

公 告 本

申請日期	87.7.31
案 號	87112659
類 別	C08F4/00

A4
C4

482777

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	供用作為一觸媒活化劑的兩性離子化合物、用於 α -烯烴聚合反應的觸媒組成物以及聚合方法
	英 文	ZWITTERIONIC COMPOUND FOR USE AS A CATALYST ACTIVATOR, CATALYST COMPOSITION FOR POLYMERIZATION OF α -OLEFINS AND POLYMERIZATION PROCESS
二、發明 人	姓 名	(1)艾德蒙 M. 卡那韓 (4)彼德 N. 尼克契爾斯 (2)格蘭特 B. 傑克布森 (5)大衛 R. 夏瓦茲 (3)喬西·克羅新 (6)大衛 R. 尼勒摩
	國 籍	(1)(4)(5)(6)美國 (2)英國 (3)波蘭
三、申請人	住、居所	(1)美國德州夫勒斯諾市·特溫艾爾道4619號 (2)美國德州休士頓市·紐凱斯多道5454號 (3)美國密西根州密德蘭市·阿伯特路2504號 (4)美國密西根州密德蘭市·凡儂山道2705號 (5)美國傑克遜湖·那路林蔭大道510號 (6)美國密西根州密德蘭市·司徒根河公園路6007號
	姓 名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司
三、申請人	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·陶氏中心2030號
三、申請人	代 表 人 姓 名	史蒂芬 S. 葛拉思

裝

訂

線

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

美國(地區) 申請專利, 申請日期: 1997,8,1 案號: 60/054,588, ☒有 ☐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

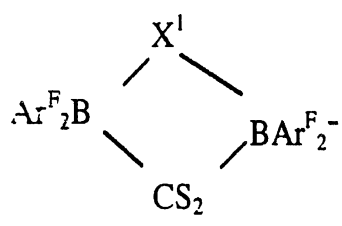
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關於用作觸媒活化劑的一化合物。本發明更特定是有關於特別適用於不飽和化合物與族3-10金屬錯合物結合之加成聚合反應中的這類化合物，該活化劑包括至少一個兩性離子化合物，它能活化金屬錯合物使之發生加成聚合反應。這一活化劑在用於聚合反應過程中觸媒、觸媒活化劑和至少一個可聚合的單體在聚合條件下結合形成一聚合產品中是特別有利的。

從前有技術已知要活化威納(Ziegler-Natta)聚合反應觸媒，特別是含有非定域 π -鍵接的配位基之族3-10金屬錯合物的這類觸媒，可藉使用布氏(Bronsted)酸鹽能轉移一質子形成一陽離子衍生物或這類族3-10金屬錯合物之其它觸媒的活化衍生物。理想的布氏酸鹽是含有能賦予族3-10金屬錯合物觸媒活性的一陽離子／陰離子對的這類化合物。適用之活化劑包括氟化的芳基硼酸根陰離子，理想的是四(五氟苯基)硼酸根陰離子。另外適用的陰離子包括立體屏蔽的二硼陰離子，對應的化學式為：



其中：

S是氫、烷基、氟烷基、芳基、或氟芳基、 Ar^F 是氟芳基，而 X^I 是氫或鹵化物，揭露於US-A-5,447,895中。另外之例包括碳硼烷化合物，諸如在US-A-5,407,884中所揭露

(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(2)

並在申請專利範圍內。

理想的電荷分離的(陽離子／陰離子對)活化劑之例是能轉移一氫離子的質子化銨、銻、或磷鹽，揭露於US-A-5,198,401；US-A-5,132,380；US-A-5,470,927和US-A-5,153,157中，和氧化鹽，諸如鐵、二鐵鐵(ferrocenium)和甲鈦烷鹽(silylium)，揭露於US-A-5,350,723；US-A-5,189,192和5,626,087中。

適用於上述金屬錯合物的其它活化劑包括強路以士酸，包括三(過氟苯基)硼烷和三(過氟聯苯基)硼烷。前者組合物以前已揭露於EP-A-520,732用於上述最終用途，而後者組合物相似地由Marks等人揭露於J. Am. Chem. Soc., 118, 12451-12452 (1996)。

雖然前述觸媒活化劑在許多聚合反應條件下有滿意之性能，仍然有需要來改良用於許多反應條件下活化各種金屬錯合物之共觸媒。特別是，前已為人所知的活化劑包括能將一質子轉移至金屬錯合物的配位子之布氏酸鹽，通常同時會產生一中性副產品，諸如一胺或磷化合物。這些副產品通常難以從結果之觸媒組合物中除去，並能負面影響結果觸媒組合物之觸媒性能。如前所說，希望能提供觸媒活化劑是能用於溶液、淤漿、氣相或高壓力聚合反應中並在均相或雜相處理條件下具有改良的活化性質。

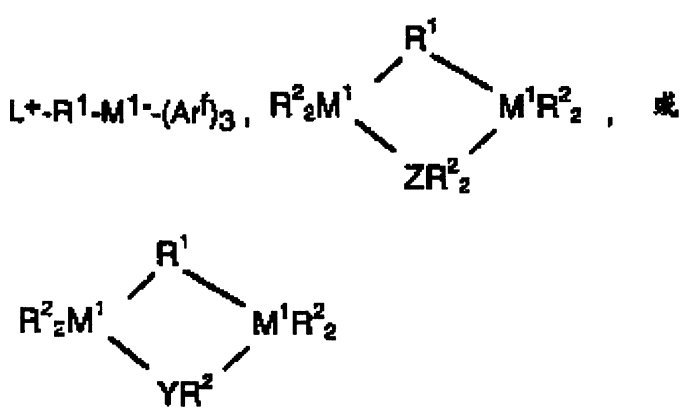
依據本發明，現提供兩性離子化合物，對應化學式為：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)



其中：

L⁺是元素週期表族15一元素的一質子化衍生物，附帶有二個各有從1至50個碳原子的烴基取代基，或元素週期表族14一元素的一帶正電荷衍生物，該族14元素被三個各有從1至50個碳原子的烴基取代基所取代；

R¹是一個二價鍵聯基，有從1至40個非氫原子；

R²在各情況中分別為有從1至50個非氫原子之配位基，條件是它出現足夠量來平衡化合物中的電荷，R²是L⁺-R⁻；

R⁴是一橋聯氫化基或鹵化基或一個有從1至40個非氫原子的二價鍵聯基；

M¹是硼、鋁或鎂；

Ar^f在各情況中分別為一個單價氟化的有機基團，含有從6至100個非氫原子；

Y是族15的一元素；和

Z是族14的一元素。

附帶的，依照本發明提供了一觸媒組合物，它能聚合

(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(4)

一烯鍵不飽和的可聚合的單體，包括，結合一族3-13金屬錯合物和上述的兩性離子化合物，或從這類結合產生的反應產物。

附帶的，依照本發明提供聚合一種或多種烯鍵不飽和的可聚合單體之一方法，包括將與以上相同之物，具選擇性地在一惰性脂族、脂環族或芳族烴存在下，與上述觸媒組合物接觸。

上述兩性離子硼化合物能獨特地从中性族3-10金屬錯合物形成活性觸媒組合物而不產生能與最終活化金屬物種發生配位之分開的路以士鹼副產品。結果，化合物具有改良的觸媒活化性質。它們也能獨特地在標準的和(非定型的)?聚合反應條件下適用於活化許多金屬錯合物，特別是族4的金屬錯合物。

本文提及元素的所有參考是屬於元素週期表中所指的某一族，週期表由CRC Press, Inc., 1995出版並有版權。若有對族的任何參考乃相反映於此元素週期表中使用IBPAC系統編號的族。

本發明之化合物的其它特性如以下情形。依照本發明的理想兩性離子硼化合物之例對應於化學式： $HL^{'+}-R^1-B^-(Ar^f)_3$ ，其中：

R^1 是一亞烷基或-鹵基-、烷氧基-、 N,N' -二烴基胺基-、矽烷基-、或鍍烷基-取代的亞烷基，該 R^1 有從2至40個原子，不計算氫原子；

L' 是二烴基取代的氮或磷基，各烴基中有從1至50個

五、發明說明 (5)

碳原子；和

Ar^f 在各情形中分別為一單價氟化的有機基，含有從6至100個原子，不計算氫原子。

高度理想的兩性離子化合物對應的化學式：

$NH^+(R^5)_2-R^1-B^-(Ar^f)_3$ ，其中：

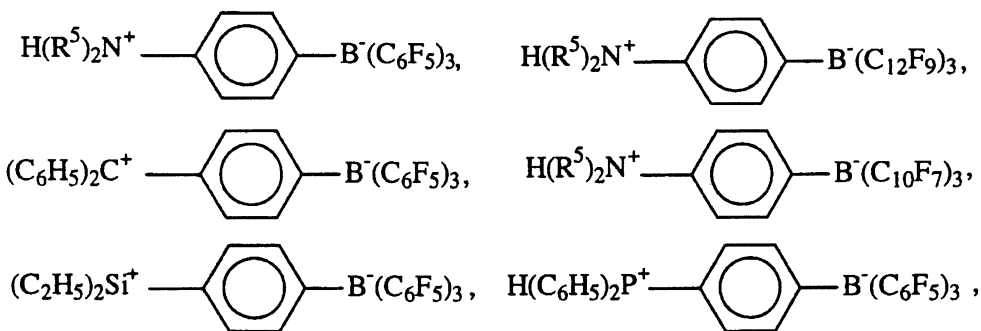
R^1 是 C_{1-40} 亞烷基或一 C_{6-40} 亞芳基；

R^5 在各情形中分別為一 C_{1-50} 烴基；和

Ar^f 在各情形中是過氟苯基、過氟萘基或過氟聯苯基。

通常，本發明的化合物在脂族化合物中的溶解度藉結合入一種或多種親油的 R_5 基而增加，親油的 R_5 基是諸如長鏈烷基；長鏈烴烯基；或鹵素基-、烷氧基-、胺基-、矽烷基-、或鍍烷基-取代的長鏈烷基或長鏈烴烯基。術語“長鏈”是指在這類基團中有從10至50個非氫原子，理想地是非分枝形式。必須明白觸媒活化劑能包含不同長度的 R^5 基團之混合物。例如，一適用之活化劑(其中L是氮)可衍生自市購的長鏈胺，包括兩個 C_{14} 、 C_{16} 或 C_{18} 烷基和一個甲基之混合物。這類胺可購自Witco Corp.，商名為Kemamine™ T9701，和購自AK20-Nobel，商名為Armeen™ M2HT。

在此使用的最高度理想的兩性離子化合物是：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

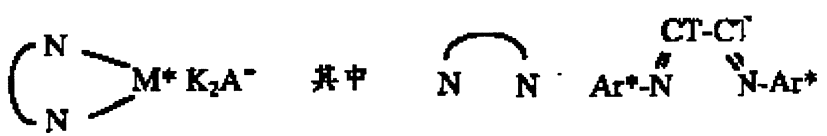
五、發明說明 (6)



其中R⁵是甲基、苯基或C₁₄₋₁₈烷基之混合物。

本兩性離子化合物可由以一有機金屬化合物處理一個三芳基或三烷基化合物繼而質子化來合成，有機金屬化合物是諸如一被適當取代的格任亞試劑或有機鋰試劑。

將前述共觸媒結合使用之適當觸媒包括元素週期表族3-10的任何金屬化合物或金屬錯合物，它能被本發明的活化劑活化來聚合烯鍵不飽和化合物。



M⁺是Ni(II)或Pd(II)；

K是鹵基、烴基、或烴氧基；

Ar⁺是一芳基，特別是2,6-二異丙基苯基或苯胺基；

CT-CT是1,2-乙烷二基；2,3-丁烷二基；或形成一稠環體系，其中兩個T基一齊是一1,8-萘烷二基；和

A⁻是前述電荷分離的活化劑之陰離子部分。

與前述相似的觸媒由M. Brookhart等人揭露於J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268 (1996)和J. Am. Chem. Soc., 117, 6414-6415 (1995)，用作活化聚合反應觸媒，特別用於聚合α-烯烴，單獨使用或與極性共聚單體，諸如氯乙烯、丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯結合使用。

(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 (7)

另外的觸媒包括族3、4或鑰系金屬的衍生物，它們的形式氧化態是+2、+3、或+4。理想的化合物包括含有從1至3個 π -鍵接的陰離子或中性配位基的金屬錯合物，它可以是環的或非環的非定域 π -鍵接的陰離子配位基。這類 π -鍵接的陰離子配位基之典範是共軛的或非共軛的、環的或非環的二烯基、烯丙基、硼雜苯基、和芳烴陸。術語“ π -鍵接的”意指配位基與過渡金屬藉共用部分非定域 π -鍵的電子來鍵接。

在非定域 π -鍵接的基團中之各原子可分別被一自由基取代，自由基選自組群包括氫、鹵素、烴基、鹵烴基、烴基取代的類金屬自由基，其中的類金屬選自元素週期表族14，而這類烴基-或烴基取代的類金屬自由基能進一步被含族15或16原子部分取代。包括在術語“烴基”中的有 C_{1-20} 直鏈的、分枝的和環烷族自由基， C_{6-20} 芳族自由基、 C_{7-20} 烷基取代的芳族自由基、和 C_{7-20} 芳基取代的烷族自由基。另外，二個或多個這類自由基能一起形成一稠環體系，包括部分的或完全氫化的稠環體系，或它們能與金屬形成一金屬環。適合的烴基取代的有機類金屬自由基包括族14元素的單-、二-和三取代的有機類金屬自由基，其中各烴基含有從1至20個碳原子。適用的烴基取代的有機類金屬自由基之例包括三甲矽烷基、三乙矽烷基、乙基二甲矽烷基、甲基二乙矽烷基、三苯鍆烷基、和三甲鍆烷基。族15或16原子包含部分之例包括胺、膦、醚或硫醚部分或其二價衍生物，例如與過渡金屬或鑰系金屬鍵接的醯胺、膦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

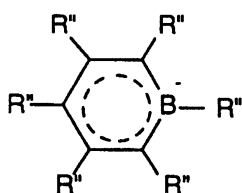
訂

五、發明說明 (8)

化物、醚或硫醚基，和與烴基鍵接的或與含烴基取代的類金屬基鍵接的。

適用的陰離子非定域 π -鍵接的基團之例包括環戊二烯基、茛基、芴基、四氫茛基、四氫芴基、八氫芴基、戊二烯基、環己二烯基、二氫蒽基、六氫蒽基、十氫蒽基和硼雜苯基和 C_{1-10} 烴基取代的或其由 C_{1-10} 烴基取代的矽烷取代的衍生物。理想的陰離子非定域 π -鍵接的基團有環戊二烯基、五甲基環戊二烯基、四甲基環戊二烯基、四甲矽烷基、環戊二烯基、茛基、2,3-二甲基茛基、芴基、2-甲茛基、2-甲基-4-苯茛基、四氫芴基、八氫芴基、和四氫茛基。

硼雜苯是陰離子配位子，它們是與苯同類的含硼化合物。它們在技術上已為人所知，由 G. Herberich 等人述於 Organometallics, 14, 1, 471-480 (1995)。理想的硼雜苯對應的化學式為：



其中 R'' 選自組群包括烴基、矽烷基或鍍烷基，該 R'' 有高達 20 個非氫原子。在含有這類非定域 π -鍵接基團的二價衍生物之錯合物中，其一個原子以一共價鍵或一共價鍵合的二價基團鍵接至錯合物的另一原子上，藉以形成一橋聯體系。

適用的觸媒類是過渡金屬錯合物，對應化學式為：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (9)

$L_pMX_mX'_nX''_p$ ，或其一個二聚物

其中：

L_p 是一陰離子、非定域、 π -鍵接的基團，它與M鍵接，含高達50個非氫原子，具選擇性地二個 L_p 基團可連接一起形成一橋聯結構，而進一步具選擇性一個 L_p 可與X鍵接；

M是元素週期表族4之一金屬，其形式氧化態是+2、+3、或+4；

X是一具選擇性的二價取代基，有高達50個非氫原子，與 L_p 一起，與M形成一金屬環；

X'是一具選擇性的中性配位子，有高達20個非氫原子；

X''在各情況中是一單價的陰離子部分，有高達40個非氫原子，具選擇性地，二個X''基能共價鍵接在一起形成一二價的二陰離子部分，鄰二個價鍵鍵聯於M，或具選擇性地二個X''基可共價鍵聯在一起形成一中性的共軛的或非共軛的二烯，它以 π -鍵聯於M(其中M是+2氧化態)，或進一步具選擇性一個或多個X''和一個或多個X'基能鍵聯在一起，藉以形成一個部分是既共價鍵聯於M又藉路以士鹼官能度與其配位結合；

l是0、1或2；

m是0或1；

n是從0至3的一數目；

p是從0至3的一整數；和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

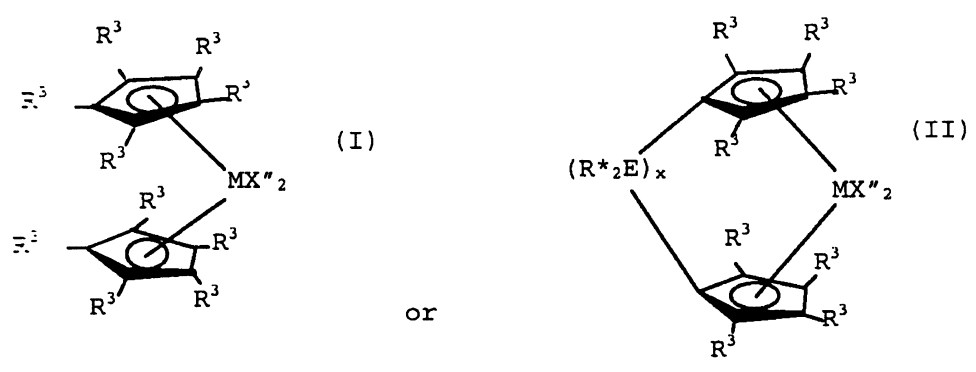
訂

五、發明說明 (10)

$l+m+p$ 的總和等於M的形式氧化態，除了當二個 X'' 基團一起形成一與M以 π -鍵聯的中性共軛的或非共軛的二烯，在此情況中 $l+m$ 的總和等於M的形式氧化態。

理想的錯合物包括那些含有一個或二個 L_p 基團的。後者錯合物包括那些含有將二個 L_p 基以橋聯基連接的。理想的橋聯基是對應化學式 $(ER^*_2)_x$ 的那些，其中E是矽、鋳、錫或碳， R^* 在各情況中分別為氫或選自矽烷基烴基、烴氧基和其組合的基團，該 R^* 有高達30個碳原子或矽原子，而X是1至8。理想地， R^+ 在各情況中分別是甲基、乙基、丙基、苜基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基或酚基。

含有二個 L_p 基的錯合物之例是具對應化學式的化合物：



其中：

M是鈦、鋳或鈐，理想地是鋳或鈐在+2或+4的形式氧化態；

R^3 在各情形中分別選自組群包括氫、烴基、矽烷基、鋳烷基、氬基、鹵基和其組合，其中該 R^3 有高達20個非氫原子，或相鄰的 R^3 基一起形成一個二價衍生物(即，一烴

(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 (11)

二基、矽烷二基或鍺烷二基)，藉以形成一稠環體系，和

X"在各情形中分別是高達40個非氫原子的一陰離子配位基，或二個X"基一起形成一個高達40個非氫原子的二價陰離子配位基，或一起是有從4至30個非氫原子的共軛二烯與M形成一 π -錯合物，其中M是+2形式氧化態，和

R*、E和x是如前定義的。

前述之金屬錯合物特別適用於製備有立體規則分子結構的聚合物。在這些方面，理想地錯合物擁有C_s對稱性或擁有手微立體剛性結構。第一型之例是擁有不同的非定域 π -鍵接體系的化合物，諸如一環戊二烯基和一芴基。基於Ti(IV)或Zr(IV)的相似體系由Ewen等人在J. Am. Chem. Soc. 110, 6255-6266 (1980)揭露，為了製備間規的烯烴聚合物。手微結構之例包括處消旋雙茛基錯合物。基於Ti(IV)或Zr(IV)的相似體系由Wild等人揭露於J. Organomet. Chem., 232, 233-47 (1982)，為了製備順聯的烯烴聚合物。

含二個 π -鍵接基團的橋聯配位子之典範是：二甲基雙(環戊二烯基)矽烷、二甲基雙(四甲基環戊二烯基)矽烷、二甲基雙(2-乙基環戊二烯-1-基)矽烷、二甲基雙(2-叔丁基環戊二烯-1-基)矽烷、2,2-雙(四甲基環戊二烯基)丙烷、二甲基雙(茛-1-基)矽烷、二甲基雙(四氫茛-1-基)矽烷、二甲基雙(芴-1-基)矽烷、二甲基雙(四氫芴-1-基)矽烷、二甲基雙(2-甲基-4-苯茛-1-基)矽烷、二甲基雙(2-甲茛-1-基)矽烷、二甲基(環戊二烯基)(芴-1-基)矽烷、二甲基(環戊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

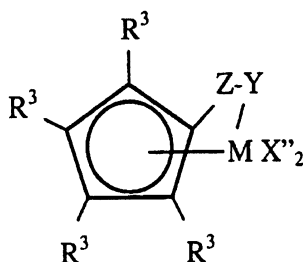
二烯基)(八氫芴-1-基)矽烷、二甲基(環戊二烯基)(四氫芴-1-基)矽烷、(1,1,2,2-四甲基)-1,2-雙(環戊二烯基)二矽烷、1,2-雙(環戊二烯基)乙烷、和二甲基(環戊二烯基)-1-(芴-1-基)甲烷。

理想的X''基是選自氫化物、烴基、矽烷基、鍍烷基、鹵烴基、鹵矽烷基、矽烷基烴基和胺基烴基，或二個X''基一起形成一共軛二烯的二價衍生物，或者它們一起形成一中性的 π -鍵接之共軛二烯。最理想的X''基是C₁₋₂₀烴基。

使用於本發明的金屬錯合物之另類對應於前式L_pMX_mX'_nX''_p，或其二聚體，其中X是一個二價取代物，有可高達50個非氫原子，它和L_p一起與M形成一金屬環。

理想的二價X取代物包括含有高達30個非氫原子的基團，包括至少有一個原子是氧、硫、硼或元素週期表族14之一員，它直接連於非定域 π -鍵接基團，和一個不同的原子，選自組群包括氮、磷、氧或硫，它是共價鍵接於M。

依照本發明使用的這類族4金屬配位化合物之一理想類別對應化學式為：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

其中：

M是鈦或鋯，理想的是鈦在+2、+3或+4形式氧化態；

R³在各情形中分別選自組群包括氫、烴基、矽烷基、鎢烷基、氟基、鹵基和其組合，其中該R³有高達20個非氫原子，或相鄰的R³基一起形成一個二價衍生物(即，一烴二基、矽烷二基或鎢烷二基)，藉以形成一稠環體系，

各R''是一鹵基、烴基、烴氧基或矽烷基，該基團有高達20個非氫原子，或二個X''基一起形成一中性C₅₋₃₀共軛二烯或其二價衍生物；

Y是-O-、-S-、-NR*、-PR*；和

Z是SiR*₂、CR*₂、SiR*₂SiR*₂、CR*₂CR*₂、CR*=CR*、CR*₂SiR*₂、或GeR*₂，其中R*是如前定義的。

在實踐本發明時可以使用的族4金屬錯合物之說明包括：

環戊二烯鈦三甲基、

環戊二烯鈦三乙基、

環戊二烯鈦三異丙基、

環戊二烯鈦三苯基、

環戊二烯鈦三苄基、

環戊二烯鈦-2,4-二甲基戊二烯基、

環戊二烯鈦-2,4-二甲基戊二烯基·三乙腈、

環戊二烯鈦-2,4-二甲基戊二烯基·三甲腈、

環戊二烯鈦二甲基甲氧化物、

環戊二烯鈦二甲基氯化物、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

五甲基環戊二烯鈦三甲基、
茚基鈦三甲基、
茚基鈦三乙基、
茚基鈦三丙基、
茚基鈦三苯基、
四氫茚基鈦三苄基、
五甲基環戊二烯鈦三異丙基、
五甲基環戊二烯鈦三苄基、
五甲基環戊二烯鈦二甲基甲氧化物、
五甲基環戊二烯鈦二甲基氯化物、
雙(η^5 -2,4-二甲基戊二烯基)鈦、
雙(η^5 -2,4-二甲基戊二烯基)鈦·三甲膦、
雙(η^5 -2,4-二甲基戊二烯基)鈦·三乙膦、
八氫芴基鈦三甲基、
四氫茚基鈦三甲基、
四氫芴基鈦三甲基、
(叔-丁醯胺)(1,1-二甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氫萘烯基)二甲矽烷鈦二甲基、
(叔-丁醯胺)(1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氫萘烯基)二甲矽烷鈦二甲基、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲矽烷鈦二苄基、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲矽烷鈦二甲基、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)-1,2-乙烷二基鈦二甲基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -茚基)二甲基矽烷鈦二甲基、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(III)2-
(二甲胺基)苄基；
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(III)烯
丙基、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(III)
2,4-二甲基戊二烯基、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-
二苯基-1,3-丁二烯、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)
1,3-戊二烯、
(叔-丁醯胺)(2-甲茚基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁
二烯、
(叔-丁醯胺)(2-甲茚基)二甲基矽烷鈦(II)2,4-己二烯、
(叔-丁醯胺)(2-甲茚基)二甲基矽烷鈦(IV)2,3-二苯基-1,3-
丁二烯、
(叔-丁醯胺)(2-甲茚基)二甲基矽烷鈦(IV)異戊間二烯、
(叔-丁醯胺)(2-甲茚基)二甲基矽烷鈦(IV)1,3-丁二烯、
(叔-丁醯胺)(2,3-二甲茚基)二甲基矽烷鈦(IV)2,3-二甲基-
1,3-丁二烯、
(叔-丁醯胺)(2,3-二甲茚基)二甲基矽烷鈦(IV)異戊間二烯、
(叔-丁醯胺)(2,3-二甲茚基)二甲基矽烷鈦(IV)二甲基、
(叔-丁醯胺)(2,3-二甲茚基)二甲基矽烷鈦(IV)二苄基、
(叔-丁醯胺)(2,3-二甲茚基)二甲基矽烷鈦(IV)1,3-丁二烯、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

(叔-丁醯胺)(2,3-二甲茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,3-戊二烯、
(叔-丁醯胺)(2,3-二甲茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯基-
1,3-丁二烯、
(叔-丁醯胺)(2-甲茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,3-戊二烯、
(叔-丁醯胺)(2-甲茛基)二甲基矽烷鈦(IV)二甲基、
(叔-丁醯胺)(2-甲茛基)二甲基矽烷鈦(IV)二苄基、
(叔-丁醯胺)(2-甲基-4-苯茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯基-
-1,3-丁二烯、
(叔-丁醯胺)(2-甲基-4-苯茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,3-戊二烯、
(叔-丁醯胺)(2-甲基-4-苯茛基)二甲基矽烷鈦(II)2,4-己二烯、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(IV)
1,3-丁二烯、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(IV)
2,3-二甲基-1,3-丁二烯、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(IV)異
戊間二烯、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)
1,4-二苄基-1,3-丁二烯、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)
2,4-己二烯、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦(II)3-
甲基-1,3-戊二烯、
(叔-丁醯胺)(2,4-二甲基戊二烯-3-基)二甲基矽烷鈦二甲基、
(叔-丁醯胺)(6,6-二甲基環戊二烯基)二甲基矽烷鈦二甲基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

(叔-丁醯胺)(1,1-二甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氫萘烯-4-基)二甲基矽烷鈦二甲基、
(叔-丁醯胺)(1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氫萘烯-4-基)二甲基矽烷鈦二甲基、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)甲基苯基矽烷鈦(IV)二甲基、
(叔-丁醯胺)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)甲基苯基矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
1-(叔-丁醯胺)-2-(四甲基- η^5 -環戊二烯基)乙烷二基鈦(IV)二甲基，和
1-(叔-丁醯胺)-2-(四甲基- η^5 -環戊二烯基)乙烷二基鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

適用於本發明含二個 L_p 基的錯合物，包括橋聯錯合物，包括：

- 雙(環戊二烯基)鋯二甲基、
- 雙(環戊二烯基)鋯二苄基、
- 雙(環戊二烯基)鋯甲基苄基、
- 雙(環戊二烯基)鋯甲基苯基、
- 雙(環戊二烯基)鋯二苯基、
- 雙(環戊二烯基)鈦烯丙基、
- 雙(環戊二烯基)鋯甲基甲氧化物、
- 雙(環戊二烯基)鋯甲基氯化物、
- 雙(五甲基環戊二烯基)鋯二甲基、
- 雙(五甲基環戊二烯基)鈦二甲基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

雙(茛基)鋳二甲基、
茛基茛基鋳二甲基、
雙(茛基)鋳甲基(2-(二甲基胺基)苺基)、
雙(茛基)鋳甲基三甲矽烷基、
雙(四氫茛基)鋳甲基三甲矽烷基、
雙(五甲基環戊二烯基)鋳甲基苺基、
雙(五甲基環戊二烯基)鋳二苺基、
雙(五甲基環戊二烯基)鋳甲基甲氧化物、
雙(五甲基環戊二烯基)鋳甲基氯化物、
雙(甲基乙基環戊二烯基)鋳二甲基、
雙(丁基環戊二烯基)鋳二苺基、
雙(叔丁基環戊二烯基)鋳二甲基、
雙(乙基四甲基環戊二烯基)鋳二甲基、
雙(甲基丙基環戊二烯基)鋳二苺基、
雙(三甲基矽烷基環戊二烯基)鋳二苺基、
二甲基矽烷基-雙(環戊二烯基)鋳二甲基、
二甲基矽烷基-雙(四甲基環戊二烯基)鈦(III)烯丙基、
二甲基矽烷基-雙(叔丁基環戊二烯基)鋳二氯化物、
二甲基矽烷基-雙(正丁基環戊二烯基)鋳二氯化物、
(亞甲基-雙(四甲基環戊二烯基)鈦(III)2-(二甲胺基)苺基、
(亞甲基-雙基-雙(正丁基環戊二烯基)鈦(III)2-(二甲胺基)
苺基、
二甲矽烷基-雙(茛基)鋳苺基氯化物、
二甲矽烷基-雙(2-甲茛基)鋳二甲基、

(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 (19)

二甲矽烷基-雙(2-甲基-4-苯茛基)鋁二甲基、
 二甲矽烷基-雙(2-甲茛基)鋁-1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
 二甲矽烷基-雙(2-甲基-4-苯茛基)鋁(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
 二甲矽烷基-雙(四氫茛基)鋁(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
 二甲矽烷基-雙(茛基)鋁甲基氯化物、
 二甲矽烷基-雙(四氫茛基)鋁雙(三甲矽烷基)、
 (異亞丙基)(環戊二烯基)(茛基)鋁二苺基，和
 二甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(茛基)鋁二甲基。

其它觸媒，特別是含其它族4金屬的觸媒，當然對熟悉技術的人士也是顯然的。

本發明的共觸媒若希望，也可以與一齊聚的或高聚的alumoxane化合物、三(烴基)鋁化合物、二(烴基)(烴氧基)鋁化合物、二(羥基)(二烴基-醯胺)鋁化合物、雙(二烴基-醯胺)(烴基)鋁化合物、二(羥基)醯胺(二單矽烷基)鋁化合物、二(烴基)-醯胺(烴基)(單矽烷基)鋁化合物、雙(二烴基醯胺)(單矽烷基)鋁化合物、或前述化合物之混合物結合使用，在各烴基、烴氧基或單矽烷基中有從1至20個非氫原子。使用這些鋁化合物的優點是它們能清除從聚合反應混合物而來的雜質，諸如氧、水和醛。

理想的鋁化合物包括C₂₋₆三烷基鋁化合物，特別是那些其中烷基為乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、戊基、新戊基、或異戊基、二烷基(芳氧基)鋁化合物，在烷基中含1-6個碳原子，在芳基中含從6至18個碳，(特別是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

(3,5-二(叔丁基)-4-甲基酚基)二異丁基鋁)，甲基鋁氧烷，改質的甲基鋁氧烷和二異丁基鋁氧烷。鋁化合物對金屬錯合物的莫爾比例理想地從1:10,000至1,000:1，更理想是從1:5000至100:1，最理想是從1:100至100:1。

所使用的觸媒／共觸媒之莫爾比例的理想範圍從1:10至10:1，更理想從1:5至1:1，最理想從1:1.5至1:1。若希望，也可使用本發明的活化共觸媒之混合物。

適用的加成可聚合單體包括烯鍵的不飽和單體、炔屬化合物、共軛的或非共軛的二烯、和多烯。理想的單體包括烯烴，例如有從2至20,000，理想地從2至20，更理想是從2至8個碳原子的 α -烯烴，和二個或多個這類 α -烯烴之混結合。特別適合的 α -烯烴包括，例如，乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基戊烯-1、1-己烯、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、或其組合，和聚合反應中形成的長鏈乙烯基終止的齊聚的或高聚的反應產物，和 C_{10-30} α -烯烴，特別加至反應混合物中為在結果聚合物中製得相當長的鏈分枝。理想地， α -烯烴是乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-戊烯-1、1-己烯、1-辛烯，和乙烯和／或丙烯與一種或多種這類其它 α -烯烴之組合。其它理想的單體包括苯乙烯、鹵代或烷基取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基環丁烯、1,4-己二烯、二環戊二烯、乙叉原冰片烯、和1,7-辛二烯。也可使用上述單體之混合物。

通常，聚合反應可在前有技術已知的威納或Kaminsky-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

Sinn型聚合反應的條件中完成。若希望，無論是成批或連續形式或其它處理條件中，可以使用懸浮體、溶液、淤漿、氣相或高壓力，這類熟知的聚合反應方法之例記述於WO 88/02009；US-A-5,084,534；US-A-5,405,922；US-A-4,588,790；US-A-5,032,652；US-A-4,543,399；US-A-4,564,647；US-A-4,522,987；和其它地方。理想的聚合反應溫度是0-250℃。理想的聚合反應壓力是從大氣壓至3000大氣壓。

理想的處理條件包括溶液聚合反應，更理想是連續的溶液聚合反應方法，在一脂族或脂環液體稀釋劑存在下進行。術語“連續的聚合反應”意指至少聚合反應的產物從反應混合物中連續除去，諸如，例如藉將反應混合物的一部分進行脫揮發份作用。理想地，在聚合反應中，也向聚合反應混合物連續添加一種或多種反應物。適用之脂族或脂環液體稀釋劑之例包括直鏈和分枝鏈的烴類，諸如異丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷，和其混合物；脂環烴，諸如環己烷、環庚烷、甲基環己烷、甲基環庚烷、和其混合物；和過氟化烴，諸如過氟化C₄₋₁₀烴。適用的稀釋劑也包括芳香烴(特別與芳族 α -烯烴一起使用的，諸如苯乙烯或環烷基取代的苯乙烯)，包括甲苯、乙苯、或二甲苯，和液態烯烴(它也具單體或共聚單體的作用)，包括乙烯、丙烯、丁二烯、環戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1,4-己二烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯、二乙烯基苯、烯丙基苯、和乙烯基甲苯(包括所有單獨的異

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

構物或混合物)。上述各物之混合物也適用。

在大部分聚合反應中，觸媒：所用的可聚合的化合物之莫爾比例是從 $10^{-12}:1$ 至 $10^{-1}:1$ ，更理想是從 $10^{-12}:1$ 至 $10^{-5}:1$ 。

本發明的觸媒組合物也可與至少與一個附加的均相或雜相的聚合反應觸媒結合使用，在一分開的反應器中，並以串聯或並聯連接，來製備有預定性質的聚合物摻合體。此方法之一例揭露於WO 94/00500中。更特定的方法揭露於申請中的WO 94/17112中。

分子量控制劑能與本發明共觸媒結合使用。這類分子量控制劑之例包括氫、三烷基鋁化合物或其它已知的鏈轉移劑。使用本發明的共觸媒之特別優點是它能以高度改良的觸媒效率產窄分子量分布的 α -烯烴同聚物和共聚物之能力(決定於反應條件)。理想的聚合物之 M_w/M_n 小於2.5，更理想為小於2.3。如此窄分子量分布的聚合物產品，由於其改良的抗張強度性能而為高度理想的。

本發明的觸媒組合物也能有利地用於烯烴的氣相聚合反應和共聚合反應。烯烴聚合反應的氣相方法，特別是乙烯和丙烯的均聚合反應和共聚合反應，和乙烯與較高 α -烯烴之共聚合反應，諸如，例如與1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯，皆為技術上所熟知。這些方法在工業上已使用作大規模生產高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、線型低密度聚乙烯(LLDPE)和聚丙烯。

所用的氣相方法可以是，例如，使用一機械攪拌床或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

一氣體流化床作為聚合反應區的那型。理相的方法是其中聚合反應是在一垂直圓柱形聚合反應器中進行，反應器中含有聚合物顆粒的流化床，它被一流動的流化氣體支持在一多孔板，流化作用柵板上。

用來使床流化的氣體包括要被聚合的單體，它也用作熱交換媒介從床移除反應熱。從反應器頂部排出的熱氣，通常經過一安定化區域，也稱為降速區域，它比流化床有較寬的直徑，在其中隨氣流帶走的微細顆料有機會沿降回床內。也能有利地使用一旋風器從熱氣流中除去超微細顆粒。然後，氣體通常藉一鼓風機或壓氣機再循環至床，由一個或多個熱交換器來脫除氣體的聚合反應熱。

除了由冷卻的再循環氣體來提供冷卻處，冷卻床的一理想方法是向床送入一揮發性液體來提供一蒸發的冷卻效應。在此情況中所用的揮發性液體，例如一揮發性惰性液體，例如有3至8，理想地4至6個碳原子的飽和烴。單體或共聚單體本身是一揮發性液體的情況中，或它能被冷凝來提供這樣的液體，就能適宜地送入床來提供一蒸發的冷卻效應。能如此使用的烯烴單體之例是含有從3至8，理想地從3至6個碳原子的烯烴。揮發性液體在熱的流化床中蒸發，形成的氣體與流化的氣體混合。若揮發性液體是一單體或共聚單體，它在床中會進行一些聚合反應。然後蒸發的液體從反應器排出作為部分的熱回收氣體，進入再循環圈的壓縮／熱交換部分。再循環氣體在熱交換器中冷卻，若氣體冷卻的溫度低於其露點，液體從氣體中沉積出來。此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

液體理想地連續再循環入流化床。可以使沉積的液體以帶在再循環氣體中的液滴再循環入床中，如述於，例如，EP-A-89691、US-A-4543399、WO 94/25495和US-A-5352749中。將液體再循環入床的特別理想方法是將液體從再循環氣流中分離，將此液體直接再注射入床中，理想地使用在床內能產生微細液滴的方法。此類方法述於WO 94/28032中。

發生在氣體流化床中的聚合反應是被連續的或半連續加入觸媒來催化的。如希望，這類觸媒能負載在一無機的或有機的負載材料上。觸媒也能經過一預聚合反應步驟，例如，藉在一液體惰性稀釋劑中聚合小量的烯烴單體來提供一觸媒組集，包括嵌埋在烯烴聚合物顆粒中的觸媒顆粒。

藉觸媒(共)聚合在流化的觸媒顆粒上，在床內負載的觸媒或預聚物上的單體，可在流化床上直接製造聚合物。用預形成的聚合物顆粒的床可達成聚合反應之起始，預形成的聚合物顆粒理想地是相似於目標聚烯烴，在將觸媒、單體及希望在再循環氣流中含有的任何其它氣體，諸如一稀釋劑氣體、氫鏈轉移劑，或當以氣相凝結模式操作時的一惰性可冷凝氣體，引入之前，以惰性氣體或氮乾燥來調理床。製得的聚合物按期望連續地或不連續地從流化床排放，具選擇性向一消觸媒曝露，並具選擇性製成丸。

必須明白本發明能在未經特別揭露的任何組分不存在的情況下操作。

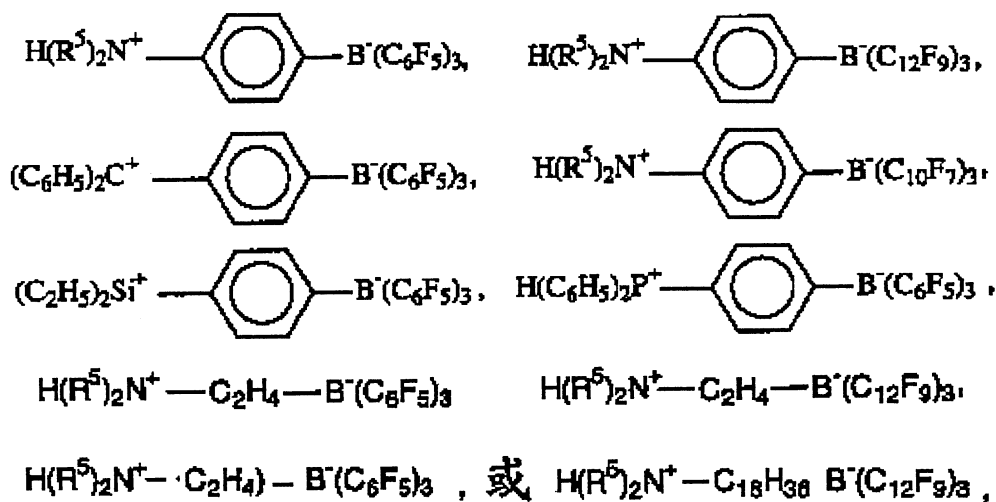
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱： 供用作為一觸媒活化劑的兩性離子化合物、用於 α -烯烴聚合反應的觸媒組成物以及聚合方法

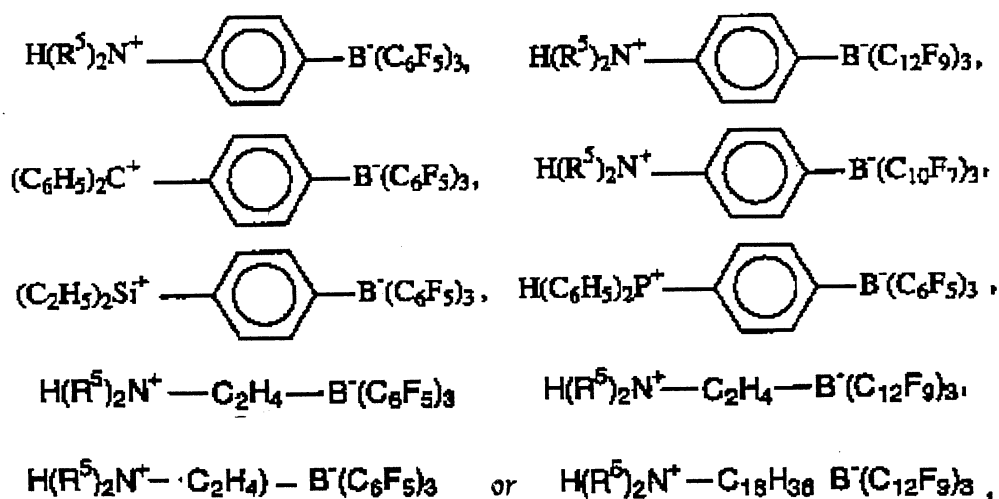
一種供用作為一觸媒活化劑的兩性離子化合物，其對應於下式：



其中 R^5 為甲基、苯基或一由 C_{14-18} 烷基所構成之混合物。

英文發明摘要（發明之名稱： ZWITTERIONIC COMPOUND FOR USE AS A CATALYST ACTIVATOR, CATALYST COMPOSITION FOR POLYMERIZATION OF α -OLEFINS AND POLYMERIZATION PROCESS

A zwitterionic compound for use as a catalyst activator corresponding to the formula:



wherein R^5 is methyl, phenyl or a mixture of C_{14-18} alkyl.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

(承上頁)

其中：

L^+ 是元素週期表族15一元素的一質子化衍生物，附帶有二個各有從1至50個碳原子的烴基取代基，或元素週期表族14一元素的一帶正電荷衍生物，該族14元素被三個各有從1至50個碳原子的烴基取代基所取代；

R^1 是一個二價鍵聯基，有從1至40個非氫原子；

R^2 在各情況中分別為有從1至50個非氫原子之配位基，條件是它出現足夠量來平衡化合物中的電荷， R^2 是 L^+-R^- ；

(接下頁)

英文發明摘要 (發明之名稱：)

L^+ is a protonated derivative of an element of Group 15 of the Periodic Table of the Elements, additionally bearing two hydrocarbyl substituents of from 1 to 50 carbons each, or a positively charged derivative of an element of Group 14 of the Periodic Table of the Elements, said Group 14 element being substituted with three hydrocarbyl substituents of from 1 to 50 carbons each;

R^1 is a divalent linking group of from 1 to 40 non-hydrogen atoms;

R^2 independently each occurrence is a ligand group of from 1 to 50 nonhydrogen atoms with the proviso that in a sufficient number of occurrences to balance charge in the compound, R^2 is L^+-R^1- ;

R^4 is a bridging hydride or halide group or a divalent linking group of from 1 to 40 non-hydrogen atoms;

M^1 is boron, aluminum or gallium;

Ar^f independently each occurrence is a monovalent, fluorinated organic group containing from 6 to 100 non-hydrogen atoms;

Y is a Group 15 element; and

Z is a Group 14 element.

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

(承上頁)

R^4 是一橋聯氫化基或鹵化基或一個有從 1 至 40 個非氫原子的二價鍵聯基；

M^1 是硼、鋁或鎵；

Ar^f 在各情況中分別為一個單價氟化的有機基團，含有從 6 至 100 個非氫原子；

Y 是族 15 的一元素；和

Z 是族 14 的一元素。

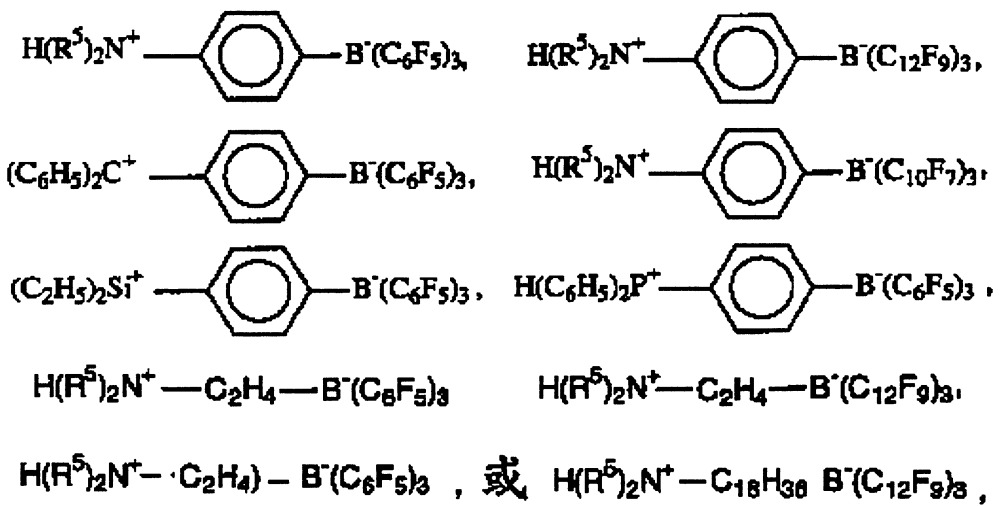
英文發明摘要 (發明之名稱：)

六、申請專利範圍

第87112659號專利申請案申請專利範圍修正本

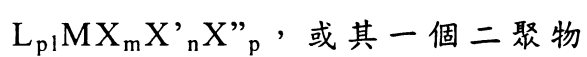
修正日期：90年04月

1. 一種聚合方法，其用於藉由令一或多種 α -烯烴在自0至250°C之溫度及自1至3000之大氣壓力下，並在包含有第4族金屬錯合物的觸媒組合物及一觸媒活化劑之存在下，製備一聚合物，該方法之特徵在於該觸媒活化劑為一兩性離子化合物，該化合物對應於下式：



其中 R^5 為甲基、苯基或一由 C_{14-18} 烷基所構成之混合物。

2. 如申請專利範圍之第1項之方法，其中該第4族金屬錯合物之對應化學式如下：



其中：

L_p 是一陰離子、非定域、 π -鍵接的基團，它與M鍵接，含高達50個非氫原子，具選擇性地二個 L_p 基團可連接一

(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

起形成一橋聯結構，而進一步具選擇性一個 L_p 可與X鍵接；

M是元素週期表第4族之一金屬，其形式氧化態是+2、+3、或+4；

X是一具選擇性的二價取代基，有高達50個非氫原子，與 L_p 一起，與M形成一金屬環；

X'是一具選擇性的中性配位子，有高達20個非氫原子；

X''在各情況中是一單價的陰離子部分，有高達40個非氫原子，具選擇性地，二個X''基能共價鍵接在一起形成一二價的二陰離子部分，鄰二個價鍵鍵聯於M，或具選擇性地二個X''基可共價鍵聯在一起形成一中性的共軛的或非共軛的二烯，它以 π -鍵聯於M(其中M是+2氧化態)，或進一步具選擇性一個或多個X''和一個或多個X'基能鍵聯在一起，藉以形成一個部分是既共價鍵聯於M又藉路以士鹼官能度與其配位結合；

l是0、1或2；

m是0或1；

n是從0至3的一數目；

p是從0至3的一整數；和

$l+m+p$ 的總和等於M的形式氧化態，除了當二個X''基團一起形成一與M以 π -鍵聯的中性共軛的或非共軛的二烯，在此情況中 $l+m$ 的總和等於M的形式氧化態。

3. 如申請專利範圍第1或2項之聚合方法，其中該聚合方法

六、申請專利範圍

為一溶液聚合反應。

4. 如申請專利範圍第3項之聚合方法，其中該聚合方法為一連續式溶液聚合反應。
5. 如申請專利範圍第1或2項之聚合方法，其中該聚合方法為一淤漿聚合反應。
6. 如申請專利範圍第5項之聚合方法，其中該觸媒組成物另包含有一觸媒擔體。
7. 如申請專利範圍第1或2項之聚合方法，其中該聚合方法為一氣相聚合反應。
8. 如申請專利範圍第7項之聚合方法，其中該觸媒組成物另包含有一觸媒擔體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線