

申請日期	88.11.17
案 號	88120039
類 別	C07F 9/10, B01J 23/00

A4
C4

500726

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	基於鈮之觸媒、其製備及其於 α -烯烴 (共)聚合之用途
	英 文	Catalysts Based on Vanadium, Their Preparation and Use in the (CO)polymerization of Alpha-Olefins
二、發明人	姓 名	1. 法蘭西斯寇馬西 (Francesco MASI) 2. 里萊安娜吉拉 (Liliano GILA) 3. 羅伯托桑提 (Roberto SANTI) 4. 安東尼奧布羅托 (Antonio PROTO) 5. 伊伯林納巴拉托 (Evelina BALLATO) 6. 安納馬利亞羅馬諾 (Anna Maria ROMANO) 7. 巴羅比亞吉尼 (Paolo BIAGINI)
	國 籍	1.-7. 皆屬義大利
三、申請人	住、居所	1. 義大利羅迪聖安琪羅羅狄吉安諾佳爾貝尼路7/10號 2. 義大利諾瓦雷卡姆里安諾高格納路16號 3. 義大利諾瓦雷皮薩德安米路24F號 4. 義大利諾瓦雷法拉路59號 5. 義大利諾瓦雷克魯辛亞羅狄奧梅格納巴瑞歇里路52號 6. 義大利諾瓦雷里西路3號 7. 義大利諾瓦雷特瑞卡特格雷姆西路73號
	姓 名 (名稱)	伊尼奇公司 Enichem S.p.A.
三、申請人	國 籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利米蘭聖度納托皮薩波瑞尼1號
三、申請人	代 表 人 姓 名	馬可熱那利 Marco GENNARI

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 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
義大利
1998年11月19日 MI98A 002499

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種基於鈮之觸媒，其製法及其於 α -烯烴(共)聚合之用途。

更特別的是，本發明係關於一種由鈮錯合物、基於烷基 Al 之輔媒、並且視情況地含再活化劑所構成之觸媒。此外，本發明係關於一種適用於在該觸媒存在下，將 α -烯烴予以(共)聚合之方法。

目前，基於鈮之觸媒係由鈮錯合物、Al 烷基和氮化再活化劑所構成。該鈮錯合物係為活化物之先質，該活化物係經由與烷基 Al 交互作用而形成。此等物種引發了聚合反應，但是相同的烷基 Al 亦容易使之去活化，而在活性方面產生了還原作用。該具有再建活化物功能之再活化劑，確保了觸媒較長的使用期，並因此增大了觸媒活性(參閱 G. Natta 等著 Makromol. 化學，第 81 期，第 161-172 頁(1965；E. Adisson 著，聚合科學，技藝 A：聚合化學，第 31 卷，第 831-839 頁，1993)。然而，為使具有觸媒活性，則該等試劑之至少一種必須是經氮化的。(參閱 G. Natta 等著，聚合化學期刊，第 51 卷，第 411-427 頁，1961)。事實上，諸如， $V(acac)_3 / AlEt_2Cl$ 或 $VCl_4 / Al(C_6H_{13})_3$ 系，其在乙烯與兩烯之聚合反應中係具有活性的。而其不含氮系如 $V(acac)_3 / Al(i-Bu)_3$ 和 $V(acac)_3 / AlMe_3$ 係無法形成聚合物，但是當其經氮化之再活性劑如 Cl_3CCOOR ， CCl_4 加入該系統時，則變成具有活性的。(參閱 E. Adisson 等著，聚合科學期刊，部 A：聚合化學，第 32 卷，第 1033-1041 頁，1994)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

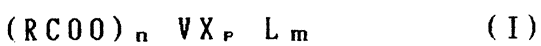
五、發明說明 (1)

於觸媒系統中所存在之氯，對使用不包括從觸媒殘餘物和特殊氯而來之純化相，在懸浮態中製造乙烯-丙烯彈性共聚物 (EPR和 EP(D)M)之方法而言，係特別的有害。此等必然造成低純度產物，並因此不能使用於特定領域之用途 (例如，電纜)上。此外，在聚合物中所存在之有機氯，可能在需要使用之抗酸添加物之聚合物製備程序中發展成氫氯酸，因而提高了運轉費用。

因而，對於觸媒活化需求，使具有相當於或更高於已知技藝之活性，並存在有最小可能氯量之鈮觸媒，仍然不盡滿意。

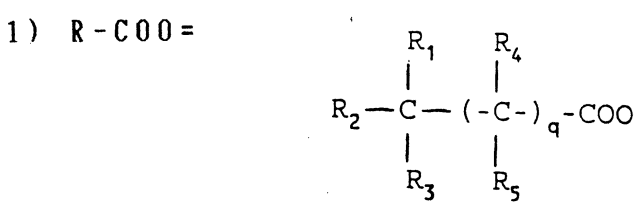
現今業已被發現一種可以提供含有少量餘氯之共聚物之新的觸媒基團。此等觸媒係基於具有將經鹵化羧基作為配位體之鈮錯合物。

因此，本發明之第一目標係關於具有下式 (I)之鈮錯合物：



其中 R 係具有 1 到 20 個碳原子及 1 到 6 個自氯和溴 (較佳為氯)之鹵素原子所選出之單官能性烴自由基；X 係氯或溴，較佳為氯；L 是電子授予體；p+n=3、4或5，較佳為=3；n 係為大於或等於1；m 係介於0到3之間。

在式 (I)中 R-00羧基之實例，係選自於：



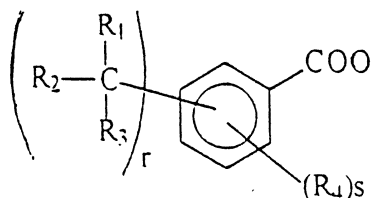
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (3)

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 為相同或不同，係選自於 H、Cl、或 Br、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基或含氯或溴之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基所組成之群類，其附帶條件為該 $R_1 - R_5$ 殘餘物之至少一種係選自於氯或溴、或含氯或溴之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基所組成之群類； q 係從 0 到 10 之各種不同值。

此等衍生物之非限定實例，係表示如下
 Cl_3COO , CCl_3CH_2COO , $CCl_3(CH_2)_2COO$, $CHCl_2COO$, CH_3CCl_2COO ,
 $C_6H_5CCl_2CH_2COO$, $(C_6H_5)_2CClCOO$, $CH_3CH_2CCl_2COO$, $C_6H_5CH_2CH_2CH_2C-$
 $HClCOO$, $ClC_6H_4CHClCOO$, $ClC_6H_4CH_2COO$, 2-環丙基-2,2-
 二氯錯酸。

2) $R-COO=$



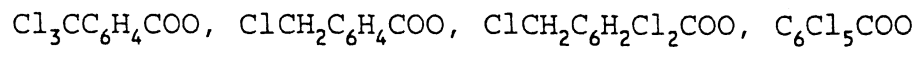
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 為相同或不同，係選自於 H、Cl 或 Br、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基或含氯或溴之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基所組成之群類，其附帶條件為該 $R_1 - R_4$ 殘餘物之至少一種係選自於氯或溴、或含氯或溴之烷基、環芳基、芳基、芳烷基、烷基芳基所組成之群類；

r 和 s 係各獨立，其為從 0 到 5 之各種不同值。

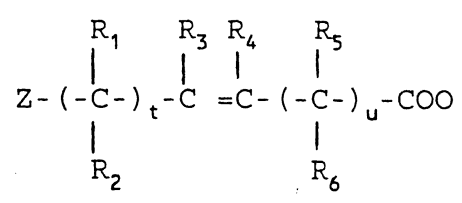
A7
B7

五、發明說明 (4)

此等衍生物之非限定實例，係表示如下

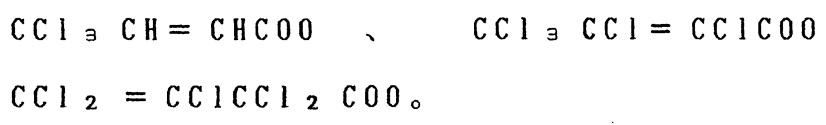


3) $\text{R-COO} =$



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 為相同或不同，係選自於 H、Cl 或 Br、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基或含氯或溴之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基所組成之群類，其附帶條件為該 z 和 $\text{R}_1 - \text{R}_6$ 殘餘物之至少一種係選自於氯或溴、或含氯或溴之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基所組成之群類；t 和 u 係各獨立，其為從 0 到 10 (較佳為從 0 到 2) 之各種不同值。

此等衍生物之非限定實例，係如下所示：



4) R-OO 其中 R 係選自於具有 3 到 20 個 C 原子之環烷基、多環烷基、環烯基、多環烯基，經至少一個氯或溴或含至少一個氯或溴之羥基所取代。

此等衍生物之非限定實例，係表示如下：

2-氯-環己烷羧酸、2,2-二氯-環丙烷-羧酸、2,2-3,3-四氯-環丙烷-羧酸、過氯-環己烷-羧酸、環己-2-烯-2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (5)

2-三氯甲基-羧酸。

就 L 而論，例如，電子授予體，典型之實例為烷基和環烷基鹽物、芳香族和脂族羧酸之烷基鹽物、脂族酮、脂族胺、脂族醇。較佳的 L 係選自於四氫呋喃 (THF)、二甲氧甲烷、二乙氧乙烷。

本發明之第二個目標係關於製備具有該通式 (I) 之錯合物之方法，其包括：

- a) 處理具有通式 RCOOTl 之銦 (Tl) 鹽：其中 R 係具有前面相同之定義，其係在 0 到 50℃ 之溫度範圍內 (較宜為 15 到 30℃)，在單獨或混合之脂族或芳族、醚或氯化、烴溶劑中 (較宜為 THF 和二甲氧乙烷)，以鹵化銦、較宜為 VC1_3 來處理之歷 30 分到 6 小時 (較宜為 1 到 4 小時)，
- b) 分開 (較宜過濾) 該反應所形成之 Tl 鹵化物：
- c) 分離該銦錯合物。

在較佳的具體例中，步驟 (c) 係藉由將溶劑予以蒸發或經由加入適當的沉降劑到錯合物中使形成沉澱物來進行，該沉降劑通常是烴溶劑，較佳為戊烷。

在實驗中所提供之此等合成法的典型但非限定之實例，在其餘實例間，係如下所記載：使莫耳比為 1/3 之 VC1_3 ，和 $\text{Tl}(\text{CCl}_3\text{COO})$ 之間起反應來製備 $\text{Tl}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ ；使莫耳比為 1/3 之 VC1_3 ，和 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOTl}$ 之間起反應來製備 $\text{V}(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO})_3$ ；使莫耳比為 1/3 之 VC1_3 和 $\text{Tl}(\text{CCl}_3\text{COO})$ 之間起反應來製備 $\text{Tl}(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Cl}$ ；使莫耳比為 1/3 之 VC1_3 和 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOTl}$ 之間起

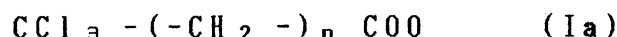
五、發明說明 (6)

反應來製備 $Tl(CCl_3CH_2CH_2COO)_3$ 。

本發明之第三個目標係關於適用於 α -烯烴之(共)聚合之觸媒系統，其包括：

- a) 具有通式 (I) 之釷錯合物；
- b) 具有通式 (II) AlR_mX_n 之低鋁衍生物，其中 R 係 $C_1 - C_{20}$ 烷基基團，X 係氯或溴，較佳為氯，及 $n+m=3$ ；
- c) 視需要含有再活化劑，較佳為經氯化的。

在所有具有通式 (I) 之釷化合物間，其中 $RCOO$ 係具有通式 (Ia)：



其中 n 係為 0 和 2 間之整數，例如三氯乙酸鹽 ($n=0$)，三氯丙酸鹽 ($n=1$)，三氯丁酸鹽 ($n=2$)，其經證明係特別的有效。

具有通式 (II) 之化合物之典型實例係為 $AlEt_2Cl$ (二乙基氯化鋁)、 $AlMe_3$ (二甲基鋁)、 $AlEt_3$ (三乙基鋁)、 $Al(i-Bu)_3$ (三異丁基鋁)。

具有通式 (II) 之輔觸媒之典型實例，其係為具有 $C_1 - C_{20}$ 烷基基團之 R， $n=3$ 且 $m=0$ 。甚或更佳的 R 為異丁基。

具有通式 (II) 之輔觸媒與具有通式 (I) 之觸媒，其莫耳比係界於 1 和 500 間，較佳為界於 3 和 100 之間，更佳為界於 20 和 50 之間。

當具有通式 (II) 之輔觸媒，其 m 係不同於 0 時，較佳的輔觸媒為二乙基氯化鋁。當具有通式 (II) 之輔觸媒，

五、發明說明 (7)

其 $m = 0$ 時，較佳的輔觸媒為三異丁基鋁。輔觸媒與觸媒之較佳具體例中，其莫耳比為界於 5 和 105 之間

就考慮再活劑而論，此通常係選自於氯化有機化合物，例如，乙基三氯乙酸鹽、*n*-丁基過氯酸鹽、二乙二氯丙二酸鹽、四氯化物、氯仿。

可能的再活化劑與鈦間之莫耳比係界於 0:1 和 100:1 間，較佳為界於 1:1 和 4:1 之間，最佳為界於 1:1 和 10:1 之間。

當具有通式 (II) 之輔觸媒，其 m 係不同於 0 時，較佳的再活化劑為乙基三氯乙酸鹽，而且再活化劑與鈦間之較佳的莫耳比為界於 4:1 和 10:1 之間。

當具有通式 (II) 之輔觸媒，其 m 係等於 0 時，較佳的再活化劑為四氯化碳，而且再活化劑與鈦間之較佳的莫耳比為界於 10:1 和 50:1 之間。

較佳的具體例，係不使用再活化劑。

本發明之觸媒，係可在低或中壓力 (15-50 大氣壓) 及 -5 到 75℃ 之溫度範圍，以液態 (溶液或懸浮態) 而使用於 α -烯烴之 (共) 聚合程序中。

在較佳的具體例中，其溫度係界於 25 和 60℃ 之間，而壓力係界於 6 和 35 大氣壓之間。

如此所得到之聚合物和共聚物，其係具有非常高的平均分子量。假如，該平均分子量係將被調整到較低值，則氫可當作重量調整劑來使用。

適用於 α -烯烴 (共) 聚合和與二烯之三聚合之觸媒，係藉由將烷基 Al 與溶於脂族或芳香烴溶劑中之 V 錯合物

五、發明說明 (8)

(並且，視情況地與再活化劑)接觸而製得。該接觸係可在沒有烯烴混合物被聚合，而在0℃和50℃之溫度範圍(較宜為15℃和40℃之溫度範圍)下，分開進行歷1分鐘到30分鐘之時間範圍(較宜為5分鐘到20分鐘)；或者，其可於單體之混合物在存之下，在聚合反應器中。在此情況下，該三反應劑係可以分開加入，或以其中之兩者之混合物加入。該觸媒較宜藉由將烷基Al導入已經含有溶劑(己烷或液態丙烯)、反應劑混合物和(視情況地)定性素之釜中，並且添加溶於甲苯之具有可能的再活化劑之V錯合物之溶液而於"現場"形成。

本發明之觸媒係可使用於 α -烯烴之聚合(較宜在乙烯之聚合)、乙烯與丙烯和更高級的 α -烯烴之共聚合，以及乙烯與丙烯和二烯之三聚合中，而形成具有密度範圍界於0.96克/立方公分和0.86克/立方公分之聚合物。

特佳的，乙烯-丙烯之共聚合而形成ERR彈性共聚物，而乙烯-丙烯-非共軛-二烯之三聚合則形成EP(D)M橡膠。

該二烯，係可選自於：

- 具有直鏈之脂環二烯，例如1,4-己二烯和1,6-辛二烯。
- 具有支鏈之脂環二烯，例如5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯和3,7-二甲基-1,7-辛二烯。
- 具有單環之脂環二烯，例如1,4-環己二烯、1,5-環辛二烯。
- 具有縮合及架橋之脂環二烯，例如甲基四羧茚、5-亞

五、發明說明 (9)

乙基-2-正萆烯 (ENB)、5-丙基-2-正萆烯。

二烯之較佳的具體例，係為 ENB 或 1-甲烯基-二-乙烯基-環戊烷。

該 EPR 和 EP(D)M 彈性共聚物，其係可以用本發明之含有 20 到 65 莫耳 % 之丙烯和不超過 15 % 之 ENB 之觸媒而得。該在氫存在之下所得聚合物之重量平均分子量係在 50,000 到 500,000 之間變化。

以下之實例，將可對本發明提供更完善之說明。

實例

在以下實例中所提到之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜特性，係在貝瑞克 (Brker) NSL-200 光譜儀上進行。

該 FTIR 光譜特性，係在波爾克-伊爾 (Perkin-Elmer) 1800 光譜儀上，以 4cm^{-1} 解析度和 64 掃描度來進行。

該鈳之定性，係在具有原發射偵側 (AES) 之波爾克-伊爾 (Perkin-Elmer) 等離子 (Plasma) II 感應性耦等離子光譜儀 (ICP) 上進行。

該總氮之定性，係在具有 Sc/Mo 雙陽極管之飛利浦 (Philips) PW1404/10 接續 X-射線螢光光譜儀 (XRF) 上進行。

所得的總氮係為無機氮 (如，與 V 及 / 或 Al 鍵結之氮) 及有機氮 (如，與殘餘的烴基鍵結之氮) 之總和。

該測量係於用含 2 重量 % 之密利克 (MilliQ) 水來稀釋鈳錯合物之醇溶液中進行，其中，測 V 時稀釋比例為 1:100，測氮時稀釋比例為 1:1。V 與 Cl 之濃度，係由參照

五、發明說明 (10)

已知待測定元素(V或Cl)滴定量並具有與試樣相同組成物(水、EtOH、HNO₃)之溶液所得到之校正曲線，總計算而求得的。

該無機氯係以勢能計來測得的，其係利用密特壯(Metrohm)公司之滴定處理器(Titroprocessor)670和充滿KNO₃，飽和溶液之Ag電極(cod. 6.0404.000)來進行。

分子量之測定，則是以凝膠滲透色層分析儀(GPC)來進行。此試樣之分析，係在35℃下，利用水差分折射計作為偵測計，在WATERS 150-CV層析儀1,2,4-三氯苯(經以N,N'-m-伸苯基二順丁烯二醯亞胺安定)中進行。該色層分隔係以具有103、104、105和106埃因次孔徑之微思太諾傑爾(Styragel)HT管柱，在1毫升/分之提洗流率下而得到的。

該所得到之數據並藉由馬克西馬(Maxima)820軟體3.30版(密里頗(Millipore))處理之。此用來計算平均分子量之數量(Mn)和重量(Mw)之校正曲線，係利用具有分子量界於6,500,000-2,000間之聚苯乙烯之標準試樣，並將之以馬克-胡恩克(Mark-Houwink)方程式求得適用於直鍵聚乙烯和聚丙烯之曲線，該分子量值並利用斯考特(Scholte)方程式來對聚合物之組成分加以修正。

該在膜片形樣之乙烯-丙烯共聚物試樣上之聚乙烯含量，係利用波爾克-伊爾(Perkin-Elmer)1800 FTIR光譜儀，4cm⁻¹解析度和64掃描度來進行，測量其在4390和4255cm⁻¹間之吸收幅；而在乙烯-丙烯-ENB三聚物中者，

五、發明說明 (11)

則係測量在 4390、4330、4255 和 1688 cm^{-1} 間之吸收幅，並且以已知組成物之共聚物及三聚物所製得之標準曲線為基礎而求得的。

實例 1

比較性觸媒 (I) $\text{V}(\text{CCl}_3 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3)_3$ 之合成

將 3 克 (15 莫耳) 之乙醯丙酮 ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$) 加到 Na_2CO_3 之水溶液 (100 毫升中含 0.79 克，75 毫莫耳) 中，在室溫下，使該混合物保持在攪拌狀態下歷 15 分鐘。然後，再加入 100 毫升之氯仿，並將由溶解 0.79 克 (5 毫莫耳) 產物於 50 毫升的水中所得 VCl_3 水溶液逐滴加入。在室溫下，使該混合物保持在攪拌狀態下歷 2 小時，該有機相則變成棕色，然而相對的，水溶液相則仍為無色。將該有機相予以分離並將溶劑予以蒸發而得到淡棕色之固體物。

產率：90%

V：7.48%

Cl：44%

$\text{Cl}/\text{V} = 8.6$

$^1\text{H-NMR}$ (以 C_6D_6 計， δ 以 ppm 計)：順式異構物 -56.8 ppm (CH_3)；44 ppm (CH)；反式異構物 -73、61、54 ppm (CH_3)；65、51、35 ppm (CH)；

實例 2

觸媒 (I) $\text{V}(\text{CCl}_3 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3)_3$ 之合成

2a) 三氯乙酸鉍 $\text{Ti}((\text{CCl}_3\text{COO}))_3$ 之合成

五、發明說明 (12)

將 5.1 克之 CCl_3COOH 固體在維持攪拌狀態下加到 TiCl_2CO_3 (100 毫升中含 7 克, 0.0149 莫耳) 之懸浮液中。使該混合物保持在室溫及攪拌狀態下。然後, 再將之過濾, 並將過濾液在 15°C 及 20 mmHg 下蒸發。將所得到之固體物, 以乙基醚 (10 × 50 毫升) 清洗並在 10^{-3} mmHg 下乾燥。如此, 即可得到三氯乙酸鈦之白色固體物。

產率 : 92%

IR (以 nujol) : 1540cm^{-1} ($\nu_{-\text{CO}}$)

2b) 鈮錯合物 (II)V(CCl_3COO) $_1$ (THF) $_1$ 之合成

將溶解在 70 cc THF 中之 8.43 克 (23 毫莫耳) 之 $\text{TiClCl}_3\text{COOH}$, 緩慢加到將 2.86 克 (7.7 毫莫耳) 之 $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ (Aldrich, 97%) 溶解在 60 毫升之 THF 中所得之溶液中。該反應在室溫下進行歷 4 小時, 並產生白色固體 TiCl 沉澱物, 而且其顏色從紅色改變成綠棕色。

產率 : 97%

V : 7.98%

Cl : 50%

Cl/V = 9.1

IR (nujol) : $1600-1800\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{asym CO}_2}$) 1403 、 1263cm^{-1} ($\nu_{\text{sym. CO}_2}$)

2c) 觸媒 IIa V(CCl_3COO) $_3$ (THF) $_{1.9}$ 之合成

將溶解在 300 cc THF 中之 84 克 (228 毫莫耳) 之 $\text{TiClCl}_3\text{COO}$, 緩慢加到將 28.5 克 (76.2 毫莫耳) 之 $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ (L.E. Manzer, 無機合成, 21, 135, (1982)) 溶解在 300 毫升

五、發明說明 (13)

之 THF 中所得之溶液中。該反應在室溫下進行歷 4 小時。TiCl₄ 沉澱物和懸浮物開始由紅色改變成綠棕色。將該沉澱物予以過濾，並且將溶劑予蒸發。將所得之產物進一步的溶於 200 毫升之 THF 和 600 毫升之戊烷中，並將之冷卻至 -40℃ 歷兩小時。將經過濾的固體物，以戊烷清洗並在室溫下乾燥歷 30 個小時，則得到 47.5 克之綠色產物。

產率：91%

V：7.42%

Cl：47.9%

Cl/V = 9.3

THF/V = 9.3 (¹ H-NMR、CD₃CN)；

IR (nujol)：1650-1800 cm⁻¹ (ν_{asym} CO₂) 1263 cm⁻¹

(ν_{sym} . CO₂)

2c) 觸媒 (IIb) V(CCl₃COO)₃ 之合成

將 400 毫克之觸媒 IIa 溶解在 20 毫升之甲苯中。數分鐘之後，將其自溶液中分離。該所留下之懸浮物，將其放在室溫下歷 4 天。所得之溶液中。該反應在室溫下進行歷 4 小時。然後再過濾之，並將固體物在真空下乾燥，而得到淡綠色之固體物。

產率：50%

V：9%

Cl：57.1%

Cl/V = 9.3

五、發明說明 (14)

THF/V = 9.3 (¹ H-NMR, CD₃CN) = 微量 ;

IR (nujol) : 1645cm⁻¹ (ν_{asym} CO₂) 1403cm⁻¹ (ν_{sym}. CO₂)

實例 3

觸媒 (III) V(CH₂Cl-C₆H₄-COO)₃ 之合成

將 0.92 克 (5.8 毫莫耳) 之 VCl₃ (Aldrich, 97%) 溶解於在 150 毫升燒瓶中之甲苯懸浮液中。加入在甲苯 (3 克, 17.6 毫莫耳, 溶於 50 毫升溶劑) 中之 3-鉻甲基苯酸 (CH₂Cl-C₆H₄-COOH, Fluka) 懸浮液。在約 2 小時內, 將產生氣態之 NH₃ 氣泡, 而起始之紫色將變成棕色。在迴流加熱歷 5 小時後, 該懸浮液變成綠色。然後, 再將之過濾以分離氯化氨, 並將過濾液在真空下蒸發, 則得到 1 克之固體物。

產率 : 30%

V : 8.39%

Cl : 16.4%

Cl/V = 2.9

實例 4

觸媒 (IV) V(CCl₃COO)₂Cl 之合成

將溶解在 100 毫升 THF 中之 3.7 克 (10 毫莫耳) 之 VCl₃ (THF)₃ (Aldrich, 97%)、溶解於在 80 cc 之 THF 中之 7.3 克 (20 毫莫耳) 之 CCl₃COOTl, 緩慢的 (以約 3.5 小時) 加到該所得之溶液中。該反應在室溫下進行歷 1 小時, 產生白色固體 TlCl 沉澱物, 而且其懸浮液之顏色從紅色改變成綠棕色。將該沉澱物予以過濾, 並將溶劑

五、發明說明 (15)

在真空下予以蒸發。將所回收的固體物以戊烷清洗三次 (每次 50 毫升)，以泵將之過濾並乾燥，則得到 4 克之固體物。

產率：83%

V：10.54%

Cl_{tot.}：51.35%

Cl_{inog.}：51.35%

Cl_{tot}/V = 1

Cl_{inog}/V = 5

實例 5

觸媒 (V)-V(CCl₃CH₂CH₂COO)₃(THF)₁ 之合成

a) 4,4,4-三氯丁腈之合成 (Bruson, H.A. 等著, 美國化學協會期刊, 67, 601, (1945))

將 242 毫升 (3.02 毫莫耳) 之 CHCl₃、36.0 克之 [C₆H₅CH₂N]⁺[(CH₃)₃Cl]⁻ (0.196 毫莫耳, BTMACl) 和在 27 毫升水中之 11.0 克之 KOH (0.196 毫莫耳), 注入於配備有機械攪拌器、滴液漏斗、具兩個管路連接到氮氣流之配件和溫度計之三頸燒杯中。在藉由冷凍劑冷卻到 0 至 5℃ 之後, 將 300 毫升 (4.56 毫莫耳) 之 CH₂=CHCN 在約三小時內加入其中。在該溫度下, 將所留下之混合物攪拌歷 24 小時。將反應混合物以水清洗三次。以乙基乙醚萃取其液相。合併及濃縮該醚相和氯仿相。蒸餾該混合物並收集該餾分直到 91 至 103℃ (16 毫米 Hg)。在燒杯中所得到之固態蒸餾品, 其重為 91.0 克。

五、發明說明 (16)

產率：17%

$^1\text{H-NMR}$ (以 CDCl_3 計, δ 以 ppm 計): 3.08(2H, t), 2.85(2H, t),

$\text{IR}(\text{nujol}): 2260\text{cm}^{-1} (\nu_{\text{-CN}})$

b) 4,4,4-三氯丁酸之合成

將 40.5 克 (0.236 莫耳) 之 4,4,4-三氯丁腈和 170 毫升之濃 HCl 注入到 250 毫升燒杯中。該混合物保持在 60°C 及攪拌下歷 4 小時。將固態酸沉澱物過濾、以水清洗並以機械泵乾燥。以乙基乙醚萃取其液相。則得到 4,4,4-三氯丁酸。

產率：97%

熔點： 54.8°C (讀作 55°C)

$^1\text{H-NMR}$ (以 CDCl_3 計, δ 以 ppm 計): 10.82(1H, s 寬), 3.15(2H, t), 2.92(2H, t),

$\text{IR}(\text{nujol}): 3260\text{cm}^{-1} (\nu_{\text{-OHCO}_2}), 1720\text{cm}^{-1} (\nu_{\text{-CO}})$

c) 4,4,4-三氯丁酸鉍之合成

將溶解在 20 cc 在甲醇中之 12.0 克 (0.063 莫耳) 之 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 溶液, 加到溶於 100 毫升甲醇中之 12 克 (0.026 莫耳) 之 Tl_2CO_3 之懸浮液中, 並維持攪拌。將該混合物進一步以 50 毫升之甲醇蒸餾之, 並保持在室溫下攪拌歷 2 小時。然後, 將該溶液予以過濾, 並且將過濾液在 20°C 和 20 毫米 Hg 下予以蒸發。將所得之固體物以乙基乙醚 (10 × 50 毫升) 清洗之, 並在 10^{-3} 毫米 Hg 下乾燥。所得白色固體物重 17.65 克。

五、發明說明 (17)

產率：86%

$^1\text{H-NMR}$ (以 CDCl_3 計, δ 以 ppm 計): 3.10 (2H, t)、
2.62 (2H, t),

IR (nujol): 1540cm^{-1} ($\nu_{-\text{CO}}$)

d) 釩錯合物之合成

將溶解在 160cc 無水 THF 中之 3.19 克 (8.54 毫莫耳) 之 $\text{VCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ 加到 250 毫升之三頸燒杯中。緩慢將 10.11 克 (26.61 毫莫耳) 之 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOTl}$ 加入。該溶液之顏色產生變化 (由從透明紅色改變成綠棕色)。該溶液保持在攪拌下歷 4 小時。將之過濾並將該綠色過濾液予以蒸發。將所得到之固體物並在 10^{-3} 毫米 Hg 下乾燥 24 小時。所得錯合物重 17.65 克。

產率：75%

V：70.55%

Cl：50.2%

$\text{Cl/V} = 9.5$

實例 6

觸媒 (VI) - $\text{V}(\text{CHCl}_2\text{COO})_3 \cdot (\text{THF})_1$ 之合成

a) $\text{Tl}(\text{CCl}_2\text{HCOO})$ 之合成

將溶於 20 毫升甲醇之 3.5 毫升 (0.045 毫莫耳) 之 CHCl_2COOH 加到溶於 100 毫升甲醇之 9.37 克 (0.020 毫莫耳) 之 Tl_2CO_3 之懸浮液, 並維持攪拌。將混合物以 50 毫升之甲醇予以稀釋, 並在該溫度及保持在攪拌下歷 2 小時。將所得到之固體物以乙基乙醚 (10 × 50 毫升) 清洗之, 並在 10^{-3} 毫

五、發明說明 (18)

米 Hg 下乾燥。所得到鉍鹽白色固體物重 10.2 克。

產率：76%

$^1\text{H-NMR}$ (以 CDCl_3 計, δ 以 ppm 計) : 5.93 (1H, s),

$\text{IR}(\text{nujol})$: 1580cm^{-1} ($\nu_{-\text{CO}}$)

b) 鉍錯合物之合成

將溶解在 250cc 無水 THF 中之 3.21 克 (0.00863 莫耳) 之 $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$, 在氬氣下加到 500 毫升試管中, 並加入 8.58 克 (0.02589 莫耳) 之 $\text{Ti}(\text{CCl}_2\text{HCOO})$ 。15 小時之後, 將 TiCl_4 過濾並以 THF 清洗。由於綠色殘餘不容易固體化, 所以, 在 50°C 下, 以機械泵將溶劑予以蒸發並乾燥。所得錯合物重 26 克。

產率：59%

V : 10.06%

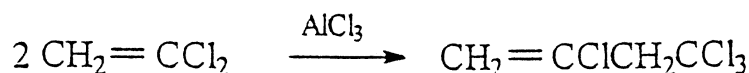
Cl : 37.5%

$\text{Cl}/\text{V} = 5.4$

實例 7

觸媒 (VII) - $\text{V}(\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{COO})_3\text{Cl}(\text{THF})_1$ 之合成

a) 2,4,4,4-氯丁-1-烯之合成



將 80 毫升之 1,2-二氯乙烷和 166.6 毫升 (2.46 毫莫耳) 之 1,2-二氯乙烯, 注入於配備有機械攪拌器、滴液漏斗、連接到氬氣流之配件和溫度計之三頸燒杯中。將混合物冷卻到 -70°C , 並加入 14 克 (0.105 莫耳) 之 AlCl_3 。將

五、發明說明 (19)

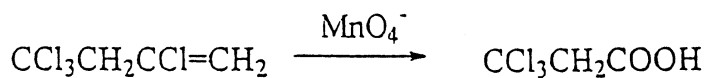
溫度緩慢的昇至 -25°C ，並將所留下之混合物攪拌歷 8 小時。此溶液則變成暗藍色。然後，以水和冰將之水解，而且溫度需避免高於 -20°C 。以氯化甲烯萃取之，以水清洗直到中和點，並以 Na_2SO_4 乾燥之。將過量的溶劑在 30°C 和 20 毫米 Hg 下蒸發之。該殘餘則在 0.9 毫米 Hg 下蒸餾，則得到之產物重 53.0 克。

產率：22.3%

$^1\text{H-NMR}$ (以 CDCl_3 計， δ 以 ppm 計)：5.6 (1H, t),

5.55 (1H, t), 3.67 (2H, s),

b) 3,3,3-三氯丙酸之合成



將 6 克之四氯丁烯、1 克之碳酸鈉、250 毫升的水和 13.7 克的過錳酸鉀注入 750 毫升配備有機械攪拌器和溫度計之燒杯中。該全部混合物仍保持攪拌，並將溫度以水和冰維持在 45°C 。接著，以規律的 15 分鐘之間隔，分五次加入 6 克之三氯丁烯和 13.7 克之 KMnO_4 ，直到所加入三氯丁烯之總量為 30 克為止。

然後，再加入 54.0 克之亞硫酸氫鈉，並一起加入足量的經稀釋的硫酸，以獲得透明的溶液。將該溶液以乙基乙醚萃取之，以水清洗並以 Na_2SO_4 乾燥之。使過量的溶劑蒸發。該殘餘則在 0.9 毫米 Hg 下蒸餾，則得到重 15.0 克黃色固體的酸產物。

產率：45%

五、發明說明 (20)

¹ H-NMR (以 CDCl₃ 計, δ 以 ppm 計): 10.50 (1H, s 寬), 3.83 (2H, s),

c) 3,3,3-三氯丙酸鉍之合成

將 5.14 克 (0.029 莫耳) 之固態 3,3,3-三氯丙酸加到在 100 毫升在甲醇中之 6.80 克 (0.0145 莫耳) 之 Tl₂CO₃ 懸浮溶液, 維持攪拌。並保持在室溫下攪拌歷 1 個晚上。然後, 將該溶液予以過濾, 並且將過濾液在 15℃ 和 20 毫米 Hg 下予以蒸發。將所得之固體物以乙基乙醚 (10 × 50 毫升) 清洗之, 並在 10⁻³ 毫米 Hg 下乾燥。所得到的鉍鹽白色固體物重 10.05 克。

產率: 89.6%

¹ H-NMR (以 CDCl₃ 計, δ 以 ppm 計): 4.85 (2H, s),

d) 鉍錯合物之合成

將 2.5 克 (0.0067 莫耳) 之 VCl₃、7.34 克 (0.019 莫耳) 之 CCl₃CH₂COOTl 及 THF 完全溶解成混合物, 將之注入 500 毫升之試管中。該溶液保持在攪拌下歷 15 小時。將之過濾並於真空下將該過濾液予以乾燥。所得綠色固體物重 5.12 克。

產率:

V: 9.84%

Cl: 43.5%

Cl/V = 6.3

實例 8

觸媒 (VIII)-V(CH₃CCl₂COO)₃(THF)₂ 之合成

五、發明說明(²¹)

a) 2,2-二氯丙酸鉍 $Tl(CH_3CCl_2COO)$ 之合成

將 6.83 克 (0.0477 莫耳) 之 2,2-二氯丙酸加入在 180 毫升甲醇中之 11.28 克 (0.0248 莫耳) 之 Tl_2CO_3 之懸浮液中。將該混合物在室溫下保持攪拌歷 1 個晚上。然後，將該溶液在 15°C 和 20 毫米 Hg 下予以過濾。將所得到之固體物以乙基乙醚 (10×50 毫升) 清洗之，並在 10^{-3} 毫米 Hg 下乾燥。所得到的鉍鹽白色固體物重 15.05 克。

產率：93.8%

¹H-NMR (以 $CDCl_3$ 計， δ 以 ppm 計)：4.5 (3H, s),

b) 釩錯合物之合成

將溶解於 60 毫升之無水 THF (CH_3CCl_2COO) 中之 1 克 (2.66 毫莫耳) 之 $VCl_3 \cdot (THF)_3$ ，注入 150 毫升之試管中。在氫氣下，緩慢加入 2.81 克 (8.06 毫莫耳) 固體物。則溶液發生顏色改變。將之保持在攪拌下歷 4 小時，然後將之過濾。並在 10^{-3} 毫米 Hg 下將該所得到之固體物予以乾燥 24 小時。所得錯合物重 1.29 克。

產率：87%

V：8.21%

Cl：30.7%

Cl/V = 5.7

實例 9

觸媒 (IX)-V($CCl_3CH=CHCOO$)₃(THF)₁ 之合成

a) 4,4,4-三氯-丁-2-烯酸之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

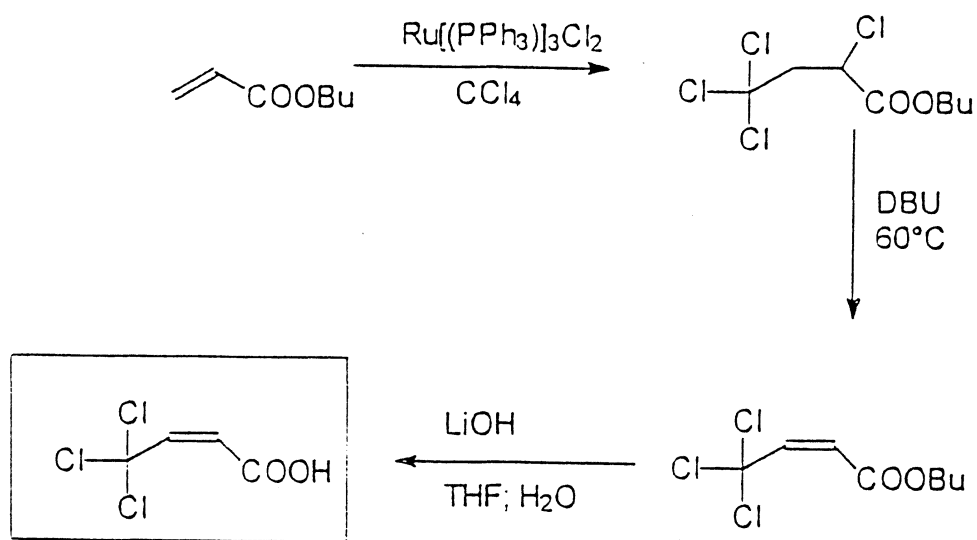
訂

線

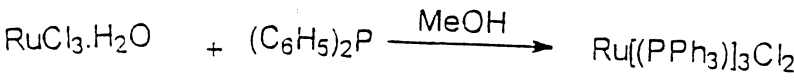
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (23)

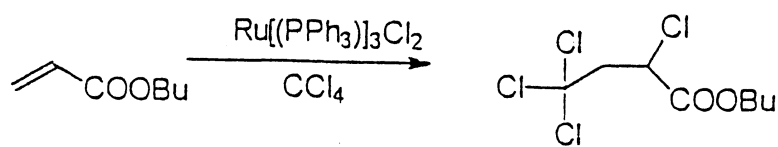


合 成 三 (三 苯 基 膦) 二 氯 化 鈦



在 氬 氣 下 ， 將 0.5 克 之 RuCl3 · H2O 溶 解 在 150 毫 升 無 水 甲 醇 中 ， 並 且 將 該 溶 液 迴 流 歷 5 分 鐘 。 然 後 ， 置 於 室 溫 下 ， 並 加 入 2.3 克 之 三 苯 基 膦 。 再 將 其 置 迴 流 溫 度 下 歷 3 小 時 。 接 著 ， 將 該 溶 液 冷 卻 至 室 溫 ， 過 濾 固 體 物 ， 並 以 機 械 泵 乾 燥 之 。

合 成 丁 基 4,4,4,2-四 氯 丁 烯 酸



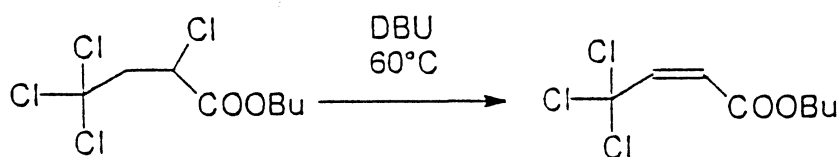
在 氬 氣 下 ， 將 12 克 (94 毫 莫 耳) 之 丁 基 丙 烯 酸 、 200 毫 克 之 RuCl2[PPh3]3 和 28 毫 升 之 四 氯 化 碳 注 入 到 燒 瓶

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (23)

中。將該混合物置於 90℃ 下歷 4 小時。利用 GC 控制儀來觀察其完全反應。將該混合物予以冷卻、加入石油醚和三苯基磷，再將之過濾。將溶劑予以蒸發，則得到 13 克之將直接用於後續步驟之生產物。

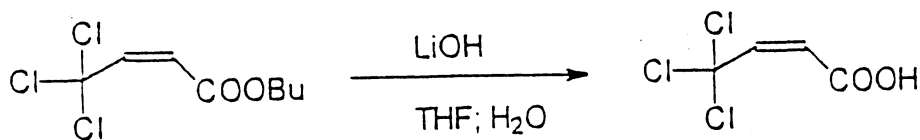
合成丁基 4,4,4,2-四氯-丁-2-烯酸



在惰性氣體下，將在 20 毫升無水甲醇中之 6 克 (22.4 毫莫耳) 之丁基 4,4,4,2-四氯丁烯酸，注入到 250 毫升之燒瓶中，並且加入 5 毫升之合成丁基 1,8-重氮雙環 [5.4.0.] 十一醯-7-烯 (DBU) 加入並放熱。置於 60℃ 下歷 3 小時。利用 GC 控制儀來觀察其完全反應。將該混合物予以冷卻、加入水，以石油醚並以 Na₂SO₄ 乾燥之。將其溶劑蒸發後所得之殘餘物，並利用矽膠 (稀釋劑：己烷/乙基醋酸) 色層分析予以純化，所得重 4 克。

產率：76%。

合成丁基 4,4,4-三氯-丁-2-烯酸



將溶於 20 毫升水之 17.82 克之 LiOH，加入在 300 毫升 THF 中含有 3 克 (0.0128 毫莫耳) 之丁基 4,4,4-三氯-丁-2-烯酸之溶液中。將該混合物置於室溫下歷 1 小時。然後，加

五、發明說明(²⁴)

入 1N 之 HCl 以使 Ph 中和，以 乙基 醋酸 萃取之，並以 Na₂SO₄ 乾燥之。在減壓下，將其溶劑蒸發後所得到之殘餘物，並以石油醚清洗之，所得重 2.1 克。
產率：87%。

b) 合成 4,4,4-三氯-丁-2-烯酸鉍之合成

將 1.56 克 (8.4 毫莫耳) 之 4,4,4-三氯-丁-2-烯酸，加入到溶於 80 毫升 20 毫升水之甲醇之 1.94 克 (4.2 毫莫耳) 之懸浮溶液中。將該混合物置於室溫下歷 4 小時。然後，使之在 15°C 和 20 毫米 Hg 下，過濾和蒸發。將所得到之固體物以乙基乙醚 (10 × 50 毫升) 清洗之，並在 10⁻³ 毫米 Hg 下乾燥。所得到的鉍鹽白色固體物重 3.0 克。

產率：91.2%。

c) 釩錯合物之合成

將溶解於 60 毫升 THF 中之 0.80 克 (2.15 毫莫耳) 之 VCl₃，將之注入 150 毫升之試管中。在氬氣下。慢慢加入 3 克 (6.54 毫莫耳) 之 CCl₃CH=CHCOOTl。該溶液保持在攪拌下歷 4 小時，然後，將之過濾。經清洗後，該綠色溶液將從溶劑中蒸發，將所得到之固體物在 10⁻³ 毫米 Hg 下乾燥歷 24 小時，則得到 1.4 克之錯合物。

產率：95%

V：7.12%

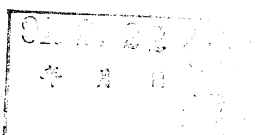
Cl：40.5%

Cl/V = 9.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



五、發明說明 (25)

實例 10

觸媒 (X)-V (鄰-Cl, m-Cl-C₆H₃-CH₂COO)₃ 之合成

將溶於甲苯之 2,4-二氯丙酸 (Acros) 之懸浮液 (在溶液中 11.3 克, 55 毫莫耳), 以虹吸加入溶於甲苯之之 VCl₃ (在溶液中 2.9 克 18.2 毫莫耳) 中。將氣態之 NH₃ 吹入反應混合物中歷 2 小時, 則形成白色個體物 (酸之氨鹽), 並該懸浮液之顏色由紫色變成棕色。將該混合物予以加熱至迴流溫度歷 5 小時, 該懸浮液變成綠色。其體積則因真空下蒸發而減少。然後, 將過濾以分離所形成之氯化氨。將該過濾液予以蒸發, 則得到的亮綠色固體物重 12 克。

產率: 100%

V: 7.82%

實例 11

溶液中之乙烯-丙烯之共聚合

在 90℃ 下, 對布奇 (Buchi) 高壓釜至少施用真空氣三次, 並且其總停滯時間約 2 小時。該布奇高壓釜係配備有移動觸媒滴定管、槳葉攪拌器、加熱組和連接到用以溫控之恆溫器之加熱套管之 21 個鋼製反應器。在每一個試程之前, 在 90℃ 和保持在攪拌下, 以含有 500 毫升無水戊烷和 5 毫升 Al (i-Bu)₃ 反應器予以清洗歷 2 小時。在輕氣之下, 藉由在底部之閥來排放之, 以及對個別之 Al/V 以所想要的比例之量而言, 如含有係為 1 升之戊烷和烷基鋁之此種型態之溶液來排放之。將 0.2 at.e. 之氫、

五、發明說明 (26)

200克 (4.9 ate.)之丙烯和7克 (1 ate.)之乙烯加壓導入高壓釜中，其所有的混合物調整至30℃之恆溫。在此階段中，鈳錯合物溶液，相對於個別之Al/V之所想要的比例，係藉由將0.04毫莫耳溶於10毫升甲苯中而得到的，而且視情況地，以此種再活化型態而得到的。該鈳錯合物溶液，係藉由配置於高壓釜之頭部之滴定管組，在稍微超壓之氬下，而導入高壓釜中。一旦，加入觸媒，此系統則在藉由乙烯所維持常壓下，保持一段其所想要的時間。最終時，該反應器中之內容物，係藉由在底部之閥而加壓排放，並於3升之乙醇中混凝。經由過濾而將該聚合物分離，並在40℃和真空下，以丙酮清洗之，且將之予以無水化歷8小時。

實例 12

液態丙烯中之乙烯-丙烯-ENB之共聚合

共聚合係於0.5升之壓力反應器中進行，該反應器配備有錨定磁力攪拌器以及連接到用以溫控之熱交換器之外套管。該反應器係預先在80℃及維持在真空下清洗歷至少2小時。在203℃下，120克之液態之聚合等級之聚乙烯，和視情況地氫以及二烯(ENB)，以表6和7所示之量而飼入反應器中。然後，該反應器係置於40℃之聚合溫度，並導入所希望的烷基鋁量，之後再藉由伸長管飼入聚合等級之氣態乙烯，直到達到所想要的平衡壓力(20-22 ate.)為止。在此種情況下，在液態中乙烯之容積莫耳濃度，以系統總壓力計，係界於8和12%之間。

五、發明說明 (27)

最後，在惰性氮氣流下，將所想要的在甲苯中鈳鹽之溶液（懸浮）之量傳送至金屬容器，經由該容器，藉由超壓氮而將之注入反應器中。

該聚合反應係於 40℃ 下，以連續餉入乙烯以符合反應所需之份量，使得總壓力保持常數而小心的進行。1 小時之後，中斷餉入乙烯，並且聚合反應亦因殘餘單體之迅速除氣而停止。所收取的聚合物，係以乙基乙醇清洗之並於 60℃、1 吧斯卡下乾燥至少歷 8 小時。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

表 1

乙 烯 - 丙 烯 溶 液 共 聚 合 : 以 $AlEt_2Cl/CCl_3COOEt$ 測試

實施例	觸媒	Al/V 莫耳/莫耳	Ox/V 莫耳/莫耳	聚合物 克	時間 分	V產率 克聚合物/克V	Cl產率 克聚合物/克Cl	C3% 莫耳 I.R.	Mn x 1000	Mw x 1000	MWD
比較例 1	V(acac) ₃	50:1	6:1	36.1	60	16900	360	33.7	55	112	2
比較例 2	V(acac) ₃	10:1	6:1	3.5	20	1600	80	--	--	--	--
1	(II)	50:1	6:1	50.2	60	23500	440	30.9	51	116	2.3
2	(III)	50:1	6:1	54.7	60	25600	520	28.8	79	150	1.9
3	(IV)	50:1	6:1	55.4	60	25900	500	27.4	76	145	1.9
4	(V)	50:1	6:1	57.5	30	27000	500	33	45	115	2.5

表 2

乙 烯 - 丙 烯 溶 液 共 聚 合 : 以 三 烷 基 鋁 測 試

實施例	觸媒	烷基鋁	Al/V 莫耳/莫耳	聚合物 克	時間 分	V產率 克聚合物/克V	Cl產率 克聚合物/克Cl	C3% 莫耳 I.R.	Mn x 1000	Mw x 1000	MWD
比較例 3	V(acac) ₃ (Icomp.)	Al(i-Bu) ₃	50:1	0	60	1400	220	24.3	26	120	4.6
比較例 4	(II)	Al(i-Bu) ₃	50:1	3	10	1600	250	27.7	26	194	7.4
5	(II)	AlEt ₃	50:1	3.4	10	1600	650	30.6	46	348	7.6
6	(II)	AlMes	50:1	8.7	10	4100	620	27.5	62	405	6.6
7	(II)	Al(i-Bu) ₃	50:1	8.3	10	3900	2800	20.5	36	416	11.5
8	(II)	Al(i-Bu) ₃	50:1	38	60	17700	3200	25.7	29	297	10.3
9	(II)	Al(i-Bu) ₃	10:1	43.4	60	20300	1050	20.9	16	180	11
10*	(III)	Al(i-Bu) ₃	50:1	4.7	60	2200	4600	26	26	335	13
11	(IV)	Al(i-Bu) ₃	10:1	48.5	60	22700	3800	19.6	32	123	3.9
12	(V)	Al(i-Bu) ₃	10:1	51.5	60	24000	1400	22			
13	(VI)	Al(i-Bu) ₃	10:1	12.7	60	6000	4800	18			
14	(VII)	Al(i-Bu) ₃	10:1	64.5	60	30200					

(*) 在 50°C 下以 $Al(i-Bu)_3$ 使觸媒熱成歷 10 分鐘，
- Al/V = 5 : 1 ; 聚合溫度 : 50°C

五、發明說明 (> 8)

A7

B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 3

乙 烯 - 丙 烯 溶 液 共 聚 合 : 以 Al(i-Bu) ₃ CCl ₄ (Al/V= 50:1) 測 試										
實施例	屬 媒	Ox/V 莫耳/莫耳	聚 合 物 克	時 間 分	V 產 率 克聚合物/克V	Cl 產 率 克聚合物/克Cl	C3% 莫耳 I. R.	Mn × 1000	Mw × 1000	MWD
比較例 3	V(acac) ₃	--	0	60	2300	34	21.8			
比較例 5	V(acac) ₃	25:1	5	60	3900	620	27.5	62	405	6.6
7	(II)	--	8.3	10	4300	30	28.8	34	269	8
15	(III)	50:1	9.2	10						

表 4

乙 烯 - 丙 烯 溶 液 共 聚 合 : 以 $V(CCl_3COO)_3$ (THF) _{0.2} /Al(i-Bu) ₃ (Al/V= 10:1) 測 試										
實 施 例	觸 媒	THF/V	聚 合 物 克	時 間 分	V 產 率 克聚合物/克V	Cl 產 率 克聚合物/克Cl	C3% 莫耳 I. R.	Mn × 1000	Mw × 1000	MWD
16	(IIb)	0	13.2	60	6200	1000	18	29	297	10.3
9	(II)	1	43.4	60	20300	3200	25.7	73	388	
17	(IIa)	2	33.5	60	15700	2500	23.4			5.3

表 5

乙 烯 - 丙 烯 溶 液 共 聚 合 : 以 $V(CCl_3COO)_3$ ($THF)_2/Al(i-Bu)_3$ ($Al/V=50:1$) 測 試									
實施例	熱 成	聚 合 物 克	時 間 分	V 產 率 克聚合物/克V	Cl 產 率 克聚合物/克Cl	C3% 莫耳 I.R.	Mn x 1000	Mw x 1000	MWD
8	--	38	60	17700	2800	20.5	36	416	11.5
18	$Al(i-Bu)_3/V=3:1$	23	60	10700	1700	20.8	36	290	8.1
19	$Al(i-Bu)_3/V=1:1$	25	60	11700	1900	22.7	51	300	5

該熱成係在室溫下，使如表中所示比例之 V 錯合物在甲苯中，與烷基鋁接觸而進行。

五、發明說明 (29)

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 6

在液態丙烯中之乙烯-丙烯溶液共聚合

實施例	觸媒系統	[M] 毫莫耳/升	AlV 莫耳/莫耳	ETAV 莫耳/莫耳	H ₂ 大氣壓	V產率 克聚合物/克V	[C]產率 克聚合物/克C1 I.R.	C3 % w
比較例6	V(acac) ₃ /AlEt ₂ Cl/ETA	0.035	70	8	--	51500	800	47
21	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.046	50	--	--	42300	6800	25
20	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.046	50	--	1	28700	20	20

表 7

在液態丙烯中之乙烯-丙烯-ENB三聚合

實施例	觸媒系統	[M] 毫莫耳/升	AlV 莫耳/莫耳	ETAV 莫耳/莫耳	H ₂ 大氣壓	ENB 莫耳 %	V產率 克聚合物/克V	[C]產率 克聚合物/克C1 I.R.	C3 % w	ENB w %
比較例7	V(acac) ₃ /AlEt ₂ Cl/ETA	0.035	70	5	--	0.4	51500	800	47	3
比較例8	V(acac) ₃ /AlEt ₂ Cl/ETA	0.070	35	4	--	0.6	24600	700	41	3.5
22	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.065	35	--	--	0.4	37900	6100	23	2.5
23	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.065	35	--	1	0.4	16200	2600	25	3.7
24	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.104	25	--	--	0.6	18700	3000	34	6.1
25	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.104	25	--	1	0.6	11700	1900	30	7.2

五、發明說明 (70)

五、發明說明 (31)

表 1-5 係說明在 H_2 存在之下，在溶液中之乙烯-丙烯之共聚合反應試驗之結果，其中表 6 和表 7 係均參照為在沒有在 H_2 存在之下，在液態丙烯中之乙烯-丙烯所進行之共聚合及三聚合反應。該比較例係參照為在具有乙醯基醋酸和氯化乙醯基醋酸配位子 $-V(CH_3-CO-CH-CH_3)_3$ 和 $V(CCl_3-CO-CH-CH_3)_3$ 之釩錯合物、在 EP(D)M 聚合反應之已知觸媒存在之下所進行之試驗。

從表 1 之數據，可觀察到在 DEAC 和 ETA 存在之下，本發明之觸媒（從 II 到 V）如何形成觸媒系統，該觸媒系統係類比於（到目前為，觸媒系統被認為係相關於釩和氯以及聚合物之特性）基於 $V(acac)_3$ 者。

從表 2 之數據，在三烷基鋁存在之下，可見到本發明之觸媒（從 II 到 V）比 $V(acac)_3$ （其並不具有活性）及 V 三氯乙烷基二酮鹽 $-V(CCl_3-CO-CH-CO-CH_3)_3$ 兩者更具有活性，其供應量為低於聚合物量的 20 分之一或更低。此外，本發明觸媒活性，並沒有因再活化劑之存在而改質，但在另一方面，若使 $V(acac)_3$ 其活性（表 3），則再活化劑係為不可或缺的。

該聚合物之分子量 (MW) 係從 200 到 400,000 間變化，其 MWD 一般而言係相當寬廣的，甚至達到 11 之值，但在如下不同的方法時，其可以將該值限制於 3-6 間：

- 以不同的 THF 對應於 V 之量（表 4）；
- 以經延長脂族鏈氯羧酸基配位體（表 2，實例 9 和 12）；
- 在特定溫度條件和 Al/V 比例下，以烷基 Al 使 V 錯合物

五、發明說明(³²)

熟化(表5)；

就工業體系 $V(acac)_3 / AlEt_2 Cl / ETA$ (比較例1-表1)而言，在試驗中，由本發明觸媒和 $Al(1-Bu)_3$ 所構成之在溶液中之觸媒系統，該相對於鈦之觸媒活性，係可相比擬的甚或更低，但其相對於氯則總是較高(從2到12倍)，彼等使得聚合物具有較低的%之併合 C_3 (從約35莫耳%到20-30莫耳%)，具有較高的分子量(MW)(從100,000到400,000)及較寬廣的MWD(從2到至少4-5)。

本發明之在液態丙烯中之觸媒，係具有類比行為。

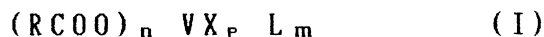
就工業體系 $V(acac)_3 / AlEt_2 Cl / ETA$ 而言，事實上，本發明所主張之觸媒系統 $V(acac)_3 / AlEt_2 Cl / ETA$ ，在液態丙烯之試驗中，該觸媒活性係可與鈦相比擬的，係可相比擬的甚或更低，但其相對於氯則較高(從2到12倍)，彼等使得聚合物具有較低的%之 C_3 併入(從約50重量%到20-35重量%)，具有較高%之ENB併入(從約3.5重量%到6-7重量%)，具有較高的分子量(MW)。就從在沒有 H_2 進行該試驗中所得到的聚合物論，彼等係從700,000-1,000,000到>1,000,000(無法再以GPC偵測)之值，而且就從在 H_2 存在之下進行該試驗中所得到的聚合物論，該值係達到至高300,000。

然而，從在 H_2 存在之下進行該試驗中所得到的聚合物，係比從在沒有 H_2 存在進行試驗所得到的聚合物之產率為低，但其所併入之共聚物和三聚物之量仍相同。然而，應注意即使產生較少量的聚合物，該相對於氯之活性，係仍高於參考案系統所得者。

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

基於鈮之觸媒、其製備及其於 α -
烯烴(共)聚合之用途

本發明係關於具有下式(I)之鈮錯合物：

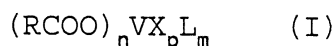


其中 R 係具有 1 到 20 個碳原子及 1 到 6 個自氯和溴
(較佳為氯)之鹵素原子所選出之單官能性烴自由基；X
係氯或溴，較佳為氯；L 是電子授予體； $p+n=3$ 、4 或 5，
較佳為 $=3$ ；n 係為大於或等於 1；m 係介於 0 到 3 之間。

本發明係描述上述錯合物之製法，並一起描述其在於
 α -烯烴(共)聚合中之用途。

英文發明摘要(發明之名稱：Catalysts Based on Vanadium, Their Pre-
paration and Use in the (CO)polymeriz-
ation of Alpha-Olefins

Vanadium complex having general formula (I)



wherein R is a monofunctional hydrocarbon radical
having from 1 to 20 carbon atoms and from 1 to 6
halogen atoms, selected from chlorine and bromine,
preferably chlorine; X is chlorine or bromine, prefera-
bly chlorine; L is an electron donor; $p+n=3$, 4 or 5,
preferably $=3$; n is greater than or equal to 1; m is
between 0 and 3.

The preparation of the above complex is also described
together with its use in the (co)polymerization of
 α -olefins.

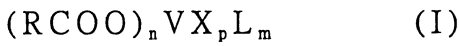
91. 2. 22修正
年 月 日
補充

六、申請專利範圍

第 88120039 號「基於鈮之觸媒、其製備及其於 α -烯烴(共)聚合之用途」專利案 (91 年 2 月修正)

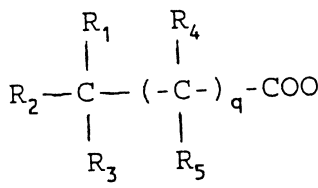
六 申請專利範圍

1. 一種具有通式 (I) 之鈮錯合物，



其中 R 係具有 1 到 20 個碳原子及 1 到 6 個自氯和溴之鹵素原子所選出之單官能性烴自由基，X 係氯或溴，L 是電子授予體； $p+n=3、4$ 或 5；n 係為大於或等於 1；m 係介於 0 到 3 之間。

- 2. 如申請專利範圍第 1 項之鈮錯合物，其中 R 係含有 1 到 6 個氯原子之單官能性烴自由基。
- 3. 如申請專利範圍第 1 項之鈮錯合物，其中 X 係為氯。
- 4. 如申請專利範圍第 1 項之鈮錯合物，其中 $n+p=3$ 。
- 5. 如申請專利範圍第 1 項之鈮錯合物，其中 R-COO 係為：

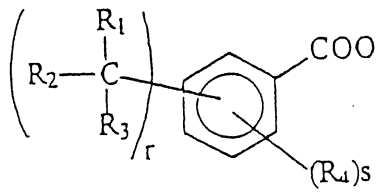


其中 $\text{R}_1、\text{R}_2、\text{R}_3、\text{R}_4$ 和 R_5 為相同或不同，係選自於 H、Cl、或 Br、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基或含氯或溴之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基所組成之群類，其附帶條件為該 R_1-R_5 殘餘物之至少一種係選自於氯或溴、或含氯或溴之烷基、環烷基、芳基、芳

六、申請專利範圍

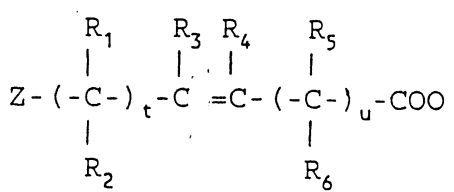
烷基、烷基芳基所組成之群類；q 係從 0 到 10 之各種不同值。

6. 如申請專利範圍第 1 項之鈆錯合物，其中 R-COO 係為：



其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 其意義係定義如上，r 和 s 係各獨立，其為從 0 到 5 之各種不同值，其限制為 r+s 係小於或等於 5。

7. 如申請專利範圍第 1 項之鈆錯合物，其中 R-COO 係為：



其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 為相同或不同，係選自於 H、Cl 或 Br、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、含氯或溴之烷基芳基，其附帶條件為該 z 和 R₁-R₆ 殘餘物係氯或溴、或含氯或溴之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基所組成之一種；

t 和 u 係各獨立，其為從 0 到 10。

8. 如申請專利範圍第 7 項之鈆錯合物，其中 t 和 u 係各

六、申請專利範圍

獨立，其為從 0 到 2。

9. 如申請專利範圍第 1 項之釩錯合物，其中 R 係選自於 3 到 20 個 C 原子之環烷基、多環烷基、環烯基、多環烯基，經至少一個氯或溴或含至少一個氯或溴之羥基所取代。
10. 一種製備具有通式(I)之釩錯合物之方法，其包括：
 - a) 具有通式 RCOOTl 之鉍(Tl)鹽與鹵化釩反應，其中 R 係具有前面相同之定義，其係在 0 到 50°C 之溫度範圍內，在脂族或芳族、醚或經氯化、烴溶劑中，單獨或在混合物中該反應歷 30 分到 6 小時；
 - b) 分開該反應所形成之 Tl 鹵化物；
 - c) 分離該釩錯合物。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其包括：
 - a) 具有通式 RCOOTl 之鉍(Tl)鹽 VCl_3 反應，其中 R 係具有前面相同之定義，其係在 15 到 30°C 之溫度範圍內，在脂族或芳族、醚或經氯化、烴溶劑中，單獨或在 THF 和二甲氧乙烷之混合物中，該反應歷 1 到 4 小時；
 - b) 藉由過濾分開該反應所形成之 Tl 鹵化物；
 - c) 分離該釩錯合物。
12. 一種適用於 α -烯烴之(共)聚合之觸媒系統，其構成為：
 - a) 具有如申請專利範圍第 1 項通式(I)之釩錯合物；
 - b) 具有通式 $(\text{II})\text{AlR}_{11}\text{X}$ 之低鋁衍生物，其中 R 係 C_1 - C_{20} 烷基基團，X 係氯或溴，而且 $n+m=3$ ，但不包括 $n=0$ 之化合物：

六、申請專利範圍

- c)視需要含有再活化劑，其係選自於乙基三氯乙酸鹽、n-丁基過氯酸鹽、二乙二氯丙二酸鹽、四氯碳化合物、氯仿之氯化有機化合物；該再活化劑與鈳間之莫耳比係界於 0:1 和 100:1 間。
13. 如申請專利範圍第 12 項之觸媒系統，其中 X 係為氯。
14. 如申請專利範圍第 12 項之觸媒系統，其中再活化劑係經氯化的。
15. 如申請專利範圍第 12 項之觸媒系統，其中鈳錯合物(I)為具有通式(Ia)之 $(CCl_3-(-CH_2-)_nCOO)_3V$ ，其中 n 界於 0 和 2 之間。
16. 如申請專利範圍第 12 項之觸媒系統，其中低鋁衍生物(II)為具有通式 AlR_3 ，其中 R 係 C_1-C_{20} 烷基基團。
17. 如申請專利範圍第 16 項之觸媒系統，其中 R 係異丁基。
18. 如申請專利範圍第 16 項之觸媒系統，其中係缺少再活化劑。
19. 一種適用於 α -烯烴之(共)聚合之方法，其係在液相中，在低壓或中壓下，在從 $-5^\circ C$ 到 $75^\circ C$ 之溫度範圍內進行，其特徵在於：上述之(共)聚合係在如申請專利範圍第 12 項之觸媒系統存在之下進行。