



## 五、發明說明（1）

本發明係有關烯烴之三聚合，例如經由乙烯三聚合而製備1-己烯。

US 5198563以及飛利浦公司的相關申請案說明含有單配位基醯胺配體之含鉻催化劑可用於三聚合烯烴。

US 5968866揭示乙烯寡聚合/三聚合方法，其使用含鉻錯合物催化劑，催化劑含有一個配位非對稱性三配位及磷烷、砷烷或銻烷配體(於該案中稱作為磷、砷或氫化銻，表示磷、砷或銻原子附接至三個烴基)以及鋁氧烷而製造富含1-己烯之 $\alpha$ -烯烴。未曾提示可置換任何磷烷、砷烷或銻烷基；確實無法預測此種置換的效果如何。

發明人今日進一步發現配體當結合3至10族過渡金屬來源使用時比較目前已知之催化劑作為三聚合催化劑之活性顯著較高，同時也顯示其它有利性質。本發明於其範圍內也涵蓋催化劑包含配體結合鉻、鈾或鎢來源。

如此於一特徵方面，本發明提供一種烯烴三聚合催化劑，包含

(a)鉻、鈾或鎢來源；

(b)一個配體含有至少一個磷、砷或銻原子鍵結至至少一個含有極性取代基之烴基或雜烴基，但排除全部極性基皆為磷烷基、砷烷基或銻烷基之例以及視需要地，

(c)一種活化劑。

本說明書中「三聚合」一詞表示單一烯烴單體或烯烴單體混合物之催化反應，俾獲得富含由三種烯烴單體反應衍生而得的產物，三聚合可與聚合或寡聚合區別，典型獲

## 五、發明說明（2）

得由幾何串列方程式所控制或遵照波森分布模式的烯烴產物分布。「三聚合」包括於三聚合產物全部單體單位皆完全相同，此處三聚合產物係由兩種不同烯烴製造（換言之，二當量一種單體與一當量第二種單體反應），也可由三種不同單體單位反應而獲得產物。涉及多於一種單體的反應俗稱三元共聚合反應。

須了解前述催化劑可於用於三元聚合反應之前形成，或可經由添加個別成分至反應混合物而原位生成。

於又一特徵方面，本發明提供一種烯烴之三聚合方法，包含單體烯烴或烯烴混合物於三聚合條件下接觸催化劑，該催化劑包含

(a) 3至10族過渡金屬來源；

(b) 一個配體含有至少一個磷、砷或銻原子鍵結至至少一個含有極性取代基之烴基或雜烴基，但排除全部極性基皆為磷烷基、砷烷基或銻烷基之例以及視需要地，

(c) 一種活化劑。

發明人發現用於前述方法之催化劑有某些特色。例如當支載時比較等量未經支載催化劑之活性喪失比較已知催化劑更少。因此本發明之又一特徵方面為一種經支載之催化劑，其每莫耳催化劑生產力至少占未經支載時生產力之50%及較佳至少70%，該催化劑較佳包含

(a) 3至10族過渡金屬來源；

(b) 一個配體含有至少一個磷、砷或銻原子鍵結至至少一個含有極性取代基之烴基或雜烴基，但排除全部極性基

### 五、發明說明(3)

皆為磷烷基、砷烷基或銻烷基之例以及視需要地，

(c)一種活化劑。

此外，發明人發現此等催化劑具有不尋常的高度生產力，且維持特佳生產力。如此本發明之又一特徵方面，包含烯烴三聚合之催化劑，其生產力於溫度110°C或以下以及乙烯分壓21巴或以下時每毫莫耳催化劑每小時至少為30000克產物。本發明之另一特徵方面為一種烯烴三聚合催化劑，其中催化劑生產力係以每小時低於10%之速率衰減。

本發明方法之一個具體實施例中，本發明使用的催化劑額外包含又一種催化劑(d)，其適合用於烯烴之聚合、寡聚合或其它化學轉變。於存在有額外催化劑之方法中，三聚合產物攙混於較高碳聚合物或其它化學產物。

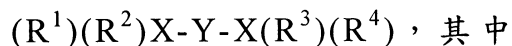
本發明之三聚合方法使用的催化劑於含6個碳原子之產物部分顯示格外高的生產力及對1-己烯之格外高的選擇性。催化劑生產力高結果導致製程效率較高及/或催化劑殘餘物之特性濃度較低。催化劑選擇性高結果導致產物較為容易純化(來自於產物純化成本較低或產物較純)。此等優點預期可應用至下列方法，一種方法中，根據本發明之催化劑包含唯一催化成分；以及應用至整合方法，例如製造分支聚烯烴，此處採用多於一種過渡金屬催化劑。

有關3至10族過渡金屬來源(a)，包括單純無機及有機鹽例如鹵化物、乙醯基、丙酮酸鹽、羧酸鹽、氧化物、氮化物、硫酸鹽等以及配價及有基金屬錯合物例如三氯化鉻四氫吡喃錯合物，(苯)三羰基鉻，六羰基鉻，六羰基鉬等。

## 五、發明說明 (4)

較佳組成份(a)為鉻、鉬或鎢來源；特佳為鉻。

組成份(b)配體較佳具有式



X為磷、砷或銻；

Y為鍵聯基；

以及 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自分別為烴基、經取代烴基、雜烴基或經取代雜烴基，其中至少一者具有一個極性基其非為磷烷、砷烷或銻烷基。

組成分(b)配體之另一種較佳結構式為 $X(R^1)(R^2)(R^3)$ ，其中X及 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 定義如前， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之至少一者為極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基。

X較佳為磷。至於 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ ，適當烴基例如為甲基、乙基、伸乙基、丙基、丁基、環己基、苜基、苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、聯苯基、萘基、蔥基等。適當雜烴基例如為甲氧基、乙氧基、苯氧基(亦即 $-OC_6H_5$ )、甲苯氧基(亦即 $-OC_6H_4(CH_3)$ )、二甲苯氧基、三甲苯氧基、二甲基胺基、二乙基胺基、甲基乙基胺基、硫甲基、硫苯基、三甲基矽烷基、二甲基胼基等。

較佳 $R^1$ 至 $R^4$ 具有極性取代基為含有至少一個極性取代基之經取代芳基。適當經取代芳基包括經取代苯基、經取代萘基、經取代蔥基。以經取代苯基為佳。極性取代基包括甲氧基、乙氧基、異丙氧基、 $C_3$ - $C_{20}$ 烷氧基、苯氧基、五氟苯氧基、三甲基矽烷氧基、二甲基胺基、甲基硫烷基、甲苯磺醯基、甲氧甲基、甲基硫甲基、1,3-嘔唑基、甲氧

## 五、發明說明 (5)

甲氧基、羥基、胺基、硫酸根、硝基等。其它適當極性取代基包括磷烷、砷烷及銻烷，述於US 5968866(但符合前述規定，亦即 $R^1$ 至 $R^4$ 中之至少一者具有極性取代基其非為此等取代基中之一者)。鄰位取代苯基為最佳；以及鄰位取代基較佳為烷氧基，更佳為甲氧基或甲氧甲氧基。苯基可額外藉基團例如烴基、雜烴基、經取代之烴基、鹵基等取代於間位及對位或其它鄰位；但較佳於此等其它位置為未經取代。

較佳不具有極性取代基之 $R^1$ 至 $R^4$ 中之任一者分別為視需要經取代之苯基；取代基可為烴基、雜烴基、經取代之烴基、經取代之雜烴基、鹵陰離子等。但最佳 $R^1$ 至 $R^4$ 皆有如上定義之極性取代基，其非為磷烷、砷烷或銻烷基。也最佳 $R^1$ 至 $R^4$ 皆相同。

Y可為任何架橋基例如烴基、經取代之烴基、雜烴基、經取代之烴基或經取代之雜烴基架橋基，或無機架橋基包括單原子鍵聯例如-O-。Y可視需要含有一個額外可能的施體位置。Y例如包括亞甲基，1,2-乙烷，1,2-苯烯，1,3-丙烷，1,2-兒茶酚，1,2-二甲基胍，-N( $R^5$ )-此處 $R^5$ 為氫，烴基或經取代之烴基等。較佳Y為-N( $R^5$ )-；較佳 $R^5$ 為氫、 $C_1$ - $C_6$ 烷基或苯基及更佳為甲基。

$R^1$ 至 $R^4$ 基之任一者可分別鍵聯至彼此間之一或更多者或鍵聯至架橋基Y而連同X或X及Y形成環狀結構。

配體可使用業界人士已知以及公開參考文獻揭示的程序製備。較佳化合物例如為：

## 五、發明說明 ( 6 )

(2-甲氧苯基)(苯基)PN(Me)P(苯基)<sub>2</sub>

(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(苯基)<sub>2</sub>

(2-甲氧苯基)(苯基)PN(Me)P(2-甲氧苯基)(苯基)

(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>

(2-乙氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2-乙氧苯基)<sub>2</sub>

(2-異丙氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2-異丙氧苯基)<sub>2</sub>

(2-羥苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2-羥苯基)<sub>2</sub>

(2-硝基苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2-硝基苯基)<sub>2</sub>

(2,3-二甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2,3-二甲氧苯基)<sub>2</sub>

(2,4-二甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2,4-二甲氧苯基)<sub>2</sub>

(2,6-二甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2,6-二甲氧苯基)<sub>2</sub>

(2,4,6-三甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2,4,6-三甲氧苯基)<sub>2</sub>

(2-二甲氧苯基)(2-二甲氧苯基)PN(Me)P(2-二甲氧苯基)<sub>2</sub>

[2-(二甲基胺基)苯基]<sub>2</sub>PN(Me)P[2-(二甲基胺基)苯基]<sub>2</sub>

(2-甲氧甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2-甲氧甲氧苯基)<sub>2</sub>

(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(乙基)P(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>

(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(苯基)P(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>

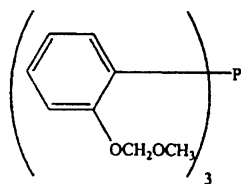
(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)N(Me)P(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>

(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>

(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>

三(2-甲氧甲氧苯基)磷烷，換言之，

## 五、發明說明 ( 7 )



三(2-甲氧苯基)磷烷。

組成分(a)及(b)可以任一種比例表示，較佳為10000：1至1：10000；更佳比例為100：1至1：100，及特佳為10：1至1：10，特別為3：1至1：3。通常(a)及(b)之含量約略相等，換言之，比例為1.5：1至1：1.5。

活化劑化合物(c)原則上可為任一種可與組成分a)及b)產生活性催化劑的化合物。也可使用活化劑混合物。適當化合物包括有機鋁化合物，有機硼化合物及無機酸及鹽例如三氟硼酸醚酸鹽，四氟硼酸銀，六氟銻酸鈉等。適當有機鋁化合物包括式 $AlR_3$ 化合物，此處各個R分別為 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、氧或鹵陰離子以及化合物如 $LiAlH_4$ 等。其實例包括三甲基鋁(TMA)，三乙基鋁(TEA)，三異丁基鋁(TIBA)，三正辛基鋁，二氯化甲基鋁，二氯化乙基鋁，氯化二甲基鋁，氯化二乙基鋁，倍半氯化乙基鋁，倍半氯化甲基鋁，及鋁氧烷類。鋁氧烷類為業界眾所周知之典型寡聚物化合物，其可經由以控制方式添加水至烷基鋁化合物例如三甲基鋁製備。此等化合物可為線性、環狀、籠狀或其混合形式。市售鋁氧烷一般相信為線性及環狀化合物混合物。環狀鋁氧烷可以式 $[R_6AlO]_s$ 表示，而線性鋁氧烷以式 $R_7(R_8AlO)_s$ 表示，其中s為2至50之數目，其中 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 表示烴基，較佳為 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基例如甲基、乙基或丁基。以烷基鋁氧烷

## 五、發明說明 ( 8 )

如甲基鋁氧烷(MAO)為佳。

烷基鋁氧烷與三烷基鋁化合物之混合物為特佳例如 MAO與TMA或TIBA之混合物。就此方面而言，需注意「烷基鋁氧烷」一詞用於本說明書包括市售烷基鋁氧烷且含有比例典型為約10重量%但視需要可高達50重量%對應三烷基鋁；例如市售甲基鋁氧烷通常包含約10重量%三甲基鋁(TMA)，而市售MMAO含有TMA及TIBA二者。此處引述之烷基鋁氧烷數量包括三烷基鋁雜質，如此此處引述之三烷基鋁化合物數量被視為除了攙混於烷基鋁氧烷內部的任何 $\text{AlR}_3$ 化合物外之額外界 $\text{AlR}_3$ 化合物。

適當有機硼化合物例如為硼氫化物， $\text{NaBH}_4$ ，三甲基硼，三乙基硼，二甲基苯基銨四(苯基)硼酸酯，三苯甲基四(苯基)硼酸酯，三苯基硼，四(五氟苯基)硼酸二甲基苯基銨，肆[(貳-3,5-三氟甲基)苯基]硼酸鈉， $\text{H}^+(\text{OEt}_2)_2$ [(貳-3,5-三氟甲基)苯基]硼酸酯，三苯甲基四(五氟苯基)硼酸酯以及參(五氟苯基)硼。

活化劑化合物(c)也含有可作為還原劑或氧化劑之化合物例如鈉或鋅金屬等或氧等。

製備本發明使用的催化劑時，活化化合物用量易藉單純試驗決定，例如製備小量試樣，小量試樣用於三聚合小量單體，如此測定所製造的催化劑活性。通常發現用量足夠對每原子各提供0.1至20,000原子且較佳1至2000原子鋁或硼。若干案例中，特別對組成分a)及b)的組合，可能無需使用活化化合物c)。

## 五、發明說明 (9)

本發明使用的催化劑系統組成分(a)-(c)可同時一起添加或循序以任一種順序以及於有或無單體於任何適當溶劑添加因而獲得活性催化劑。例如組成分(a)、(b)及(c)及單體可同時共同接觸，或組成分(a)、(b)及(c)可同時或循序以任一種順序添加然後接觸單體，或組成分a)及b)可共同添加形成可分離的金屬-配體錯合物及然後添加至組成分c)且接觸單體，或組成分(a)、(b)及(c)可一起添加形成可分離的金屬-配體錯合物及然後接觸單體。接觸催化劑或催化劑系統組成分之適當溶劑包括但非限於烴溶劑如庚烷、甲苯、1-辛烯等；及極性溶劑如乙醚、四氫呋喃、乙腈、二氯甲烷、氯仿、氯苯、甲醇、丙酮等。

本發明使用之催化劑組成分(a)、(b)及(c)可為未經支載或支載於撐體材料例如氧化矽、氧化鋁、氯化鋁或氧化鎘或支載於聚合物例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(胺基苯乙烯)。本發明之優點為當催化劑被支載時喪失的生產力(每小時每莫耳催化劑的產物質量)極少。若有所需，催化劑可於原位於撐體物質存在下形成，或催化劑材料可預先浸漬或預先混合(同時或循序)一或多種催化劑組成分。撐體材料用量可有寬廣變化例如相對於每克過渡金屬化合物存在的金屬例如為100,000至1克。某些例中，撐體材料也可作為活性化合物(c)或作為活性化合物(c)的一種組成分。例如包括含鋁氧烷部分及/或烴基硼烷基部分之撐體(例如參考Hlatky, G.G. Chem. Rev. 2000, 100, 1347)。

本發明具體實施例涵蓋使用組成分(a)、(b)以及視需要

## 五、發明說明 ( 10 )

(c) 結合一或多型烯烴聚合催化劑或催化劑系統(d)俾三聚合烯烴以及隨後將部分三聚合產物結合成為較高碳聚合物。

組成分(d)可為一或多種適當聚合催化劑或催化劑系統，例如包括但非限於習知齊格勒-納塔催化劑、金屬茂催化劑、一環戊二烯基或「約束幾何」催化劑、熱活化經支載之氧化鉻催化劑(例如「飛利浦」型催化劑)、延遲過渡金屬聚合催化劑(例如二亞胺，二膦及水楊醛二胺鎳/鈮催化劑，庖啖基二亞胺鐵及鈷催化劑等)以及其它所謂的「單一位置」催化劑(SSC's)。

通常齊格勒-納塔催化劑係由兩大組成分組成。一種組成分為I至III族金屬烷基或氫化物，最常見為 $\text{Al}(\text{Et})_3$ 或 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 或 $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ ，但也涵括格利亞試劑，正丁基鋰或二烷基鋅化合物。第二種組成分為IV至VIII族過渡金屬鹽，最常見為鈦或鈮鹵化物例如 $\text{TiCl}_4$ ， $\text{TiCl}_3$ ， $\text{VCl}_4$ 或 $\text{VOCl}_3$ 。催化劑組成分當混合時通常混合於烴溶劑可形成均質或非均質產物。此種催化劑若有所需可利用熟諳技藝人士已知手段浸漬於撐體，如此用於任一種已知可協調催化聚烯烴之方法，例如溶液、漿液及氣相方法。除了前述兩大成分外，可添加其它化合物(典型為電子給予者)俾進一步修改聚合行為或催化劑活性。

金屬茂催化劑通常係由過渡金屬錯合物組成，最常係基於IV金屬接合環戊二烯基(Cp)類型基團。此類型催化劑之寬廣結構範圍為已知，包括帶有經取代、經連結基團及/

## 五、發明說明 ( 11 )

或含雜原子Cp基、稠合至其它環系的(Cp)基等。也常使用額外活化劑如硼烷或鋁氧烷以及若有所需催化劑可經支載。

通常一環戊二烯基或「約束幾何」催化劑係由過渡金屬錯合物(最常見係基於IV族金屬)接合一個環戊二烯基(Cp)類型基團，常連結至額外施體基。此類型催化劑之寬廣結構式範圍為已知，包括帶有經取代之、鍵聯及/或含雜原子Cp基，Cp基稠合至其它環系，以及某種範圍的經鍵聯以及未經鍵聯之額外施體基例如醯胺、胺及烷氧化物。若有所需常使用額外活化劑例如硼烷或鋁氧烷且催化劑可經支載。

典型熱活化氧化鉻(飛利浦)型催化劑使用撐體材料的組合，於撐體材料首先加上含鉻材料，其中至少部分鉻為六價態經由於分子氧存在下加熱。撐體通常係由約80至100重量%氧化矽組成，差額(若有)係選自耐火金屬氧化物例如鋁、氧化硼、氧化鎂、氧化鈦、氧化鋯、氧化鈦以及二或多種耐火金屬氧化物混合物。撐體也包含鋁、磷酸鋁、磷酸硼及其彼此之混合物或與氧化矽之混合物。各化合物典型係呈鉻(III)化合物例如乙酸鉻或乙醯丙酮酸鉻添加至撐體以防止鉻(VI)毒性。然後原料催化劑於空氣中於250至1000°C溫度加熱數秒至數小時時間。如此將至少部分鉻轉成六價態。鉻(VI)還原成為活性形式通常係於聚合反應發生，但也可於使用一氧化碳於約350°C煨燒週期結束時進行。額外化合物例如氟、鋁及/或鈦可添加至原料飛利浦催

## 五、發明說明 ( 12 )

化劑俾改性。

延遲過渡金屬催化劑及單一位置催化劑涵蓋寬廣範圍催化劑結構式基於跨過渡元素系列的金屬(例如參考 Britovsek, G.J.P等人, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999, 38, 429以及 Ittel, S. D.等人, Chem. Rev. 2000, 100, 1169)。

組成分(d)可包含一或多種聚合催化劑或催化劑系統連同一或多種額外寡聚合催化劑或催化劑系統。適當寡聚合催化劑包括但非限於二聚合(例如鎳膦二聚合催化劑)或三聚合烯烴或其它寡聚合烯烴成為藉幾何串聯方程式控管的1-烯烴分布(例如鐵及鈷卟啉基二亞胺寡聚合催化劑)。

組成分(d)可經支載或未經支載。若組成分(a)及(b)以及視需要之(c)經過支載,則(d)可循序以任一種順序共同支載,或同時支載於相同撐體,或可支載於分開撐體。用於某些組合,組成分(a)-(c)可為部分或全部組成分(d)。例如若組成分(d)為熱活化氧化鉻催化劑則可作為(a),鉻來源;而若組成分(d)含有鋁氧烷催化劑則可作為視需要之活化劑(c)。組成分(a)、(b)、(c)及(d)可為任一種比例。就整合處理而言,(a)對(d)之比視為特別重要。(a)對(d)之比較佳為10000:1至1:10000及更佳為100:1至1:100。要求的精確比例係依據組成分的相對反應性而定,同時也依據產物或催化劑系統之預定性質而定。

用於本發明之三聚合製程之適當烯烴單體或其組合為烯烴例如乙烯,  $C_{2-20}$   $\alpha$ -烯烴, 內烯烴, 亞乙烯系烯烴, 環狀烯烴及二烯類, 丙烯, 1-丁烯, 1-戊烯, 1-己烯, 4-甲基

## 五、發明說明 ( 13 )

戊烯-1，1-庚烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯，1-十一烯，1-十二烯，1-十三烯，1-十四烯，1-十五烯，1-十六烯，1-十七烯，1-十八烯，1-十九烯，1-廿烯，苯乙烯，2-丁烯，2-乙基-1-己烯，環己烯，原冰片烯，丁二烯以及1,5-己二烯。也可使用具有極性官能基之烯例如(甲基)丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、 $\alpha, \omega$ -十一碳烯醇等。較佳單體為乙烯。可使用單體混合物例如一個1-丁烯單位及兩個乙烯單位可共同三聚合而形成C8烯烴，或1-己烯及乙烯共三聚合而形成C10烯烴，或1-十二烯及乙烯共三聚合而形成C16烯烴。此等共三聚合反應的組合可同時進行，特別當一或多種單體係原位製造時可同時進行(例如乙烯與丁烯混合物可用於形成主要含己烯類、辛烯類及癸烯類之混合物)。變更此等反應產物分布之技術包括控制製程條件(例如濃度，反應溫度，壓力，駐留時間)，以及適當選擇製程的設計為業界人士眾所周知。此等單體或其組合也適合有組成分(d)共存。

用於三聚合的烯烴單體或烯烴單體混合物可實質為純質或可含有烯烴雜質。本發明方法之一個具體實施例包含三聚合含有得自其它化學製程或相同化學製程的其它階段之廢料流的烯烴。

當於溶液或漿液相條件操作時，任何稀釋劑或溶劑換言之，烯烴、烯烴混合物或於三聚合條件下實質為惰性者皆可使用。也可使用惰性稀釋劑混合物含或未含一或多種烯烴。較佳稀釋劑或溶劑為脂族及芳族烴類以及鹵化烴類

## 五、發明說明（14）

例如異丁烷，戊烷，甲苯，二甲苯，乙苯，異丙苯，三甲苯，庚烷，環己烷，甲基環己烷，1-己烯，1-辛烯，氯苯二氯苯等及其混合物例如埃索婆(isopar)。

三聚合條件可為溶液相、漿液相、氣相或本體相條件，溫度為-100°C至+300°C，較佳為0°C至+300°C及更佳為35°C至200°C，壓力為大氣壓或以上，較佳由大氣壓至800 barg及更佳由1 barg至100 barg。若有所需製程可於高於120°C溫度以及視需要也於低於30 barg壓力下進行。此種催化劑系統之初速率高而鈍化速率低可採用比較先前記憶催化劑系統經濟可行的較低壓力。

無論採用何種三聚合技術，三聚合典型係於實質排除氧、水以及其它可作為催化劑毒劑的條件下進行。又三聚合可於添加劑存在下進行俾控制三聚合過程形成的聚合物的選擇性、提升活性以及降低聚合物數量。適當添加劑包括但非限於氫或鹵陰離子來源例如 $\text{GeCl}_4$ 。範例鹵陰離子包括但非限於氟、氯、溴及/或碘陰離子。

有多種三聚合反應器選擇包括分批、半分批、以及連續操作。本發明之三聚合以及共三聚合反應可於業界人士已知之寬廣處理範圍進行：呈均質液相反應於有或無惰性烴稀釋劑如甲苯或庚烷類存在下進行；呈二相液/液反應；呈漿液製程，此處催化劑係呈具有極少或無溶解度形式；呈本體製程，其中大致上淨反應物及/或產物烯烴係作為主要介質；呈氣相製程，其中至少部分反應物或產物烯烴經由氣相而於支載形式之催化劑來回轉運。由一或多種單體

## 五、發明說明 ( 15 )

或惰性揮發性液體蒸發冷卻僅為一種可用以由反應除熱之方法。三聚合反應可於已知類型之氣相反應器進行，例如循環床、直立或水平攪拌床、固定床、或流化床反應器；異相反應器例如柱塞流、連續攪拌槽或回路反應器或其組合。多種影響產物、反應物及催化劑分離及/或純化之方法為業界人士已知且可使用：蒸餾、過濾、液-液分離、漿液沉降、萃取等。一或多種方法可與三聚合反應分開進行，或較佳整合至少某些方法與三聚合反應；此種方法之非限制性實例係採用催化(或反應性)蒸餾。又較佳方法為包括多於一個反應器，介於反應器中或最終反應器後有個催化劑毒殺系統，或整合反應器/分離器/純化器。雖然催化劑組成分、反應物、惰性物質及產物於本發明可以一次通過基礎使用，但經常循環利用其中一或多種材料較為經濟；以催化劑系統為例，需要重組一或多種催化劑成分來達成活性催化劑系統。於本發明範圍，三聚合產物也可作為反應物(例如透過乙烯三聚合製造的1-己烯可透過隨後與乙烯之共三聚合反應而轉成癸烯產物)。

當使用本發明催化劑於整合方法時有多種製程選項，包括隨後的化學轉變，換言之，有組成分(d)共存。此等選項包括「串聯」處理，其中三聚合反應以及隨後之反應係於分開連結的反應器進行，視需要於各反應器間可循環產物/反應物；以及「原位」處理，其中二反應步驟係於同一反應器進行。涉及烯烴的化學轉變為業界人士眾所周知：可使用組成分(d)執行的化學反應之非限制性實例包括聚

## 五、發明說明 ( 16 )

合以及共聚合、寡聚合、氫化、氫甲醯化、氧化、水合、磺化、環氧化、異構、胺化、環化及烷化。典型反應器駐留時間於聚合反應器少於4小時且較佳少於3小時。

於「串聯」處理案例，寡聚物產物之各種純化、分析及控制步驟可結合於三聚合以及隨後各反應階段間。串聯配置的反應器間的循環亦屬可能。此種方法之一例為乙烯於單一反應器內使用包含組成分(a)、(b)以及視需要(c)之催化劑三聚合，接著為三聚合產物與乙烯於分開連結的反應器聚合而獲得分支聚乙炔。此種方法之另一例為乙烯與1-丁烯之共三聚合反應，以及隨後三聚合產物聚合而獲得聚(辛烯)。另一例為含有得自聚乙炔製程之廢料流的乙炔三聚合反應，接著將產物1-己炔導引為聚乙炔製程作為製造分支聚乙炔的共聚單體。

「原位」製程之一例為藉組成分(a)、(b)、(d)以及視需要之(c)催化製造分支聚乙炔，各組成分係以任一種順序添加，因此衍生自組成分(a)、(b)以及視需要之(c)的活性催化種類於某一點存在於含組成分(d)之反應性。

「串聯」以及「原位」方法皆可調整適合本聚合技術用於包括組成分(d)的處理階段。所有主要存在有烯烴之聚合法包括多重反應器法皆考慮適用於此種辦法。一種調整係將三聚合催化劑床結合於氣相聚合法之循環回路，如此結合於主要流化床循環回路及/或除氣回收及循環系統作為支流或循環流。

存在有組成分(d)時的聚合條件例如為溶液相、漿液

## 五、發明說明 ( 17 )

相、氣相或本體相，溫度係於 $-100^{\circ}\text{C}$ 至 $+300^{\circ}\text{C}$ 之範圍，於大氣壓或高於大氣壓特別1.40至41巴。反應條件典型對製造的聚合物性質(例如密度、熔體指數、產率)有顯著影響，且可能聚合物需求指示多種反應變數。反應溫度特別為於低於聚合物燒結溫度操作製程之反應溫度典型且較佳經選擇而獲得最理想的聚合反應條件。此種新穎三聚合催化劑之生產力高以及動力學特性將讓聚合物較佳為聚乙烯製造過程中「原位」生產共聚單體較佳為己烯-1比較先前技藝催化劑系統更具有商業吸引力。即使於使用高共聚單體含量例如LLDPE，VLDPE以及ULDPE製造聚乙烯之典型反應溫度及壓力(較佳 $50^{\circ}\text{C}$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ ，依據聚合物密度而定)，甚至當用於漿液及氣相聚合法(較佳總氣相壓力為15至30巴)，乙烯壓力為10至70%氣相(仍為真)。若有所需，催化劑可於高壓/高溫製程條件下聚合乙烯，其中聚合物料形成為超臨界乙烯熔體。較佳聚合係於氣相流化床或攪拌床條件下進行。又聚合或共聚可於添加劑存在下進行俾控制聚合物或共聚物分子量。使用氫氣作為控制聚合物或共聚物平均分子量之手段通常可應用於本發明之聚合方法。

漿液相聚合條件或氣相聚合條件特別可用於製造高或低密度級聚乙烯及聚丙烯。此等方法中，聚合條件可為分批、連續或半連續。此外，可使用一或多個反應器例如2至5個反應器串聯。不同反應條件例如不同溫度或氫濃度可用於不同反應器。於串級操作時三聚合催化劑可添加至任一個或全部相關聚合反應器。若添加至第一反應器且攜載

## 五、發明說明 ( 18 )

通過隨後之反應器，三聚合催化劑可於隨後反應器補充或未補充新鮮三聚合催化劑或聚合催化劑；三聚合催化劑可於隨後反應器經由加熱可逆或不可逆毒劑(其部分或完全毒殺三聚合催化劑)失活化，或經由添加額外聚合催化劑或改性劑讓三聚合催化劑失活化。

於漿液相方法及氣相法，催化劑通常經過支載以及計量且以粒狀固體形式呈乾粉(例如含惰性氣體、乙烯或烯烴)或呈漿液形式轉運至聚合區段。此外視需要之活化劑可進給聚合區段例如呈溶液與固體催化劑分開或共同進給。組成分(a)-(d)可於相同撐體顆粒上或呈物理混合物於不同撐體顆粒添加至聚合反應器之任何部分，或可以任何順序循序或同時添加至該反應器的相同或不同部分。另外組成分(a)-(d)可為未經支載且同時或循序或分開添加至聚合反應器的任何部分。一次單體對其它(共聚)單體之比對形成的聚合物性質(例如密度)造成顯著影響，通常需要密切控制。此種比例主要係經由變更一次單體及/或共聚單體之濃度或分壓而改變。典型一次單體濃度係以與共聚單體之比例無關之方式控制(或其它因素例如活性無關之方式控制)，一次單體對共聚單體比可經由變更三聚合催化劑的導入速率或經由變更反應條件控制，反應條件較佳對三聚合反應的影響超過聚合反應，或影響實際形成的共聚單體的分布(例如經由使用可逆毒劑/催化劑)。新鮮共聚單體進料可額外導入聚合反應器俾控制比例。可能希望例如藉加熱或冷卻聚合反應系統(或除氣系統)內部的蒸氣(或液體)長

## 五、發明說明 ( 19 )

條流(或循環流)而掃除某些於三聚合反應形成的(共聚)單體。例如經由控制循環或除氣通風回收壓縮機而控制壓縮機的擊出或階段間條件、或經由使用專用冷凝交換器或蒸餾裝置而達成最理想化。

各個組成分之添加順序可獨立控制因而允許組成分比例以及製造的聚合物密度有變化。壓力、溫度、氫氣添加、鹵化烴添加、電子施體添加、活化劑/遲滯劑添加以及其它適當變數也可改變俾控制各個組成分活性，同時也允許控制製造的聚合物。

一旦聚合物產物已經由反應器排放，任何關聯的以及被吸附的烴實質由聚合物被去除或除氣，除氣方式例如為降低壓力或使用新鮮循環流、氫氣或輕質烴類(例如乙烯)做氣體掃除。回收的氣態或液態烴可循環至純化系統或聚合區段。

於漿液相聚合法，聚合稀釋劑與聚合物以及催化劑相容可為烷如己烷、庚烷、異丁烷或烴或鏈烷烴混合物。聚合區段例如為高壓鍋或類似的反應容器，或連續液體完整回路反應器，例如眾所周知藉飛利浦法製造聚乙烯。當本發明之聚合法係於漿液條件下進行時，聚合較佳係於高於0℃最佳高於15℃溫度進行。於漿液條件下，聚合溫度較佳維持於聚合物開始軟化或於聚合稀釋劑存在下燒結的溫度。若讓溫度高於後述溫度，則反應器可能發生機構。調整聚合溫度於規定溫度範圍可提供控制製造聚合物平均分子量的有用手段。進一步有用的控制分子量之手段係於氫

## 五、發明說明 ( 20 )

氣存在下進行聚合，氫氣係作為鏈轉移劑。通常使用的氫濃度愈高，則製造的聚合物平均分子量愈低。

於本體聚合法，液態單體如丙烯用作為聚合介質。

氣相聚合的操作方法為業界人士眾所周知。此等方法通常涉及攪動(例如攪拌、振搖或流化)催化劑床或含催化劑的目標聚合物床(換言之，與聚合方法預定製造的目標具有相同或類似物理性質的聚合物)，以及於催化劑床或目標催化劑床進給單體流(採用之條件為至少部分單體接觸床之催化劑進行聚合)。床通常係藉加入冷卻氣體(例如循環氣態單體)及/或揮發性液體(例如揮發性情性烴或氣態單體其冷凝而形成液體)冷卻。於氣相法形成的且分離的聚合物於聚合區段直接形成為固體且不含或實質上不含液體。如業界人士眾所周知。若讓液體進入氣相聚合法的聚合區段，則聚合區段之液體數量比較聚合物之存在量相對較小。此係與「溶液相」方法相反，後述方法中聚合物係溶解於溶劑形成以及「漿液相」聚合法中聚合物係於液態稀釋劑形成為懸浮液。

氣相法可以分批、半分批、或所謂的「連續」條件操作。較佳操作條件為單體連續循環至含聚合催化劑之經攪動聚合區段，提供補充單體來置換被聚合的單體，以及以可與聚合物生成速率相媲美的速率由聚合區段連續或間歇撤出製造的聚合物，添加新鮮催化劑之聚合區段來替代連同製造的聚合物而由聚合區段被撤出的催化劑。

製造聚乙烯、乙烯共聚物以及聚丙烯之氣相流化床製

## 五、發明說明 ( 21 )

成的操作方法為業界人士眾所周知。該方法例如可於直立式圓筒形反應器進行，反應器配備有穿孔分布板來支撐床以及分布流入的流化氣流通過床。流化氣體循環通過床用來由床去除聚合熱，以及用來供給單體於床進行聚合反應。如此流化床通常包含單體通常連同部分惰性氣體(例如氬氣或惰性烴如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷或己烷)以及選擇性連同氫氣作為分子量改性劑。來自床頂的熱流化氣體可視需要導引通過減速區段(可為反應器內具有較寬直徑的筒形部)，以及若有所需導引通過旋風器及過濾器來解除氣體流的細小固體顆粒的夾帶。然後熱氣體導引通過熱交換器而去除至少部分聚合熱。催化劑較佳以連續或規則間隔導引至床。於製程起點，床包含可流化聚合物其較佳類似目標聚合物。聚合物係於床內經由聚合單體連續製造。較佳設置由床連續或規則排放聚合物的裝置俾維持流化床於預定高度。該處理係於相對低壓操作例如10至50巴及例如50至135°C溫度。床溫度維持低於流化聚合物燒結溫度以防聚結問題。

於烯烴聚合之氣相流化床製程中，放熱聚合反應釋放的熱通常係利用流化床氣流如前述而由聚合區段(換言之，流化床)去除。由床頂送出的熱反應器氣體被導引通過一或多個熱交換器，於交換器中氣體經冷卻。冷卻後的反應器氣體連同任何補充氣體循環至床頂。於本發明之氣相流化床聚合法，希望對床提供額外冷卻(因而改良製程的空間時間產率)，提供額外冷卻方式係進給揮發性液體至床，

## 五、發明說明 ( 22 )

讓液體於床中蒸散，因而藉「蒸發潛熱」效應而由床吸收額外聚合熱。當來自床的熱循環氣體進入熱交換器時，揮發性液體冷凝出。本發明之具體實施例中，揮發性液體由循環氣體分離且再度分別引進床。如此例如揮發性液體可分開噴灑於床。本發明之另一具體實施例中，揮發性液體與循環氣體共同循環至床。如此揮發性液體可由反應器送出的流化氣流中冷凝，可連同循環氣體循環至床，或可由循環氣體分開然後返回床。

於循環氣流冷凝液體且將氣體與夾帶液體混合物送返床之方法述於EP-A-0089691及EP-A-0214947。較佳使用發明人之US 5541270所述方法將冷凝液體與循環氣體分開導引至床。

當使用本發明催化劑於整合處理而製備高碳聚合物換言之，存在有組成分(d)時可包含多種處理選項。此等處理選項包括「串聯」處理，其中三聚合及隨後之聚合係於分開但連結的反應器進行；以及「原位」處理，其中二反應步驟係於同一反應器進行。

以氣相「原位」聚合法為例，組成分(d)例如以液態形式被導引入聚合反應區段例如呈於實質上惰性液體稀釋劑之溶液。組成分(a)、(b)、(c)及(d)可同時或循序共同或分開添加至聚合反應器任何部分。此等情況下，較佳含各組成分之液體呈小滴噴灑入聚合區段。小滴直徑較佳為1至1000微米。EP-A-0593083揭示將聚合催化劑導引入氣相聚合方法。若有所需EP-A-0593083揭示之方法適合用於本發

## 五、發明說明 ( 23 )

明之聚合法。

雖然通常並不需，但當聚合或共聚合完成時或當希望結束聚合或共聚合或至少暫時失活化本發明之催化劑或催化劑成分時，催化劑可以業界人士已知方式接觸水、醇類、丙酮或其它適當催化劑失活化劑。

三聚合催化劑較佳(但非必要)於聚合催化劑之前添加，故於導入聚合催化劑之前已經建立預定之一次單體對共聚單體比。開始時預定共聚單體組成可於聚合催化劑導入之前或之中，經由導入新鮮共聚單體進料或經由明智引發三聚合反應達成。

於組成分(d)存在下，本發明聚合法以高生產力(基於催化劑系統使用的每單位重量錯合物產生的聚合物或共聚物量)提供聚合物及共聚物特別乙烯聚合物。如此表示使用本發明方法於商業過程耗用相對小量過渡金屬錯合物。也表示當本發明之聚合法係於未採用催化劑分開步驟之聚合物回收條件下操作因而留下催化劑或其殘餘物與聚合物(例如如大部分商業漿液及氣相聚合法所見)時，製成的聚合物之過渡金屬錯合物含量極小。

經由變更組成分(a)、(b)，視需要變更(c)及(d)之比及/或添加額外共聚單體，本發明催化劑可提供多種密度及其它主要物理性質不同的分支聚合物。

多種聚乙烯聚合物被視為可利用，包括高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯以及彈性體物料。特別重要為密度為0.91至0.93之聚合物，技

## 五、發明說明 ( 24 )

藝界通稱為線性低密度聚乙烯。此種聚合物及共聚物徹底用於製造撓性吹塑或注塑薄膜。

聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)等也被視為可利用例如呈1-己烯及丙烯共聚物、1-己烯及1-辛烯共聚物以及例如乙烯、1-己烯及乙酸乙烯酯三聚物。

二烯也可撓混於聚合物產物而進行例如彈性體以及電線及電纜用途的交聯。

依據聚合物產物之使用而定，微量添加劑典型撓混於聚合物調配劑，例如酸清除基、抗氧化劑、安定劑等。通常添加劑之撓混濃度基於聚合物為約25至2000 ppm，典型為約50至約1000 ppm及更典型為400至1000 ppm。

於使用時根據本發明製造的呈粉末形式的聚合物或共聚物可以習知方式混料成為丸粒。根據本發明製造的聚合物組合物之用途例如包括用以製造纖維、擠壓薄膜、帶、仿黏片材、模製或熱成形產物等。聚合物可被吹塑或注塑成為薄膜，或可用於製造多種模製或擠壓物件例如管及容器如瓶或轉鼓。各種用途之特定添加劑封裝體可如業界已知選擇。補充添加劑例如包括滑脫劑、抗結塊劑、抗靜電劑、脫模劑、一次及二次抗氧化劑、澄清劑、凝核劑、紫外光安定劑等。添加劑類別為業界眾所周知且包括亞磷酸鹽抗氧化劑，羥基胺(例如N,N-二烷基羥基胺)以及胺氧化物(如二烷基甲基胺氧化物)抗氧化劑，封阻胺光(紫外光)安定劑，酚系安定劑，苯并呋喃酮安定劑等。多種烯烴聚合物安定劑述於美國專利 4,318,845，4,325,863，

## 五、發明說明 ( 25 )

4,590,231, 4,668,721, 4,876,300, 5,175,312, 5,276,076, 5,326,802, 5,344,860, 5,596,033及5,625,090。

填充劑例如氧化矽、玻璃纖維、滑石等、凝核劑及著色劑如業界已知也可添加至聚合物組合物。

本發明係於下列實例舉例說明。

### 實例

全部操作皆係於無氧條件下進行。溶劑及氣體藉標準程序脫水及除氣。除非另行說明否則化學品係購自亞利須(Aldrich)化學公司。甲基鋁氧烷(MAO)以及改性甲基鋁氧烷(MMAO)係購自惠可(Witco)公司分別呈10% w/w於甲苯或庚烷類溶液。(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>係藉參考文獻程序合成(參考WO97/37765實例12)。Cr(對-甲苯基)Cl<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub>係藉參考文獻程序合成(Daly, J. J.; Seeden, R.P.A.; J. Chem. Soc. A, 1967, 736)。反應產物係藉GCMS分析, 使用50米×0.3毫米內徑, CP sil. CBS-MS, df=0.4微米管柱初溫-30°C維持1分鐘升高速率7°C/分鐘, 終溫280°C以及最終維持5分鐘。催化劑之莫耳量係基於製備使用的鉻來源之莫耳量。

### 實例1

斯蘭克(Schlenk)管內進給CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>(8毫克, 0.02毫莫耳)以及(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>(10毫克, 0.02毫莫耳), 加入10毫升THF及溶液攪拌2小時。此段時間後, 於減壓下移除溶劑, 結果所得固體懸浮於50毫升甲苯。加入MAO(4.2毫升, 6.0毫莫耳, 300當量), 即刻觀察得綠

## 五、發明說明 ( 26 )

色溶液。溶液置於乙烯氣氛(1巴)下。觀察得即刻放熱。反應進行60分鐘，於該段期間容器保持敞開供給1巴乙烯。然後藉加入50毫升稀鹽酸水溶液破壞催化劑等分離有機層及以硫酸鎂脫水。產物質量為10.3克，係藉稱重斯蘭克反應容器的增重紀錄。

反應產物之GCMS分析獲得如下產物分布：

	<u>總產物重量%</u>
丁烯類	0.04
1-己烯	82.17
2-己烯	0.44
3-己烯	0.15
1-辛烯	1.37
癸烯類	14.39
C12烯	0.20
C14烯	0.78
C16烯	0.00
C18烯	0.00

### 實例2

遵照實例1的程序，但使用300當量MMAO(4.2毫升，6.0毫莫耳)替代MAO。產物質量為8.8克。

### 實例3

遵照實例1的程序，但使用100當量(iBu<sub>2</sub>AlO)<sub>2</sub>(2.0 M於甲苯溶液，1.0毫升，2.0毫莫耳)替代MAO。產物質量為1.3克。

## 五、發明說明 ( 27 )

### 實例 4

遵照實例 1 的程序，但使用  $\text{CrCl}_2$  (3 毫克，0.02 毫莫耳) 替代  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 。產物質量為 5.6 克。

### 實例 5

斯蘭克容器內進給  $\text{Cr}(\text{對-甲苯基})\text{Cl}_2(\text{THF})_3$  (9 毫克，0.02 毫莫耳) 及  $(2\text{-甲氧苯基})_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(2\text{-甲氧苯基})_2$  (10 毫克，0.02 毫莫耳)，加入 50 毫升甲苯及溶液攪拌 5 分鐘。加入 MMAO (4.0 毫升，6.0 毫莫耳，300 當量)，溶液置於乙烯氣氛 (1 巴) 下。反應進行 60 分鐘，反應期間容器保持敞開供給 1 巴乙烯。反應係如實例 1 所述後續處理。產物質量為 11.0 克。

### 實例 6

遵照實例 1 之程序，但使用 0.04 毫莫耳 (20 毫克)  $(2\text{-甲氧苯基})_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(2\text{-甲氧苯基})_2$  替代 0.02 毫莫耳。產物質量為 9.5 克。

### 實例 7

遵照實例 1 之程序，但使用 0.01 毫莫耳 (5 毫克)  $(2\text{-甲氧苯基})_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(2\text{-甲氧苯基})_2$  替代 0.02 毫莫耳。產物質量為 3.3 克。

### 實例 8

斯蘭克管內進給  $(2\text{-甲氧苯基})_2\text{PN}(\text{Me})\text{P}(2\text{-甲氧苯基})_2$  (415 毫克，0.08 毫莫耳) 及  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (300 毫克，0.8 毫莫耳)，加入 30 毫升二氯甲烷。幾乎即刻形成亮藍色溶液，攪拌 2 小時。此段時間後，於減壓下去除溶劑獲得藍色固

## 五、發明說明 ( 28 )

體；以乙醚洗滌及真空脫水。又一根斯蘭克管進給此種化合物及加入50毫升甲苯。加入MMAO(16.8毫升，24毫莫耳，300當量)，溶液置於乙烯氣氛(1巴)。反應進行60分鐘，於期間容器維持敞開而供給1巴乙烯。反應係如實例1所述後續處理。產物質量為2.5克。

### 實例9

#### MAO/氧化矽之製備

甲苯(200毫升)添加至含氧化矽(根據WO 99/12981實例37.1所述程序製備。氧化矽係由柯羅菲爾(Crosfield)公司供給等級ES70X，於200°C煨燒隔夜，煨燒後20.5克)於惰性氣氛下之容器。漿液經機械攪拌，經注射器加入MAO(1.5 M，62.1毫莫耳，41.4毫升)。混合物於80°C攪拌1小時，隨後去除過量甲苯及真空脫水以定量產率獲得15% w/w MAO/氧化矽。

#### 使用經支載的催化劑組合物進行三聚合

斯蘭克容器內進給 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (8毫克，0.02毫莫耳)以及(2-甲氧苯基) $_2$ PN(Me)P(2-甲氧苯基) $_2$ (10毫克，0.02毫莫耳)，加入10毫升THF及溶液攪拌2小時。此段時間後，於減壓下去除溶劑，結果所得固體懸浮於20毫升甲苯。加入MAO(1.4毫升，2毫莫耳，100當量)，即刻觀察得綠色溶液。然後溶液經由套管移轉至含15% w/w MAO/氧化矽(如前述製備)於甲苯(1克MAO/氧化矽於30毫升甲苯)之斯蘭克管。溶液的綠色快速移轉至氧化矽/MAO而剩下無色上清液。漿液經攪拌及置於乙烯氣氛(1巴)下。反應進行60分

## 五、發明說明 ( 29 )

鐘，反應期間容器維持敞開而供給1巴乙烯。反應如實例1所述後續處理。產物質量為8.9克。

	總產物重量百分比
1-己烯	62
辛烯類	0.28
癸烯類	30.3

實例10

斯蘭克容器內進給 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (8毫克，0.02毫莫耳)及(2-甲氧苯基) $_2$ PN(Me)P(2-甲氧苯基) $_2$ (10毫克，0.02毫莫耳)，加入10毫升THF及溶液攪拌2小時。此段時間後，於減壓下去除溶劑，結果所得固體懸浮於10毫升甲苯及加入MAO(4.2毫升，6.0毫莫耳，300當量)。然後溶液注入高壓鍋內，高壓鍋處於8巴乙烯壓力及50°C。稀釋劑為異丁烷。反應於8巴乙烯壓力及50°C進行1小時，隨後通風去除乙烯及異丁烷氣體。然後反應產物如實例1所述後續處理。回收的產物質量為40.0克，1小時的生產力為2000克/毫莫耳·小時。GCMS分析獲得如下產物分布：

	<u>總產物重量%</u>
丁烯類	0.00
1-己烯	88.37
2-己烯	0.12
3-己烯	0.00
辛烯類	3.95
癸烯類	6.61

## 五、發明說明 ( 30 )

C12烯	0.33
C14烯	0.20
C16烯	0.00
C18烯	0.00

實例 11

遵照實例 10 之程序但有下列例外：使用 500 毫升甲苯稀釋劑替代異丁烯及使用 0.01 毫莫耳催化劑。反應器條件於整個 60 分鐘操作期間維持於 50°C 及 8 巴乙烯壓力。觀察得整個操作時間氣體攝取的穩定。回收產物質量為 72.7 克，1 小時的生產力為 7270 克/毫莫耳·小時 (134 700 g/gCr.h.)。

	總產物重量百分比
1-己烯	86
辛烯類	1.8
癸烯類	8.7

實例 12

遵照實例 11 之程序，但於 60 分鐘操作期間反應器條件維持於 80°C 及 20 巴乙烯壓力。使用 0.0025 毫莫耳催化劑。回收之產物質量為 141 克，1 小時生產力為 56400 克/毫莫耳·小時 (1 033 200 g/gCr.H.)

	總產物重量百分比
1-己烯	88.8
辛烯類	1.8
癸烯類	7.4

實例 13

## 五、發明說明 ( 31 )

遵照實例11之程序，但於60分鐘操作期間反應器條件維持於108°C及8巴乙烯壓力使用0.01毫莫耳催化劑。回收之產物質量為51.6克，1小時生產力為5160克/毫莫耳·小時(95 900 g/gCr.H.)

	總產物重量百分比
1-己烯	86.6
辛烯類	11

### 實例14

遵照實例11之程序，但於開始前添加1巴氫至反應器。使用0.01毫莫耳催化劑。回收產物質量為94.7克，1小時生產力為9470克/毫莫耳·小時(175 300 g/gCr.H.)

	總產物重量百分比
1-己烯	82
辛烯類	0.45
癸烯類	13.2

### 實例15

遵照實例11之程序，但使用0.01毫莫耳如實例8所述製備之經支載之催化劑。回收產物質量為49.8克，1小時之生產力為4980克/毫莫耳·小時(90 406 g/gCr.H.)

	總產物重量百分比
1-己烯	89
辛烯類	0.58
癸烯類	7.9

### 實例16

## 五、發明說明 ( 32 )

遵照實例11之程序，但於開始操作前100毫升1-丁烯添加至反應器，以及使用400毫升甲苯稀釋劑。反應器條件維持於80°C及4巴乙烯壓力。使用0.02毫莫耳催化劑。回收產物質量為49.4克，1小時生產力為2470克/毫莫耳·小時(46125 g/gCr.H.)

	總產物重量百分比
1-己烯	88.8
辛烯類	1.8
癸烯類	7.4

實例17

遵照實例1之程序，但本案例操作時間為90分鐘，產物質量係於操作期間的不等時間稱重斯蘭克反應容器的增重紀錄。

時間(分鐘)	15	30	45	60	90
增重(克)	2.7	5.2	7.6	10.0	13.0

90分鐘後產物進行GCMS分析獲得如下產物分布：

	<u>總產物重量%</u>
丁烯類	0.00
1-己烯	64.10
2-己烯	0.13
3-己烯	0.00
辛烯類	0.44
癸烯類	28.93
C12烯	0.13

## 五、發明說明 ( 33 )

C14烯	4.99
C16烯	0.00
C18烯	0.59

實例 18

遵照實例2之程序，但使用20毫升甲苯及於操作開始時加入20毫升1-十二烯。產物質量為2.1克。

	總產物重量百分比
1-己烯	37
癸烯	27
C16烯	29

實例 19

遵照實例2之程序，但使用20毫升甲苯及於操作開始時加入20毫升1-十四烯。產物質量為3.2克。

	總產物重量百分比
1-己烯	35.3
癸烯	6.7
C18烯	50.8

實例 20

遵照實例9之程序，但使用20毫升甲苯及於操作開始時加入20毫升1-十二烯，本例操作時間為4.5小時。產物質量為7.5克。

## 五、發明說明 ( 34 )

	總產物重量百分比
1-己烯	38
癸烯	24
C16烯	38

實例A(比較例)

遵照實例1之程序，但使用1,2-貳(二苯基磷基)乙烷(8毫克，0.02毫莫耳)替代(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>。未形成任何產物。

實例21

遵照實例1之程序，但使用參(2-甲氧甲氧苯基)磷烷(18毫克，0.04毫莫耳)替代(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>PN(Me)P(2-甲氧苯基)<sub>2</sub>。產物質量為1.2克。

反應產物進行GCMS分析獲得如下產物分布：

總產物重量%

1-己烯	90.66
2-己烯	2.94
1-辛烯	2.85
癸烯類	3.54

實例B(比較例)

遵照實例20之程序，但使用三苯基磷烷(11毫克，0.04毫莫耳)替代參(2-甲氧甲氧苯基)磷烷。未生成任何產物。

實例22乙烯之(共)聚合

## 五、發明說明 ( 35 )

高壓鍋內進給異丁烷500毫升及三乙基鋁(2.0 M於甲苯溶液，1.5毫升，3毫莫耳)。高壓鍋加熱至8巴乙烯壓力及加熱至50°C。

然後如實例8所述製備的催化劑(0.02毫莫耳)呈於10毫升甲苯之漿液注入其中。幾乎即刻如US 5470812實例A所述製備的齊格勒催化劑(0.05克)漿液呈於10毫升甲苯的漿液形式注入其中。反應於8巴乙烯壓力及50°C操作1小時，隨後通風去除乙烯及異丁烷氣體。結果所得聚合物以稀鹽酸水溶液洗滌然後以甲醇洗滌及真空脫水。回收之聚合物質量為36.0克。聚合物之NMR光譜術顯示存在有丁基分支，指示製造乙烯/1-己烯共聚物。

### 實例23

#### 乙烯之(共)聚合

經支載之催化劑(0.01毫莫耳)係如實例9所述於40毫升甲苯製備。於分開之斯蘭克管內加入[外消旋-二氯化(伸乙基架橋貳茛基)鈷](毫克，0.01毫莫耳)溶解於10毫升甲苯及加入MMAO(7毫升，10.0毫莫耳，1000當量)。第二溶液經套管添加至經支載的催化劑漿液，結果所得漿液於1巴乙烯氣氛下攪拌。反應進行60分鐘，於期間容器維持敞開供給1巴乙烯。然後小心加入50毫升稀鹽酸水溶液破壞催化劑。然後有機及水性部分添加至500毫升丙酮，促成聚合物沉澱。聚合物進一步以數份丙酮洗滌及真空脫水。回收的聚合物質量為3.4克。聚合物之NMR光譜術顯示存在有丁基分支，指示製造乙烯/1-己烯共聚物。

<b>公告本</b>	
申請日期	91.12.13
案號	90116855
類別	B01J 31/18, 31/34, 31/4, C07F 7/50, 7/42, C07C 2/36, 11/07, C08F 1/02

91.12.30 修正  
年 月 日  
補充

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

562696

第 090116855 號		<b>發明專利說明書</b>	修正頁 91年12月
一、發明名稱	中文	催化劑與烯烴三聚合方法	
	英文	Catalyst and Process for the Trimerisation of Olefins	
二、發明人	姓名	丹肯 F. 瓦茲	
	國籍	英國	
	住、居所	英國密德理薩克斯·威肯漢雪蘭德路42號	
三、申請人	姓名 (名稱)	英商·BP化學有限公司	
	國籍	英國	
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅	
	代表人 姓名	蘇珊 J. 戴伊	

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

91.12.30

年 月 日

B5

修正  
補充

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱： 催化劑與烯烴三聚合方法 )

揭示一種烯烴三聚合方法，包含單體烯烴或烯烴混合物於三聚合條件下接觸催化劑，該催化劑包含

(a) 3 至 10 族過渡金屬來源；

(b) 一個配體含有至少一個磷、砷或銻原子鍵結至至少一個含有極性取代基之烴基或雜烴基，但排除全部極性基皆為磷烷基、砷烷基或銻烷基之例以及視需要地，

(c) 一種活化劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

## 英文發明摘要 (發明之名稱： Catalyst and Process for the Trimerisation of Olefins)

A process for the trimerisation of olefins is disclosed, comprising contacting a monomeric olefin or mixture of olefins under trimerisation conditions with a catalyst which comprises

(a) a source of a Group 3 to 10 transition metal;

(b) a ligand containing at least one phosphorus, arsenic or antimony atom bound to at least one hydrocarbyl or heterohydrocarbyl group having a polar substituent, but excluding the case where all such polar substituents are phosphane, arsane or stibane groups; and optionally

(c) an activator.

訂

線

## 公告本

## 六、申請專利範圍

第90116855號專利申請案申請專利範圍修正本

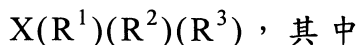
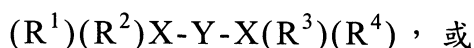
91年12月  
91.12.30

1. 一種催化劑，包含
  - (a) 鉻、鈿或鎢來源；
  - (b) 一個配位體含有至少一個磷、砷或銻原子鍵結至至少一個含有極性取代基之烴基或雜烴基，但排除全部極性基皆為磷烷基、砷烷基或銻烷基之例，以及任擇地，
  - (c) 一種活化劑。
2. 如申請專利範圍第1項之催化劑，其中該催化劑係具撐體的。
3. 一種具撐體的催化劑，且具有每莫耳催化劑之生產力至少為其不具撐體時生產力之50%，該催化劑包含
  - (a) 3至10族過渡金屬來源；
  - (b) 一個配位體含有至少一個磷、砷或銻原子鍵結至至少一個含有極性取代基之烴基或雜烴基，但排除全部極性基皆為磷烷基、砷烷基或銻烷基之例，及任擇地
  - (c) 一種活化劑。
4. 如申請專利範圍第3項之催化劑，其中該具撐體的催化劑具有每莫耳催化劑之生產力至少為其不具撐體時生產力之70%。
5. 如申請專利範圍第3項之催化劑，其中該生產力係用於烯烴之三聚合。
6. 如申請專利範圍第3項之催化劑，其中該撐體係選自氧

## 六、申請專利範圍

化矽、氧化鋁、氯化鎂、氧化鋯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(胺基苯乙烯)。

7. 如申請專利範圍第3項之催化劑，其中組成分(a)為鉻、鉬或鎢來源。
8. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(a)為鉻來源。
9. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)之配位體具有式

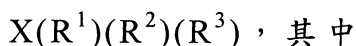
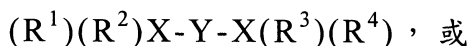


X為磷、砷或銻；

Y為鍵聯基；

以及 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自分別為烴基，經取代之烴基，雜烴基或經取代之雜烴基，各式中之至少一者具有一個極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基，以及 $R^1$ - $R^4$ 基中之任一者可分別鍵聯至彼此中之一或多者或鍵聯至架橋基Y，俾連同X或X及Y形成環狀結構。

10. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)之配位體具有式



X為磷；

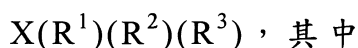
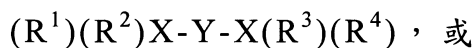
Y為鍵聯基；

以及 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自分別為烴基，經取代之烴

## 六、申請專利範圍

基，雜烴基或經取代之雜烴基，各式中之至少一者具有一個極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基，以及 $R^1$ - $R^4$ 基中之任一者可分別鍵聯至彼此中之一或多者或鍵聯至架橋基Y，俾連同X或X及Y形成環狀結構。

11. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)之配位體具有式

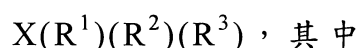
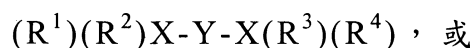


X為磷；

Y為鍵聯基；

以及 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自分別選自甲基、乙基、乙烯基、丙基、丁基、環己基、苜基、苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、聯苯基、萘基、蔥基、甲氧基、乙氧基、苯氧基(亦即 $-OC_6H_5$ )、甲苯氧基(亦即 $-OC_6H_4(CH_3)$ )、二甲苯氧基、三甲苯氧基、二甲基胺基、二乙基胺基、甲基乙基胺基、硫甲基、硫苯基、三甲基矽烷基或二甲基胼基，各式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 中之至少一者具有一個極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基，以及 $R^1$ - $R^4$ 基中之任一者可分別鍵聯至彼此中之一或多者或鍵聯至架橋基Y，俾連同X或X及Y形成環狀結構。

12. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)之配位體具有式



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

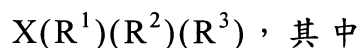
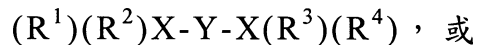
## 六、申請專利範圍

X為磷；

Y為鍵聯基；

以及 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自分別為烴基，經取代之烴基，雜烴基或經取代之雜烴基，各式中之至少一者具有一個極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基，以及 $R^1$ - $R^4$ 基中之任一者可分別鍵聯至彼此中之一或多者或鍵聯至架橋基Y，俾連同X或X及Y形成環狀結構，以及具有極性取代基之該等 $R^1$ 至 $R^4$ 各自分別為經取代之苯基、經取代之萘基或經取代之蔥基。

13. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)之配位體具有式



X為磷；

Y為鍵聯基；

以及 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自分別為烴基，經取代之烴基，雜烴基或經取代之雜烴基，各式中之至少一者具有一個極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基，以及 $R^1$ - $R^4$ 基中之任一者可分別鍵聯至彼此中之一或多者或鍵聯至架橋基Y，俾連同X或X及Y形成環狀結構，

該等極性取代基分別係選自甲氧基、乙氧基、異丙氧基、 $C_3$ - $C_{20}$ 烷氧基、苯氧基、五氟苯氧基、三甲基矽烷基氧基、二甲基胺基、甲基硫烷基、甲苯磺醯基、甲氧甲基、甲硫甲基、1,3-噁唑基、甲氧甲氧基、羥基、

裝

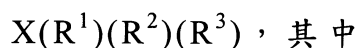
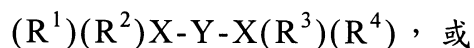
訂

線

## 六、申請專利範圍

胺基、硫酸根、硝基、磷烷、砷烷及銻烷。

14. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)之配位體具有式

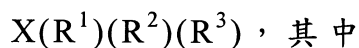
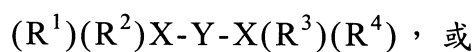


X為磷；

Y為鍵聯基；

以及 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自分別為烴基，經取代之烴基，雜烴基或經取代之雜烴基，各式中之至少一者具有一個極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基，以及 $R^1$ - $R^4$ 基中之任一者可分別鍵聯至彼此中之一或多者或鍵聯至架橋基Y，俾連同X或X及Y形成環狀結構，以及具有極性取代基之該等 $R^1$ 至 $R^4$ 各自分別為鄰-甲氧苯基或鄰-甲氧甲氧苯基。

15. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)之配位體具有式



X為磷；

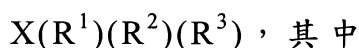
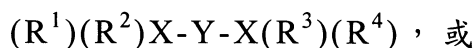
Y為鍵聯基；

以及 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自分別為烴基，經取代之烴基，雜烴基或經取代之雜烴基，各式中全部具有一個極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基，以及 $R^1$ - $R^4$ 中之任一者可分別鍵聯至彼此中之一或多者或鍵聯至架

## 六、申請專利範圍

橋基Y，俾連同X或X及Y形成環狀結構。

16. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)之配位體具有式

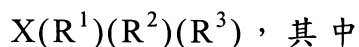
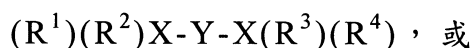


X為磷；

Y為烴基，經取代之烴基，雜烴基，經取代之烴基或經取代之雜烴基架橋基或無機架橋基；

以及 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自分別為烴基，經取代之烴基，雜烴基或經取代之雜烴基，各式中之至少一者具有一個極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基，以及 $R^1$ - $R^4$ 基中之任一者可分別鍵聯至彼此中之一或多者或鍵聯至架橋基Y，俾連同X或X及Y形成環狀結構。

17. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)之配位體具有式



X為磷；

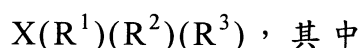
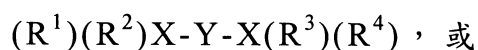
Y為亞甲基，1,2-乙烷，1,2-伸苯烯，1,3-丙烷，1,2-兒茶酚，1,2-二甲基胍或-N( $R^5$ )-此處 $R^5$ 為氫、烴基或經取代之烴基；

以及 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自分別為烴基，經取代之烴基，雜烴基或經取代之雜烴基，各式中之至少一者具有一個極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基，以及 $R^1$ - $R^4$

## 六、申請專利範圍

基中之任一者可分別鍵聯至彼此中之一或多者或鍵聯至架橋基Y，俾連同X或X及Y形成環狀結構。

18. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)之配位體具有式

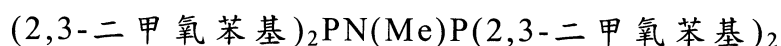
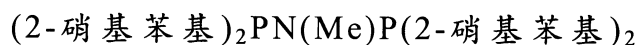
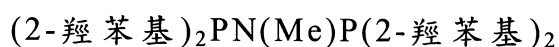
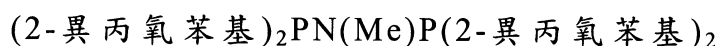
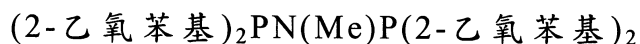
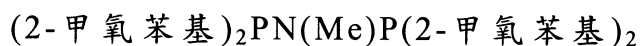
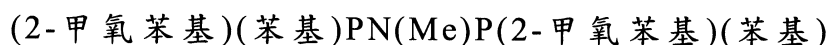
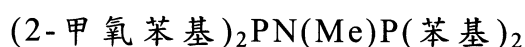
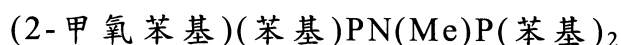


X為磷；

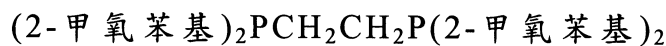
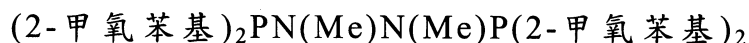
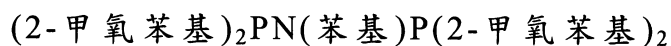
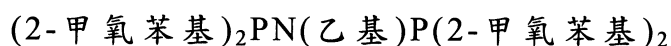
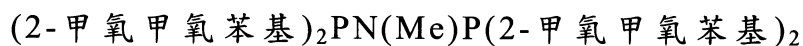
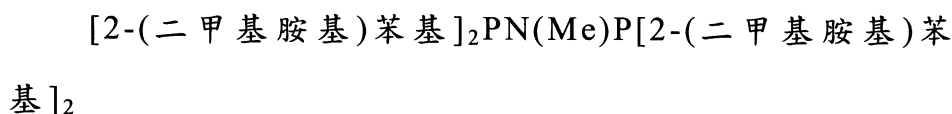
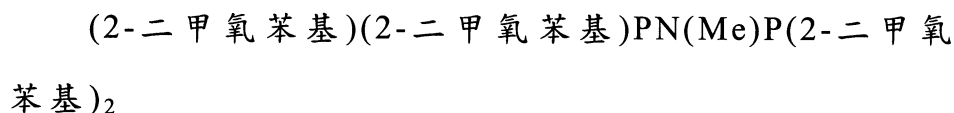
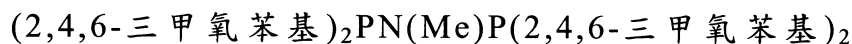
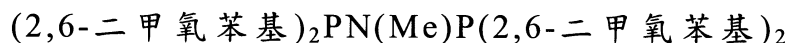
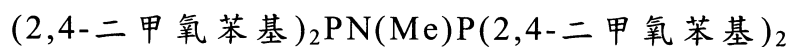
Y為-N(R<sup>5</sup>)-以及R<sup>5</sup>為氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或苯基；

以及R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>各自分別為烴基，經取代之烴基，雜烴基或經取代之雜烴基，各式中之至少一者具有一個極性取代基其非為磷烷、砷烷或銻烷基，以及R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>中之任一者可分別鍵聯至彼此中之一或多者或鍵聯至架橋基Y，俾連同X或X及Y形成環狀結構。

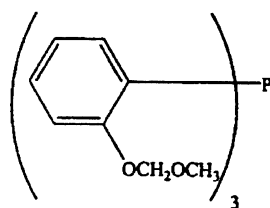
19. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其中組成分(b)係選自下列：



## 六、申請專利範圍



三(2-甲氧甲氧苯基)磷烷，換言之，



三(2-甲氧苯基)磷烷。

20. 如申請專利範圍第1或項之催化劑，其中組成分(c)係選自三甲基鋁(TMA)、三乙基鋁(TEA)、三異丁基鋁(TIBA)、三正辛基鋁、二氯化甲基鋁、二氯化乙基鋁、氯化二甲基鋁、氯化二乙基鋁、倍半氯化乙基鋁、倍半氯化甲基鋁、鋁氧烷類、四氟硼酸醚酸鹽、四氟硼酸銀、

## 六、申請專利範圍

六氟銻酸鈉、硼氧化物(boroxines)、 $\text{NaBH}_4$ 、三甲基硼、三乙基硼、四(苯基)硼酸二甲基苯基銨、四(苯基)硼酸三苯甲酯、三苯基硼、四(五氟苯基)硼酸二甲基苯基銨、肆[(貳-3,5-三氟甲基)苯基]硼酸鈉、 $\text{H}^+(\text{OEt}_2)_2$ [(貳-3,5-三氟甲基)苯基]硼酸酯、四(五氟苯基)硼酸三苯甲酯以及參(五氟苯基)硼或其混合物。

21. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其進一步包含一或多種催化劑(d)適合用於烯烴之聚合、寡聚合或其它化學轉移。
22. 如申請專利範圍第1或3項之催化劑，其進一步包含一或多種催化劑(d)其適合用於烯烴之聚合、寡聚合或其它化學轉移，其中催化劑(d)係選自齊格勒-納塔催化劑、金屬茂催化劑、一環戊二烯基或「約束幾何」催化劑、熱活化具撐體之鉻氧化物催化劑、延遲過渡金屬催化劑以及單一位置聚合催化劑。
23. 如申請專利範圍第1項之催化劑，其具有三聚合生產力於 $110^\circ\text{C}$ 或以下溫度以及21巴或以下乙烯分壓至少為每小時每毫莫耳催化劑15000克產物。
24. 如申請專利範圍第3項之催化劑，其具有三聚合生產力於 $110^\circ\text{C}$ 或以下溫度以及21巴或以下乙烯分壓至少為每小時每毫莫耳催化劑15000克產物。
25. 如申請專利範圍第23項之催化劑，其具有三聚合生產力於 $110^\circ\text{C}$ 或以下溫度以及21巴或以下乙烯分壓至少為每小時每毫莫耳催化劑30000克產物。

## 六、申請專利範圍

26. 如申請專利範圍第24項之催化劑，其具有三聚合生產力於110°C或以下溫度以及21巴或以下乙烯分壓至少為每小時每毫莫耳催化劑30000克產物。
27. 一種烯烴三聚合催化劑，其中該催化劑生產力係以每小時低於10%之速率衰減。
28. 一種乙烯三聚合催化劑，其具有三聚合生產力於110°C或以下溫度以及21巴或以下乙烯分壓至少為每小時每毫莫耳催化劑15000克產物。
29. 如申請專利範圍第28項之催化劑，其具有三聚合生產力於110°C或以下溫度以及21巴或以下乙烯分壓至少為每小時每毫莫耳催化劑30000克產物。
30. 如申請專利範圍第23至29項中任一項之催化劑，其係具撐體的。
31. 如申請專利範圍第30項之催化劑，其具一種選自氧化矽、氧化鋁、氯化鎂、氧化鋯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(胺基苯乙烯)之撐體。
32. 一種烯烴三聚合方法，包含一種單體烯烴或烯烴混合物於三聚合條件下接觸一種催化劑，該催化劑包含
- (a) 3至10族過渡金屬來源；
  - (b) 一個配位體含有至少一個磷、砷或銻原子鍵結至至少一個含有極性取代基之烴基或雜烴基，但排除全部極性基皆為磷烷基、砷烷基或銻烷基之例，以及任擇地，
  - (c) 一種活化劑。

## 六、申請專利範圍

33. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該催化劑定義如申請專利範圍第1至31項中之任一項。
34. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該烯烴或烯烴混合物係額外接觸進一步催化劑(d)，催化劑(d)適合用於烯烴之聚合、寡聚合或其它化學轉移，因此三聚合產物攙混於較為高碳聚合物或其它化學產物。
35. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該單體烯烴為乙烯。
36. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該烯烴混合物包含乙烯以及一或多種C3-C36單烯烴。
37. 如申請專利範圍第36項之方法，其中該C3-C36單烯烴為C4-C20單烯烴。
38. 如申請專利範圍第36項之方法，其中該C3-C36單烯烴包含丁烯、己烯、癸烯、C12烯烴或C14烯烴。
39. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該至少85重量%三聚合反應產物為下列之任一者：1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，C12烯烴，C14烯烴，C16烯烴或C18烯烴。
40. 如申請專利範圍第39項之方法，其中該至少90重量%三聚合反應產物為下列之任一者：1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，C12烯烴，C14烯烴，C16烯烴或C18烯烴。
41. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該反應溫度係低於100°C，及/或反應壓力係低於30巴。
42. 如申請專利範圍第32項之方法，其中於聚合反應器之駐留時間係少於4小時。

## 六、申請專利範圍

43. 如申請專利範圍第42項之方法，其中於聚合反應器之駐留時間係少於3小時。
44. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該反應條件為溶液相、漿液相或氣相。
45. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該反應係於氣相流化床條件下進行。
46. 如申請專利範圍第34項之方法，其中該三聚合反應器係位於至少一個聚合或寡聚合反應器上游或下游。
47. 如申請專利範圍第34項之方法，其中該三聚合反應器係結合至至少一個聚合或寡聚合反應器之反應回路。
48. 如申請專利範圍第34項之方法，其中該三聚合反應器係結合至至少一個聚合或寡聚合反應器之反應回路的支流。
49. 如申請專利範圍第34項之方法，其中該三聚合反應產物係於至少一個聚合或寡聚合反應器內製造或被導入反應器中。
50. 如申請專利範圍第34項之方法，其中該至少一種三聚合反應產物係於(再度)被導引入聚合或寡聚合反應器之前與三聚合反應產物其餘部分分開。
51. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該三聚合反應係於氫及/或鹵陰離子來源存在下進行。