公告本

附件：第85108249號專利申請案中文說明書修正頁

民國87年10月呈

申請日期	85 年 7 月 8 日
案號	85108249
類別	C08F 4/00

（以上各欄由本局填註）

433824

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	立體剛性的二茂金屬化合物
	英文	Stereorigid metallocene compound
二、發明創作人	姓名	(1) 麥可・亞巴克 Aulbach, Michael (2) 法蘭克・古伯 Küber, Frank (3) 麥可・理德 Riedel, Michael
	國籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國賀夫曼雷因葛街六一號 RheingaustraBe 61, D-65719 Hofheim, Germany (2) 德國歐伯塞爾布里必斯克街十號 BleibiskopfstraBe 10, D-61440 Oberursel, Germany (3) 德國杜契地法蘭克福吉森漢門史翠斯９５號 GeisenheimerstraBe 95, 60529 Frankfurt, Deutschland, Germany
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 赫斯特化工廠 Hoechst Aktiengesellschaft
	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) 漢斯・卓諾 Zauner, Hans 喬傑・路茲 Lutz, Jurgen

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

438824

申請日期	85 年 7 月 8 日
案號	85108249
類別	

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	
	英文	
二、發明 創作 人	姓名	⑷ 富雷第・賀莫麥茲門 Helmer-Metzmann, Freddy
	國籍	⑷ 德國
	住、居所	⑷ 德國杜契地阿遜汗史蝶克威格５號 Stadecker Weg 5, 55270 Essenheim, Deutschland, Germany
三、申請人	姓名（名稱）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名	

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

438824

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

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 6 月 19 日	19522105.2	☑無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（1 ）

本發明係關於一種特殊立體剛性的二茂金屬化合物，及亦關於一種在該特殊立體剛性的二茂金屬化合物之存在下製備聚烯之方法。

文獻上（EP 129 368，EP 351 392）已知到利用可溶性二茂金屬化合物結合鋁氧烷或其它輔觸媒來製備聚烯的方法，由於它們（指鋁氧烷和輔觸媒）的路易士酸性，可以將中性二茂金屬轉化成陽離子及將後者安定。

第一次有機金屬化學雜誌關於應用有機金屬化學的會議之會議記錄第136頁說明一種具有經取代的三環烴當作配位子系統的二茂金屬。

利用基於二烷基或二鹵化之雙（環戊二烯）鋯的可溶性二茂金屬化合物合併低聚性鋁氧烷以獲得無規聚合物，由於它們不均衡及不適當的產品性質，而幾乎沒有工業重要性。此外，無法得到某些烯共聚物

二氯化二茂鋯之衍生物，其中二經取代的環戊二烯基經由亞甲基、伸乙基或伸二甲基矽烷基橋而互相連接，由於它們的構形剛性，可用於烯類之同形特異性聚合作用中當作輔觸媒（化學通訊1989，第1853至1856頁或EP－A 0 316 155）。就製備具有高結晶度及高熔點的高度順排聚合物而言，具有（經取代的）茚基當作配位子的二茂金屬係屬特別重要的（EP 485 823，EP 530 647）。

對聚烯其之性質輪廓在該兩極端之間者亦有大的興趣

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（2 ）

。

本發明之目的在於提供一種二茂金屬化合物，其避免先前技藝之缺點且適用於製備聚烯。

本發明因此提供一種立體剛性的二茂金屬化合物，具有當作配位子的至少二個經取代或未經取代之環戊二烯基，環戊二烯基經由五員環而互相連接，其中至少一個環戊二烯基被稠合在連接的五員環上，且立體剛性的二茂金屬化合物之配位子系統係不同於4－〔η^5－3′－烷基環戊二烯基）－4，6，6－三甲基－（η^5－2－烷基－四氫戊搭烯〕。

在決定連接的五員環中之環原子數時，那些稠合到連接的五員環上之環戊二烯基的碳原子數（其由於稠合而爲連接的五員環之一部分）亦要被計算。此處不計算連接的五員環上之可能取代基。

較宜上，連接的五員環上有當作取代基的環戊二烯基（即是，環戊二烯經由一共價鍵而鍵結到連接的五員環），且另有一個環戊二烯基稠合到連接的五員環上。環戊二烯基可爲未經取代或經取代的。稠合到連接之五員環上的環戊二烯基較佳係未經取代的。

經取代的環戊二烯基較佳帶有一個或多個C_1－C_{10}－基，如C_6－C_{20}－烷基、C_6－C_{20}－芳基（例如苯基或萘基）或二個或多個C_1－C_{30}－基以形成一環系統。

經取代的環戊二烯基之例子爲甲基環戊二烯基、甲基第三丁基環戊二烯基、第三丁基環戊二烯基、異丙基環戊

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（3）

二烯基、二甲基環戊二烯基、三甲基環戊二烯基、苯基環戊二烯基、二苯基環戊二烯基、茚基、甲基茚基、乙基茚基、第三丁基茚基、三甲基矽烷基茚基、甲基苯基茚基、乙基苯基茚基、甲基萘基茚基、甲基異丙基茚基、苯並茚基、甲基－4，5－苯並茚基、甲基－α－苊萘茚基、甲基二異丙基茚基、芴基、甲基芴基或二第三丁基芴基。

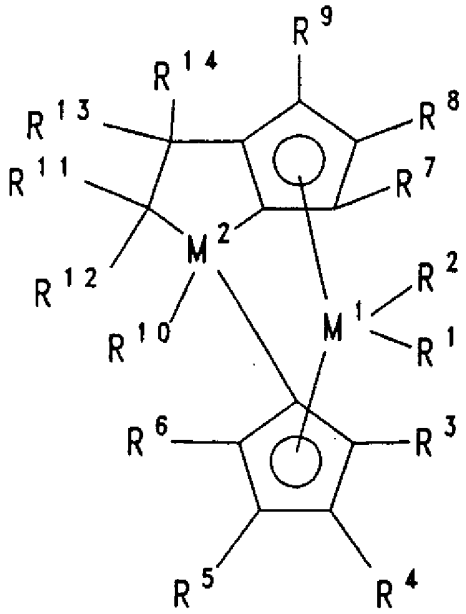
連接的五員環較佳係脂族的且亦可含有雜原子如氮、氧、硫、矽或鍺。連接的五員環亦可帶有取代基如C_1－C_{40}－基（例如C_1－C_{10}－烷基或C_6－C_{20}－芳基）。

本發明二茂金屬化合物的中心單元$M^1R^x_n$較佳係由過渡金屬原子M^1構成，較佳係來自於元素周期表的族ＩＩＩｂ、ＩＶｂ、Ｖｂ或ＶＩｂ，其帶有n個取代基R^x，R^x係相同或不同且較佳各係C_1－C_{40}－基、鹵素原子、ＯＨ基或氫原子。取代基R^x之數目與經取代或未經取代的環戊二烯基（配位子）之數目的總和係對應於過渡金屬M^1的價數。

本發明立體剛性的二茂金屬化合物較佳具有式Ｉ

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（4）



(I)

其中

M^1 係周期表的族ＩＩＩｂ、ＩＶｂ、Ｖｂ或ＶＩｂ之金屬，

M^2 係碳、矽或鍺，

R^1與R^2相同或不同且各係氫原子、C_1-C_{40}－基如C_1-C_{10}－烷基、C_1-C_{10}－烷氧基、C_6-C_{10}－芳基、C_6-C_{25}－芳氧基、C_2-C_{10}－烯基、C_7-C_{40}－芳烷基或C_7-C_{40}－芳烯基、ＯＨ基、鹵素原子或NR^{15}_2，其中R^{15}係鹵素原子、C_1-C_{10}－烷基或C_6-C_{10}－芳基，或R^1和R^2與連接它們的碳原子一起形成一環系統，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8及R^9係相同或不同且各係氫原子、鹵素原子、C_1-C_{40}－基如C_1-C_{10}－烷基（其爲鹵代的）、C_6-C_{30}－芳基（其可爲鹵代的）、C_6-C_{20}－芳氧基、C_2-C_{12}－烯基、C_7-C_{40}－芳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（5）

烷基、C_7-C_{40}-烷芳基或C_8-C_{40}-芳烯基、$-SiR^{15}_3$、$-NR^{15}_2-$、$-SiOR^{15}_3-$、$-SiSR^{15}_3-$或$-PR^{15}_2$基，其中R^{15}係相同或不同且各係鹵素原子、C_1-C_{10}-烷基或C_6-C_{10}-芳基或形成一環系統，或二個多個相鄰基R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8及R^9與連接它們的原子一起形成一環系統，其較佳含有4至40個碳原子，特佳6至20個碳原子，R^{10}係氫原子或C_1-C_{40}-基如C_1-C_{20}-烷基、C_1-C_{10}-烷氧基、C_6-C_{20}-芳基、C_6-C_{20}-芳氧基、C_2-C_{12}-烯基、C_7-C_{40}-芳烷基、C_7-C_{40}-烷芳基或C_8-C_{40}-芳烯基，其可各帶有基$-NR^{15}_3-$、$-SiR^{15}_3-$、$-SR^{15}_2-$或$-OSiR^{15}_3$，其中R^{15}係鹵素原子、C_1-C_{10}-烷基或C_6-C_{10}-芳基，或R^{10}連接基R^3、R^4、R^5及R^6中的一個或多個，R^{11}與R^{12}相同或不同且各係氫原子、C_1-C_{40}-基如C_1-C_{20}-烷基、C_1-C_{10}-烷氧基、C_6-C_{20}-芳基、C_2-C_{12}-烯基、C_7-C_{40}-芳烷基、C_7-C_{40}-烷芳基或C8-C40-芳烯基，其可各帶有基如$-NR^{15}_3-$、$-SR^{15}_2-$、$-SiR^{15}_3-$或$-OSiR^{15}_3$，其中R^{15}係鹵素原子、C_1-C_{10}-烷基或C_6-C_{10}-芳基，

R^{13}與R^{14}相同或不同且各係氫原子、C_1-C_{40}-基如C_1-C_{20}-烷基、C_1-C_{10}-烷氧基、C_6-C_{20}-芳基、C_2-C_{12}-烯基、C_7-C_{40}-芳烷基、C_7-C_{40}

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（6）

－烷芳基或C_8－C_{40}－芳烯基，其可各帶有基－NR^{15}_3－、－SR^{15}_2－、－SiR^{15}_3－或－$OSiR^{15}_3$，其中R^{15}係鹵素原子、C_1－C_{10}－烷基或C_6－C_{10}－芳基，其中若M^2係碳且R^{10}、R^{13}及R^{14}係甲基時，則基R^3、R^5、R^6、R^7及R^9中至少一個係不同於氫及／或R^8係氫。

就式（Ⅰ）化合物而言，其較佳爲：

M^1係元素周期表的族ⅣＢ之金屬，如鈦、鋯或鉿，尤其是鋯，

R^1與R^2相同或不同且各係C_1－C_4－烷基或鹵素原子如氟、氯、溴或碘，尤其是氯，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8與R^9係相同或不同且各係氫原子C_1－C_{10}－烷基或C_6－C_{24}－芳基，或二個或多個相鄰基R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8及R^9與連接它們的原子一起形成一芳環或脂環系統，具有4至20個碳原子，

R^{10}係氫原子、C_6－C_{24}－芳基或C_1－C_{10}－烷基，尤其是C_1－C_4－烷基，

M^2係碳，

R^{11}與R^{12}相同或不同且R^{11}係氫原子、C_1－C_{10}－基，尤其是C_1－C_4－烷基或C_6－C_{10}－芳基，而R^{12}係氫原子，及

R^{13}與R^{14}相同或不同且各係氫原子、C_1－C_{10}－基，尤其是C_1－C_4－烷基或C_6－C_{10}－芳基，且基R^3、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（7）

R^5、R^6、R^7及R^9中至少一個係不同於氫及／或R^8係氫。

特佳的式（I）化合物爲其中：

M^1係鋯，

R^1與R^2相同或不同且各係鹵素原子、尤其是氯，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8與R^9係相同或不同且各係氫原子、C_1-C_4－烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或異丁基或C_6-C_{14}－芳基如苯基或萘基，或R^3及R^4及／或R^5及R^6與連接它們的原子一起形成一芳烴環系統，具有4至20個碳原子，尤其是六員環，其可依次地被取代。

R^8係氫原子，

M^2係碳原子，

R^{10}係氫原子、C_1-C_6－烷基，尤其是甲基，或C_6-C_{10}－芳基，

尤其是苯基，

R^{11}與R^{12}相同且各係氫原子，及

R^{13}與R^{14}相同或不同且各係甲基或苯基。

本發明二茂金屬化合物的例子爲：

〔4－（η^5－環戊二烯基）（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鈦

〔4－（η^5－環戊二烯基）（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－環戊二烯基）（η^5－4，5－四氫戊搭烯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（8）

）〕二氯鉿

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4－乙基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－6－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4－乙基－6－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4－苯基－6－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－6，6－二苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4－甲基－6，6－二苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4，6，6－三苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（9）

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－6，6－二甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4－苯基－6，6－二甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－6－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－6－丁基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4，6－二甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4－苯基－6－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－環戊二烯基）－4－苯基－6－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（10）

氯鈦

〔4－（η⁵－茚基）（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鉿

〔4－（η⁵－茚基）－4－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－6－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4－苯基－6－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－6，6－二苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4－甲基－6，6－二苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4，6，6－三苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（11）

〔4－（η^5－茚基）－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－茚基）－4－乙基－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－茚基）－4－苯基－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－茚基）－6－甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－茚基）－6－乙基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－茚基）－6－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－茚基）－4，6－二甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－茚基）－4－苯基－6－甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－茚基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－茚基）－4－苯基－6－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（12）

〔4－（η⁵－茚基）（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鈦

〔4－（η⁵－茚基）（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鉿

〔4－（η⁵－茚基）－4－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－6－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4－苯基－6－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－6，6－二苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4－甲基－6，6－二苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4，6，6－三苯基－（η⁵－4

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（13）

，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－6，6－二甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4－苯基－6，6－二甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－6－甲基－6，6－二甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－6－苯基－6，6－二甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4，6－二甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4－苯基－6－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－茚基）－4－苯基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3，5，6，7－四氫茚基）（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鈦

〔4－（η⁵－4，5，6，7－四氫茚基）（η⁵－4，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（14）

5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－4，5，6，7－四氫茚基）（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鉿

〔4－（η⁵－4，5，6，7－四氫茚基）－4－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－4，5，6，7－四氫茚基）－4－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－4，5，6，7－四氫茚基）－6－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－4，5，6，7－四氫茚基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－4，5，6，7－四氫茚基）－4－苯基－6－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－4，5，6，7－四氫茚基）－6，6－二苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－4，5，6，7－四氫茚基）－4－甲基－6，6－二苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－4，5，6，7－四氫茚基）－4，6，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（15）

6－三苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－4，5，6，7－四氫茚基）－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－4，5，6，7－四氫茚基）－4－乙基－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－4，5，6，7－四氫茚基）－4－苯基－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－4，5，6，7－四氫茚基）－6－甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－4，5，6，7－四氫茚基）－6－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－4，5，6，7－四氫茚基）－4，6－二甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－4，5，6，7－四氫茚基）－4－苯基－6－甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－4，5，6，7－四氫茚基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－4，5，6，7－四氫茚基）－4－苯基－6－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（16）

〔4－（η^5－3′－甲基環戊二烯基）－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－3′－異丙基環戊二烯基）－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－3′－苄基環戊二烯基）－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－3′－甲基環戊二烯基）－4－甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－3′－異丙基環戊二烯基）－4－甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－3′－苄基環戊二烯基）－4－甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－3′－甲基環戊二烯基）－4－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－3′－異丙基環戊二烯基）－4－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－3′－苄基環戊二烯基）－4－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η^5－3′－異丙基環戊二烯基）－4，6－二甲基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（17）

〔4－（η⁵－3′－苄基環戊二烯基）－4，6－二甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－甲基環戊二烯基）－4－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－異丙基環戊二烯基）－4－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－苄基環戊二烯基）－4－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－甲基環戊二烯基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－異丙基環戊二烯基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－苄基環戊二烯基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－甲基環戊二烯基）－2－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－異丙基環戊二烯基）－2－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－苄基環戊二烯基）－2－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（18）

〔4－（η⁵－3′－異丙基環戊二烯基）－2－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－苯基環戊二烯基）－2－異丙基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－甲基環戊二烯基）－2，4－二甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－異丙基環戊二烯基）－2－異丙基－4－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－苯基環戊二烯基）－2－苯基－4－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－異丙基環戊二烯基）－2－苯基－4－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

〔4－（η⁵－3′－苯基環戊二烯基）－2－異丙基－4－甲基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

本發明上述化合物的命名將藉化合物〔4－（η⁵－3′－異丙基環戊二烯基）－6－苯基－（η⁵－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯之助來說明。

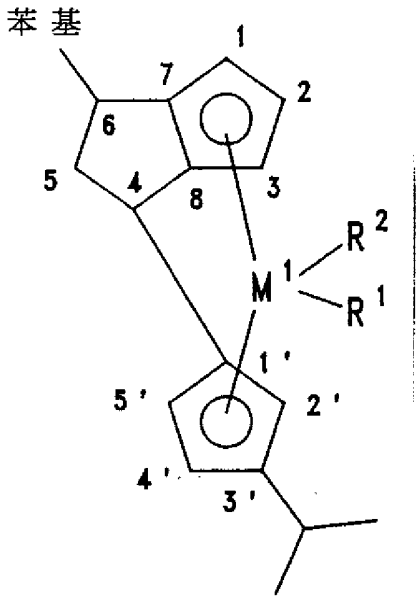
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（19）



本發明二茂金屬的製備將藉以下式ＶＩ二茂金屬的反應架構來說明。此架構中，M^4係元素周期很之主族Ｉａ、ＩＩａ或ＩＩＩａ的金屬，Ｈａｌ係鹵素原子，基R^3－R^{11}、R^{13}及R^{14}係如式Ｉ中所定義且R^{12}係氫。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

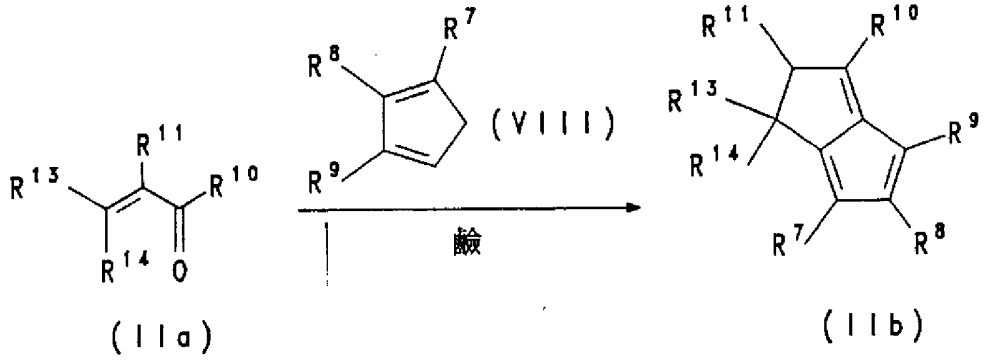
訂

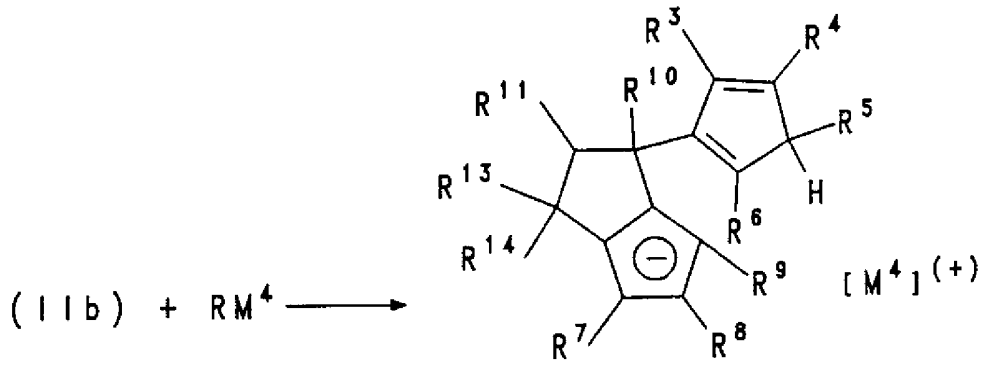
線

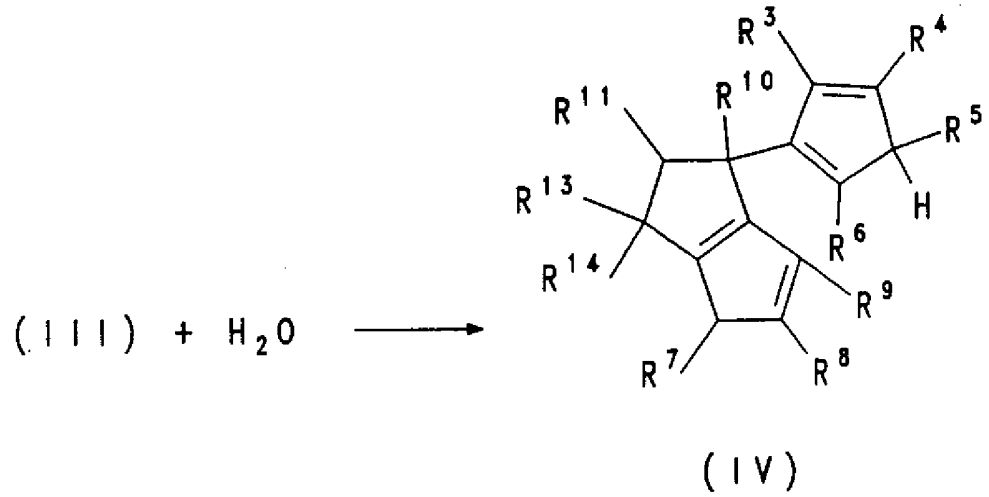
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（20）







（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

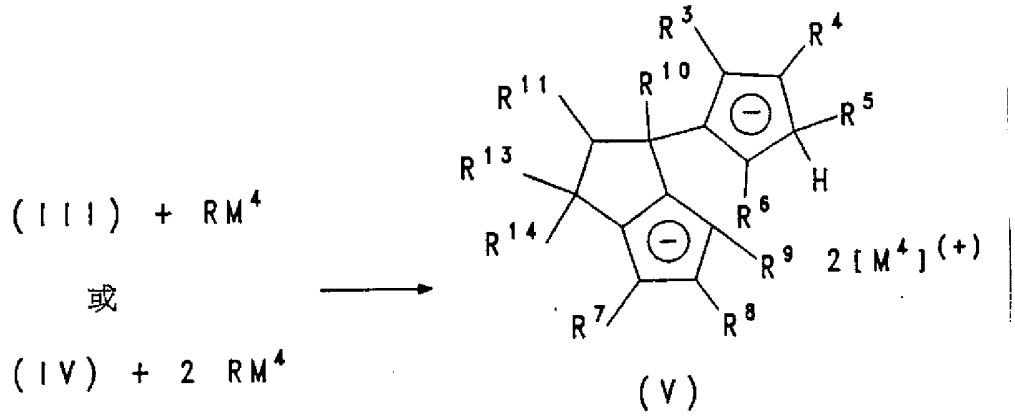
裝

訂

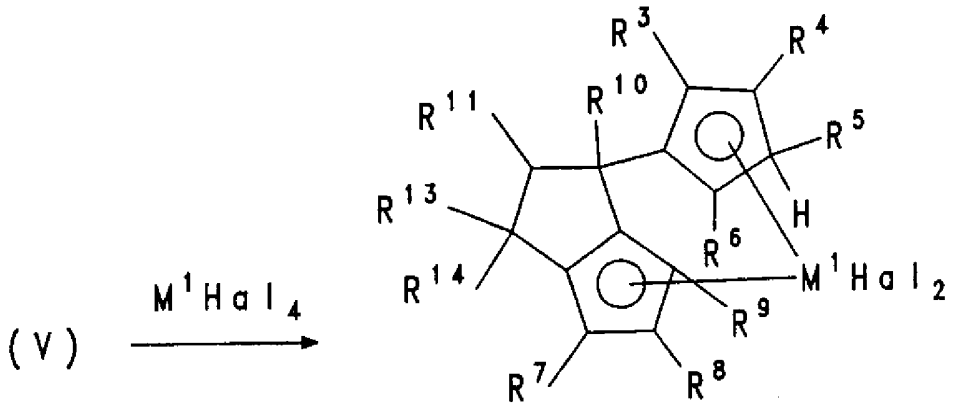
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（21）



(V)



(VI)

式ＩＩｂ化合物可藉文獻之方法由α，β－未飽和酮（化學報告１２３，５４９（１９９０），有機化學雜誌５４，４９８１（１９８９）製備得。

藉與化合物ＲＭ⁴反應而完成式ＩＩｂ化合物之反應以獲得配位子系統ＩＩＩ，化合物ＲＭ⁴可爲有機金屬化合物（例如環戊二烯基鋰、茚基鋰、芴基鋰）或格里那（Grignard）試劑（例如環戊二烯基ＭｇＨａｌ、茚基ＭｇＨａｌ、芴基ＭｇＨａｌ）。

藉用（例如）丁基鋰之去質子化作用可直接將式ＩＩＩ鹽轉化成對應的式Ｖ二陰離子化合物。化合物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（22）

ＩＩＩ之水解會形成雙環戊二烯化合物ＩＶ，其爲結構異構物之混合物且可藉層析而純化。

用（例如）丁基鋰使ＩＶ雙重去質子而形成式Ｖ二陰離子化合物，其與M^1Hal_4反應而得到式ＶＩ二茂金屬。

式ＶＩ二茂金屬可與有機金屬化合物反應如與格里那（Grignard）試劑或烴－鋰試劑反應以獲得式Ｉ二茂金屬，其R^1及R^1係非鹵素。獲得式ＶＩ橋連二茂金屬的反應及所欲錯合物的分離係原則上已知的。爲這目的，使式Ｖ二陰離子於鈍性溶劑中與對應的鹵化金屬如四氯化鋯反應。式ＶＩ二茂金屬亦可直接由對應的式ＩＩ二富烯合成得，不需要分離中間體。

適合的溶劑係脂族或芳族溶劑如己烷或甲苯，醚溶劑如四氫呋喃或乙醚或鹵代烴如二氯甲烷或鹵代芳烴如鄰二氯苯。

製備本發明二茂金屬化合物的另一可行方式係使配位子前驅物ＶＩＩ與環戊二烯ＶＩＩＩ反應，其各可由文獻上已知之程序製備得。依照一種文獻上已知的程序，化合物ＩＸ可被熱環化以得到配位子前驅物Ｘ（化學報告１２０，１６１１（１９８７））。用有機金屬化合物（例如環戊二烯基鋰、茚基鋰、芴基鋰）或格里那試劑來進行Ｘ至ＸＩ的反應。

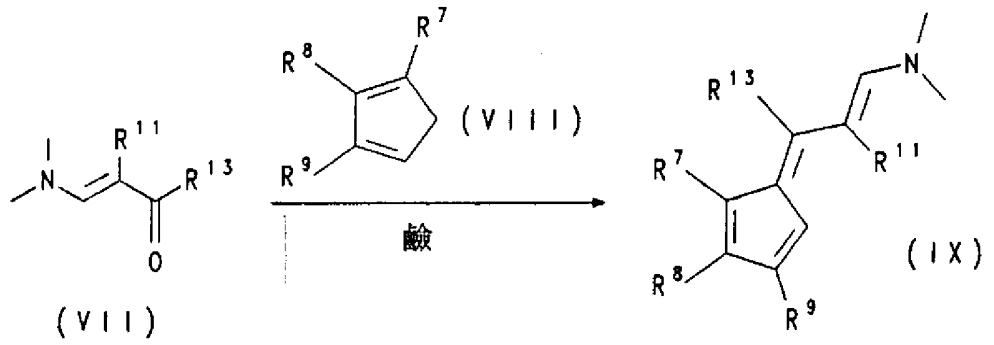
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

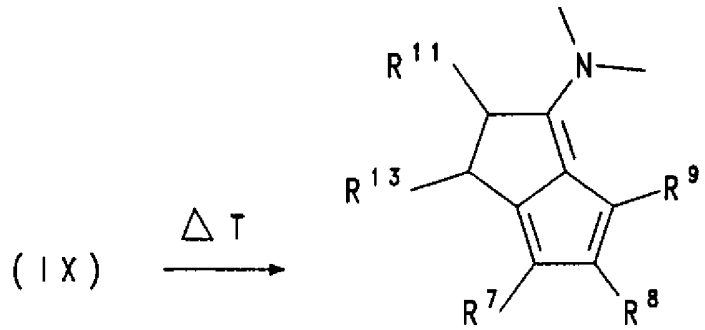
訂

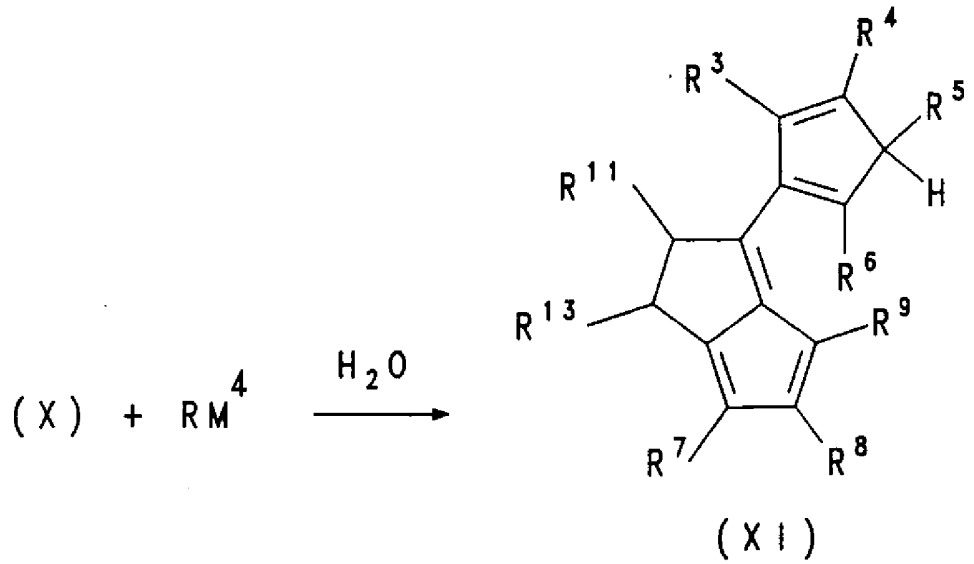
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（23）







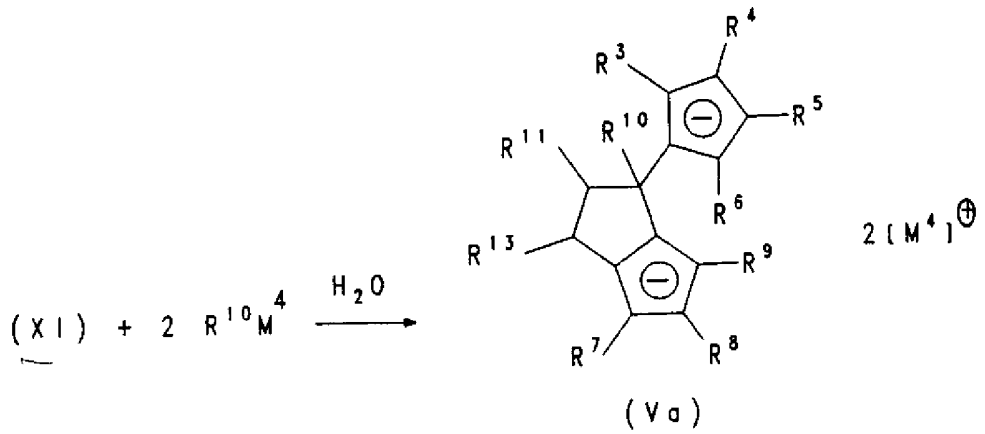
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（24）

式Ｖａ二陰離子化合物可由Ｘ與有機金屬試劑（例如苯基鋰、甲基鋰、正丁基鋰或格里那試劑）反應而直接獲得。用水來水解Ｖａ會導致產生配位子前驅物ＩＶ。

形成式ＶＩａ橋連二茂金屬的反應與所欲錯合物的分離係原則上已知的。爲這目的，使式Ｖａ二陰離子於鈍性溶劑中與對應的鹵化金屬如四氯化鋯反應。式ＶＩａ二茂金屬亦可直接由結構Ｘ之富烯合成得，不需要分離中間體。

適合的溶劑係脂族或芳族溶劑如己烷或甲苯，醚溶劑如四氫呋喃或乙醚或鹵代烴如二氯甲烷或鹵代芳烴如鄰二氯苯。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

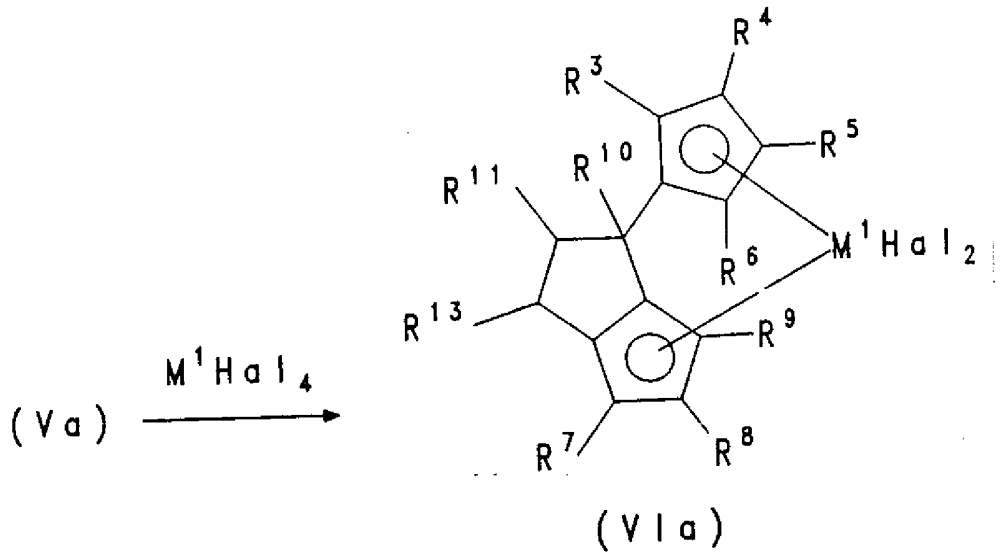
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

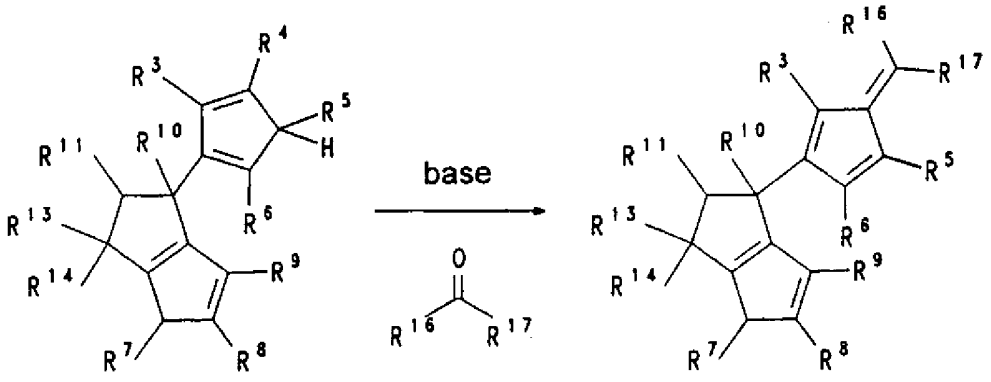
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（25）



(VIa)

可藉文獻之方法使式ＩＶ雙環戊二烯基化合物（其中基Ｒ³至Ｒ⁶中至少一個及基Ｒ⁷至Ｒ⁸中至少一個係不同於氫）反應而獲得式ＩＶｂ或ＩＶｃ之富烯。此由以下反應架構所說明。其中Ｒ¹⁶、Ｒ¹⁷、Ｒ¹⁹及Ｒ²⁰係相同或不同且係如Ｒ¹⁰所定義。



(IV)　　(IVb)

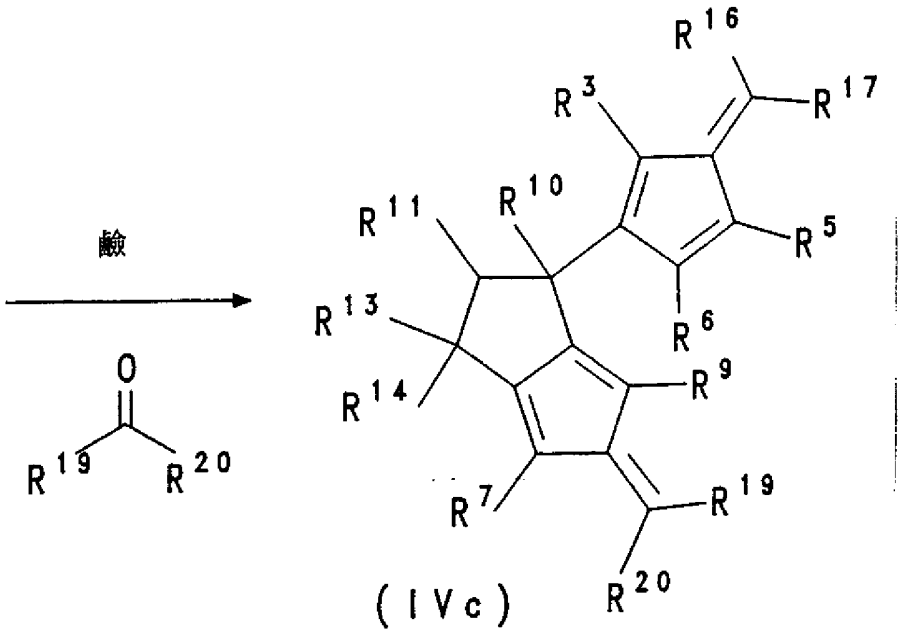
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

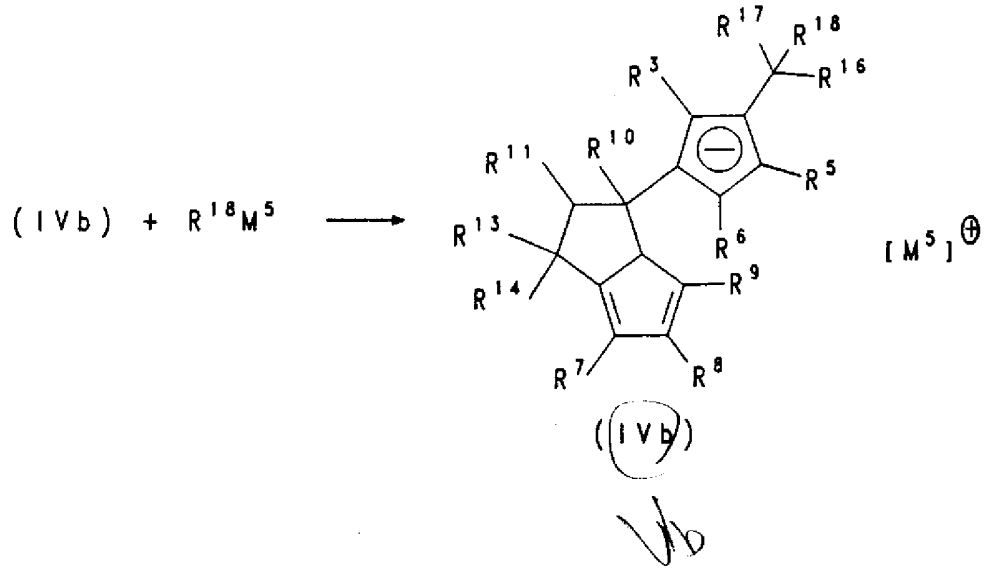
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（26）



（IVc）

富烯ＩＶｂ式與$R^{18}M^5$有機金屬化合物之反應（其中R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19}及R^{20}係相同或不同且係如R^{10}所定義；M^5係如M^4所定義）會導致形成單陰離子化合物ＩＩＩ。使用二當量的$R^{18}M^5$會直接導致形成二陰子化合物Ｖｂ。



（IVb）

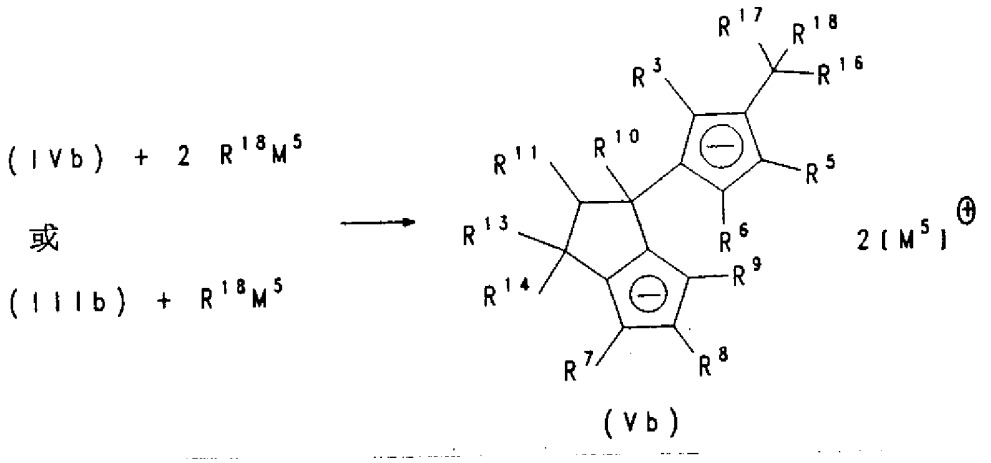
Vb

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

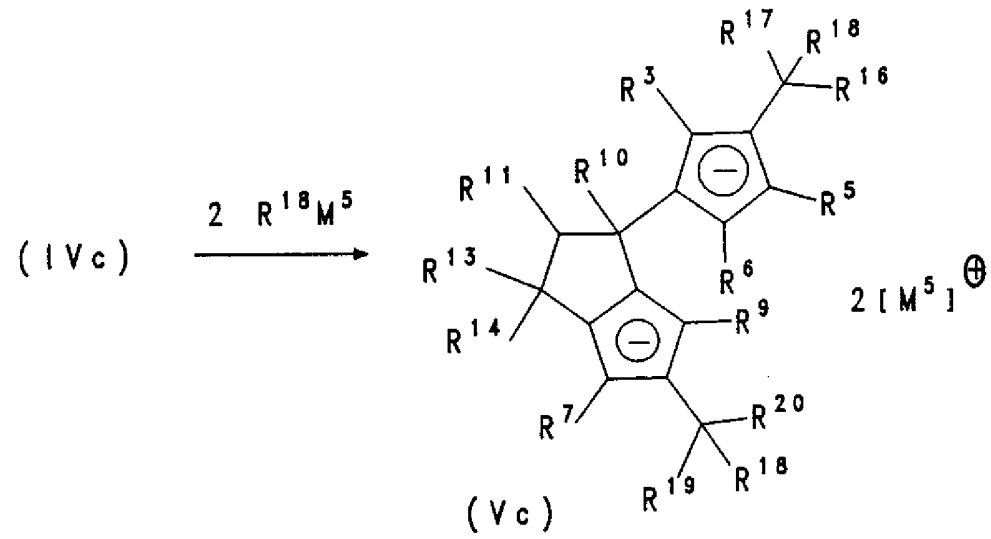
裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（27）



以對應於ＩＶａ之反應方式使富烯ＩＶｃ反應會導致形成二陰離子化合物Ｖｃ。



式Ｖ雙環戊二烯基陰離子可與化合物$R^{21}{}_pM^6X$反應，其中

M^6 係主族ＩＩＩ－Ｖ之元素，

Ｘ 係脫離基如鹵素、甲苯磺酸根、三氟甲烷磺酸根、

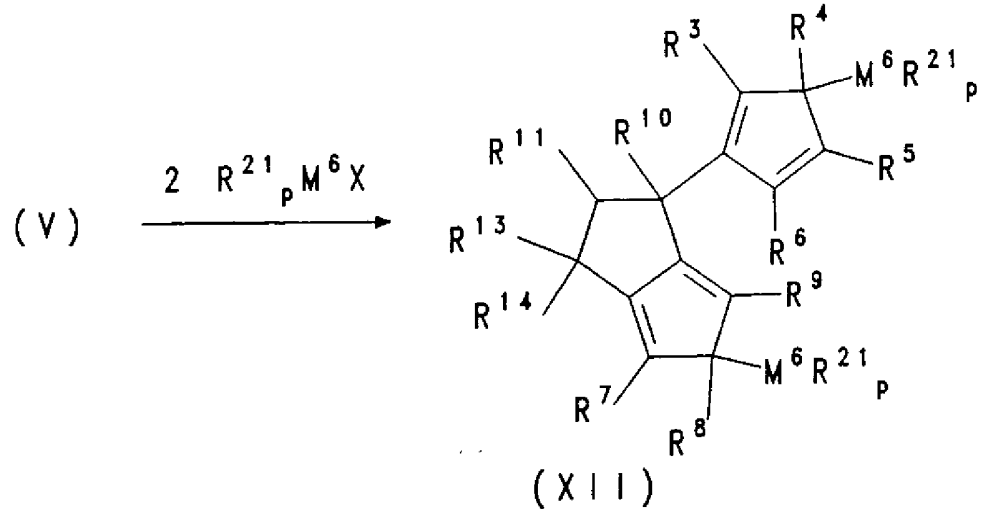
R^{21}係如R^{10}所定義，及

ｐ 係整數１至５。

此由以下反應架構所說明：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（28）



(XII)

可使式ＸＩＩ化合物（其中基Ｒ³至Ｒ⁶中至少一個及基Ｒ⁷至Ｒ⁹中至少一個係不同於氫）反應而獲得本發明之二茂金屬。

式ＩＩｂ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖ、ＶＩ、Ｘ、ＸＩ、Ｖａ、ＶＩａ、ＩＶｂ、ＩＶｃ、Ｖｂ、Ｖｃ及ＸＩＩ化合物中，Ｒ¹²係氫。式Ｘ、ＸＩ、Ｖａ及ＶＩａ化合物中，Ｒ¹⁴係氫。用（例如）丁基鋰之去質化作用可直接將式ＩＩＩｂ之鹽轉化成對應的式Ｖａ二陰離子化合物。以對應於Ｖ之反應獲得ＶＩ的方式來進行反應而得到式Ｉ橋連的二茂金屬。

本發明二茂金屬係爲烯聚合反應用的高度活性觸媒成分。視配位體之取代樣式而定，能以異構混合物形成二茂金屬。二茂金屬較佳以純異構物來使用。對大多數情況而言，使用消旋物係足夠的。

然而，亦可以使用（＋）或（－）形式的純鏡像異構物。純鏡像異構物使能製備得光學活性聚合物。然而，應

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（29）

將二茂金屬之組態異構形式分開，因爲該些化合物的聚合一活性中心（金屬原子）會產生具有不同特性的聚合物。對某些應用而言，例如撓性模塑，此可能相當適宜的。

本發明亦提供一種於觸媒之存在下藉聚合至少一種烯以製備聚烯的方法，該觸媒包括至少一種輔觸媒及至少一種立體剛性的二茂金屬化合物，具有當作配位子的至少二個經取代或未經取代之環戊二烯基，環戊二烯基經五員環而互相連接，其中至少一個環戊二烯基稠合到連接之五員環上。術語聚合包含均聚合及共聚合。

在決定本發明方法所用的二茂金屬化合物的連接之五員環中的環原子數時，那些稠合到連接的五員環上的環戊二烯基之碳原子數（其由於稠合而爲連接的五員環的一部分）亦要被計算。本文中不計算連接的五員環上的可能取代基。

較宜上，本發明方法所用之二茂金屬化合物之連接的五員環上有當作取代基的環戊二烯基（即是，環戊二烯基經由一共價鍵而鍵結到連接的五員環），且另有一個環戊二烯基稠合到連接的五員環上。環戊二烯基可爲未經取代或經取代的。稠合到連接的五員環上之環戊二烯基較佳係未經取代的。

經取代的環戊二烯基較佳帶有一個或多個C_1-C_{30}－基，如C_1-C_{10}－烷基、C_6-C_{20}－芳基（例如苯基或萘基）或二個或多個C_1-C_{30}－基以形成一環系統。

經取代的環戊二烯基之例子爲甲基環戊二烯基、甲基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（30）

第三丁基環戊二烯基、第三丁基環戊二烯基、異丙基環戊二烯基、二甲基環戊二烯基、三甲基環戊二烯基、苯基環戊二烯基、二苯基環戊二烯基、茚基、甲基茚基、乙基茚基、第三丁基茚基、三甲基矽烷基茚基、甲基苯基茚基、乙基苯基茚基、甲基萘基茚基、甲基異丙基茚基、苯並茚基、甲基－4，5－苯並茚基、甲基－α－苊萘茚基、甲基二異丙基茚基、芴基、甲基芴基或二第三丁基芴基。

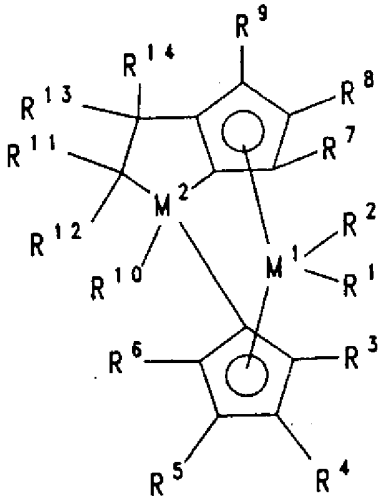
本發明方法所用之二茂金屬化合物的連接之五員環較佳係脂族的且亦可含有雜原子如氮、氧、硫、矽或鍺。連接之五員環亦可帶有取代基如C_1-C_{40}－基（例如C_1-C_{10}－烷基或C_6-C_{20}－芳基）。

本發明方法所用之二茂金屬化合物的中心單元$M^1R^x_n$較佳係由過渡金屬原子M^1構成，較佳係來自於元素周期表的族ＩＩＩｂ、ＩＶｂ、Ｖｂ或ＶＩｂ，其帶有n個取代基R^x，R^x係相同或不同且較佳各係C_1-C_{40}－基、鹵素原子、ＯＨ基或氫原子。取代基R^x之數目與經取代或未經取代的環戊二烯基（配位子）之數目的總和係對應於過渡金屬M^1的價數。

本發明方法中，較佳係使用式Ｉ之立體剛性的二茂金屬化合物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（31）



（I）

其中

M^1係周期表的族ＩＩＩb、ＩＶb、Ｖb或ＶＩb之金屬，

M^2係碳、矽或鍺，

R^1與R^2相同或不同且各係氫原子、C_1-C_{40}-基如C_1-C_{10}-烷基、C_1-C_{10}-烷氧基、C_6-C_{10}-芳基、C_6-C_{25}-芳氧基、C_2-C_{10}-烯基、C_7-C_{40}-芳烷基或C_7-C_{40}-芳烯基、ＯＨ基、鹵素原子或NR^{15}_2，其中R^{15}係相同或不同且各係鹵素原子、C_1-C_{10}-烷基或C_6-C_{10}-芳基，或R^1和R^2與連接它們的碳原子一起形成一環系統，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8及R^9係相同或不同且各係氫原子、鹵素原子、C_1-C_{40}-基如C_1-C_{10}-烷基（其爲鹵代的）、C6-C30-芳基（其可爲鹵代的）、C_6-C_{20}-芳氧基、C_2-C_{12}-烯基、C_7-C_{40}-芳烷基、C_7-C_{40}-烷芳基或C_8-C_{40}-芳烯基、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（32）

－SiR$^{15}_3$、－NR$^{15}_2$－、－SiOR$^{15}_3$－、－SiSR$^{15}_3$－或－PR$^{15}_2$基，其中R^{15}係相同或不同且各係鹵素原子、C$_1$－C$_{10}$－烷基或C$_6$－C$_{10}$－芳基或形成一環系統，或二個多個相鄰基R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^{8}及R^{9}與連接它們的原子一起形成一環系統，其較佳含有4至40個碳原子，特佳6至20個碳原子，R^{10}係氫原子或C$_1$－C$_{40}$－基如C$_1$－C$_{20}$－烷基、C$_1$－C$_{10}$－烷氧基、C$_6$－C$_{20}$－芳基、C$_6$－C$_{20}$－芳氧基、C$_2$－C$_{12}$－烯基、C$_7$－C$_{40}$－芳烷基、C$_7$－C$_{40}$－烷芳基或C$_8$－C$_{40}$－芳烯基，其可各帶有基－NR$^{15}_3$－、－SiR$^{15}_3$－、－SR$^{15}_2$－或－OSiR$^{15}_3$，其中R^{15}係鹵素原子、C$_1$－C$_{10}$－烷基或C$_6$－C$_{10}$－芳基，或R^{10}連接基R^3、R^4、R^{5}及R^{6}中的一個或多個，R^{11}與R^{12}相同或不同且各係氫原子、C$_1$－C$_{40}$－基如C$_1$－C$_{20}$－烷基、C$_1$－C$_{10}$－烷氧基、C$_6$－C$_{20}$－芳基、C$_2$－C$_{12}$－烯基、C$_7$－C$_{40}$－芳烷基、C$_7$－C$_{40}$－烷芳基或C$_8$－C$_{40}$－芳烯基，其可各帶有基如－NR$^{15}_3$－、－SR$^{15}_2$－、－SiR$^{15}_3$－或－OSiR$^{15}_3$，其中R^{15}係鹵素原子、C$_1$－C$_{10}$－烷基或C$_6$－C$_{10}$－芳基，

R^{13}與R^{14}相同或不同且各係氫原子、C$_1$－C$_{40}$－基如C$_1$－C$_{20}$－烷基、C$_1$－C$_{10}$－烷氧基、C$_6$－C$_{20}$－芳基、C$_2$－C$_{12}$－烯基、C$_7$－C$_{40}$－芳烷基、C$_7$－C$_{40}$－烷芳基或C$_8$－C$_{40}$－芳烯基，其可各帶有基－NR$^{15}_3$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（33）

－、－SR$^{15}_2$－、－SiR$^{15}_3$－或－OSiR$^{15}_3$，其中R^{15}係鹵素原子、C$_1$－C$_{10}$－烷基或C$_6$－C$_{10}$－芳基，

就式（I）化合物而言，其較佳爲：

M^{1}係元素周期表的族IVb之金屬，如鈦、鋯或鉿，尤其是鋯，

R^{1}與R^{2}相同或不同且各係C$_1$－C$_4$－烷基或鹵素原子如氟、氯、溴或碘，尤其是氯，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^{8}與R^{9}係相同或不同且各係氫原子C$_1$－C$_{10}$－烷基或C$_6$－C$_{24}$－芳基，或二個或多個相鄰基R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^{8}及R^{9}與連接它們的原子一起形成一芳環或脂環系統，具有4至20個碳原子，

R^{10}係氫原子、C$_6$－C$_{24}$－芳基或C$_1$－C$_{10}$－烷基，尤其是C$_1$－C$_4$－烷基，

M^{2}係碳，

R^{11}與R^{12}相同或不同且R^{11}係氫原子、C$_1$－C$_{10}$－基，尤其是C$_1$－C$_4$－烷基或C$_6$－C$_{10}$－芳基，而R^{12}係氫原子，及

R^{13}與R^{14}相同或不同且各係氫原子、C$_1$－C$_{10}$－基，尤其是C$_1$－C$_4$－烷基或C$_6$－C$_{10}$－芳基。

特佳的式（I）化合物爲其中：

M^{1}係鋯，

R^{1}與R^{2}相同或不同且各係鹵素原子、尤其是氯，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（34）

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7及R^9係相同或不同且各係氫原子、C_1-C_4-烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或異丁基或C_6-C_{14}-芳基如苯基或萘基，或R^3及R^4及／或R^5及R^6與連接它們的原子一起形成一芳烴環系統，具有4至20個碳原子，尤其是六員環，其可依次地被取代，

R^8係氫原子，

M^2係碳原子，

R^{10}係氫原子、C_1-C_6-烷基，尤其是甲基，或C_6-C_{10}-芳基，尤其是苯基，

R^{11}與R^{12}相同且各係氫原子，及

R^{13}與R^{14}相同或不同且各係甲基或苯基。

本發明方法中，特佳爲使用一種立體剛性的二茂金屬化合物，其具有不同於4-〔η^5-3'-烷基環戊二烯基）-4，6，6-三甲基-（η^5-2-烷基-4，5-四氫戊搭烯〕的配位子系統。當M^2係碳且R^{10}、R^{13}及R^{14}係甲基時，基R^3、R^5、R^6、R^7及R^9中至少一個係不同於氫及／或R^8係氫。

本發明方法中，較佳爲聚合一種或多種式

$R^a-CH=CH-R^b$烯，其中R^a與R^b相同或不同且各係氫原子或具有1至20個碳原子的烴基，尤其是1至10個碳原子的烴基，而R^a及R^b與連接它們的原子一起形成一個或多個環。該烯的例子爲1-烯，具有2至40個碳原子，較佳2-10個碳原子，例如乙烯、丙烯、1

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（35）

－丁烯、1－戊烯、1－己烯、4－甲基－1－戊烯或1－辛烯、苯乙烯、二烯如1，3－丁二烯、異戊二烯、1，4－己二烯或環烯。

本發明方法中，較佳爲均聚合乙烯或丙烯，或用一種或多種具有3－20個碳原子的丙烯酸1－烯例如丙烯及／或一種或多種具有4－20個碳原子的二烯例如1，3－丁二烯與乙烯共聚合。該共聚物之例子爲乙烯－丙烯共聚物及乙烯－丙烯－1，4－己二烯共聚物。

聚合之進行溫度較佳爲－60至250℃，特佳爲50至200℃。壓力較佳爲0．5至2000巴，特佳爲5至64巴。

聚合可在溶液中、在塊狀（整體）中、在懸浮中或在氣相中進行，連續或分批地，以一或較多之階段。

較佳的具體實施例是氣相及溶液聚合。

本發明方法所用的觸媒較宜含有一種二茂金屬化合物。亦可以使用兩種或多種二茂金屬化合物，例如用於製備具有寬廣或多形態分子量分佈的聚烯。

原則上，本發明方法中的適當輔觸媒係爲任何化合物其由於它的路易士酸性可將中性二茂金屬轉化成陽離子及將後者安定（”易於配位”）。

再者，輔觸媒或其所形成之陰離子應該不會與所形成二茂金屬陽離子作更進一步之反應。

硼化合物較佳具有式 $R^{22}_xNH_{4-x}BR^{23}_4$、$R^{22}_xPH_{4-x}BR^{23}_4$、$R^{22}_3CBR^{23}_4$或$BR^{23}_3$，其中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

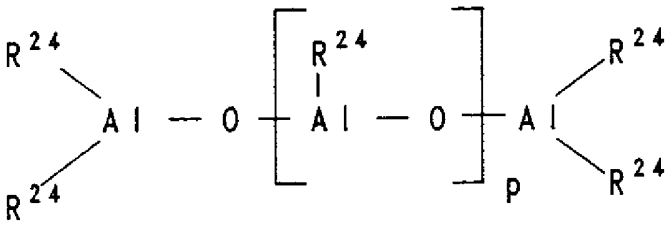
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（36）

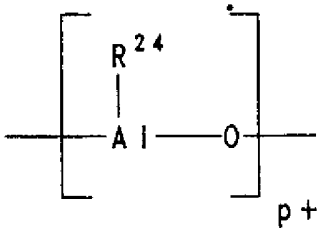
x係1至4之數，較佳3，基R^{22}係相同或不同，較佳爲相同，且係C_1-C_{10}-烷基或C_6-C_{18}-芳基，或二個基R^{22}與連接它們的碳原子一起形成一環，而基R^{23}係相同或不同，較佳爲相同，且係C_6-C_{18}-芳基，其可經烷基、鹵烷基或氟所取代。特別地，R^{22}係乙基、丙基、丁基或苯基，及R^{23}係苯基、五氟苯基、3，5-雙三氟甲基苯基、萘基、二甲苯基或甲苯基（EP 277 003、EP 277 004及EP 426 638）。

所用的輔觸媒較佳係鋁化合物如鋁氧烷及／或烷基鋁。

所用的輔觸媒較佳係鋁氧烷，尤其是線型的式XIIIa及／或環狀的式XIIIb。



(XIIIa)



(XIIIb)

式XIIIa及XIIIb中，基R^{24}係相同或不同且各係氫或C_1-C_{20}-烴基如C_1-C_8-烷基、C_6-

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線

五、發明說明（37）

C_{18}－芳基或芐基，且p係2至50之整數，較佳10至35。

基R^{24}較佳係相同且係氫、甲基、異丁基、苯基或芐基，特佳爲甲基。

若基R^{24}係不同，它們較佳係甲基及氫或可選擇的爲甲基及異丁基，其中氫或異丁基較佳係以0.01至40%（佔基R^{24}的）之數字比率存在。

製備鋁氧烷的方法係已知的。鋁氧烷之精確的空間結構係未知的（美國化學學會雜誌（1993）115，4971）。例如，可想像到鏈與環接合形成較大的二次元或三次元結構。

與製備方法無關，所有的鋁氧烷溶液共通地具有不等量的未反應之鋁起始化合物，其以自由形式或以加成物存在。

在使用於聚合反應之前，可以用輔觸媒特別是鋁氧烷將二茂金屬化合物預活化。此明顯地增加聚合活動性。二茂金屬化合物的預活化作用較佳係在溶液中進要。此處，二茂金屬化合物較佳係溶於鋁氧烷在鈍性烴中溶液內。適合的鈍性烴係脂族烴或芳族烴。較佳爲使用甲苯。

各案例中，溶液內鋁氧烷的濃度範圍係佔溶液總量的約1重量%至飽和極限，較佳5至30重量%。可以相同濃度使用二茂金屬，但是較佳之用量爲每一莫耳鋁氧烷使用10至1莫耳。預活化時間爲5分鐘至60小時，較佳5至60分鐘。預活化作用之進行溫度爲－78至100

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（38）

℃，較佳0至80℃。

二茂金屬化合物之較宜使用濃度爲過渡金屬的10^{-3}至10^{-8}莫耳，較佳10^{-4}至10^{-7}／每dm^3溶劑或每dm^3反應器容積。鋁氧烷之較宜使用濃度爲10^{-6}至10^{-1}，較佳10^{-5}至10^{-2}莫耳／每dm^3溶劑或每dm^3反應器容積。其它所提之輔助媒係以約等於二茂金屬化合物之莫耳量來使用。不過，原則上較高濃度亦可行的。

鋁氧烷可依已知方法由各種方式製備得。其中一個方法例如是，於鈍性溶劑（例如甲苯）中使鋁－烴化合物及／或氫鋁－烴化合物與水（氣態、固態、液態或結合的－例如結晶水）反應。爲了製備具有不同基R^{24}的鋁氧烷，例如，使對應於所欲組成物的兩種不同之三烷基鋁與水反應。

爲了除去存在於烯中的觸媒毒素，方便上用鋁化合物，較佳烷基鋁如三甲基鋁或三乙基鋁來純化。純化可在聚合系統本身進行中，或是烯在加入聚合系統之前先與鋁化合物接觸及隨後再分離出。

本發明之方法中可添加當作分子量調整劑及／或增加觸媒活性的氫。此使能獲得低分子量的聚烯如蠟。

本發明方法中，二茂金屬化合物較宜上在聚合反應器外以一分離的步驟利用適當的溶劑與輔觸媒反應。在此步驟中可應用一撐體。

本發明方法中係藉二茂金屬化合物來進行預聚合作用

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（39）

。爲了預聚合作用，較宜使用烯（或其中之一種）於聚合作用中。

本發明方法中所用的觸媒可被支撐的。應用一撐體使能，例如，控制所製備的聚烯之粒子形態學。此處，二茂金屬化合物首先與撐體反應，隨後與輔觸媒反應。輔觸媒亦可首先被支撐，隨後與二茂金屬化合物反應。亦可以支撐二茂金屬化合物與輔觸媒的反應產物。適合的支撐材料例如是矽膠、氧化鋁、固體鋁氧烷或其它無機支撐材料如氯化鎂。另一適合的支撐材料係精細分割形式的聚烯粉末。可例如依EP 567 952中所述來進行製備支撐的輔觸媒。

輔觸媒，例如是鋁氧烷，較宜上以精細分割形式被施加到撐體上如矽膠、氧化鋁、固體鋁氧烷、其它無機支撐材料或聚烯粉末上，然後與二茂金屬反應。

所用的無機撐體可爲氧化物，已經藉於氫／氧火焰中燃燒元素鹵化物而火焰熱解地製得它，或其可被製成爲一定粒子大小分佈及粒子形狀的矽膠。

完成經支撐的輔觸媒之製備可例如依EP 578 838所述，根據以下方式於一具有防爆設計及設有壓力等級爲60巴的泵循環系統中進行，氮氣供應及藉套層冷卻作的溫度控制，和一經過泵循環系統上之熱交換器的第二冷卻回路。泵循環系統吸藉一泵由反應器底部的連接管吸取反應器的內含物及强迫其進入一混合器內並經一上升管路經一熱交換器回到反應器內。以這樣子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（40）

所構成的混合器，入口係設有緊縮的管截面而發生增加的流速，且在其之擾流區內引進一軸向且與流向相反的細進料管，可經由該細進料管送入於40巴氫氣下的脈衝定量水。藉泵回路上的取樣器來監控反應器。

然而原則上，其它反應器亦適用的。

於鈍性條件下，將5 dm³癸烷加到上述容積爲16 dm³的反應器內。於25℃添加0.5 dm³（=5.2莫耳）三甲基鋁。隨後經一固體漏斗將250克矽膠SD 3216-30（Grace AG）計量加入反應器內及藉攪拌器和泵循環系統使均勻分佈，該矽膠在加入之前先在120℃氬氣流體化床中被乾燥過。每15秒鐘將0.1 cm³份的水加入反應器內，歷時3.25小時，水總量爲76.5克。藉壓力調整閥將氬氣及所釋出的氣體而產生之壓力維持恒定於10巴。在加入全部的水後，關掉泵循系統且於25℃另連續攪拌5小時。

以此方式所製備之經支撐的輔觸媒被用爲在正癸烷中10%强度的懸浮液。每cm³懸浮液中的鋁含量爲1.06莫耳。分離的固體含有31重量%的鋁，懸浮液介質含有0.1重量%的鋁。

EP 578 838中說敘述其它製備經支撐的輔觸媒的可行方式。

然後將經溶解的二茂金屬與經支撐的觸媒攪拌以使得本發明之二茂金屬被塗覆到經支撐的觸媒上。除去溶劑及用烴代替該溶劑，輔觸媒及二茂金屬係不溶於該烴的。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（41）

形成經支撐的觸媒系統之反應係在溫度爲－20至＋120℃進行，較佳0至100℃，特佳15至40℃。二茂金屬與經支撐的觸媒反應而結合輔觸媒成爲1－40％强度重量比的懸浮液，較佳5－20强度重量比的懸浮液，在脂族、鈍性懸浮介質如正癸烷、己烷、庚烷或柴油中，具有在鈍性溶劑如甲苯、己烷、庚烷或二氯甲烷中的二茂金屬溶液，或具有精細研磨的二茂金屬固體。相反地，亦可以使二茂金屬溶液與輔觸媒固體反應。

反應之進行係於鈍性條件下藉强烈混合，例如攪拌，Al／M¹莫耳比爲100／1至10，000／1，較佳100／1至3000／1，反應時間爲5至120分鐘，較佳10至60分鐘，特佳10至30分鐘。

製備經支撐的觸媒系統之反應時間過程中，反應混合物發生顏色變化，特別當使用在可見範圍具有吸收極大值的本發明二茂金屬時，且可根據該些變化來進行反應。

反應時間過後，將上清液溶液分離出，例如藉過濾或傾析。殘留的固體用鈍性懸浮介質如甲苯、正癸烷、己烷、柴油或二氯甲烷洗1至5次以除去所形成之觸媒中的可溶性成分，特別是除去未反應而反可溶性的二茂金屬。

所製得經支撐的觸媒系統在眞空中被乾燥成粉末或仍被溶劑所濕潤，其可被再懸浮及被計量入聚合系統內當作在上述鈍性懸浮介質之一個中的懸浮液。

若聚合係以懸浮液或溶液聚合來進行，則使用習用於齊格勒（Ziegler）低壓方法的鈍性溶劑。例如，聚合作

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（42）

用係在脂族或環脂族烴中進行；該烴的例子可提及者爲丙烷、丁烷、己烷、庚烷、異辛烷、環己烷及甲基環己烷。亦可以使用路油或氫化柴油餾份。亦可使用甲苯。較佳係在液態單體中進行聚合。在添加觸媒特別是經支撐的觸媒系統（包括本發明的二茂金屬及一經支撐的輔觸媒）之前，亦可附加地將另一烷基鋁化合物如三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋰、三辛基鋰或異戊二烯基鋁加入反應器內以使聚合系統鈍化（例如除去存在於烯中的觸媒）。其加入聚合系統中的濃度爲每公斤反應器內含物有１００至０．０１毫莫耳的鋁。

若使用鈍性溶劑，則將單體以氣態或液態形式計量進入。

聚合時間可爲任何所希望的，因爲本發明方法中所用的觸媒系統表現之聚合活性僅有輕微的時間依賴性減少。。

本發明中所述的特殊立體剛性二茂金屬化合物係適用於製備聚烯，尤其是那些具有低結晶度、增加之衝擊韌性、增加之透明度、在加工溫度爲高流動性及亦有低熔點者。

該聚烯之主要應用係塑化劑及潤滑劑配方、熔膠應用、塗料、密封物、絕緣物、填充組成物或聲音隔絕材料。

使用氫或增加聚合溫度亦可以獲得低分子量的聚烯，例如蠟，可藉共聚單體的含量來改變其之硬度或熔點。

相反地，聚合條件之選擇亦使能製備得適合當作熱塑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（43）

性材料的高分子量聚烯。這些特別適用於製造成形物體如薄膜、板或大的中空物體（例如管子）。

聚合方法及共聚單體種類以及共聚單體量的選擇使能製備得具有彈性體性質的烯共聚物，例如乙烯－丙烯－1，4－己二烯三聚物。

以下實例說明本發明。

排除空氣及水分於氬保護性氣體下進行有機金屬化合物之製備及處理（Schlenk技術）。藉在適當的乾燥劑上煮沸數小時及接著蒸餾以便將所有需要的溶劑在使用前先純化。

當作起始化合物用的α，β－未飽和酮及富烯係由文獻之方法製備得（Synlett 771（1991）；美國化學學會通訊1694）；化學報告116，119（1983）；四面體通訊23，1447（1982）。環戊二烯及甲基環戊二烯係由二聚物之裂解而獲得且儲存在－35℃。

鋁氧烷中Al／CH_3比例的測定係利用H_2SO_4分解試樣及測定在STP所形成的水解氣體之體積以及利用Schwarzenbach法對所完成的溶解試樣作鋁之錯合滴定。

用^1H－NMR、^{13}C－NMR及IR光譜來鑑定化合物。

藉DSC以10°／分鐘之加熱速率測量第二次熔化而取得聚合物之熔點及熔化熱。

爲了比較例，來自Witco的甲苯可溶性甲基鋁烷當作

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（44）

10%強度甲苯，根據鋁測量，其含有36毫克Al／毫升。

依Randall法（巨分子27，2120（1994））用^{13}C－NMR測量共聚單體的併入。

定義：

VN　＝黏度值（cm^3／g＜立方公分／克＞）

Mw　＝重量平均分子量（g／mol＜克／莫耳＞）（由凝膠滲透層析術測定）

Mw／Mn　＝聚合度分佈性

mp.　＝熔點（℃）（用DSC測量，20℃／分鐘加熱及冷卻速率）

II　＝順排指數（II＝mm＋1／2 mr，由NMR光譜測量）

MFI 230／5　＝熔體流動指數（dg／min＜分克／分鐘＞），根據DIN 53735作測量

BD　＝聚合物體密度（g／dm^3＜克／立方分＞）

A.　〔4－（η^5－茚基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

1.　4－甲基－6－苯基－5，6－二氫戊搭烯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（45）

於0℃將208克（359毫莫耳）吡咯啶逐滴加到35.0克（239毫莫耳）亞苄丙酮及38.1克（717毫莫耳）環戊二烯／300毫升甲醇的混合物中，歷時45分鐘。於室溫將紅色反應溶液攪拌40分鐘，隨後在0℃與19克（346毫莫耳）冰醋酸混合。添加300毫升水及500毫升乙醚後，萃取產物。各用250毫升乙醚萃取水相兩次，在$MgSO_4$上乾燥合併的醚相，且於減壓下除去溶劑。在油泵眞空中蒸餾粗產物，得到24.1克（52%）4－甲基－6－苯基－5，6－二氫戊搭烯。

2．　4－苕基－4－甲基－6－苯基－4，5－四氫戊搭烯

於室溫將12.6克（103毫莫耳）苕基鋰／40毫升四氫呋喃的溶液逐滴加到20.0克（103毫莫耳）4－甲基－6－苯基－5，6－二氫戊搭烯／75毫升四氫呋喃的溶液中。於室溫攪拌反應溶液24小時，隨後另回流6小時。藉加入水以停止反應。用乙醚萃取產物，各用50毫升乙醚萃取水相兩次，及在$MgSO_4$上乾燥合併的有機相。於減壓下除去溶劑，接著層析（洗提液：己烷／二氯甲烷：20／1）而得到17.5克（55%）4－苕基－4－甲基－6－苯基－4，5－四氫戊搭烯

^1H－NMR（200MHz，$CDCl_3$）：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（46）

8．4－7．3（m，9H，芳族．H），

6．8－5．9（m，4H，H－C（2´），

H－C（1－3）），

3．4－3．2（m，2H，H－C（4），

H－C（7）），

2．4－1．8（m，5H，H－C（3´），

H－C（5），H－C（6´）），

1．6（s，3H，CH_3）。

3．〔4－（η^5－茚基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

將42．5毫升（68毫莫耳）的1．6莫耳丁基鋰／己烷溶液逐滴加到10．5克（34毫莫耳）4－茚基－6－苯基－4，5－四氫戊搭烯／50毫升四氫呋喃的溶液中。另攪拌此溶液3小時，接著冷卻至－78℃及與逐部分加入的4．1克（17毫莫耳）四氯化鋯混合。將溶液攪拌24小時，接著於減壓下除去溶劑。用125毫升二氯甲烷萃取產物，將溶液蒸發至體積爲25毫升，及獲得4．4克（5´5％）〔4－（η^5－茚基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯，爲黃色粉末狀。

^1H－NMR（200MHz，$CDCl_3$）：

8．3－7．2（m，9H，芳族．H），

6．8－5．7（m，5H，H－C（2´），

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（47）

H－C（3′），H－C（1－3）），

3．5（m，1H，H－C（4）），

2．2－1．9（m，3H，H－C（5），

H－C（6）），

1．7（s，3H，CH_3）。

質譜：468M^+，合格的蛻幾圖案。

B．〔4－（η^5－環戊二烯基）－4，6－二苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

1．　4，6－二苯基－5，6－二氫戊搭烯

於0℃將230克（324毫莫耳）吡咯啶逐滴加到45．0克（216毫莫耳）亞苄丙酮及42．8克（648毫莫耳）環戊二烯／350毫升甲醇的混合物中，歷時45分鐘。於室溫將紅色反應溶液攪拌40分鐘，隨後在0℃與21克（346毫莫耳）冰醋酸混合。添加300毫升水及500毫升乙醚後，萃取產物。各用250毫升乙醚萃取水相兩次，在$MgSO_4$上乾燥合併的醚相，且於減壓下除去溶劑。在油泵眞空中蒸餾粗產物，得到30．5克（55％）4，6－二甲基－5，6－二氫戊搭烯。

2．　4－環戊二烯－4，6－二苯基－4，5－四氫戊搭烯

於室溫將4．25克（59毫莫耳）環戊二烯基鋰／

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（48）

25毫升四氫呋喃的溶液逐滴加到15.0克（59毫莫耳）4，6－二苯基－5，6－二氫戊搭烯／50毫升四氫呋喃的溶液中。於室溫攪拌反應溶液24小時，隨後另回流6小時。藉加入水以停止反應。用乙醚萃取產物，各用50毫升乙醚萃取水相兩次，及在$MgSO_4$上乾燥合併的有機相。於減壓下除去溶劑，接著層析（洗提液：己烷／二氯甲烷：20／1）而得到12.3克（65%）4－環戊二烯－4，6－二苯基－4，5－四氫戊搭烯。

^1H－NMR（200MHz，$CDCl_3$）：

8.4－7.1（m，10H，芳族．H），

6.9－5.7（m，6H，H－C（2´），

H－C（3´），H－C（5´），H－C（1），

H－C（2），H－C（3）），

3.3－3.1（m，2H，H－C（4），

H－C（7）），

2.4－1.8（m，5H，H－C（5），

H－C（6），H－C（4´））。

3．〔4－（η^5－環戊二烯基）－4，6－二苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

將33毫升（53毫莫耳）的1.6莫耳丁基鋰／己烷溶液逐滴加到8.5克（26毫莫耳）4－環戊二烯基－4，6－二苯基－4，5－四氫戊搭烯／50毫升四氫呋喃的溶液中。另攪拌此溶液3小時，接著冷卻至－78

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（49）

℃及與逐部分加入的3．1克（13毫莫耳）四氯化鋯混合。將溶液攪拌24小時，接著於減壓下除去溶劑。用100毫升二氯甲烷萃取產物，將溶液蒸發至體積爲25毫升，及獲得5．6克（45％）〔4－（η^5－環戊二烯基）－4，6－二苯基－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯，爲黃色粉末狀。

^{1}H－NMR（200MHz，CDCl$_3$）：

8．5－7．2（m，10H，芳族．H），

6．8－5．6（m，7H，H－C（2´），

H－C（3´），H－C（4´），H－C（5´），

H－C（1），H－C（2），H－C（3）），

3．4（m，1H，H－C（4）），

2．4－1．8（m，3H，H－C（5），

H－C（6））。

質譜：481M$^+$，合格的蛻變圖案。

C．〔4－（η^5－茚基）－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

1．4－（二甲胺基）－5，6－二氫戊搭烯

於回流下煮沸20．0克（136毫莫耳）（E）－6－〔2－（二甲胺基）乙烯基〕－富烯／100毫升六氫吡啶的溶液2小時。於減壓下除去溶劑，及由乙醚中再結晶出殘留物。獲得12．5克（63％）4－（二甲胺基）－5，6－二氫戊搭烯，爲黃色粉末狀。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（50）

2．　4－茚基－5，6－二氫戊搭烯

12.5克（85毫莫耳）4－（二甲胺基）－5，6－二氫戊搭烯／50毫升四氫呋喃的溶液混合10.4克（85毫莫耳）茚基鋰／20毫升四氫呋喃的溶液。於室溫攪拌反應溶液24小時，及加入水以停止反應。用乙醚萃取產物，在$MgSO_4$上乾燥有機相，及於減壓下除去溶劑，接著由乙醚中再結晶出粗產物，獲得13.9克（75%）4－茚基－5，6－二氫戊搭烯。

^1H－NMR（200MHz，$CDCl_3$）：

7.7－7.2（m，4H，芳族．H），

6.2－5.6（m，4H，烯．H），

3.4－2.2（m，6H，脂族．H）。

3．　4－茚基－4，5－四氫戊搭烯

於室溫將12.0克（55毫莫耳）4－茚基－5，6－二氫戊搭烯／40毫升乙醚的溶液逐滴加到6.3克（165毫莫耳）氫化鋰鋁／150毫升乙醚的懸浮液中。於回流下加熱橙色懸浮液三小時，接著降至0℃。用冰水來水解混合物，及過濾除去白色沈澱物，並用少量的乙醚洗數次。在$MgSO_4$上乾燥合併的醚相，及於減壓下除去溶劑。獲得11.5克（96%）4－茚基－4，5－四氫戊搭烯，爲黃色油。

^1H－NMR（200MHz，$CDCl_3$）：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（51）

7．6－7．1（m，4H，芳族．H），
6．3－5．7（m，4H，H－C（1），
H－C（2），H－C（3），H－C（2´）），
3．4－3．2（m，2H，H－C（4），
H－C（7）），
2．8－2．2（m，6H，H－C（5），
H－C（6），H－C（2˝））。

4．〔4－（η^5－茚基）－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯

將57毫升（92毫莫耳）的1．6莫耳甲基鋰／己烷的溶液逐滴加到10．0克（46毫莫耳）4－茚基－4，5－四氫戊搭烯／50毫升甲苯的溶液中。另攪拌此溶液3小時。將所形成的懸浮液冷卻至－78℃及與逐部分加入的5．4克（23毫莫耳）四氯化鋯混合。將懸浮液攪拌24小時，接著過濾經G3玻璃料。用100毫升甲苯萃取殘渣，及於減壓下除去濾液的溶劑。獲得3．5克（40%）〔4－（η^5－茚基）－（η^5－4，5－四氫戊搭烯）〕二氯鋯，爲黃色粉末狀。

^{1}H－NMR（200MHz，CDCl$_3$）：
7．5－7．1（m，4H，芳族．H），
6．4－5．7（m，5H，H－C（1），
H－C（2），H－C（3），H－C（2´），
H－C（5´），

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（52）

3．3（m，1H，H－C（4）），

2．8－2．2（m，4H，H－C（5），

H－C（6））。

質譜：380M⁺，合格的蛻變圖案。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

438824
88.1.5
修正
年 月 日
補充

附件二(A)：　　第 85108249 號專利申請案
中文補充實施例

民國 88 年 1 月呈

D. [4-(η⁵-芴基)-4-甲基-6-苯基-(η⁵-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯

1. 4-芴基-4-甲基-6-苯基-4,5-四氫戊搭烯

將 155 毫升之正丁基鋰的甲苯溶液(0.41 莫耳)，加入 66.5 克(0.4 莫耳)芴溶於 400 毫升甲苯及 40 毫升二甲氧基乙烷中所成之溶液中，並持續攪拌 3 小時。將在 80 毫升甲苯中之 77.6 克(0.4 莫耳)4-甲基-6-苯基-5,6-二氫戊搭烯緩慢加入其中。將所得之紅色溶液以水水解 3 小時，以乙醚萃取含水相，並以 $MgSO_4$ 乾燥經混合的有機相。蒸發掉溶劑並以己烷再結晶之，而得 60.5 克(168 毫莫耳)之 4-芴基-4-甲基-6-苯基-4,5-四氫戊搭烯。

^{1}H-NMR ($CDCl_3$，300MHz)：7.8-6.9 (m, 13H, 芳族 H), 6.9-6.2 (m, 2H, 烯 H-C(1-3)), 4.0 (m, H-C(1')), 3.5-1.4 (m, 4H, H-C(5-6), 脂族 H-C(1-3)), 1.7 (s, 3H, CH_3)。

2. [4-(η⁵-芴基)-4-甲基-6-苯基-(η⁵-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯

將 25 毫升(67 毫莫耳)之正丁基鋰的甲苯溶液，加入 10.82 克(30 毫莫耳) 4-芴基-4-甲基-6-苯基-4,5-四氫戊搭烯溶於 300 毫升乙醚中所成之溶液中。持續攪拌 15 小時。蒸發掉溶劑之後，將己烷加入餘留物中，並過濾分離雙鋰鹽。將所得之黃色粉末加入-78°C 下 7 克(30 毫莫耳)四氯化鋯在二氯甲烷中所成之懸浮液中。將該反應混合物緩慢加溫至室溫並予過濾。以二氯甲烷萃取餘留物，並濃縮有機相，而得 4.4 克(產率 28%)紅色粉末狀之[4-(η⁵-芴基)-4-甲基-6-苯基-(η⁵-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯。

^{1}H-NMR ($CDCl_3$，300MHz)：8.2-7.1 (m, 13H, 芳族 H), 6.3-5.6 (m, 3H, H-C(1-3)), 4.5-3.0 (m, 3H, H-C(5-6)), 2.4 (s, 3H, CH_3)。

E. [4-(η⁵-芴基)-4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-(η⁵-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯

1. 4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-5,6-二氫戊搭烯

於 2 小時期間內，將 39.4 克(0.22 莫耳)亞甲氧苄基丙酮加入 17.2 克(0.24 莫耳)吡咯烷及 16.0 克(0.24 莫耳)環戊二烯在 220 毫升甲醇

中所成之溶液中。再持續攪拌3.5小時，繼而以水/冰水解之。以乙醚萃取含水相，以 $MgSO_4$ 乾燥之，蒸發掉溶劑並施以層析法(二氧化矽，戊烷)純化，而得 20.5 克(產率 41%)之 4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-5,6-二氫戊搭烯。

^{1}H-NMR ($CDCl_3$，300MHz)：7.2-5.9 (m, 7H, 芳族 H, H-C(1-3)), 4.5-2.8 (m, 3H, H-C(5-6)), 3.8 (s, 3H, -O-CH_3), 2.4 (s, 3H, CH_3)。

2. 4-芴基-4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-4,5-四氫戊搭烯

將 32.4 毫升(87 毫莫耳)之正丁基鋰的甲苯溶液，加入 14.4 克(87 毫莫耳)芴在 300 毫升甲苯及 10 毫升二甲氧基乙烷中所成之溶液中。於 2 小時期間內，將 20.5 克(91 毫莫耳)之 4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-5,6-二氫戊搭烯加入其中，並再予攪拌 1.5 小時，然後以水水解之。以乙醚萃取含水相，並以 $MgSO_4$ 乾燥經混合的有機相。蒸發掉溶劑並以層析法(戊烷，二氧化矽)純化之，而得 12.6 克(產率 37%)之 4-芴基-4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-4,5-四氫戊搭烯。

^{1}H-NMR ($CDCl_3$，300MHz)：7.8-6.3 (m, 14H, 芳族 H, 烯 H-C(1-3)), 4.0 (m, H-C(1')), 3.6 (s, 3H, -O-CH_3), 3.5-1.3 (m, 4H, H-C(5-6), 脂族 H-C(1-3)), 1.7 (s, 3H, CH_3)。

3. [4-(η^5-芴基)-4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-(η^5-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯

將 24 毫升(63 毫莫耳)之正丁基鋰的甲苯溶液，加入 10.35 克(26.5 毫莫耳)4-芴基-4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-4,5-四氫戊搭烯溶於 250 毫升乙醚中所成之溶液中。持續攪拌 15 小時。蒸發掉溶劑之後，將己烷加入餘留物中，並過濾分離雙鋰鹽。將所得之黃色粉末加入-78°C 下 6.18 克(26.5 毫莫耳)四氯化鋯在二氯甲烷中所成之懸浮液中。將該反應混合物緩慢加溫至室溫並予過濾。以二氯甲烷萃取餘留物，並濃縮有機相，而得 3.65 克(產率 25%)之[4-(η^5-芴基)-4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-(η^5-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯。

^{1}H-NMR ($CDCl_3$，300MHz)：8.2-6.9 (m, 12H, 芳族 H), 6.4-5.6 (m, 3H, H-C(1-3)), 4.8-2.7 (m, 3H, H-C(5-6)), 4.0 (s, 3H, O-CH_3), 2.4 (s, 3H, CH_3)。

F. 聚合反應實施例

以乙烯小心沖洗乾燥之 1.5 立方公寸的鋼反應器，然後加入 600 立方公分之在溶劑中的 85 重量%原冰片烯溶液。經由注入 5 巴乙烯 15 分鐘並予攪拌而藉乙烯飽和該溶液。在釋壓之後，將 10 毫升甲

基鋁氧烷的甲苯溶液(依冰點測定法所得之具有分子量為 1300 克/莫耳的 10%重量濃度甲基鋁氧烷溶液)加入其中。於 70°C 下持續攪拌 30 分鐘。在預活化 15 分鐘後，將在 10 毫升甲基鋁氧烷之甲苯溶液中的 5 毫克二茂金屬加入其中。經由隨後補充而保持乙烯壓力恆定，藉此聚合該混合物 1 小時並予攪拌(每分鐘 750 轉)。

當反應時間完成時，將聚合混合物排入含有 5 立方公寸丙酮之容器中，予以攪拌 10 分鐘並予過濾。以 10%濃度之鹽酸以及丙酮交互清洗濾餅三次。然後將餘留物置入丙酮中成為漿液，再予過濾。於 80°C 下抽真空中乾燥經純化之產物 15 小時，而得無色之聚合物。結果總結於下表 1 中。

表 1

實施例	二茂金屬	VN [毫升/克]
1(本發明)	A	67
2(比較例)	B	35

二茂金屬 A = [4-(η^5-印基)-4-甲基-6-苯基-(η^5-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯

二茂金屬 B = [4-(η^5-環戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5-4,5,6,7-四氫印基)]二氯鋯

表 1 顯示利用本發明之二茂金屬(二茂金屬 A)所得之聚合物，與利用 EP 659 758 中所揭示之二茂金屬 B 而得之聚合物相比，具有遠較高之黏度值(VN)。這些結果是無法預知且極為優異之功效。

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

立體剛性的二茂金屬化合物

本發明係關於一種立體剛性的二茂金屬化合物，具有當作配位子的至少二個經取代或未經取代之環戊二烯基，環戊二烯基經由五員環而互相連接，其中至少一個環戊二烯基稠合到五員環上，且立體剛性的二茂金屬化合物之配位子系統係不同於4－〔η^5－3′－烷基環戊二烯基）－4，6，6－三甲基－（η^5－2－烷基－四氫戊搭烯〕。本發明之二茂金屬化合物適合當作烯聚合的觸媒成分。

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

Stereorigid metallocene compound

The present invention relates to a stereorigid metallocene compound having as ligands at least two substituted or unsubstituted cyclopentadienyl groups which are connected to one another via a five-membered ring, where at least one cyclopentadienyl group is fused onto the five-membered ring and the ligand system of the stereorigid metallocene compound is different from 4-[η^5-3'-alkylcyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5-2-alkyl-4,5-tetrahydropentalene]. The metallocene compound of the invention is suitable as a catalyst component for olefin polymerization.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正 90年3月1日

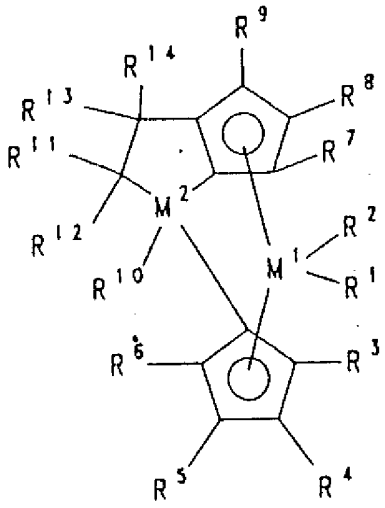
六、申請專利範圍

附件一：　第85108249號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國90年3月修正

1．一種立體剛性的二茂金屬化合物，其具有式I



(I)

其中

M^1係鋯，

R^1與R^2相同或不同且各係鹵素原子，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8與R^9係相同或不同且各係氫原子、C_1-C_4-烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或異丁基或C_6-C_{14}-芳基如苯基或萘基，或R^3及R^4及／或R^5及R^6與連接它們的原子一起形成一芳烴環系統，具有4至20個碳原子，其可依次地被取代，

R^8係氫原子，

M^2係碳原子，

R^{10}係氫原子、C_1-C_6-烷基，或C_6-C_{10}-芳基，

（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

六、申請專利範圍

R^{11}與R^{12}相同且各係氫原子，及

R^{13}與R^{14}相同或不同且各係甲基或苯基，其中若R^{10}、R^{13}及R^{14}係甲基時，則R^3、R^5、R^6、R^7及R^9中至少一個係不同於氫。

2．如申請專利範圍第1項之立體剛性的二茂金屬化合物，其中在式I中

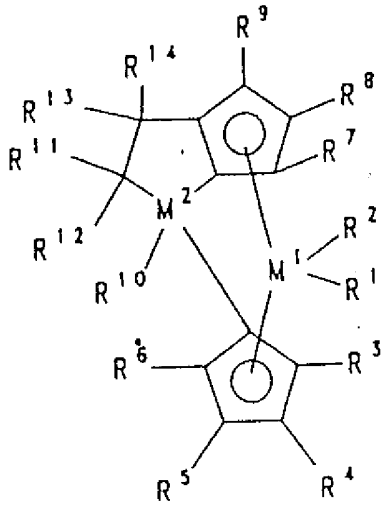
R^1與R^2各爲氫，

R^3與R^4及／或R^5與R^6與連接它們的原子一起形成六員芳烴環，及

R^{10}爲甲基或苯基。

3．如申請專利範圍第1項之立體剛性的二茂金屬化合物，其稠合到連接的五員環上之環戊二烯基係未經取代的。

4．一種觸媒，其包括至少一種輔觸媒及至少一種式I立體剛性的二茂金屬化合物



(I)

其中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

M^1 係鋯，

R^1與R^2相同或不同且各係鹵素原子，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8與R^9係相同或不同且各係氫原子、C_1-C_4－烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或異丁基或C_6-C_{14}－芳基如苯基或萘基，或R^3及R^4及／或R^5及R^6與連接它們的原子一起形成一芳烴環系統，具有4至20個碳原子，其可依次地被取代，

R^8 係氫原子，

M^2 係碳原子，

R^{10}係氫原子、C_1-C_6－烷基，或C_6-C_{10}－芳基，

R^{11}與R^{12}相同且各係氫原子，及

R^{13}與R^{14}相同或不同且各係甲基或苯基，其中若R^{10}，R^{13}及R^{14}係甲基時，則R^3，R^5，R^6，R^7及R^9中至少一個係不同於氫，其中該立體剛性的二茂金屬化合物具有不同於〔4－（η^5－3′－烷基環戊二烯基）－4，6，6－三甲基－（η^5－2－烷基－4，5－四氫戊搭烯)〕的配位子系統。

5．如申請專利範圍第4項之觸媒，其中在式I中

R^1與R^2各爲氯，

R^3與R^4及／或R^5與R^6與連接它們的原子一起形成六員芳烴環，及

R^{10}爲甲基或苯基。

6．如申請專利範圍第4項的觸媒，其中輔觸媒係鋁氧烷。

（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

六、申請專利範圍

7．如申請專利範圍第4項的觸媒，其更含有撐體。

8．一種製備聚烯之方法，係於如申請專利範圍第4至7項中任一項的觸媒之存在下聚合至少一種烯。

9．如申請專利範圍第8項之方法，其中一種或多種式$R^a-CH=CH-R^b$烯被聚合，其中R^a與R^b相同或不同且各係氫原子或一具有1至20個碳原子的烴基，且R^a及R^b與連接它們的碳原子一起可形成一或多個環。

（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

公告本

附件：第85108249號專利申請案中文說明書修正頁

民國87年10月呈

申請日期	85 年 7 月 8 日
案號	85108249
類別	C08F 4/00

（以上各欄由本局填註）

433824

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	立體剛性的二茂金屬化合物
	英文	Stereorigid metallocene compound
二、發明創作人	姓名	(1) 麥可・亞巴克 Aulbach, Michael (2) 法蘭克・古伯 Küber, Frank (3) 麥可・理德 Riedel, Michael
	國籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國賀夫曼雷因葛街六一號 RheingaustraBe 61, D-65719 Hofheim, Germany (2) 德國歐伯塞爾布里必斯克街十號 BleibiskopfstraBe 10, D-61440 Oberursel, Germany (3) 德國杜契地法蘭克福吉森漢門史翠斯９５號 GeisenheimerstraBe 95, 60529 Frankfurt, Deutschland, Germany
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 赫斯特化工廠 Hoechst Aktiengesellschaft
	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) 漢斯・卓諾 Zauner, Hans 喬傑・路茲 Lutz, Jurgen

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

438824
88.1.5
修正
年 月 日
補充

附件二(A)：　　第 85108249 號專利申請案
中文補充實施例

民國 88 年 1 月呈

D. [4-(η⁵-芴基)-4-甲基-6-苯基-(η⁵-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯

1. 4-芴基-4-甲基-6-苯基-4,5-四氫戊搭烯

將 155 毫升之正丁基鋰的甲苯溶液(0.41 莫耳)，加入 66.5 克(0.4 莫耳)芴溶於 400 毫升甲苯及 40 毫升二甲氧基乙烷中所成之溶液中，並持續攪拌 3 小時。將在 80 毫升甲苯中之 77.6 克(0.4 莫耳)4-甲基-6-苯基-5,6-二氫戊搭烯緩慢加入其中。將所得之紅色溶液以水水解 3 小時，以乙醚萃取含水相，並以 $MgSO_4$ 乾燥經混合的有機相。蒸發掉溶劑並以己烷再結晶之，而得 60.5 克(168 毫莫耳)之 4-芴基-4-甲基-6-苯基-4,5-四氫戊搭烯。

^{1}H-NMR ($CDCl_3$，300MHz)：7.8-6.9 (m, 13H, 芳族 H), 6.9-6.2 (m, 2H, 烯 H-C(1-3)), 4.0 (m, H-C(1')), 3.5-1.4 (m, 4H, H-C(5-6), 脂族 H-C(1-3)), 1.7 (s, 3H, CH_3)。

2. [4-(η⁵-芴基)-4-甲基-6-苯基-(η⁵-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯

將 25 毫升(67 毫莫耳)之正丁基鋰的甲苯溶液，加入 10.82 克(30 毫莫耳) 4-芴基-4-甲基-6-苯基-4,5-四氫戊搭烯溶於 300 毫升乙醚中所成之溶液中。持續攪拌 15 小時。蒸發掉溶劑之後，將己烷加入餘留物中，並過濾分離雙鋰鹽。將所得之黃色粉末加入-78°C 下 7 克(30 毫莫耳)四氯化鋯在二氯甲烷中所成之懸浮液中。將該反應混合物緩慢加溫至室溫並予過濾。以二氯甲烷萃取餘留物，並濃縮有機相，而得 4.4 克(產率 28%)紅色粉末狀之[4-(η⁵-芴基)-4-甲基-6-苯基-(η⁵-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯。

^{1}H-NMR ($CDCl_3$，300MHz)：8.2-7.1 (m, 13H, 芳族 H), 6.3-5.6 (m, 3H, H-C(1-3)), 4.5-3.0 (m, 3H, H-C(5-6)), 2.4 (s, 3H, CH_3)。

E. [4-(η⁵-芴基)-4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-(η⁵-4,5-四氫戊搭烯)]二氯鋯

1. 4-甲基-6-(鄰-甲氧苄基)-5,6-二氫戊搭烯

於 2 小時期間內，將 39.4 克(0.22 莫耳)亞甲氧苄基丙酮加入 17.2 克(0.24 莫耳)吡咯烷及 16.0 克(0.24 莫耳)環戊二烯在 220 毫升甲醇

修正 90年3月1日

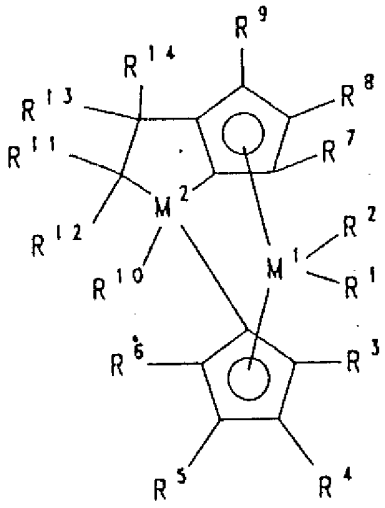
六、申請專利範圍

附件一：　第85108249號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國90年3月修正

1．一種立體剛性的二茂金屬化合物，其具有式I



(I)

其中

M^1係鋯，

R^1與R^2相同或不同且各係鹵素原子，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8與R^9係相同或不同且各係氫原子、C_1-C_4-烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或異丁基或C_6-C_{14}-芳基如苯基或萘基，或R^3及R^4及／或R^5及R^6與連接它們的原子一起形成一芳烴環系統，具有4至20個碳原子，其可依次地被取代，

R^8係氫原子，

M^2係碳原子，

R^{10}係氫原子、C_1-C_6-烷基，或C_6-C_{10}-芳基，

（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