

年 月 日 修正

申請日期：88.7.1 案號：88111339

類別：C01F 1/00

修正 90.3.27
本 年 月 日
補充

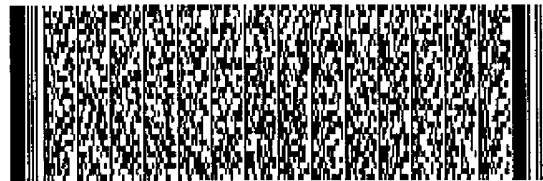
(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

458945

一、發明名稱	中文	製備粉狀固體稀土羧酸鹽具有改良脂肪族溶劑之溶解度做為高活性之戚格勒-那塔(Ziegler Natta)系統催化劑之方法
	英文	Powdery, Solid Rare Earth Carboxylates with Improved Solubility in Aliphatic Solvents which are Highly Active Catalysts in Ziegler-Natta Systems
二、發明人	姓名(中文)	1. 茱莉 林 雪琳 蓋勒 2. 克南 英盧 3. 安-那蒂耶 佛根朗 4. 尚-皮耶. 古夫
	姓名(英文)	1. Julie Lynn Shreeve KEYER 2. Kenan YUNLU 3. Anne-Nadine FORGERON 4. Jean-Pierre CUIF
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 加拿大 4. 法國
	住、居所	1. 美國紐澤西州09520東溫莎-布朗史東路22號 2. 美國紐澤西州08540普林斯頓-沙耶路526號 3. 加拿大諾瓦史提-班佛區-艾德米拉-寇夫大道40號 4. 法國拉羅崔列12000馬利亞斯路-列波依度羅10號
三、申請人	姓名(名稱)(中文)	1. 羅迪亞公司
	姓名(名稱)(英文)	1. RHODIA INC.,
	國籍	1. 美國
	住、居所(事務所)	1. 美國紐澤西08512克雷貝里市遠景平原路259號
	代表人姓名(中文)	1. 約翰 A. 席登
	代表人姓名(英文)	1. John A. Shedden



458945

年 月 日 修正

申請日期：

案號：88111339

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 阿紐-高列 莫林
	姓 名 (英文)	5. Anne-Gaelle MORIN
	國 籍	5. 法國
	住、居所	5. 美國紐澤西州08536普蘭斯保羅-愛希佛道13號 
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	1998/06/05	60/088,266	無
美國 US	1999/05/28	09/322,684	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

【發明領域】

提供一固態之稀土羧酸鹽以及揭示在脂肪族溶劑中所增加之溶解度，較佳為使用於威格勒-那塔(Ziegler Natta)聚合作用中

【先前技術】

稀土羧酸鹽類的溶解度係直接關係於它們在丁二烯，異戊二烯或其他烯烴物質於威格勒-那塔(Ziegler Natta)聚合作用(同質聚合作用)的催化活性。固體的溶解度可經由在預定濃度下所溶解的固體量來測得，以及可以從溶液的透光度測得。

因未溶解粒子的存在而造成的陰暗可由溶液的光之透光度測得。如果仍有未溶解的固體存在溶液中，光是不能容易透過去的。當固體溶解於溶液中，會有更多的光可以透過，形成一更高百分比的透光度。一固體如果近似完全溶解將可允許該溶液最大透光度的100%透過該溶劑。

溶解度的改進亦包含產生更高濃度之稀土羧酸鹽類溶液的能力。本發明之一目的為藉著溶解改進式的稀土羧酸鹽類產生一較一般性(商業上可取得的)固體稀土羧酸鹽類形成之有濃度的溶液具有更高濃度的溶液。

在此發明中，對粉狀固體稀土羧酸鹽類在脂肪族溶劑中高溶解性的配製方法有所描述。它揭示使用其他配位體來取代一些羧酸鹽的配位體，而形成一粉狀固體，其在脂肪族溶劑中具高溶解性，以及在乙烯、異戊-間-二烯及其混合物之聚合作用中亦是一高活性催化劑。而且一新方法亦被描述，使用羧酸及其他溶劑在一脂肪族溶劑中溶解固體



五、發明說明 (2)

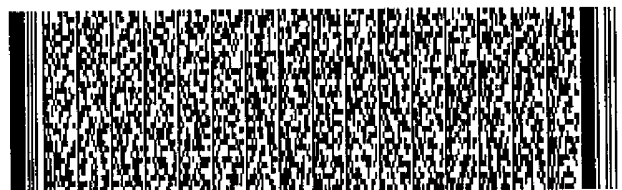
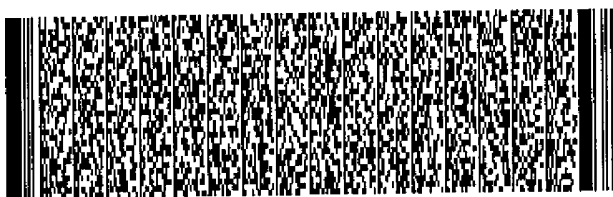
稀土羧酸鹽類。

具分支長鏈狀之固體稀土羧酸鹽類(即為稀土維爾烯鹽(rare earth versatate)、稀土新癸酸鹽(rare earth neodecanoate)、稀土辛酸鹽、稀土2-乙基己烷酸鹽(rare earth 2-ethyl hexanoate)、稀土環烷酸鹽及其混合物)可以藉一多樣性的方法來生成,該方法包含固態方法、液態沉澱以及溶劑蒸發。改進方法包含液態沉澱以及改進式溶劑蒸發,以提供粉狀及自由流動之固體稀土羧酸鹽。改進方法描述於1998年7月21日頒予之美國專利第5783676號之「使用一沉澱方法合成固體稀土羧酸鹽類」,其申請08/623,722,以及美國專利申請第60/040,327之「藉蒸發方法配製固體稀土羧酸鹽類」,前兩項專利之內容在此皆有相關。

固體稀土羧酸鹽已經面臨一困難,其為該固體時常不能溶解在從液態中獲得之高濃度有機溶劑中。本發明之一目的為對該問題提供一解決方法。

除非特別指明,否則所有的成份,比值,或是百分比皆使用重量基準。在此使用之項目,「稀土羧酸鹽(類)」、「脂肪族溶劑」、「羧酸」、「先質」、「試劑」及「溶劑」應該包含一種及多種及其相關化合物之混合物質。

在此使用之項目「先質(precursor(s))」及「試劑(reagent(s))」意指化合物混合、添加、反應或其他組合以生成一混合物、化合物、溶劑或類似物質。例如,在此使用之一稀土羧酸鹽溶液之先質或試劑可以包含(但不限於)羧酸,鹼以及反應介質(即是水)。



五、發明說明 (3)

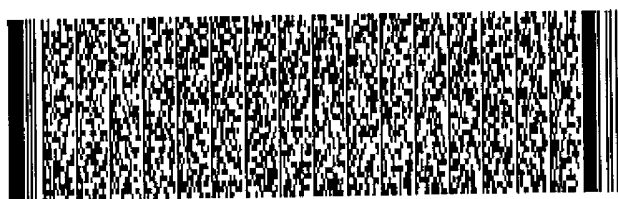
在此使用之「包含(comprising)」意指變化性之化合物可以。因此，「須由組成(consisting essentially of)」以及「由...組成(consisting of)」包含在「包含(comprising)」之中。

【發明概要】

在本發明範圍內，它揭示少量之羧酸鹽配位體在稀土羧酸鹽(維爾烯鹽(versatate)、新癸酸鹽(neodecanoate)、2-乙基己烷酸鹽(2-ethyl hexanoate)或環烷酸鹽)已經被發現用來改進前述固體在脂肪族溶劑(直鏈狀、環狀、以及分支狀脂肪族溶劑)包含，但不限於，己烷、環己烷、戊烷、庚烷、辛烷、環戊烷、甲基環戊烷及其混合物。因此添加溶劑：至反應中以生成該固體；先添加至溶劑中，同時添加或在固體添加至溶劑之後添加；以灌入及/或洗滌方法加至固體中；或以上任何之組合；可以改進溶解度及提供增加的濃度。在一實施例中，該生成之可溶性固體為一高活性催化劑對於丁二烯的聚合作用，提供高順式-聚丁二烯。

【發明說明】

用來改善稀土羧酸鹽溶解度的溶劑包含羧酸(即為直鏈狀、分支狀或是環狀的；可被取代(單元或多元的)的或未浸透的；以及浸透的)尤其是分子式為 HOC(O)R ，其中R為氫或者是一線性或分支的脂肪族，或是醇類，亦或為其他官能基，其中上述之線性或分支狀脂肪族包含(約1至32個碳原子，較佳為1至20個。或者可能為多元酸類，(包含超過一個以上之羧酸鹽類)。這些溶劑包含(但不限於)甲



五、發明說明 (4)

酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2,2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸以及與該溶劑相關之鹼性物質和上述溶劑之混合物。而且單元及二元羧酸類物質亦適合使用，尤其是一般分子式為 $R_3C(O)CH$ 之單元及二元羧酸，其中R為氫或是具有約1至15個碳原子的烷基族。

此外亦包含多元酸，如

EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid 乙二胺四乙酸)及其衍生物，該衍生物包含 H_3HEDTA 、 H_5DTPA 二乙基三胺五乙酸(diethylenetriaminepentaacetic acid)、 D_2EHPA 二乙基六磷酸(diethylhexylphosphoric acid)以及氮三乙酸；醇類，包含(但不限於)分子式為 HOR 的醇類及 $HOR'OH$ 的二元醇類(其中R為一線性或分支狀脂肪族，該脂肪族包含(約1至20個碳原子)以及多元醇(如三元醇，即為甘油)；二醇類，如亞甲基二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、伸二丙基二醇、乙二醇甲醚以及二(乙二醇)二丁醚；二醇衍生物，如碳酸二乙酯；一般分子式為 $(RO)_3P(O)$ 的三烷基磷酸，其中R為一線性或分支狀脂肪族包含(約1至32個碳原子(較佳為1至20個)或超過一個以上之羧酸鹽類，或醇類(-OH)或其他的官能基，如磷酸三丁酯(C_4H_9O) $_3P(O)$ ；及其混合物。前述的溶劑可以使用在約從0.5至50莫耳百分比，較佳為約從0.5至8莫耳百分率的比值(此比值為與其他羧化物配位體之比值)。

五、發明說明 (5)

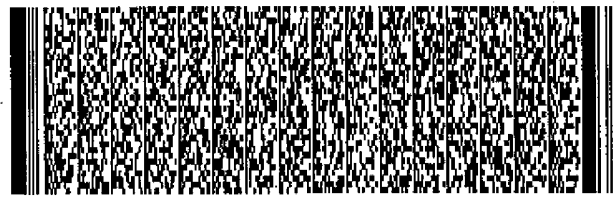
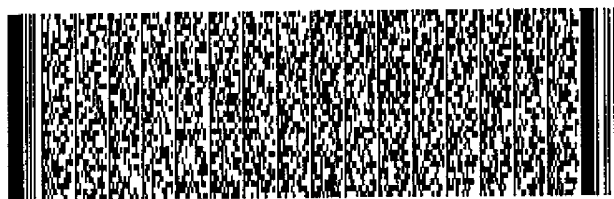
羧酸已被知悉及描述，例如在第四版的"化學科技的科克姆馬百科全書"(KirkOthmer Encyclopedia of Chemical Technology)第五冊，147至192頁中，已於此合併作為參考，此書是由位於紐約之John Wiley & Son出版社在1993年出版。在本發明中所使用的新癸酸(neodecanoic acid)以及維爾烯酸(versatic acid)是具多數支鏈狀的羧酸之混合物，其一般主要有約10個碳原子。

為了增加稀土羧化物在脂肪族溶劑中的溶解度，有一方法是將溶劑加入稀土羧化物的生成反應中。任何的反應都可以被利用。這可藉由添加一種或多種試劑來達成。最常見的反應由一羧化物與一稀土溶液的混合所組成。因此，該溶劑可以與羧鹽溶液及稀土鹽溶液混合。該溶劑亦可在一或兩種都有的羧鹽溶液及稀土鹽溶液的反應之前加入。較佳情形為溶劑添加至羧鹽溶液的試劑(即是羧酸)中。

在之前的情形下，該溶劑可以添加至任何用來生成稀土羧化物的反應中，為了作為例證，一個利用羧鹽溶液及稀土鹽溶液的沉澱反應會在此被描述。

為了與本發明的說明例一致，一溶劑照例地添加至羧酸中，且其應在鈉、鉀、鋰或銨鹽形成之前添加，前述之銨鹽為用來與稀土鹽類反應生成稀土羧酸鹽溶液之用。然後該溶劑被乾燥形成粉狀固態的羧酸鹽。

該羧酸鹽溶液較佳為由羧酸(較佳為維爾希酸(versatic acid)、新癸酸(neodecanoic acid)、辛酸)或其混合物質與一鹼性物質之反應來準備，其中前述之鹼性物質為一鹼



五、發明說明 (6)

金屬、鹼土金屬、或是銨(較佳為四(低烷基)銨)氧、氫氧化物、碳酸鹽或是碳酸。較佳情形為該溶劑在與鹼反應之前就添加至羧酸中。

前述適合用來與羧酸反應之鹼性物質較佳為I族鹼金屬之氫氧化物，其較佳為鋰、鈉、或是鉀。更好的鹼為鈉的氫氧化物。其他適合使用的鹼性物質包含：氫氧化鈉、氫氧化鋰、氫氧化鉀、氫氧化銨、氫氧化四丁銨、氫氧化四戊銨、氫氧化四乙銨。羧酸和前述鹼之反應最好是在水中來產生羧鹽溶液。因此，水為一優先使用之反應媒介。

較優先適用之溶劑，其為用來添加至羧鹽溶液之一或多種試劑(即為羧酸、鹼，及/或反應介質)，其較佳為從下列族群中選擇，其包含羧酸之鹼性化合物、醇類及其混合物。較優先適用於添加羧酸溶液之溶劑從從下列族群中選擇，其包含：

- a) 分子式為HOR之醇類，其中R為一線性或分支狀之脂肪族，該脂肪族包含約1至20個碳；
- b) 分子式為HOR'OH之二醇類，其中R為一線性或分支狀之脂肪族，該脂肪族包含約1至20個碳；
- c) 多元醇類；
- d) 羧酸可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2,2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸(versatic acid)、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸及其混合物；

五、發明說明 (7)

e) 一或多種與羧酸相關之鹼性物質可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2, 2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸(versatic acid)、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸及其混合物；以及

f) 上述物質之混合物。

用來添加至羧酸中之最佳溶劑，可選自下列族群，其包含：丙酸、丁酸、辛酸以及其混合物。

羧酸鹽溶液較佳為與一稀土硝酸鹽($\text{RE}(\text{NO}_3)_3$)、氯化物、氧或是其類似物反應使其能在一有機溶劑(即為脂肪族溶劑)中生成稀土羧酸鹽，及形成一稀土羧酸鹽溶液。任何稀土水溶性鹽類或其混合物皆可以利用，如稀土氯化物以及其類似物質。適合使用之稀土鹽類(較佳為硝酸鹽類)為週期表3B族之鹽類(鐳系元素)。適合的稀土鹽類(較佳為硝酸鹽類)例如像是鐳、鈾、鐳、釷、鈾、釷、鈾、釷、釷、釷、釷的鹽類。大部分較優先使用為釷的硝酸鹽類。

脂肪族溶劑已從先前技術中知悉，脂肪族溶劑可以為直鏈狀、環狀及/或分支狀脂肪族溶劑，其包含(但不限於)己烷類、環己烷、戊烷、奈普頓(neptane)、辛烷、環己烷、甲基環戊烷以及其混合物。前述之羧酸鹽溶液以及鹽類溶液的反應一般會生成一水性有機層溶液。一般在一將該水性層移除及該有機層作洗滌及乾燥的過

五、發明說明 (8)

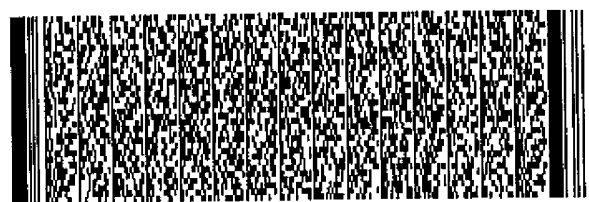
程中(其較佳為在真空下)以產生稀土羧酸鹽固體。

因此，固體稀土羧酸鹽可以藉由一過程來產生，其步驟包含：於一反應中添加一或多種試劑至一溶劑中以產生一稀土羧酸鹽該溶劑較佳為可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2,2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸(versatic acid)、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸、多元酸(較佳為乙二胺四乙酸(H_3HEDTA)、二乙基三胺五乙酸(H_5DTPA)、二乙基六磷酸(D_2EHPA)以及氮三乙酸)、醇類、多元醇類、二醇類、二醇衍生物、三烷基磷酸(較佳為三丁基磷酸($C_4H_9O_3P(O)$))丁三酸酐、二甲醚類、甲醯胺類、胺類、弗倫斯(furons)、乙醚類、派瑞戴斯(pyradises)、絲龍(silones)、酮類及其混合物。

在一固體稀土羧酸鹽之生成反應中，本發明之溶劑可以在稀土羧酸鹽溶液生成之後及未乾燥之前加入。

另一較佳反應過程是一羧酸與一稀土氧化物的反應以生成一稀土羧酸鹽。本發明的一個說明，為用來準備稀土羧酸鹽，其步驟包含：將一溶劑(較佳為一羧酸、一醇或其混合物質)與羧酸混合以形成一混合物以及添加該混合物至稀土氧化物後，其可溶解稀土氧化物以形成稀土羧酸鹽。其較佳為，將前述羧酸混合物及稀土氧化物的反應在一有機溶劑介質中作用。

在本發明之前，稀土羧酸鹽固體要溶解在脂肪族溶劑中



五、發明說明 (9)

是困難或者是不可能的事，但其仍然可以在環脂肪族溶劑中稍微溶解。依本發明所備妥之固體稀土羧酸鹽可以輕易在所有型態的脂肪族溶劑中溶解以及證實了在這些溶劑中的溶解度已有改善。在以一莫耳百分率為基準，前述的溶劑可被添加在約從1至20莫耳百分率範圍內，較佳為約從1至10莫耳百分率。更好的情形為約從1至5莫耳百分率，最好的情形為約從2至5莫耳百分率。

另外一個用來改善固體稀土羧酸鹽(維爾烯酸鹽(versatate)、新癸酸鹽(neodecanoate)、辛酸鹽(octanoic)、二乙基己酸鹽(2-ethyl hexanoate)、或是環烷酸)在脂肪族溶劑中溶解度的方法，其包含將溶劑添加至稀土羧酸鹽固體中或者先至脂肪族溶劑中(或前二者要同時添加)，及/或在添加固體至溶劑之後才添加，或是在固體至溶劑之前之後都要添加。如果是在添加固體稀土羧酸鹽之後才添加，建議要有一良好的攪拌動作。較佳的情形為溶劑先添加至溶劑中或是與固體稀土羧酸鹽同時添加至溶劑中。在此方法中，前述之溶劑最好不要在固體稀土羧酸鹽形成期間被利用。溶劑添加至脂肪族溶劑中。任何在此描述到的溶劑皆可利用。較佳的情形為，這些溶劑可被添加至溶劑中在大約0.1至25重量百分率，較佳為約從0.1至5重量百分率。

此溶劑也可以導入至前述固體中，其方法為使用溶劑將固體灌入(較佳的是在研磨過程中)及/或使用溶劑來清洗固體。這樣的作法將可改善固體在脂肪族溶劑中的溶解度。

五、發明說明 (10)

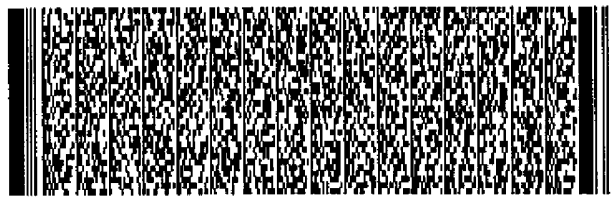
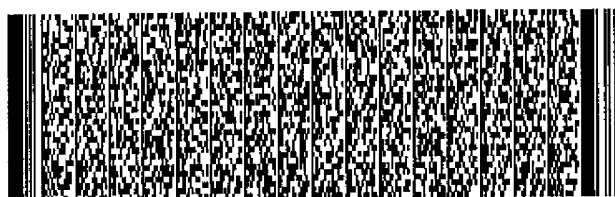
最後，這些方法的任何組合方式都可以利用。溶劑可以添加至生成前述固體的反應中(較佳為藉著添加一或多種的試劑)；在前述反應之前，同時進行，或在將固體添加至脂肪族溶劑之後；以灌入及/或洗滌方式加至固體中；或其任何組合。

以下的實施例提供較佳的描述及定義本發明的過程和生成物，其中該生成物並不限於此處之範圍。它們用來揭示本發明之目的以及在不實質地更改本發明之組成及過程或仍在本創作之範圍內可以進行更動及修改。

【發明實施例】

例1：等量近似於1克分子之水性氫氧化鈉與酸鹼值近似於9之新癸酸(neodecanoic acid)組合，形成一羧酸鹽類之水性溶液。此溶液的總量藉著加入己烷類而成為原來的兩倍。鉍硝酸鹽添加至之前形成之混合物中，直到其水相之酸鹼值約至6.5。該有機層以水來傾析及洗滌以除去所有的硝酸鹽，藉此來形成一新癸酸鹽鉍(Nd neodecanoate)溶液，以及如果必要的話，自由酸的內容是可以調整的。該溶液在攝氏80度的真空狀態下予以乾燥以形成一粉狀固體。以上備妥之固體置於乾燥己烷中在一濃度約為4重量百分比的鉍(ca. 0.2M)。該溶液光之透光度在1小時及24小時後近似於0.6%。

例2：依例1所述之固體，然而其為一由約4莫耳百分比的丙酸和大約96莫耳百分比的新癸酸(neodecanoic acid)組成之混合物，其為用來替代新癸酸(neodecanoic acid)。上述備妥之固體置於乾燥己烷中且在一濃度約為



五、發明說明 (11)

重量百分比為4的釹(ca. 0.2M)。該溶液光之透光度在1小時及24小時後近似於100%。

例3：一固體依例2所述將之備妥。上述備妥之固體置於乾燥己烷中且在一濃度約為9重量百分比的釹(ca. 0.2M)。該溶液光之透光度在1小時及24小時後近似於100%。

例4：依例1所述之固體，然而其為一由約5莫耳百分比的環己烷羧酸和大約95莫耳百分比的新癸酸(neodecanoic acid)組成之混合物，其為用來替代新癸酸(neodecanoic acid)。上述備妥之固體置於乾燥己烷中且在一濃度約為重量百分比為4的釹(ca. 0.2M)。該溶液光之透光度在1小時及24小時後近似於100%。

例5：一固體依例1所述將之備妥。上述備妥之固體置於乾燥己烷中，其中該己烷包含近似於3莫耳百分比的丙酸在一濃度約為4重量百分比的釹(ca. 0.2M)。該溶液光之透光度在1小時及24小時後近似於100%。

例6：一固體依例1所述將之備妥，其溶解於環己烷及添加至一反應物中，其中該反應物包含環己烷，丁二烯以及氫化二異丁鋁(diisobutyl aluminum hydride)。然後再添加氯化二乙基鋁(Diethyl aluminum chloride)。

H/Nd/Cl之莫耳比值為近似於40/1/3。該聚合作用在每100克BD，約有0.2毫莫耳釹的濃度下，溫度為攝氏70度，經過約2小時完成。該聚丁二烯可以在除去約87%溶劑後得到一約98%之順式物質。

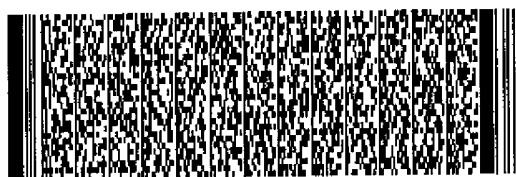
例7：一固體依例2所述將之備妥，其溶解於環己烷及添加至一反應物中，其中該反應物包含環己烷，丁二烯以及



五、發明說明 (12)

氫化二異丁鋁(diisobutyl aluminum hydride)。然後再添加氯化二乙基鋁(Diethyl aluminum chloride)。

H/Nd/Cl之莫耳比值為近似於40/1/3。該聚合作用在每100克BD，約有0.2毫莫耳鋁的濃度下，溫度為攝氏70度，經過約2小時完成。該聚丁二烯可以在除去約87%溶劑後得到一約98%之順式物質。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備粉狀固體稀土羧酸鹽具有改良脂肪族溶劑之溶解度做為高活性之威格勒-那塔(Ziegler Natta)系統催化劑之方法)

稀土羧酸鹽類在固態形式以一溶劑來配製及處理以改進在脂肪族溶劑中固體之溶解度。其他方法，如脂肪族溶劑之處理，以改進固態稀土羧酸鹽在脂肪族溶劑之溶解度，亦有被描述。證實可使用之溶劑包含，但不限於羧酸、多元酸、二醇類、醇類及其混合物。這些過程及處理方法對於稀土維爾烯鹽(rare earth versatate)、稀土新癸酸鹽(rare earth neodecanoate)、稀土辛酸鹽、稀土2-乙基己烷酸鹽(rare earth 2-ethyl hexanoate)及稀土環烷酸鹽特別有用。

英文發明摘要 (發明之名稱：Powdery, Solid Rare Earth Carboxylates with Improved Solubility in Aliphatic Solvents which are Highly Active Catalysts in Ziegler-Natta Systems)

Rare earth carboxylates in solid form prepared or treated with a solubilizing agent to improve the solids solubility in aliphatic solvents. Other methods, such as treatment of the aliphatic solvent, to improve the solubility of solid rare earth carboxylates in aliphatic solvents are also described. Solubilizing agents identified for use include, but are not limited to, carboxylic acids, poly-acids, glycols, alcohols and mixtures thereof. These processes and treatments are



458945

案號 88111339

年 月 日 修正

四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備粉狀固體稀土羧酸鹽具有改良脂肪族溶劑之溶解度做為高活性之威格勒-那塔(Ziegler Natta)系統催化劑之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：Powdery, Solid Rare Earth Carboxylates with Improved Solubility in Aliphatic Solvents which are Highly Active Catalysts in Ziegler-Natta Systems)

particularly useful in regard to solid rare earth versatate, rare earth neodecanoate, rare earth octanoate, rare earth 2-ethyl hexanoate and rare earth naphthenate compositions.



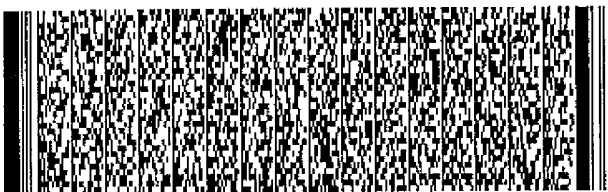
六、申請專利範圍

1、一種製備固體稀土羧酸鹽之方法，其步驟包含：於試劑反應之前或同時加入一或多種試劑添加至一溶劑中，其中該溶劑選自下列族群，其包含：

- a) 羧酸類，
- b) 醇類，
- c) 與羧酸相關之鹼類，
- d) 多元酸，
- e) 二醇類，
- f) 二醇衍生物，
- g) 三烷基磷酸，
- h) 丁三酸酐，
- i) 二甲砷類，
- j) 甲鹽胺類，
- k) 胺類，
- l) 弗倫斯(furons)，
- m) 乙醚類，
- n) 派瑞戴斯(pyradines)，
- o) 絲龍(silones)，
- p) 酮類，及
- q) 以上之混合物；

一沉澱過程製備固體稀土羧酸鹽，其步驟包含：

- a) 添加一羧酸至一溶劑以生成一混合物，其中溶劑可選自下列族群，包含羧酸、羧酸之鹼性化合物，醇類，及其混合物；



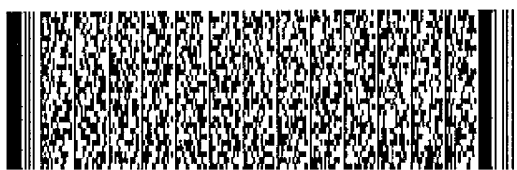
六、申請專利範圍

- b) 將該混合物與一鹼混合以生成一羧酸鹽溶液；
- c) 將該羧酸鹽溶液與一稀土鹽溶液混合以生成一稀土羧酸鹽溶液，及
- d) 將該稀土羧酸鹽溶液予以乾燥以生成一固體稀土羧酸鹽；

該沈澱過程使用之溶劑可選自下列族群，其包含：

- a) 一般分子式為 HOR' 之醇類，其中R為一直鏈狀或一分支狀脂肪族，該脂肪族有1至20碳；
- b) 一般分子式為 $\text{HOR}'\text{OR}$ 之二元醇類，其中R為一直鏈狀或一分支狀脂肪族，該脂肪族有1至20碳；
- c) 多元醇類；
- d) 羧酸可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2-2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸(versatic acid)、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸，及其混合物；
- e) 一或多種與羧酸相關之鹼類，其中羧酸可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2-2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸(versatic acid)、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸，及其混合物；及

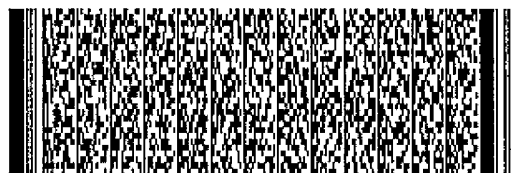
發明
專利
證書



六、申請專利範圍

f) 上述之混合物。

- 2、依申請專利範圍第1項所述之方法，其中該試劑可選自下列族群，其包含：羧酸類、鹼類、反應介質、羧酸鹽溶液、稀土鹽溶液以及該溶劑，其中該溶劑可選自下列族群，其包含：羧酸類、二醇類、甲醯胺類，及其混合物。
- 3、依申請專利範圍第2項所述之方法，其中該溶劑可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2,2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸、亞甲基二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、伸二丙基二醇、乙二醇甲基乙醚、二丁基乙醚、甲醯胺及其混合物；該稀土鹽可選自下列族群，其包含：稀土硝酸鹽類，稀土氧化物，稀土氯化物及其混合物；以及該羧酸類可選自下列族群，其包含：維爾烯酸(versatic acid)、新癸酸(neodecanoic acid)、二乙基己酸(2-ethylhexanoic acid)、環烷酸，及其混合物。
- 4、依申請專利範圍第3項所述之方法，其中該溶劑可選自下列族群，其包含：丙酸、丁酸、丁酸、乙二醇、甲醯胺，及其混合物。
- 5、依申請專利範圍第1項所述之方法，其中該溶劑可選自下列族群，其包含：丙酸、丁酸、辛酸，及其混合



六、申請專利範圍

物。

6、依申請專利範圍第1項所述之方法，其額外步驟包含：

- I) 清洗，
- II) 灌注，或
- III) 清洗及灌注，

該固體稀土羧酸鹽在一溶劑中，其中該溶劑可選自下列族群，其包含：

- a) 羧酸類，
- b) 醇類，
- c) 與羧酸相關之鹼類，
- d) 多元酸，
- e) 二醇類，
- f) 二醇衍生物，
- g) 三烷基磷酸，
- h) 丁三酸酐，
- i) 二甲醚類，
- j) 甲醯胺類，
- k) 胺類，
- l) 弗侖斯(furons)，
- m) 乙醚類，
- n) 派瑞戴斯(pyradines)，
- o) 絲龍(silones)，
- p) 酮類，及



六、申請專利範圍

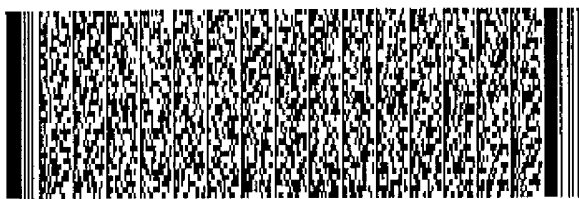
q) 以上之混合物。

7、一種製備固體稀土羧酸鹽之方法，其步驟包含：將一溶劑與一羧酸混合以生成一混合物；藉添加該混合物使一稀土氧化物溶解並形成一稀土羧酸鹽，及將之乾燥以生成一固體稀土羧酸鹽；

其中該溶劑可選自下列族群，其包含：

- a) 羧酸類，
- b) 醇類，
- c) 與羧酸相關之鹼類，
- d) 多元酸，
- e) 二醇類，
- f) 二醇衍生物，
- g) 三烷基磷酸，
- h) 丁三酸酐，
- i) 二甲醚類，
- j) 甲醯胺類，
- k) 胺類，
- l) 弗倫斯(furons)，
- m) 乙醚類，
- n) 派瑞戴斯(pyradines)，
- o) 絲龍(silones)，
- p) 酮類，及
- q) 以上之混合物；

一沉澱過程製備固體稀土羧酸鹽，其步驟包含：

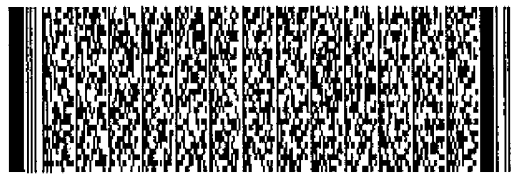


六、申請專利範圍

- a) 添加一羧酸至一溶劑以生成一混合物，其中溶劑可選自下列族群，包含羧酸、羧酸之鹼性化合物，醇類，及其混合物；
- b) 將該混合物與一鹼混合以生成一羧酸鹽溶液；
- c) 將該羧酸鹽溶液與一稀土鹽溶液混合以生成一稀土羧酸鹽溶液，及
- d) 將該稀土羧酸鹽溶液予以乾燥以生成一固體稀土羧酸鹽；

該沈澱過程使用之溶劑可選自下列族群，其包含：

- a) 一般分子式為 HOR' 之醇類，其中R為一直鏈狀或一分支狀脂肪族，該脂肪族有1至20碳；
- b) 一般分子式為 $\text{HOR}'\text{OR}$ 之二元醇類，其中R為一直鏈狀或一分支狀脂肪族，該脂肪族有1至20碳；
- c) 多元醇類；
- d) 羧酸可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2-2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸(versatic acid)、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸，及其混合物；
- e) 一或多種與羧酸相關之鹼類，其中羧酸可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2-2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸



六、申請專利範圍

、環烷酸、維爾烯酸(versatic acid)、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸，及其混合物；及

f) 上述之混合物。

8、依申請專利範圍第7項所述之方法，其中：

a) 該溶劑可選自下列族群，其包含：羧酸、羧酸之鹼性物質、醇類，及其混合物；及

b) 該羧酸可選自下列族群，其包含：維爾烯酸(versatic acid)、新癸酸(nerdecanoic acid)、辛酸、2-乙基己酸、環烷酸，及其混合物。

9、一種製備固體稀土羧酸鹽在脂肪族溶液改進溶解度之方法，其步驟包含：在該固體稀土羧酸鹽添加至該脂肪族溶劑之前、同時、及/或之後，將一溶劑添加至該脂肪族溶劑中；其中該溶劑可選自下列族群，其包含：

a) 羧酸類，

b) 醇類，

c) 與羧酸相關之鹼類，

d) 多元酸，

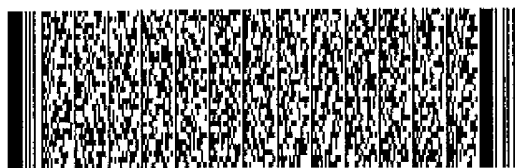
e) 二醇類，

f) 二醇衍生物，

g) 三烷基磷酸，

h) 丁三酸酐，

i) 二甲醚類，



六、申請專利範圍

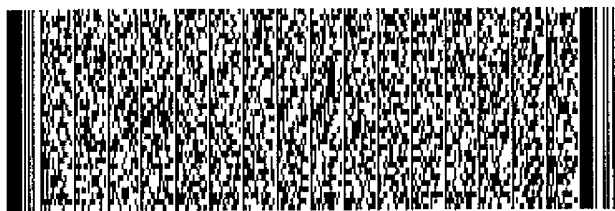
- j) 甲醯胺類，
- k) 胺類，
- l) 弗倫斯(furons)，
- m) 乙醚類，
- n) 派瑞戴斯(pyradines)，
- o) 絲龍(silones)，
- p) 酮類，及
- q) 以上之混合物；

一沉澱過程製備固體稀土羧酸鹽，其步驟包含：

- a) 添加一羧酸至一溶劑以生成一混合物，其中溶劑可選自下列族群，包含羧酸、羧酸之鹼性化合物，醇類，及其混合物；
- b) 將該混合物與一鹼混合以生成一羧酸鹽溶液；
- c) 將該羧酸鹽溶液與一稀土鹽溶液混合以生成一稀土羧酸鹽溶液，及
- d) 將該稀土羧酸鹽溶液予以乾燥以生成一固體稀土羧酸鹽；

該沈澱過程使用之溶劑可選自下列族群，其包含：

- a) 一般分子式為HOR'之醇類，其中R為一直鏈狀或一分支狀脂肪族，該脂肪族有1至20碳；
- b) 一般分子式為HOR'OR之二元醇類，其中R為一直鏈狀或一分支狀脂肪族，該脂肪族有1至20碳；
- c) 多元醇類；
- d) 羧酸可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、



六、申請專利範圍

丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2-2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸(versatic acid)、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸，及其混合物；

e) 一或多種與羧酸相關之鹼類，其中羧酸可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2-2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸(versatic acid)、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸，及其混合物；及

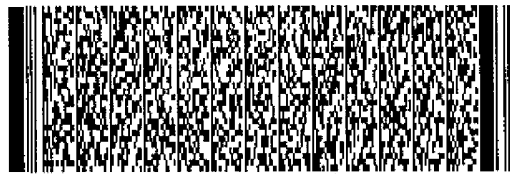
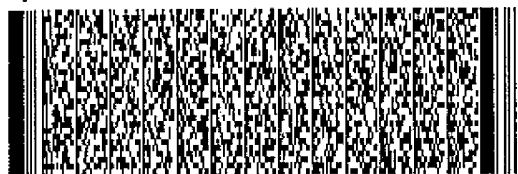
f) 上述之混合物。

10、依申請專利範圍第9項所述之方法，其中

a) 該溶劑可選自下列族群，其包含：羧酸類、醇類、甲醯胺類，及其混合物；

b) 該固體稀土羧酸鹽可選自下列族群，其包含：稀土維爾烯酸鹽(versatate)，稀土新癸酸鹽(rare earth neodecanoate)、稀土丙酸鹽(rare earth octanoate)、稀土2-乙基己酸鹽(rare earth 2-ethyl hexanoate)、稀土環烷酸鹽(rare earth naphthenate)，及其混合物；及

c) 該溶劑可選自下列族群，其包含：己烷、環己烷、戊烷(pentane)、辛烷(octane)、環戊烷



六、申請專利範圍

(cyclo-pentane)、甲基環戊烷
(methylcyclopentane)，及其混合物。

- 11、依申請專利範圍第9項所述之方法，其中該溶劑先添加或與該固體稀土羧酸鹽同時添加。
- 12、依申請專利範圍第11項所述之方法，其中該溶劑可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2,2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸、亞甲基二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、伸二丙基二醇、乙二醇甲基乙醚、二丁基乙醚、甲醯胺，及其混合物。
- 13、依申請專利範圍第12項所述之方法，其中該溶劑可選自下列族群，其包含：丙酸、丁酸、辛酸、乙二醇、甲醯胺，及其混合物。
- 14、依申請專利範圍第9項所述之方法，其中包含以下步驟：

- I) 清洗，
- II) 灌注，或
- III) 清洗及灌注，

該固體稀土羧酸鹽在一溶劑中，其中該溶劑可選自下列族群，其包含：

- a) 羧酸類，

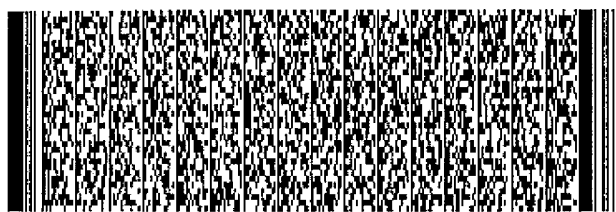


六、申請專利範圍

- b) 醇類，
- c) 與羧酸相關之鹼類，
- d) 多元酸，
- e) 二醇類，
- f) 二醇衍生物，
- g) 三烷基磷酸，
- h) 丁三酸酐，
- i) 二甲砷類，
- j) 甲醯胺類，
- k) 胺類，
- l) 弗侖斯(furons)，
- m) 乙醚類，
- n) 派瑞戴斯(pyradines)，
- o) 絲龍(silones)，
- p) 酮類，及
- q) 以上之混合物。

15、依申請專利範圍第14所述之方法，其中

- a) 該溶劑可選自下列族群，其包含：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、月桂酸、三甲基乙酸、2,2-二甲基丁酸、三級丁基乙酸、2-丙基戊酸、2-乙基己酸、環烷酸、維爾烯酸、己二酸、3-甲基己二酸、乳酸、二甘醇酸、環己烷羧酸、環己烷丙酸、亞甲基二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、伸二丙基二醇、乙二醇甲基乙醚、二丁基乙醚、甲醯



六、申請專利範圍

胺，及其混合物。

- b) 該固體稀土羧酸鹽可選自下列族群，其包含：稀土維爾烯鹽(versatate)，稀土新癸酸鹽(rare earth neodecanoate)、稀土丙酸鹽(rare earth octanoate)、稀土2-乙基己酸鹽(rare earth 2-ethylhexanoate)、稀土環烷酸鹽(rare earth naphthenate)，及其混合物。



年 月 日 修正

申請日期：88.7.1 案號：88111339

類別：C1F 1/00

修正 90.3.27
本 年 月 日
補充

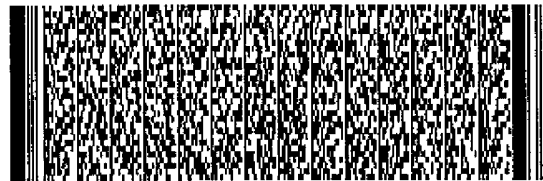
(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

458945

一、發明名稱	中文	製備粉狀固體稀土羧酸鹽具有改良脂肪族溶劑之溶解度做為高活性之威格勒-那塔(Ziegler Natta)系統催化劑之方法
	英文	Powdery, Solid Rare Earth Carboxylates with Improved Solubility in Aliphatic Solvents which are Highly Active Catalysts in Ziegler-Natta Systems
二、發明人	姓名(中文)	1. 茱莉 林 雪琳 蓋勒 2. 克南 英盧 3. 安-那蒂耶 佛根朗 4. 尚-皮耶. 古夫
	姓名(英文)	1. Julie Lynn Shreeve KEYER 2. Kenan YUNLU 3. Anne-Nadine FORGERON 4. Jean-Pierre CUIF
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 加拿大 4. 法國
	住、居所	1. 美國紐澤西州09520東溫莎-布朗史東路22號 2. 美國紐澤西州08540普林斯頓-沙耶路526號 3. 加拿大諾瓦史提-班佛區-艾德米拉-寇夫大道40號 4. 法國拉羅雀列12000馬利亞斯路-列波依度羅10號
三、申請人	姓名(名稱)(中文)	1. 羅迪亞公司
	姓名(名稱)(英文)	1. RHODIA INC.,
	國籍	1. 美國
	住、居所(事務所)	1. 美國紐澤西08512克雷貝里市遠景平原路259號
	代表人姓名(中文)	1. 約翰 A. 席登
	代表人姓名(英文)	1. John A. Shedden



六、申請專利範圍

1、一種製備固體稀土羧酸鹽之方法，其步驟包含：於試劑反應之前或同時加入一或多種試劑添加至一溶劑中，其中該溶劑選自下列族群，其包含：

- a) 羧酸類，
- b) 醇類，
- c) 與羧酸相關之鹼類，
- d) 多元酸，
- e) 二醇類，
- f) 二醇衍生物，
- g) 三烷基磷酸，
- h) 丁三酸酐，
- i) 二甲砷類，
- j) 甲鹽胺類，
- k) 胺類，
- l) 弗倫斯(furons)，
- m) 乙醚類，
- n) 派瑞戴斯(pyradines)，
- o) 絲龍(silones)，
- p) 酮類，及
- q) 以上之混合物；

一沉澱過程製備固體稀土羧酸鹽，其步驟包含：

- a) 添加一羧酸至一溶劑以生成一混合物，其中溶劑可選自下列族群，包含羧酸、羧酸之鹼性化合物，醇類，及其混合物；

