2.5 莫耳濃度，Aldrich) 至該溶液之後，保持該溫度 1 小時。隨後將含有五甲基環戊二烯基三氯化鈦 (1.64 克，5.5 毫升) 之甲苯 (10 毫升) 溶液緩慢地逐滴添加至其中。保持該溫度 1 小時之後，將該混合物加熱至周遭溫度，並另外攪拌 1 小時。將該反應器溫度升溫至 90°C，並使反應進行 12 小時。隨後過濾及蒸發該反應混合物，以移除易揮發物。於 -35°C 下，自甲苯/己烷混合物再結晶以獲得橘色固體 (2.3 克)。

產率：75%

$^1H$  NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$ =1.54 (s, 15H), 6.74~7.16 (m, 9H) ppm

#### [製備實施例 2](二氯)(五甲基環戊二烯基)(2-(9',9''-二甲基芴-2'-基)苯氧基)鈦(IV)之合成

##### 2-溴-9,9'-二甲基芴之合成

將 2-溴芴 (25 克，102.0 毫莫耳)、碘甲烷 (43.4 克，306.0 毫莫耳) 及 DMSO (300 毫升) 裝入一 1000 毫升之三頸圓底燒瓶中，並於氮氣氛圍下攪拌該混合物以使其完全溶解。將溶有第三丁醇鉀 (potassium tert-butoxide) (32.1 克，285.6 毫莫耳) 之 DMSO

(400 毫升) 溶液緩慢地逐滴添加至其中。於周遭溫度下攪拌該混合物 12 小時，並於 80°C 下攪拌 1 小時，隨後使其再次冷卻至周遭溫度。將該反應混合物與水 (1000 毫升) 混合，並以正己烷萃取所得之混合物。以蒸餾水清洗該有機層三次，透過硫酸鎂 ( $\text{MgSO}_4$ ) 而乾燥，並使用一旋轉蒸發器使其蒸發，以移除溶劑。經由矽膠管柱層析 (洗滌液：正己烷) 純化，並自正己烷再次再結晶以獲得 2-溴-9,9'-二甲基芴 (27.0 克，產率：96.9%) 白色固體。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta=1.65$  (s, 6H), 7.35-7.39 (m, 2H), 7.44-7.50 (m, 2H), 7.58-7.62 (m, 2H), 7.72-7.73 (m, 1H) ppm

#### 2-(2''-甲氧基苯基)-9,9'-二甲基芴

於一裝有 2-溴-9,9'-二甲基芴 (27.0 克，98.8 毫莫耳)、2-甲氧基苯基硼酸 (18.0 克，118.6 毫莫耳)、醋酸鈹 (0.13 克，0.6 毫莫耳)、三苯基膦 (0.94 克，3.6 毫莫耳) 及磷酸鉀 (40.9 克，177.9 毫莫耳) 之燒瓶中，添加水 (70 毫升) 及二甲氧基乙烷 (150 毫升) 之混合物，並將所得之混合物於逆流下加熱 6 小時。使該混合物冷卻至周遭溫度之後，將含水之氯化銨溶液 (150 毫升) 及二乙醚 (200 毫升) 注入其中。將該有機層離析，以二乙醚萃取該殘餘物。將該經結合之有機層透過硫酸鎂乾燥並使其蒸發，以移除易揮發物質。經由矽膠管柱層析 (洗滌液：己烷) 純化以獲得 2-(2''-甲氧基苯基)-9,9'-二甲基芴固體 (28.0 克，產率：94.0%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta=1.65$  (s, 6H), 3.88 (s, 3H), 7.04-7.06 (d, 1H), 7.08-7.11 (t, 1H), 7.33-7.39 (m, 3H), 7.43-7.45 (d, 1H), 7.47-7.48 (d, 1H), 7.56-7.58 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.76-7.840 (t, 2H) ppm

## 2-(9',9''-二甲基芴-2'-基)苯酚之合成

於-78°C 下將三溴化硼溶液 (100 毫升) (於二氯甲烷中為 1 莫耳濃度) 逐滴添加至含有 2-(2''-甲氧基苯基)-9,9'-二甲基芴 (25.0 克, 83.2 毫莫耳) 之二氯甲烷 (400 毫升) 溶液中, 並使該混合物反應 3 小時且同時緩慢將溫度升溫至周遭溫度。接著, 將冰 (150 克) 及二乙醚 (300 毫升) 之混合物添加至其中。將該有機層離析, 以二乙醚萃取該含水之層。將該經化合之有機層透過硫酸鎂乾燥並使其蒸發, 以移除易揮發物質。經由矽膠管柱層析 (洗滌液: 己烷及二氯甲烷之混合物) 純化以獲得 2-(9',9''-二甲基芴 2'-基) 苯酚 (18.0 克, 產率: 75.5%) 白色固體。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta=1.55$  (s, 6H), 7.04-7.07 (m, 2H), 7.30-7.40 (m, 4H), 7.47-7.50 (m, 2H), 7.55 (s, 1H), 7.78-7.80 (d, 1H), 7.85-7.87 (d, 1H) ppm

## (二氯)(五甲基環戊二烯基)(2-(9',9''-二甲基芴-2'-基)苯氧基)鈦(IV) 之合成

於-78°C 下將正丁基鋰 (於己烷中為 2.5 莫耳濃度, 6.9 毫升) 緩慢注入至含有 2-(9',9''-二甲基芴-2'-基)苯酚 (5.0 克, 17.1 毫莫耳) 之甲苯 (200 毫升) 溶液中, 並於周遭溫度下攪拌該混合物 12 小時。使該反應混合物冷凝至-78°C 之後, 緩慢添加含有(五甲基環戊二烯基)三氯化鈦(IV) (4.7 克, 16.3 毫莫耳) 之甲苯 (100 毫升) 溶液, 並於周遭溫度下使該反應進行 12 小時。當反應完成時, 透過一矽鈣石過濾器 (celite filter) 過濾該反應混合物, 以將溶劑自其中移除。於-35°C 下自經純化之甲苯及己烷進行再結晶作用。將該固體過濾並於減壓下乾燥, 以獲得(二氯)(五甲基環戊二

烯基)(2-(9',9''-二甲基第-2'-基)苯氧基)鈦(IV) (5.6 克, 產率: 63.9%) 紅色固體。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta=1.61$  (s, 6H), 1.77 (s, 15H), 7.03-7.05 (t, 1H), 7.16-7.19 (t, 1H), 7.32-7.34 (m, 2H), 7.37-7.39 (d, 1H), 7.42-7.44 (d, 1H), 7.46-7.47 (d, 1H), 7.71-7.77 (m, 3H), 7.82-7.84 (d, 1H) ppm

質量 (APCI 模式,  $m/z$ ): 539.4

### 實施例 1

於一批式聚合反應器中, 以如下所述之方式進行乙烯及 1-辛烯之共聚合反應。

將環己烷 (1140 毫升) 及 1-辛烯 (150 毫升) 裝入一 2000 毫升之不鏽鋼反應器中, 該反應器已充分地乾燥並以氮氣清洗。接著, 將 54.2 毫莫耳濃度之含有經改質之甲基鋁氧烷-7 (來自 Akzo Nobel 之經改質之 MAO-7, 7 重量%Al Isopar 溶液) 之甲苯溶液 (11.1 毫升) 添加至其中。然後, 將該反應器之溫度升溫至  $140^\circ\text{C}$ , 隨後將已由製備實施例 1 所合成之雙(2-苯基苯氧基)(五甲基環戊二烯基)鈦(IV) (於甲苯中為 5 毫莫耳濃度之溶液) (0.4 毫升) 及 10 毫莫耳濃度之含有三苯基甲基苯胺四五氟苯基硼酸鹽 (99%, Boulder Scientific) 之甲苯溶液 (0.6 毫升) 相繼添加至其中。連續提供乙烯以進行聚合反應, 隨後可使該反應器內之壓力接近 30 公斤/平方公分。在該反應開始的 1 分內, 可達到之最高溫度為  $165.0^\circ\text{C}$ 。在 1 分之後, 添加含有 10 體積%含水鹽酸之 100 毫升乙醇, 以終止該聚合反應。接著, 將該混合物與 1.5 升乙醇攪拌 1 小時, 並將反應產物過濾及離析。將如此所收集之反應產物於一真空烘箱中、在  $60^\circ\text{C}$  下乾燥 8 小時, 以獲得 40 克之聚合物。該

聚合物之熔體流動指數為 11.3 且密度為 0.8821 克/立方公分。透過凝膠層析之分析結果，該聚合物之重量平均分子量(Mw)為 42,000 克/莫耳、分子量分佈 (Mw/ Mn) 為 2.10 及 1-辛烯之含量為 26.5 重量%。

#### 實施例 2

以與實施例 1 中所述之相同步驟進行乙烯及 1-辛烯之共聚合反應，惟使用 230 毫升 1-辛烯。

達到之最高溫度為 167.5°C，且最終獲得 44.0 克之聚合物。該聚合物之熔體流動指數為 15.3 且密度為 0.8678 克/立方公分。透過凝膠層析之分析結果，該聚合物之重量平均分子量 (Mw) 為 31,000 克/莫耳、分子量分佈 (Mw/ Mn) 為 2.05 及 1-辛烯之含量為 34.4 重量%。

#### 實施例 3

以與實施例 1 中所述之相同步驟進行乙烯及 1-癸烯之共聚合反應，惟使用 150 毫升 1-癸烯取代 1-辛烯。

達到之最高溫度為 175°C，且最終獲得 53.0 克之聚合物。該聚合物之熔體流動指數為 12.0 且密度為 0.8887 克/立方公分。透過凝膠層析之分析結果，該聚合物之重量平均分子量(Mw)為 37,000 克/莫耳及分子量分佈 (Mw/ Mn) 為 2.41。

#### 實施例 4

以與實施例 1 中所述之相同步驟進行乙烯及 1-癸烯之共聚合反應，惟使用 230 毫升 1-癸烯取代 1-辛烯。

達到之最高溫度為 169°C，且最終獲得 50.0 克之聚合物。該聚合物之熔體流動指數為 16.1 且密度為 0.8786 克/立方公分。透過

凝膠層析之分析結果，該聚合物之重量平均分子量(Mw)為 34,000 克/莫耳及分子量分佈 (Mw/ Mn) 為 2.25。

#### 實施例 5

以與實施例 1 中所述之相同步驟進行乙烯及 1-癸烯之共聚合反應，惟在提供該觸媒前先將反應溫度升溫至 80°C 並使用 150 毫升 1-癸烯。

達到之最高溫度為 156.0°C，且最終獲得 100.0 克之聚合物。該聚合物之熔體流動指數為 8.0 且密度為 0.8815 克/立方公分。透過凝膠層析之分析結果，該聚合物之重量平均分子量(Mw)為 65,000 克/莫耳及分子量分佈 (Mw/ Mn) 為 2.30。

#### 實施例 6

以與實施例 1 中所述之相同步驟進行乙烯及 1-辛烯之共聚合反應，惟使用由製備實施例 2 所製得之(二氯)(五甲基環戊二烯基)(2-(9',9''-二甲基第-2'-基)苯氧基)鈦(IV)作為觸媒。

達到之最高溫度為 175°C，且最終獲得 48 克之聚合物。該聚合物之熔體流動指數為 5.5 且密度為 0.8840 克/立方公分。透過凝膠層析之分析結果，該聚合物之重量平均分子量 (Mw) 為 82,000 克/莫耳、分子量分佈 (Mw/ Mn) 為 2.25 及 1-辛烯之含量為 25.5 重量%。

#### 實施例 7

以與實施例 6 中所述之相同步驟進行乙烯及 1-辛烯之共聚合反應，惟使用 60 毫升 1-辛烯。

達到之最高溫度為 176.0°C，且最終獲得 46 克之聚合物。該聚合物之熔點為 91.5°C、熔體流動指數為 4.0 且密度為 0.8979 克/立

方公分。透過凝膠層析之分析結果，該聚合物之重量平均分子量 (Mw) 為 86,000 克/莫耳、分子量分佈 (Mw/ Mn) 為 2.17 及 1-辛烯之含量為 17.9 重量%。

#### 實施例 8

以與實施例 6 中所述之相同步驟進行乙烯及 1-辛烯之共聚合反應，惟使用 230 毫升 1-辛烯。

達到之最高溫度為 170°C，且最終獲得 42 克之聚合物。該聚合物之熔體流動指數為 13.0 且密度為 0.8680 克/立方公分。透過凝膠層析之分析結果，該聚合物之重量平均分子量 (Mw) 為 37,000 克/莫耳、分子量分佈 (Mw/ Mn) 為 2.21 及 1-辛烯之含量為 32.0 重量%。

#### 實施例 9

以與實施例 8 中所述之相同步驟進行乙烯及 1-辛烯之共聚合反應，惟在提供該觸媒之前先將反應溫度升溫至 80°C。

達到之最高溫度為 149°C，且最終獲得 95 克之聚合物。該聚合物之熔體流動指數為 4.1 且密度為 0.8710 克/立方公分。透過凝膠層析之分析結果，該聚合物之重量平均分子量 (Mw) 為 83,000 克/莫耳、分子量分佈 (Mw/ Mn) 為 2.09 及 1-辛烯之含量為 30.5 重量%。

#### 實施例 10 至 12

於一連續聚合反應器中，以如下所述之方式進行乙烯及 1-辛烯之共聚合反應。

使用一定量泵將所有反應所用之物質，包含觸媒、反應溶劑及共聚單體，連續注入一 420 毫升之反應器中，並持續地將未反應

之共聚單體及溶劑移除且持續地自經聚合之反應混合物回收共聚物。使用環己烷作為聚合反應之溶劑，且個別物質之流速及主要反應條件係如表 1 所示。

以 5.2 毫莫耳/小時之流速將壬酸添加至從該反應器離開之反應混合物中，以使觸媒失去活性。自該混合物中移除未反應之共聚單體及溶劑，以獲得聚合物。實施例 10 及 11 係使用由製備實施例 1 所製得之雙(2-苯基苯氧基)(五甲基環戊二烯基)氯化鈦(IV)作為觸媒，而實施例 12 則使用由製備實施例 2 所製得之(二氯)(五甲基環戊二烯基)(2-(9',9''-二甲基芴-2'-基)苯氧基)鈦(IV)作為觸媒。觸媒之量係如表 1 所示。

Ti 係代表單一活化點觸媒、Al 係代表作為共觸媒之三異丁基鋰、且 B 係代表三苯基甲基苯胺四五氟苯基硼酸鹽。該觸媒係以 0.2 克/升之濃度將其溶於甲苯之後注入。使用 1-辛烯作為共聚單體而進行合成。於個別反應條件下，以該反應器之末端程序流的氣相層析分析來測量該反應器內之轉換。表 2 所示為由實施例 10 及 11 所製得之乙烯及 1-辛烯之共聚物的分析結果。

[表 1]

	實施例10	實施例11	實施例12
整體溶液之流速(公斤/小時)	4.5	4.5	5
乙烯之流速(公斤/小時)	0.41	0.36	0.50
1-辛烯之比例(1-辛烯/乙烯)	0.5	0.9	0.3
Ti之量(微莫耳/小時)	6.7	5.4	20.0
Al/Ti之莫耳比	30	35	44
B/Ti之莫耳比	3	3	3

反應溫度(°C)	93.0	90.0	152.0
轉換(%)	82.0	70.0	92.4
MI (克/10分)	1.3	6.1	10.12
密度(克/立方公分)	0.8876	0.8701	0.8872

-Ti：該觸媒中之 Ti

-Al：作為共觸媒之三異丁基鋰

-B：作為共觸媒之三苯基甲基苯胺四五氟苯基硼酸鹽

[表 2]

	實施例 10	實施例 11
MI	1.3	6.1
密度	0.8872	0.8701
1-辛烯之含量(重量%)	23.5	32.7
Tm(°C)	78.7	60.1
Mw	94,700	71,500
Mw/Mn	2.07	2.1
彎曲強度(公斤/平方公分)	435	185
硬度(shore A)	78.3	62.6
至峰之位移(毫米)	46.2	37.5

由該等實施例可看出，具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物（密度為不超過 0.910 克/立方公分及不低於 30,000 之高分子量且具有不超過 3 之窄的分子量分佈）可於批式或連續反應條件下，使用本發明之觸媒組合物及製備方法而成功製得。

第 1 圖所示為由實施例 11 所製得之具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜，其係呈現典型之無規則 (random) 共聚物的光譜。該共聚物中之  $\alpha$ -烯烴之含量係根據 Randal, J. C. (*JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1980, C29, 201) 所揭露之方法而測定的，該內容係併於此以供參考。

第 2 圖所示為由實施例 12 所製得之具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的凝

膠層析所獲得之分子量分佈曲線。藉由參照第 2 圖，可自表 2 所示之分子量分佈曲線範圍確認由實施例 11 所製得之共聚物的分子量分佈。

儘管已參照上述實施例來詳敘本發明，在不背離本發明之精神或如後附申請專利範圍所界定之範圍下，本領域中具有通常知識者可進行許多修改。因此，將來本發明實施例之任何替換或修改亦不會背離本發明之技術。

根據本發明所製得之具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物可用於晶質聚合物之耐衝擊之增強劑、膜、軟性包裝材料、膜塑產品、線漆、熱熔性黏著劑等。

由於本發明所建議之觸媒組合物係均質存在於該聚合反應之反應器中，其較佳係用於在一高於該相應聚合物之熔點的溫度下所進行之溶液聚合反應方法中。然而，該過渡金屬觸媒或共觸媒亦可用於多孔之金屬氧化物載具上，並作為異種觸媒組合物而供漿料聚合反應或氣相聚合反應方法使用。

#### 【圖式簡單說明】

第 1 圖所示為根據本發明實施例 11 所製得之具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜；以及

第 2 圖所示為根據本發明實施例 11 所製得之具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的凝膠層析分析所獲得之分子量分佈曲線。

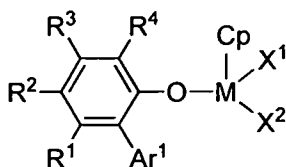
#### 【主要元件符號說明】

(無)

## 七、申請專利範圍：

1. 一種製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，該具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物之密度為 0.850 至 0.910 克/立方公分，該方法係藉由在一供 2-階段反應用之單一反應器或串聯或並聯連接之連續反應器中、於包含由化學式 1 所表示之過渡金屬化合物觸媒之觸媒組合物存在下，使乙烯與(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>)  $\alpha$ -烯烴進行共聚合反應：

[化學式 1]



於化學式 1 中，

M 係代表元素週期表第 4 族之過渡金屬；

Cp 係代表可  $\eta^5$  連接至核心金屬 M 之環戊二烯環或一含有一環戊二烯環之稠合環，且該環戊二烯環或該含有一環戊二烯環之稠合環可進一步經一或多個選自以下之取代基取代：  
(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基、(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)烯基及(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基；

R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 係各自獨立代表氫原子、鹵素原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)烷基矽氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基矽氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基胺基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基硫基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基硫基或硝基，或 R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 可各自經由含或不含一稠合環之(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)伸烷基或(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)伸烯基而連接至一相鄰取代基，以形

成一脂族環、或一單環或多環之芳族環；

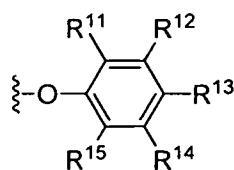
$Ar^1$  係代表含有一或多個選自 N、O 及 S 之雜原子的 (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基或 (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>) 雜芳基；

$X^1$  代表鹵素原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) 環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基矽氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基矽氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基胺基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)

烷基硫基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基硫基或



$X^2$  代表



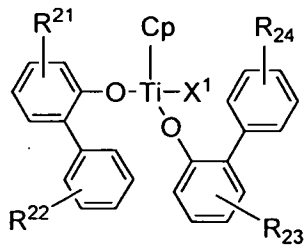
$R^{11}$  至  $R^{15}$  係各自獨立代表氫原子、鹵素原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) 環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基矽氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基矽氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基胺基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基硫基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基硫基或硝基，或  $R^{11}$  至  $R^{15}$  可各自經由含或不含一稠合環之 (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) 伸烷基或 (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) 伸烯基而連接至一相鄰取代基，以形成一脂族環、或一單環或多環之芳族環；以及

$R^1$  至  $R^4$ 、 $R^{11}$  至  $R^{15}$  及  $X^1$  之烷基、芳基、環烷基、芳烷基、烷氧基、烷基矽氧基、芳基矽氧基、烷基胺基、芳基胺基、烷基硫基或芳基硫基； $R^1$  至  $R^4$  或  $R^{11}$  至  $R^{15}$  各自經由伸烷基或伸烯基而連接至一相鄰取代基所形成之環；或  $Ar^1$  之芳基或雜芳基，可進一步經一或多個選自以下之取代基所取代：

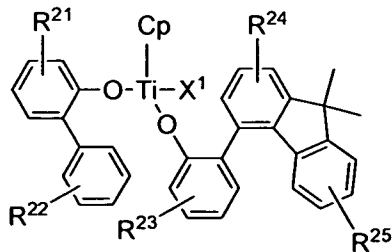
鹵素原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基、(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)烷基矽氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基矽氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基胺基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基硫基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基硫基、硝基或羥基。

2. 如請求項 1 所述之製備具 α-烯烴之乙烯共聚物的方法，其中化學式 1 之過渡金屬觸媒中的 M 為 Ti、Zr 或 Hf。
3. 如請求項 2 所述之製備具 α-烯烴之乙烯共聚物的方法，其中該過渡金屬觸媒係選自由化學式 1-6 至 1-14 其中一者所表示者：

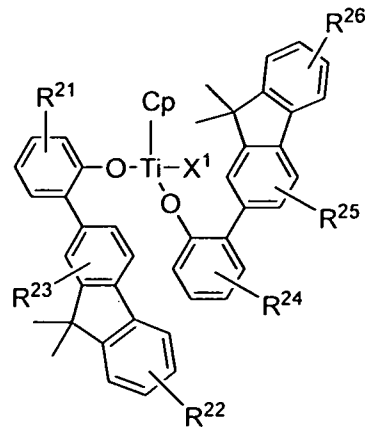
[化學式 1-6]



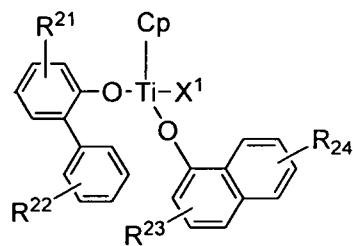
[化學式 1-7]



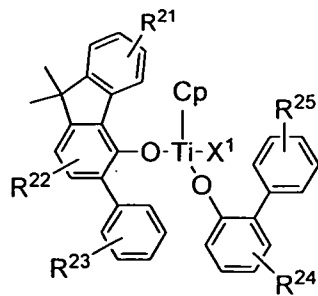
[化學式 1-8]



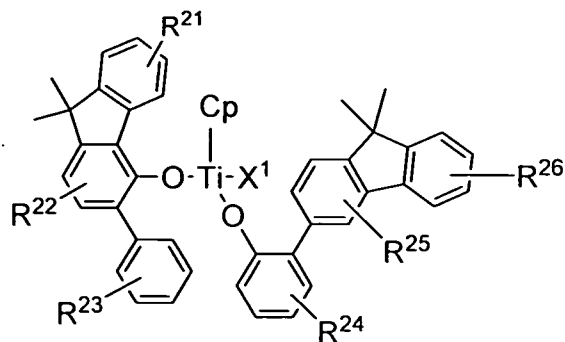
[化學式 1-9]



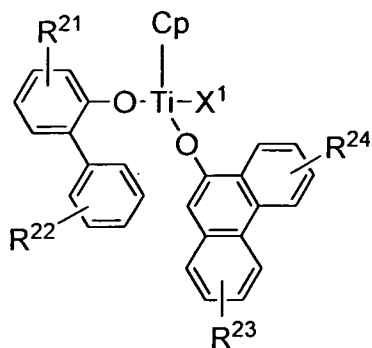
[化學式 1-10]



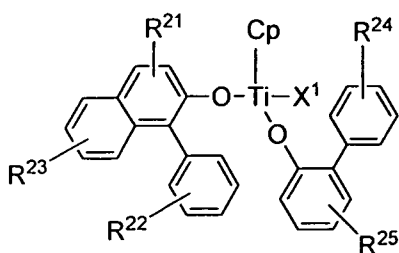
[化學式 1-11]



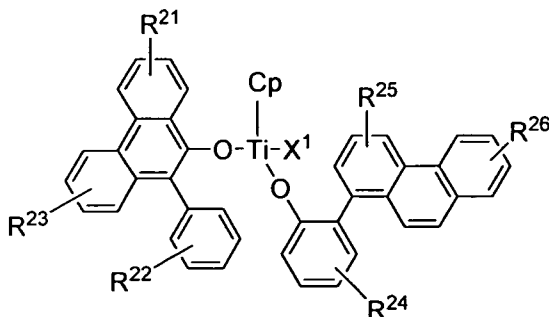
[化學式 1-12]



[化學式 1-13]



[化學式 1-14]



其中，

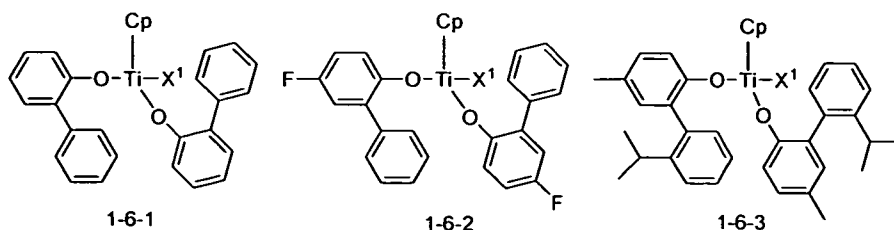
$R^{21}$  至  $R^{26}$  係各自獨立代表氫原子、鹵素原子、 $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_3-C_{20})$  環烷基、 $(C_6-C_{30})$  芳基、 $(C_6-C_{30})$  芳基  $(C_1-C_{10})$  烷基、 $(C_1-C_{20})$  烷氧基、 $(C_3-C_{20})$  烷基矽氧基、 $(C_6-C_{30})$  芳基矽氧基、 $(C_1-C_{20})$  烷基胺基、 $(C_6-C_{30})$  芳基胺基、 $(C_1-C_{20})$  烷基硫基、 $(C_6-C_{30})$  芳基硫基或硝基，或  $R^{21}$  至  $R^{26}$  可各自經由含或不含一稠合環之  $(C_3-C_{12})$  伸烷基或  $(C_3-C_{12})$  伸烯基而連接至一相鄰取代基，以形

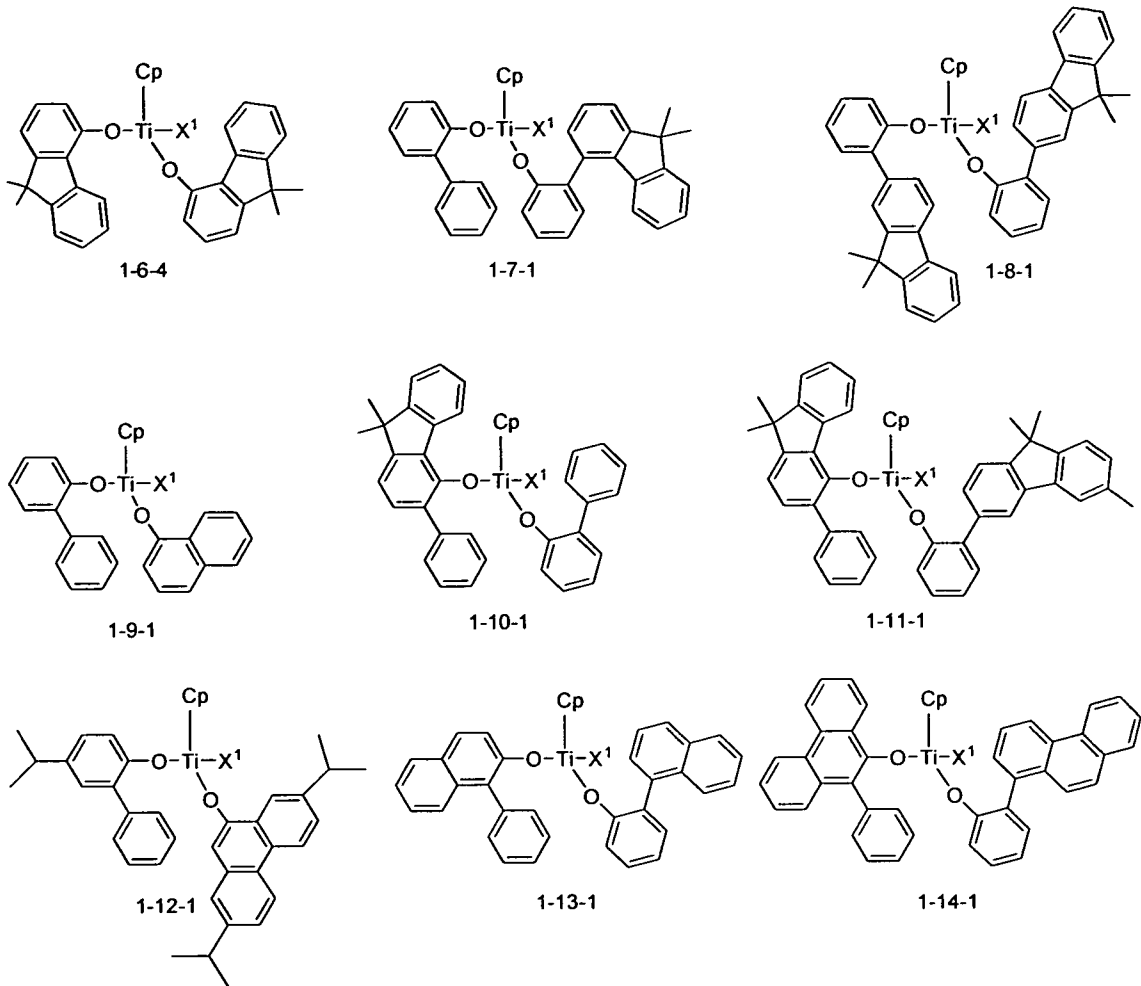
成一脂族環、或一單環或多環之芳族環； $R^{21}$  至  $R^{26}$  之烷基、芳基、環烷基、芳烷基、烷氧基、烷基矽氧基、芳基矽氧基、烷基胺基、芳基胺基、烷基硫基或芳基硫基可進一步經一或多個選自以下之取代基所取代：鹵素原子、 $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_3-C_{20})$  環烷基、 $(C_6-C_{30})$  芳基、 $(C_6-C_{30})$  芳  $(C_1-C_{10})$  烷基、 $(C_1-C_{20})$  烷氧基、 $(C_3-C_{20})$  烷基矽氧基、 $(C_6-C_{30})$  芳基矽氧基、 $(C_1-C_{20})$  烷基胺基、 $(C_6-C_{30})$  芳基胺基、 $(C_1-C_{20})$  烷基硫基、 $(C_6-C_{30})$  芳基硫基、硝基或羥基；

Cp 係代表一可  $\eta^5$  連接至該核心金屬 M 之環戊二烯環或一含有一環戊二烯環之稠合環，且該環戊二烯環或該含有一環戊二烯環之稠合環可進一步經一或多個選自以下之取代基所取代： $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_6-C_{30})$  芳基、 $(C_2-C_{20})$  烯基及  $(C_6-C_{30})$  芳  $(C_1-C_{20})$  烷基；以及

$X^1$  代表甲基或 Cl。

4. 如請求項 3 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中該過渡金屬觸媒係選自由化學式 1-6-1 至 1-14-1 其中一者所表示者：





其中，Cp 係各自獨立代表可  $\eta^5$  連接至該核心金屬 Ti 之環戊二烯環或一含有一環戊二烯環之稠合環，且該含有一環戊二烯環之稠合環可進一步經一或多個選自以下之取代基所取代：(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳基、(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)烯基及(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)芳(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基；以及

X<sup>1</sup> 代表甲基或 Cl。

5. 如請求項 1 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中該觸媒組合物包含化學式 1 之過渡金屬觸媒，以及選自以下之共觸媒 (cocatalyst)：鋁氧烷化合物、烷基鋁化合物、硼化合物及其混合物。
6. 如請求項 5 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中

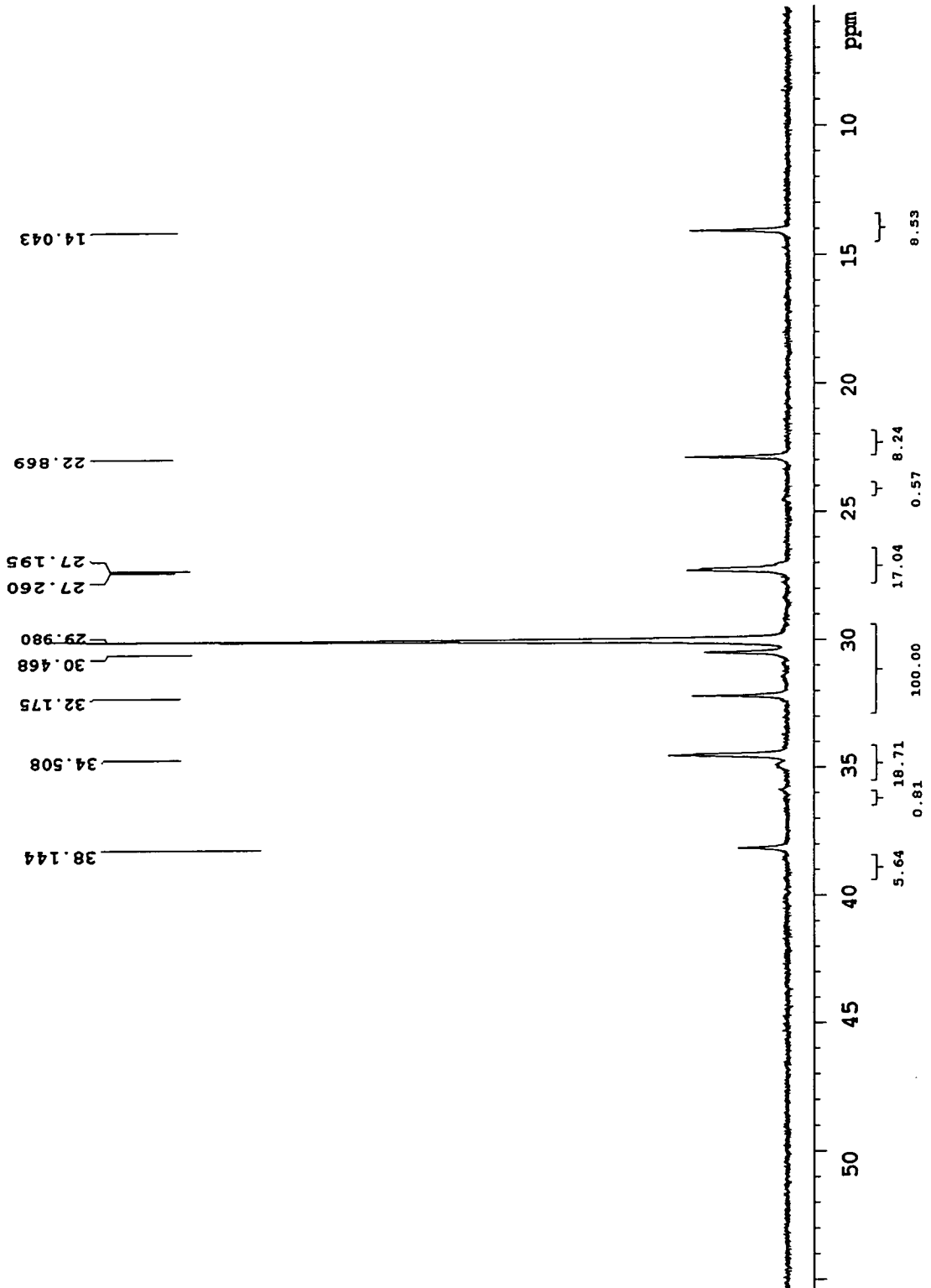
以過渡金屬 M：硼原子：鋁原子之莫耳比計，該過渡金屬觸媒與該共觸媒之比例為 1：0.5 至 50：1 至 1,000。

7. 如請求項 5 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中該硼化合物共觸媒係選自 N,N-二甲基苯胺四五氟苯基硼酸鹽 (N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 及三苯基甲基苯胺四五氟苯基硼酸鹽、及其混合物。
8. 如請求項 1 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中該(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>) $\alpha$ -烯烴係選自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、及其混合物。
9. 如請求項 1 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中以該共聚物之重量計，該(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>) $\alpha$ -烯烴之含量為 10 重量%至 60 重量%。
10. 如請求項 9 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中以該共聚物之重量計，該(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>) $\alpha$ -烯烴之含量為 20 重量%至 45 重量%。
11. 如請求項 1 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中該共聚物之密度為 0.855 克/立方公分至 0.905 克/立方公分。
12. 如請求項 11 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中該共聚物之密度為 0.860 克/立方公分至 0.900 克/立方公分。
13. 如請求項 1 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中該共聚物之重量平均分子量為 30,000 至 500,000，且該共聚物之分子量分佈 (Mw/Mn) 為 1.5 至 3.0。
14. 如請求項 1 所述之製備具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物的方法，其中

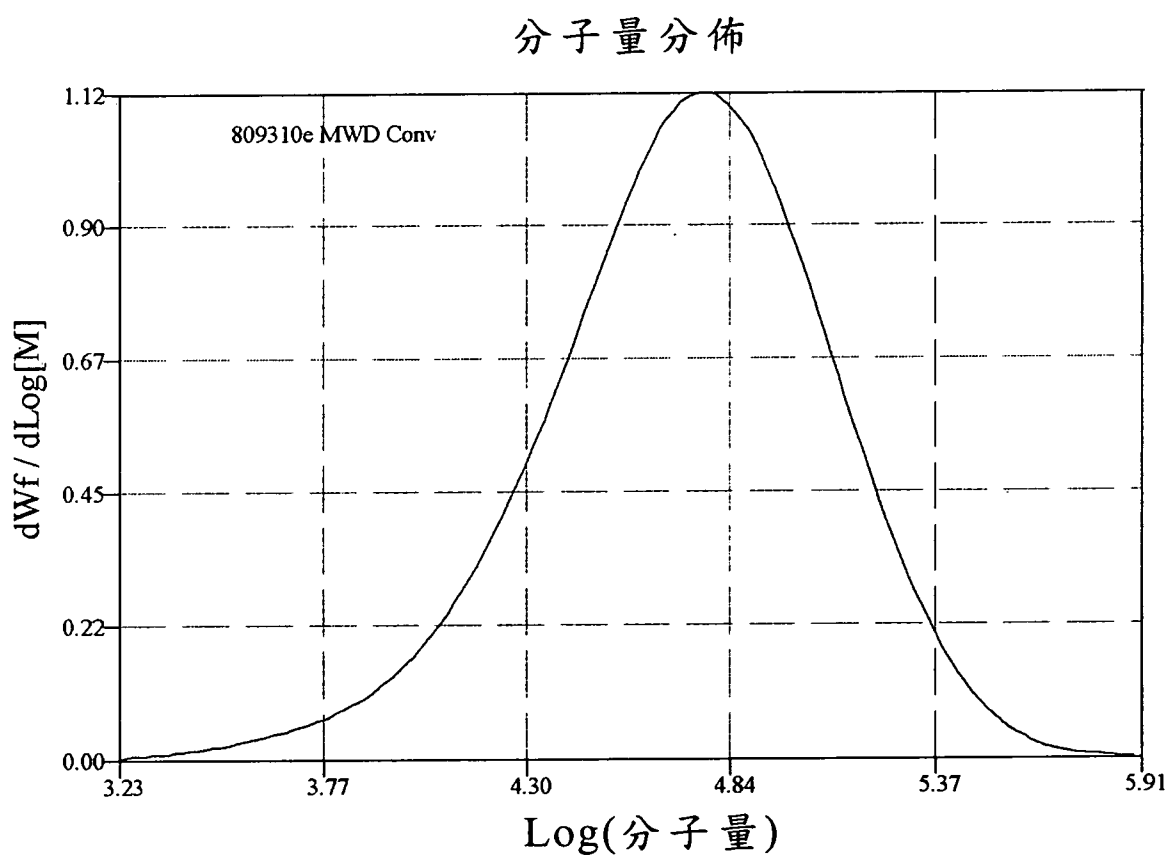
該供該方法用之反應器內的壓力為 10 大氣壓(atm)至 150 大氣壓，且該共聚合反應之溫度為 80°C 至 250°C。

15. 一種具  $\alpha$ -烯烴之乙烯共聚物，其係根據請求項 1 至 14 中任一項所述之方法所製得。

八、圖式：



第 1 圖



第 2 圖