

91年元月31日

修正

申請日期：89.7.29

案號：89115222

類別：

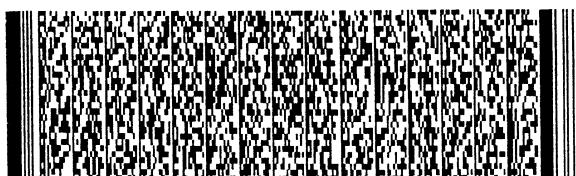
B01J 3/12, C08F 4/44

(公上各欄由本局填註)

發明專利說明書

490319

一、 發明名稱	中文	一種用於製備烯烴聚合物之二茂金屬觸媒組合物
	英文	Catalyst Composition for Preparing Olefin Polymers
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 謝東穎 2. 蔡敬誠 3. 陳禹玎
	姓 名 (英文)	1. Tung-Ying Hsieh 2. Jing-Cherng Tsai 3. Yeu-Ding Chen
	國 稷	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國
	住、居 所	1. 新竹市光復路二段321號 2. 新竹市光復路二段321號 3. 新竹市光復路二段321號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓 名 (名稱) (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國 稷	1. 中華民國
	住、居 所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 翁政義
	代表人 姓 名 (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE



490319

案號 89115222 91年元月31日 修正

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

五、發明說明 (1)

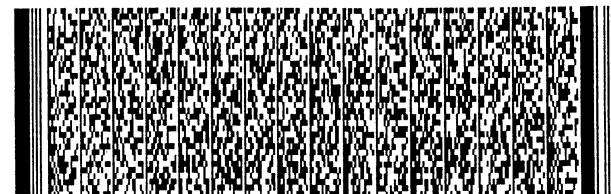
本發明有關於一種用於製備烯烴聚合物之新穎觸媒組合物，特別有關於可製備具有高環烯烴轉化率和高玻璃轉移溫度之烯烴聚合物的新穎觸媒組合物。

烯烴系聚合物長久以來已被廣泛地應用。其中最常見的一種烯烴系聚合物即是聚烯烴(polyolefins)，亦即，烯烴的單聚物或共聚物。這些聚烯烴塑膠一般是用於吹模成型、射出成型、擠壓塗佈、薄膜、壓料、管件、電線、和電纜。

聚烯烴的一個例子是乙烯-丙烯彈性體(乙烯-丙烯橡膠，EPR)。由於其耐候性佳，熱老化性質良好，且可與大量的填料及可塑劑混合，因此在工業上普遍被應用。在汽車工業上典型的用途，例如散熱器、加熱管、真空管、防風雨塞片(weather stripping)、海棉門封(sponge doorseals)等等。

另一種常見的烯烴系聚合物是環烯烴共聚物(cycloolefin copolymer; COC)。其中之一是環烯烴和乙烯之共聚物，其具有極佳之透明度。而且，亦具有耐熱性、耐熱老化性、耐化學性、耐溶劑性、介電性質、及剛性(rigidity)。因此，乙烯/環烯烴共聚物非常適合於用作光學材料，例如光學記憶光碟和光纖。

乙烯/環烯烴共聚物通常是在芳環烯金屬(metallocene)/鋁氧烷(aluminoxane)觸媒系統的存在下而製得的，如美國專利第5,559,199號(Abe et al.)和美國專利第5,602,219號(Aulbach et al.)中所敘述。Abe et al. 中揭露之芳環烯金屬為異亞丙基(環戊二烯基甲基



五、發明說明 (2)

環戊二烯基)二氯化鋯

[isopropylidene(cyclopentadienylmethylcyclopenta-dienyl)zirconium dichloride]。Aulbach et al. 中揭露之芳環烯金屬則為二甲基矽烷基-(1-茚基)-環戊二烯基二氯化鋯

[dimethylsilyl-(1-indenyl)-cyclopentadienylzirconium dichloride]。

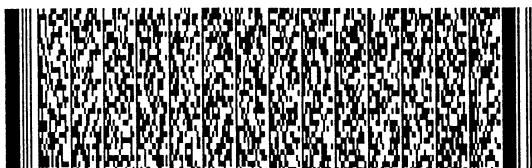
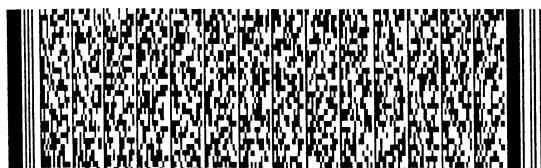
然而，以傳統方法來製備乙烯/環烯烴共聚物有以下共同的問題。首先，環烯烴的轉化率(conversion)太低。其次，由於乙烯之轉化率高，使得共聚物有太低的玻璃轉移溫度(T_g)。

為了要增進環烯烴的轉化率，常用的方法是增加反應溫度和壓力。然而，這樣會使得環烯烴和乙烯的轉化率都增加。於是，共聚物的 T_g 會降低。

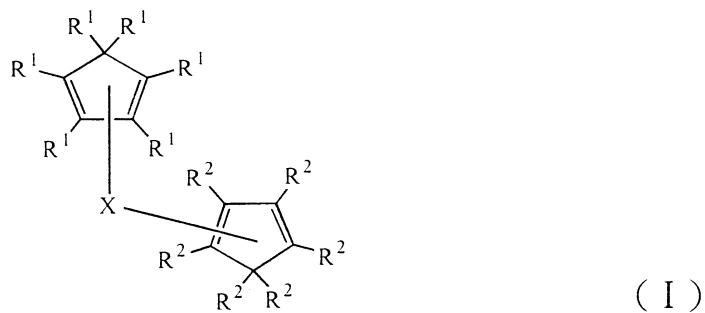
本發明之目的在於解決上述之問題，而提供一種用於製備烯烴聚合物之新穎觸媒組合物，特別是用於製備乙烯/環烯烴共聚物，而具有高環烯烴轉化率和高 T_g 。

為了達成上述之目的，本發明種用於烯烴聚合之觸媒組合物，包括：

(a) 如以下化學式(I)所示之有機金屬化合物：



五、發明說明 (3)



其中

R^1 可為相同或不同，為擇自由氫、鹵素、具有1至20個碳原子之烷基、烯基、芳香基、烷芳基、或芳烷基、和 $M^1R^4_n$ 所組成之族群中，或者兩相鄰而連接於不同碳原子之 R^1 可連接在一起而與其所連接之碳形成一具有4至20個碳原子之環狀系統；

R^2 可為相同或不同，且其定義同 R^1 ；

至少一個 R^1 為 $M^1R^4_n$ ；

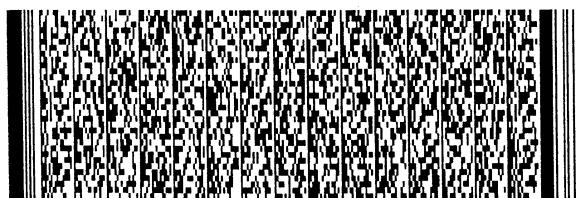
至少一個 R^2 為 $M^1R^4_n$ ；

M^1 為第IIIA族或第IIIIA族之金屬元素；

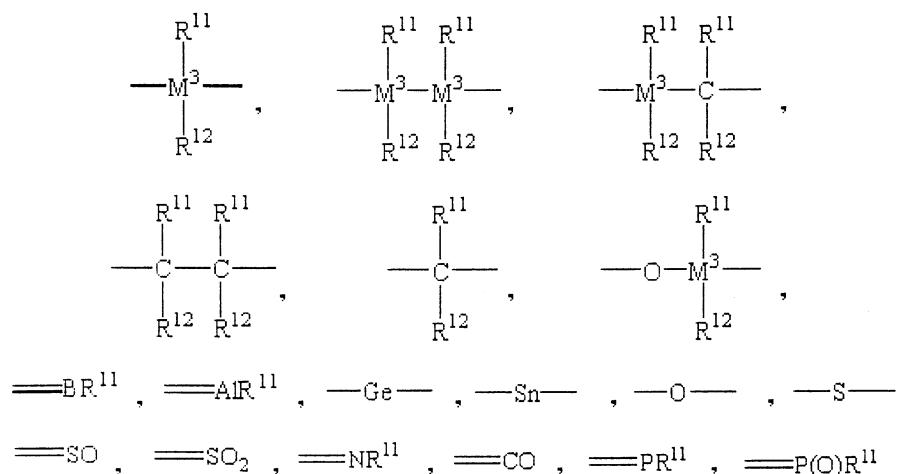
R^4 可為相同或不同，為擇自由氫、鹵素、和具有1至20個碳原子之烷基、烯基、芳香基、烷芳基、或芳烷基所組成之族群中；

n 為1或2；以及

X 分別連接於每個環戊二烯部分之一個 R^1 和一個 R^2 的位置，藉此取代 R^1 和 R^2 ，且 X 為擇自下列之族群中



五、發明說明 (4)



其中

R^{11} 和 R^{12} 可為相同或不同，為擇自由氫、鹵素、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{6-10} 芳香基、 C_{6-10} 氟芳香基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{2-10} 烯基、 C_{7-40} 芳烷基、 C_{8-40} 芳烯基、 C_{7-40} 烷芳基所組成之族群中，或者

R^{11} 和 R^{12} 可為相同或不同，為具有1至15個碳原子之具有取代基或不具取代基之烷二基(alkanediyl group)，其中 R^{11} 和 R^{12} 和碳原子或 M^3 相連接形成一環狀系統，而烷二基上之取代基為擇自由 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烯基、 C_{6-20} 芳香基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{7-20} 烷芳基所組成之族群中，以及

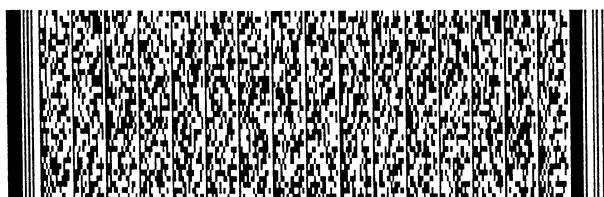
M^3 為擇自由矽、鋒、和錫所組成之族群中；

(b) 如化學式(II)所示之一金屬化合物：



其中

M^2 為第IVB族金屬；



五、發明說明 (5)

R^5 可為相同或不同，且為擇自由氫、鹵素、 C_1-C_{20} 脂肪族基、 C_6-C_{10} 芳香族基、 OH 、 OR^6 、 NR^7_2 所組成之族群中， R^6 和 R^7 獨立地為 C_1-C_{20} 脂肪族基或 C_6-C_{10} 芳香族基；以及

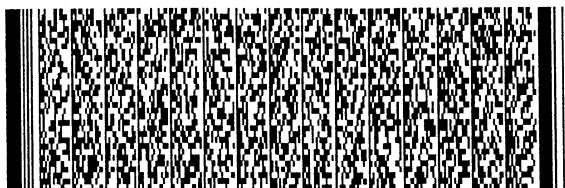
(c) 一活化助觸媒，擇自由(1) 鋁氧烷，(2) AlR^8_3 和硼酸鹽之混合物，(3) AlR^8_3 和鋁氧烷之混合物所組成之族群中，其中 R^8 為 C_{1-20} 脂肪族基或 C_{6-10} 芳香族基。

本發明提供一種新穎之觸媒組合物，包括如化學式(I)所示之二環戊二烯基有機金屬化合物，如化學式(II)所示之第IVB族金屬化合物，和助觸媒。兩個環戊二烯基上都有至少一個第IIIA或第IIIA族之金屬化合物基團 $M^1R^{4_n}$ 之取代基， M^1 為IIIA族或第IIIA族之金屬元素； R^4 可為相同或不同，為擇自由氫、鹵素、和具有1至20個碳原子之烷基、烯基、芳香基、烷芳基、或芳烷基所組成之族群中；以及 n 為1或2。

較佳之 M^1 為第IIIA族金屬。 $M^1R^{4_n}$ 之具體例子包括 $Al(CH_3)_2$ ， $Al(C_2H_5)_2$ ， $Al(C_4H_9)_2$ ， $AlCl_2$ ， $GaCl_2$ ， $Ga(CH_3)_2$ ， $Ga(C_2H_5)_2$ 及 $Ga(C_4H_9)_2$ 。

如上所述，在化學式(I)中，至少一個 R^1 為 $M^1R^{4_n}$ ，至少一個 R^2 為 $M^1R^{4_n}$ ，其餘之 R^1 和 R^2 為氫、鹵素、具有1至20個碳原子之烷基、烯基(alkenyl)、芳香基(aryl)、烷芳基(alkylaryl)、或芳烷基(arylalkyl)，較佳為1至15個碳原子者；或者兩相鄰而連接於不同碳原子之 R^1 可連接在一起而與其所連接之碳形成一具有4至20個碳原子之環狀系統，較佳為4至6個碳原子之環狀系統。

除了至少一個 R^1 為 $M^1R^{4_n}$ ，至少一個 R^2 為 $M^1R^{4_n}$ 之外，當其



五、發明說明 (6)

餘之R¹和R²為氫、鹵素、具有1至20個碳原子之烷基、烯基、芳香基、烷芳基、或芳烷基時，R¹和R²之具體例子包括氫、甲基、乙基、丙基、丁基、異丁基、戊基、異戊基、己基、2-乙基己基、庚基、辛基、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯基、和甲苯基等。

除了至少一個R¹為M¹R⁴_n之外，當兩相鄰而連接於不同碳原子之R¹連接在一起而與其所連接之碳原子形成一具有4至20個碳原子之環狀系統時，此環狀系統可為飽合或不飽合之多環之環戊二烯基配位基，例如茚基、四氫茚基、茀基、或八氫茀基。配位基的具體例子包括η⁵-環戊二烯基，η⁵-甲基環戊二烯基，η⁵-四甲基環戊二烯基，η⁵-五甲基環戊二烯基，η⁵-n-丁基環戊二烯基，茚基，四氫茚基，茀基，八氫茀基。

除了至少一個R²為M¹R⁴_n之外，當兩相鄰而連接於不同碳原子之R²連接在一起而與其所連接之碳原子形成一具有4至20個碳原子之環狀系統時，此環狀系統可為飽合或不飽合之多環之環戊二烯基配位基，例如茚基、四氫茚基、茀基、或八氫茀基。配位基之具體例子如上所述。

化學式(II)所示之金屬化合物M²R⁵₄中，M²為第IVB族金屬；R⁵可為相同或不同，且為擇自由氫、氯、C₁-C₂₀脂肪族基、C₆-C₁₀芳香族基、OH、OR⁶、NR⁷₂所組成之族群中，R⁶和R⁷獨立地為C₁-C₂₀脂肪族基或C₆-C₁₀芳香族基。M²R⁵₄之具體例子包括Zr(N(CH₃)₂)₄、ZrCl₄、Zr(OCH₃)₄、Zr(OC₂H₅)₄和Zr(OC₄H₉)₄。

適用於本發明之活化助觸媒可為(1) 鋁氧烷，(2)



五、發明說明 (7)

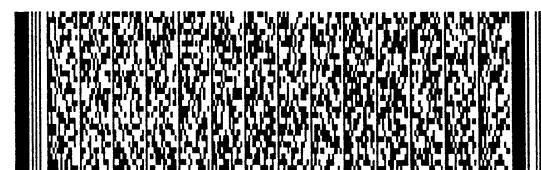
AlR_3^8 和硼酸鹽之混合物，或(3) AlR_3^8 和鋁氧烷之混合物，其中 R^8 為 C_{1-20} 脂肪族基或 C_{6-10} 芳香族基。

常用及商用之鋁氧烷為甲基鋁氧烷(methyl aluminoxane; MAO)。 AlR_3^8 (三烷基鋁)之具體例子包括三甲基鋁，三乙基鋁，三丙基鋁，三異丙基鋁，三丁基鋁，與三異丁基鋁(TIBA)。

適於本發明之硼酸鹽包括N, N-二甲基苯銨肆(五氟苯基)硼酸鹽(N, N-dimethyl anilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borate)，三苯碳烯肆(五氟苯基)硼酸鹽(triphenyl carbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)，三甲基銨肆(五氟苯基)硼酸鹽(trimethyl ammonium tetrakis(pentafluorophenyl) borate)，二茂鐵肆(五氟苯基)硼酸鹽(ferrocenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)，二甲基肆(五氟苯基)硼酸鹽(dimethyl tetrakis(pentafluorophenyl)borate)，及銀肆(五氟苯基)硼酸鹽(silver tetrakis(pentafluorophenyl) borate)等。

使用本發明之觸媒組合物，可合成烯烴聚合物。在有效催化劑量之本發明上述觸媒組合物的存在下及聚合條件下，可使得一烯烴單體進行聚合作用(即均聚合)，或者可使得至少一烯烴單體與至少一其他單體進行聚合作用(共聚合)。

依據本發明，較佳之烯烴為環烯烴。本發明之聚合方



五、發明說明 (8)

法最好是進行環烯烴之均聚合，或者是進行環烯烴與非環烯烴之共聚合。

適用於本發明之環烯烴可為二環庚烯類、三環癸烯類、三環十一碳烯類、四環十二碳烯類、五環十五碳烯類、五環十五碳二烯類、五環十六碳烯類、六環十七碳烯類、七環二十碳烯類、七環二十一碳烯類、八環二十二碳烯類、九環二十五碳烯類、和九環二十六碳烯類。具體的例子為原冰片烯(norbornene)、tetracyclododecene、及dicyclopentadiene。

適用於本發明之非環狀烯烴可為乙烯，或具有3至12個碳數的 α -烯烴。 α -烯烴之具體例子包括1-丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，和1-辛烯等。

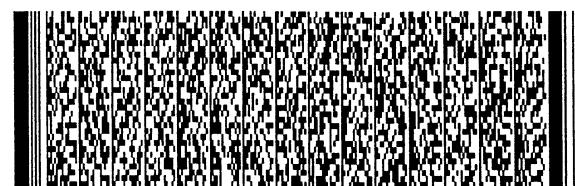
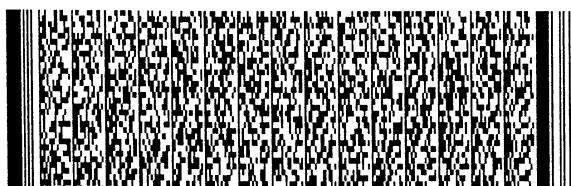
本發明觸媒組合物特別適合於製備非環狀烯烴/環烯烴共聚物，如乙烯/環烯烴共聚物。藉由此特殊觸媒組合物，所得之乙烯/環烯烴共聚物具有高環烯烴轉化率以及高Tg.

本發明之觸媒系統適用於汙漿狀(slurry)反應狀態、氣相與溶液聚合反應狀態。聚合反應通常在0 °C到250 °C的溫度下，且於一大氣壓到3,000 psi之間進行。

以下便藉由數個實施例以更進一步說明本發明之方法、特徵及優點，但並非用來限制本發明之範圍，本發明之範圍應以所附之申請專利範圍為準。除非特指明，否則所有份數、百分比、比例等都是以重量為基準。

有機金屬化合物之合成

實施例1： {二苯基[(二甲基鋁)環戊二烯基]-



五、發明說明 (9)

[(二甲基鋁)茚基]甲烷} · 4THF 之合成

{Diphenyl[(Dimethylaluminum)cyclopentadienyl]-[(Dimethylaluminum)indenyl]methane}. 4THF 之合成

取1 g (2.89 mmole) 之二苯基(環戊二烯基)-茚基甲烷[Diphenyl(cyclopentadienyl)-(indenyl)methane]置入100 ml 圓底燒瓶中，加入50 ml THF，在冰浴條件下，緩慢加入5.4 ml (1.6 M, 8.67 mmole) 之正丁基鋰(nBuLi)，期間溶液呈現橘紅色，然後移開冰浴，繼續攪拌3小時，抽乾所有溶劑，並以100 ml 戊烷將過量nBuLi洗出，過濾，取沉澱物。

重新加入50 ml 乙醚將沉澱物溶解，緩慢加入8.7 ml (1.0 M, 8.7 mmole) 二甲基氯化鋁[dimethylaluminum chloride]，繼續攪拌16小時，過濾，抽乾所有溶劑。接著以20 ml 甲苯溶解，再次將鹽類過濾，取濾液經濃縮後可得淡黃色固體產物1.82 g (產率= 85 %)。

實施例2： [2-(二甲基鋁)環戊二烯基-2-(二甲基鋁)茚基丙烷] · 4THF 之合成

[2-(Dimethylaluminum)cyclopentadienyl-2-(Dimethylaluminum)indenylpropane] · 4THF 之合成

取0.64 g (2.89 mmole) 之2-環戊二烯基-2-茚基丙烷[2-Cyclopentadienyl-2-indenylpropane]置入100 ml 圓底燒瓶中，加入50 ml THF，在冰浴條件下，緩慢加入5.4 ml (1.6 M, 8.67 mmole) nBuLi，期間溶液呈現橘紅色，然後移開冰浴，繼續攪拌3小時，抽乾所有溶劑，並以100 ml 戊烷將過量nBuLi洗出，過濾，取沉澱物。



五、發明說明 (10)

重新加入50 ml 乙醚將沉澱物溶解，緩慢加入8.7 ml (1.0 M, 8.7 mmole) 二甲基氯化鋁，繼續攪拌16小時，過濾，抽乾所有溶劑。接著以20 ml 甲苯溶解，再次將鹽類過濾，取濾液經濃縮後可得淡黃色液體產物1.3 g (產率=73%)。

實施例3：[1-(二甲基鋁)環戊二烯基-1-(二甲基鋁)茚基環丁烷]之合成

[1-(Dimethylaluminum)cyclopentadienyl-1-(Dimethylaluminum)indenylcyclobutane]之合成

取0.94 g (4.0 mmole) 之1-環戊二烯基-1-茚基環丁烷[1-Cyclopentadienyl-1-indenylcyclobutane]置入100 ml 圓底燒瓶中，加入50 ml 甲苯，緩慢加入0.32 g (8.0 mmole) KH，加熱迴流12小時，將溫度降至室溫，緩慢加入8.8 ml (1.0 M, 8.8 mmole) 二甲基氯化鋁，繼續攪拌16小時，過濾，抽乾所有溶劑。便可得淡黃色液體產物1.2 g (產率=87%)。

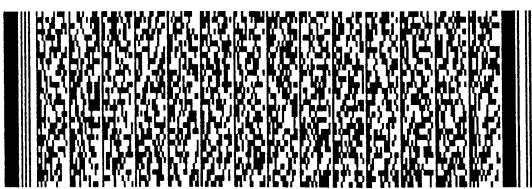
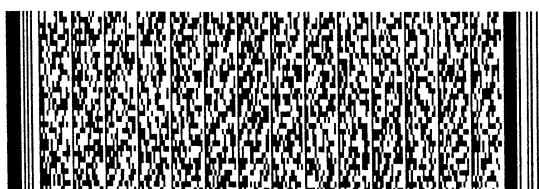
鋁化合物之預活化

實施例4

取10 mg (0.0134 mmole) 由實施例1所製得之鋁化合物置於25 ml 反應瓶中，加入3.58 mg (0.0134 mmole) $Zr(NMe_2)_4$ ，然後加入13.6 ml 之甲苯，於室溫下攪拌24小時，將此溶液保存留待聚合反應時使用。

實施例5

取8.33 mg (0.0134 mmole) 由實施例2所製得之鋁化合物置於25 ml 反應瓶中，加入3.58 mg (0.0134 mmole)



五、發明說明 (11)

$Zr(NMe_2)_4$ ，然後加入11.9 ml之甲苯，於室溫下攪拌24小時，將此溶液保存留待聚合反應時使用。

實施例6

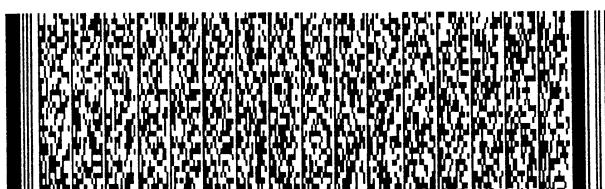
取5 mg(0.0145 mmole)由實施例3所製得之鋁化合物置於25 ml反應瓶中，加入3.87 mg(0.0145 mmole) $Zr(NMe_2)_4$ ，然後加入14.4 ml之甲苯，於室溫下攪拌24小時，將此溶液保存留待聚合反應時使用。

聚合物之合成實施例A：乙烯/原冰片烯共聚物之合成

將甲苯利用Na加熱迴流以除去水份，其含水量必須經過線上水份分析儀測定，低於10 ppm方可使用。聚合單體原冰片烯(norbornene)溶液的配製方法是，將500g 原冰片烯加入88 g 甲苯配製成85 wt % 之溶液。

先將反應器內的溫度設定到105 °C 加熱並抽真空1hr，然後再充填高純度氮氣，經過反覆抽灌氮氣3~4次後，再將反應器的溫度設定至聚合反應所需之溫度90 °C 讓其維持穩定。待溫度穩定後，以插管的方式用氮氣壓將100 g (85 wt %) 之原冰片烯溶液壓至反應槽內，開攪拌機調整轉速為250 rpm，然後再將4 ml (1.49 M) 之MAO及3 ml 之TIBA以針筒注入反應器內。

利用乙烯將反應器內的氮氣置換掉然後排放，此動作連續做兩次，最後將乙烯建壓至6 Kg/cm²，使乙烯在溶液中的濃度達到飽和。在手套箱取1ml由實施例4所製得之觸媒溶液，加3 ml MAO 活化5分鐘，用針筒取出注入聚合反應器起始聚合反應，攪拌機轉速調整到500 rpm，反應時



五、發明說明 (12)

間30分鐘。

反應30分鐘後，先關閉乙烯進料閥並關閉溫度控制器，徐徐打開聚合反應器之洩壓閥排除未反應之乙烯壓力，使壓力降至常壓，將反應器打開，然後將反應液倒入含稀鹽酸之丙酮溶液，使產物沈澱，並利用丙酮溶液洗2~3次，用抽氣幫浦抽氣過濾，將產品送至真空烘箱烘乾，溫度設定在80°C，加熱烘乾12小時。秤重得共聚物6.6g，玻璃轉化溫度205°C，結果如表1所示。

實施例B至E

步驟同實施例A，但改變乙烯壓力和/或反應溫度。結果如表1所示。

表 1

實施例	乙烯壓力 (Kg/cm ²)	反應溫度 (°C)	產量 (g)	活性 (g/gZr.hr)	Tg (°C)
A	6	90	6.6	1.36×10^5	205
B	10	90	10.6	2.17×10^5	177
C	15	90	18.3	3.73×10^5	159
D	20	90	19.0	3.89×10^5	130
E	15	100	13.0	2.66×10^5	155



五、發明說明 (13)

觸媒溶液係由實施例4所製得

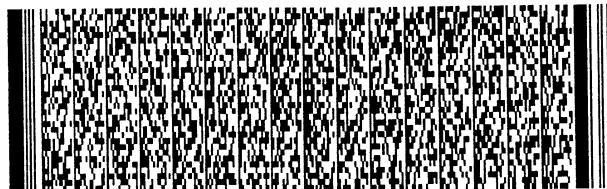
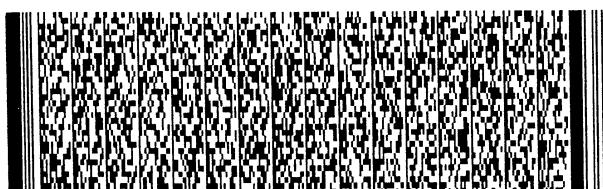
實施例F

將甲苯利用鈉加熱迴流以除去水份，其含水量必須經過線上水份分析儀測定，低於10 ppm方可使用。聚合單體原冰片烯(norbornene)溶液的配製方法是，將500 g 原冰片烯加入88 g 乾甲苯配製成85 wt % 之溶液。

先將反應器內的溫度設定到105 °C 加熱並抽真空1 hr，然後再充填高純度氮氣，經過反覆抽灌氮氣3~4次後，再將反應器的溫度設定至聚合反應所需之溫度80 °C 讓其維持穩定。待溫度穩定後，以插管的方式用氮氣壓將100 g (85 wt %) 之原冰片烯溶液壓至反應槽內，開攪拌機調整轉速為250 rpm，然後再將1 ml (1.49 M) 之MAO以針筒注入反應器內。

利用乙烯將反應器內的氮氣置換掉然後排放，此動作連續做兩次，最後將乙烯建壓至15 Kg/cm²，使乙烯在溶液中的濃度達到飽和。在手套箱取0.25 ml 由實施例6所製得之觸媒溶液，加1 ml MAO 活化5分鐘，用針筒取出注入聚合反應器起始聚合反應，攪拌機轉速調整到500 rpm，反應時間30分鐘。

反應30分鐘後，先關閉乙烯進料閥並關閉溫度控制器，徐徐打開聚合反應器之洩壓閥排除未反應之乙烯壓力，使壓力降至常壓，將反應器打開，然後將反應液倒入含稀鹽酸之丙酮溶液，使產物沈澱，並利用丙酮溶液洗2~3次，用抽氣幫浦抽氣過濾，將產品送至真空烘箱烘



五、發明說明 (14)

乾，溫度設定在80 °C，加熱烘乾12小時。秤重得共聚物10.9 g，玻璃轉化溫度163 °C，結果如表2所示。

實施例G至H

以實施例F相同之方法製備數種環烯烴共聚物，並使用相同之觸媒，但改變反應之溫度，聚合反應結果如表2所示。

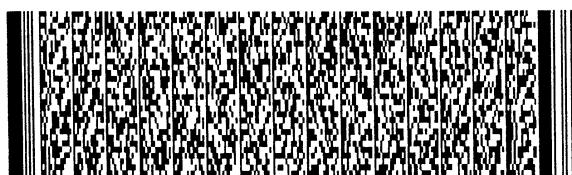
表2

實施例	乙烯壓力 (Kg/cm ²)	反應溫度 (°C)	產量 (g)	活性 (g/gZr.hr)	Tg (°C)
F	15	80	10.9	2.07×10^5	163
G	15	100	15.3	5.90×10^5	176
H	15	120	20.4	8.23×10^5	185

觸媒溶液係由實施例6所製得

由以上結果可知，本發明之觸媒組合物可用於製備乙
烯/環烯烴共聚物，有高環烯烴轉化率和高玻璃轉移溫
度。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以



五、發明說明 (15)

限定本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



490319

案號 89115222

91年元月31日

修正

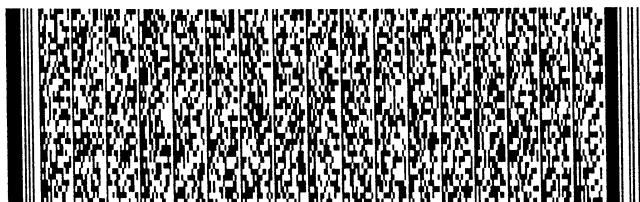
圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：一種用於製備烯烴聚合物之二茂金屬觸媒組合物)

本發明提供一種新穎之觸媒組合物，包括二環戊二烯基有機金屬化合物，第IVB族金屬化合物，和助觸媒。兩個環戊二烯基上都有至少一個第IIA或第IIIA族之金屬化合物基團之取代基。此觸媒組合物可用於製備乙烯/環烯烴共聚物，有高環烯烴轉化率和高玻璃轉移溫度。

英文發明摘要 (發明之名稱：Catalyst Composition for Preparing Olefin Polymers)

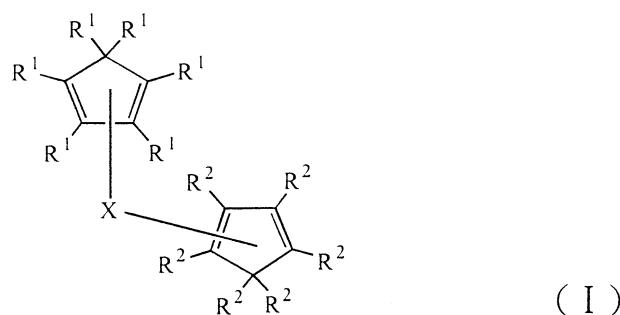
A catalyst composition including a dicyclopentadienyl organometallic compound, a Group IVB metal compound, and a cocatalyst. Both cyclopentadienyl groups are substituted with at least one Group IIA or IIIA metal compound group. The catalyst composition can be used for preparing ethylene/cycloolefin copolymer with a high cycloolefin conversion and a high glass transition temperature.



六 公告本
申請專利範圍

1. 一種用於製備烯烴聚合物之二茂金屬觸媒組合物，
包括

(a) 如以下化學式(I)所示之有機金屬化合物：



其中

R^1 可為相同或不同，為擇自由氫、鹵素、具有1至20個碳原子之烷基、烯基、芳香基、烷芳基、或芳烷基、和 $M^1R^{4_n}$ 所組成之族群中，或者兩相鄰而連接於不同碳原子之 R^1 可連接在一起而與其所連接之碳形成一具有4至20個碳原子之環狀系統；

R^2 可為相同或不同，且其定義同 R^1 ；

至少一個 R^1 為 $M^1R^{4_n}$ ；

至少一個 R^2 為 $M^1R^{4_n}$ ；

M^1 為第IIA族或第IIIA族之金屬元素；

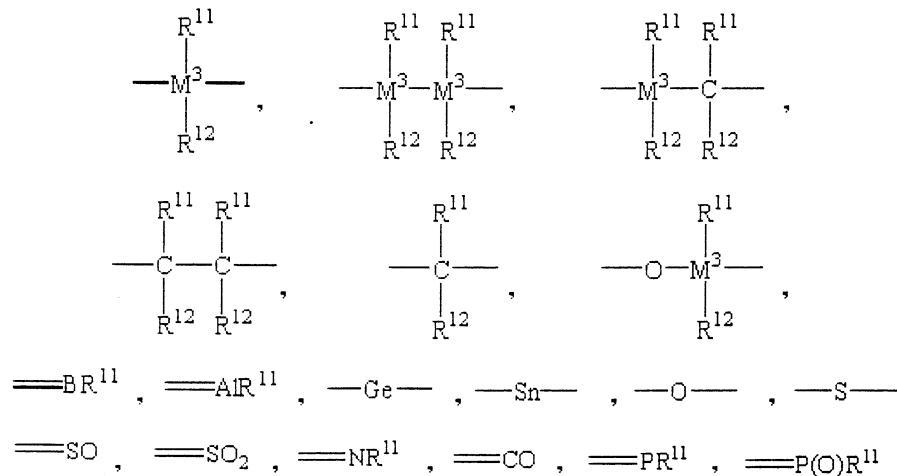
R^4 可為相同或不同，為擇自由氫、鹵素、和具有1至20個碳原子之烷基、烯基、芳香基、烷芳基、或芳烷基所組成之族群中；



六、申請專利範圍

n 為 1 或 2；以及

X 分別連接於每個環戊二烯部分之一個 R^1 和一個 R^2 的位置，藉此取代 R^1 和 R^2 ，且 X 為擇自下列之族群中

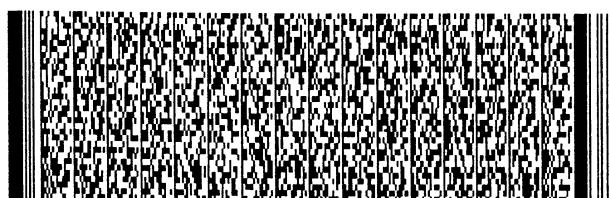


其中

R^{11} 和 R^{12} 可為相同或不同，為擇自由氫、鹵素、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{6-10} 芳香基、 C_{6-10} 氟芳香基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{2-10} 烯基、 C_{7-40} 芳烷基、 C_{8-40} 芳烯基、 C_{7-40} 烷芳基所組成之族群中，或者

R^{11} 和 R^{12} 可為相同或不同，為具有 1 至 15 個碳原子之具有取代基或不具取代基之烷二基(alkanediyl group)，其中 R^{11} 和 R^{12} 和碳原子或 M^3 相連接形成一環狀系統，而烷二基上之取代基為擇自由 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烯基、 C_{6-20} 芳香基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{7-20} 烷芳基所組成之族群中，以及

M^3 為擇自由矽、鍺、和錫所組成之族群中；



六、申請專利範圍

(b) 如化學式(II)所示之一金屬化合物：



M^2 為第IVB族金屬；

R^5 可為相同或不同，且為擇自由氫、鹵素、 C_1-C_{20} 脂肪族基、 C_6-C_{10} 芳香族基、 OH 、 OR^6 、 NR_2^7 所組成之族群中， R^6 和 R^7 獨立地為 C_1-C_{20} 脂肪族基或 C_6-C_{10} 芳香族基，將(a)與(b)先預活化處理形成二茂金屬化合物之後；以及

(c) 一活化助觸媒，擇自由(1) 鋁氧烷，(2) AlR_3^8 和硼酸鹽之混合物，(3) AlR_3^8 和鋁氧烷之混合物所組成之族群中，其中 R^8 為 C_{1-20} 脂肪族基或 C_{6-10} 芳香族基。

2. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物，其中 M^1 為第IIIA族金屬。

3. 如申請專利範圍第2項所述之觸媒組合物，其中 M^1 為鋁。

4. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物，其中至少一個 R^1 為 $M^1 R_n^4$ ，至少一個 R^2 為 $M^1 R_n^4$ ， $M^1 R_n^4$ 為擇自由 $Al(CH_3)_2$ ， $Al(C_2H_5)_2$ ， $Al(C_4H_9)_2$ ， $AlCl_2$ ， $GaCl_2$ ， $Ga(CH_3)_2$ ， $Ga(C_2H_5)_2$ 及 $Ga(C_4H_9)_2$ 所組成之族群中。

5. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物，其中至少一個 R^1 為 $M^1 R_n^4$ ，至少一個 R^2 為 $M^1 R_n^4$ ，其餘之 R^1 和 R^2 為擇自由氫、甲基、乙基、丙基、丁基、異丁基、戊基、異戊基、己基、2-乙基己基、庚基、辛基、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯基、和甲苯基所組成之族群中。

6. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物，其中至



六、申請專利範圍

少一個 R^1 為 $M^1R^{4_n}$ ，其餘之 R^1 中，兩相鄰而連接於不同碳原子之 R^1 連接在一起而與其所連接之碳原子形成一具有4至20個碳原子之環狀系統。

7. 如申請專利範圍第6項所述之觸媒組合物，其中至少一個 R^1 為 $M^1R^{4_n}$ ，其餘之 R^1 中，兩相鄰而連接於不同碳原子之 R^1 連接在一起而與其所連接之碳原子形成飽合或不飽合之多環之環戊二烯基配位基。

8. 如申請專利範圍第7項所述之觸媒組合物，其中該飽合或不飽合之多環之環戊二烯基配位基為茚基、四氫茚基、茀基、或八氫茀基。

9. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物，其中至少一個 R^2 為 $M^1R^{4_n}$ ，其餘之 R^2 中，兩相鄰而連接於不同碳原子之 R^2 連接在一起而與其所連接之碳原子形成一具有4至20個碳原子之環狀系統。

10. 如申請專利範圍第9項所述之觸媒組合物，其中至少一個 R^2 為 $M^1R^{4_n}$ ，其餘之 R^2 中，兩相鄰而連接於不同碳原子之 R^2 連接在一起而與其所連接之碳原子形成飽合或不飽合之多環之環戊二烯基配位基。

11. 如申請專利範圍第10項所述之觸媒組合物，其中該飽合或不飽合之多環之環戊二烯基配位基為茚基、四氫茚基、茀基、或八氫茀基。

12. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物，其中 $M^2R^{5_4}$ 為擇自由 $Zr(N(CH_3)_2)_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $Zr(OCH_3)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 和 $Zr(OC_4H_9)_4$ 所組成之族群中。



六、申請專利範圍

13. 一種製備烯烴聚合物之方法，包括在有效催化劑量之如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物的存在下及聚合條件下，聚合(a)一烯烴，或(b)至少一烯烴與至少一其他單體，其中該聚合(a)或(b)一烯烴，為環烯烴，其中該聚合(b)至少一其他單體，該其他單體為非環狀烯烴。

14. 如申請專利範圍第13項所述之方法，其中該環烯烴為擇自由二環庚烯類、三環癸烯類、三環十一碳烯類、四環十二碳烯類、五環十五碳烯類、五環十五碳二烯類、五環十六碳烯類、六環十七碳烯類、七環二十碳烯類、七環二十一碳烯類、八環二十二碳烯類、九環二十五碳烯類、和九環二十六碳烯類所組成之族群中。

15. 如申請專利範圍第13項所述之方法，其中該非環狀烯烴為乙烯，或具有3至12個碳數的 α -烯烴。

16. 如申請專利範圍第15項所述之方法，其中該 α -烯烴為擇自由丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、和1-辛烯所組成之族群中。

17. 如申請專利範圍第13項所述之方法，其中該方法包括聚合(b)一環烯烴與一非環狀烯烴，其中該環烯烴為原冰片烯(norbornene)，且該非環狀烯烴為乙烯。

