

393492

公告本

申請日期	84.9.26
案 號	84110014
類 別	40574/00

84年9月4日 修正
補充 C4

393492

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	烯烴聚合反應用之觸媒及烯烴之聚合方法
	英 文	OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND PROCESS FOR OLEFIN POLYMERIZATION
二、發明 人	姓 名	(1)伊牟田 淳一 (2)松本 哲博
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	(1), (2) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目1番2號 三井化學株式會社內
	姓 名 (名稱)	三井化學股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が関三丁目2番5號
	代 表 人 姓 名	佐藤 彰夫

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)

裝訂線

393492

公告本

申請日期	84.9.26
案 號	84110014
類 別	40574/00

84年9月4日 修正
補充 C4

393492

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	烯烴聚合反應用之觸媒及烯烴之聚合方法
	英 文	OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND PROCESS FOR OLEFIN POLYMERIZATION
二、發明 人	姓 名	(1)伊牟田 淳一 (2)松本 哲博
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	(1), (2) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目1番2號 三井化學株式會社內
	姓 名 (名稱)	三井化學股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が関三丁目2番5號
	代 表 人 姓 名	佐藤彰夫

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)

裝訂線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

1994年9月30日 238235/1994

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

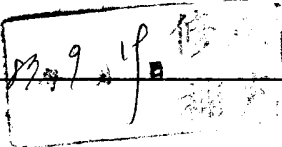
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

84112014

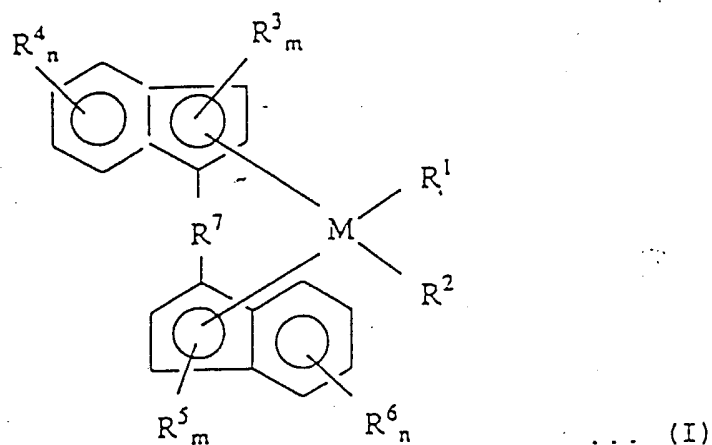
A7
B7



五、發明說明(7)

首先，說明用以形成本發明烯烴聚合反應用觸媒之成分。

用以形成固態觸媒成分(A)之過渡金屬化合物係以下式(I)表示之化合物。



式(I)中，M為周期表IVB族之過渡金屬，尤其是鈾，鈾或鈦，較佳為鈾。

R¹和R²各為選自下述之基或原子：1至10個碳原子之烴基，1至10個碳原子之烷氧基，6至10個碳原子之芳氧基，-OSO₂R⁸，-SO₂R⁸，-CH₂SiR⁸₃ (R⁸為可具有取代基之烴基)，氫原子及鹵素原子，且R¹和R²可彼此相同或不同。

1至10個碳原子之烴基的實例包含烷基，如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，戊基及新戊基；環烷基，如環戊基及環己基；芳基，如苯基，甲苯基及三甲苯基；以及芳烷基，如苯甲基及2-甲基-2-苯基丙基(neophyl)。這些基可以鹵素原子或含矽之基取代。

1至10個碳原子之烷氧基的實例包含甲氧基，乙氧基，丙氧基及丁氧基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

{ 發明領域 }

本發明係有關一種烯烴聚合反應用之觸媒及烯烴之聚合方法。

{ 發明背景 }

傳統上已知包括二茂金屬絡合物化合物(例如二茂鎢)及鋁氧烷之觸媒係作為能以高聚合反應活性製備烯烴聚合物之觸媒,且迄今已提出使用該種觸媒製備烯烴聚合物之各種方法。

例如,已知在各種二茂金屬絡合物化合物中使用交聯型之立體剛性二茂金屬絡合物化合物其使可能製備立構規整聚烯烴。日本專利公開公報第163313/1993號揭示一種製備聚烯烴之方法,其包括在固態觸媒成分和由烷基鋁所組成之輔觸媒存在中聚合 α -烯烴。此固態觸媒成分係其中鋁氧烷和在其一分子中具有至少一個環烷二烯基之周期表IVB族金屬之錯合物均擔持在無機化合物上之觸媒成分。於此公報中,其中以伸烷基交聯兩個環烷二烯基之錯合物被描述為周期表IVB族金屬之錯合物。然而,以此方法所獲得之聚烯烴具有低鬆密度和低分子量之缺點。

亦已知有一種合併使用有機鋁氧化合物(鋁氧烷)及有機鋁化合物,由而節省有機鋁氧化合物且保持高聚合反應活性之方法。

再者,亦已知能藉由合併使用含有硼原子之路易斯酸或含有硼原子之離子化合物(在後文中有時通稱為"硼化合物")與有機鋁化合物來提高聚合反應活性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(39)

實施例 1

87年9月1日 修正
補充

<固態成分(a)之製備>

將已於 200℃ 乾燥 4 小時之 25g 氧化矽 (F-948, 富士 Divison 公司出品) 和 310ml 甲苯導入以氮氣徹底地吹掃之 500ml 反應器中, 並在攪拌下將系統溫度設為 0℃。在氮氣氛中以 60 分鐘滴加 190mmol (以鋁原子計) 有機鋁氧化合物 (已以甲苯稀釋之 Selling 公司之甲基鋁氧烷) 至系統中。於相同溫度, 使反應進行 30 分鐘, 然後使反應於 90℃ 繼續另 4 小時。使反應系統靜置冷卻。當溫度變成 60℃ 時, 藉由傾析移除上清液, 而殘留物在室溫下以 150ml 甲苯沖洗三次。結果, 獲得每 1g 氧化矽含有 6.8mmol 鋁之固態成分(a)。

<固態觸媒成分(b-1)之製備>

將 50ml 正己烷導入以氮氣徹底地吹掃之 200ml 反應器中, 再添加 10.5mmol (以鋁原子計之) 固態成分(a)和 0.03mmol (以 Zr 原子計之) 消旋-二甲基亞甲矽基雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)} 鋁二氯化物至系統中, 然後攪拌 20 分鐘以使消旋-二甲基亞甲矽基雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)} 鋁二氯化物擔持在固態成分(a)上。

於反應器中添加 100ml 正己烷, 進一步添加 0.9mmol 三異丁基鋁, 再將其攪拌 10 分鐘。然後於 20℃ 以 2.2 升/小時之饋料速率饋入丙烯氣體歷時 2 小時, 以進行丙烯之預聚合反應。藉由傾析移除上清液, 而殘留物以 150ml 癸烷沖洗三次。結果, 獲得其中每 1g 固態觸媒成分擔持 0.013

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

然而，先前技藝所提出之觸媒並非總是滿足各種性質，如聚合反應活性，降低有機鋁氧化合物之量，所得聚合物之鬆密度，所得聚合物之顆粒性質等，因此期望發展一種具有較高聚合反應活性之烯烴聚合反應觸媒。

本發明人鑑於上述情況進行研究而獲致下述發現。亦即，藉由使用由在固態觸媒成分和有機鋁化合物及/或含有硼原子之路易斯酸或離子化合物存在中預聚合烯烴所獲得之觸媒（該固態觸媒成分係藉由使細顆粒載體支載有機鋁化合物和具有以（經取代）亞甲矽基交聯各具有節基骨架之兩基之結構之配位基的過渡金屬化合物兩者所獲得者），能以高聚合反應活性製備高分子量聚烯烴，而且能製備均勻粒度之聚烯烴，即高鬆密度之聚烯烴。基於此發現，完成本發明。

{ 發明目的 }

本發明之目的係提供一種烯烴聚合反應用之觸媒及烯烴之聚合方法，藉其能降低有機鋁氧化合物之用量，能以高聚合反應活性製備高分子量聚烯烴，而且能獲得高鬆密度聚烯烴。

{ 發明概述 }

依據本發明之烯烴聚合反應用之觸媒係一種藉由在下述成分存在中預聚合烯烴所獲得之烯烴聚合反應用觸媒：

(A)固態觸媒成分，係藉由使細顆粒載體首先擔持有機鋁氧化合物，然後再擔持以下式(I)表示之過渡金屬化合物所獲得者，以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

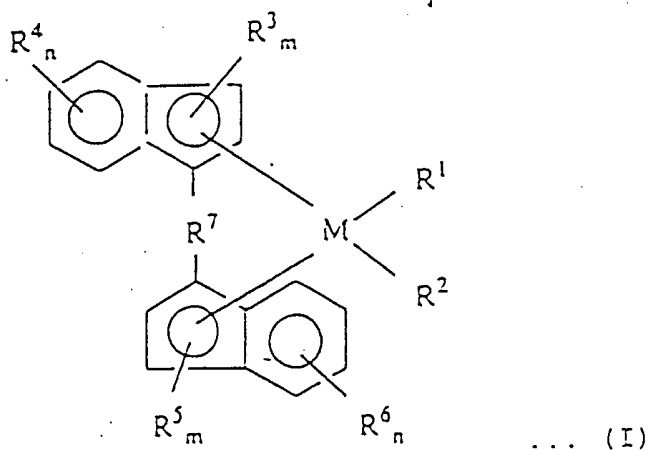
線

(87年9月22日)

1. 一種烯烴聚合反應用之觸媒，係在下述存在中預聚合烯烴所獲得者：

(A) 固態觸媒成分，係藉由使細顆粒載體接觸有機鋁氧化合物製備固體成分，然後再使該固體成分接觸以下式 (I) 表示之過渡金屬化合物所獲得者，及

(B) (b-1) 有機鋁化合物或 (b-2) 含有硼原子之路易斯酸或含有硼原子之離子化合物；



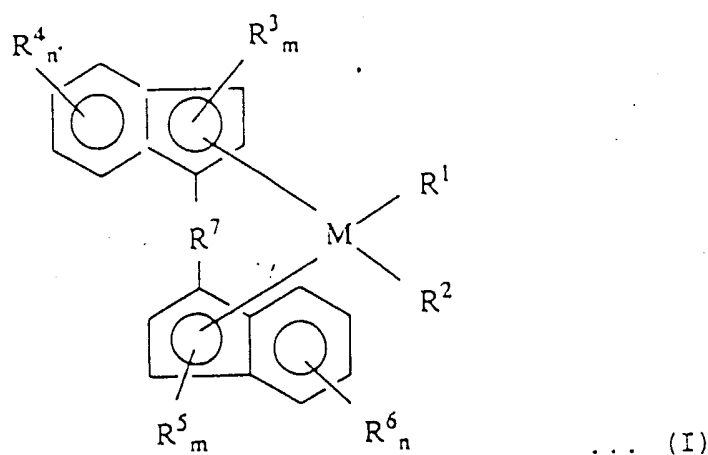
式中，M 為銦或鉛；

R^1 和 R^2 各為選自包含 1 至 10 個碳原子之烴基、1 至 10 個碳原子之烷氧基、6 至 10 個碳原子之芳氧基、
 $-OSO_2R^8$ 、 $-SO_2R^8$ 、 $-CH_2SiR^8_3$ (R^8 係選自包含苯基、
 苯甲基、甲基、對甲苯基、三甲苯基及三氟甲基之組
 群)、氫原子及鹵素原子之組群之基或原子，且可彼此
 相同或不同；

R^3 和 R^5 各自連接於萘基環之第 2 位置及各為選自包

五、發明說明(5)

(B)(b-1)有機鋁化合物及/或(b-2)含有硼原子之路易斯酸或含有硼原子之離子化合物：



式中，M為周期表IVB族之過渡金屬；

R^1 和 R^2 各為選自下述之基或原子：1至10個碳原子之烴基，1至10個碳原子之烷氧基，6至10個碳原子之芳氧基， $-OSO_2R^8$ ， $-SO_2R^8$ ， $-CH_2SiR^8_3$ (R^8 為可具有取代基之烴基)，氫原子及鹵素原子，且可彼此相同或不同；

R^3 和 R^5 各為選自1至10個碳原子之烴基及其烷基具有1至10個碳原子之三烷基甲矽烷基之基，且可彼此相同或不同，及 n 為1或2；

R^4 和 R^6 各為選自下述之基：1至10個碳原子之烴基，其烷基具有1至10個碳原子之三烷基甲矽烷基及可以1至20個碳原子之烴基，1至20個碳原子之鹵化烴基，三烷基甲矽烷基或鹵素原子取代之6至16個碳原子之芳基， n 為0或1至4之整數，且當 n 為2至4時，複數個不同之 R^4 及/或複數個不同之 R^6 （其係鍵結至相鄰之碳原子）可彼此與碳原子結合一起形成環；以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

R^7 為選自亞甲矽基，經取代之亞甲矽基， $-GeR^9_2-$ 及
 PR^9- (R^9 為烴基) 之基。

依據本發明之烯烴聚合方法包括在上述烯烴聚合反應
用之觸媒存在中聚合或共聚合烯烴。

依據本發明之烯烴聚合反應用觸媒及烯烴聚合方法，
即使降低有機鋁氧化合物之用量，亦能以高聚合反應活性
聚合烯烴且能獲得高鬆密度之聚烯烴。

{ 圖式之簡單說明 }

第 1 圖係顯示依據本發明之用以製備烯烴聚合反應觸
媒之方法之步驟說明圖。

{ 發明之詳細說明 }

後文將詳細說明本發明之烯烴聚合反應用觸媒及烯烴
聚合方法。

本文所用 "聚合反應" 一詞之意義並非限於 "均聚合
反應" 而可包含 "共聚合反應"。而且，本文所用 "聚合
物" 一詞之意義並非限於 "均聚物" 而可包含 "共聚物"
。

依據本發明之烯烴聚合反應用觸媒係在下述成分存在
中預聚合烯烴所獲得之烯烴聚合反應用觸媒：

(A) 固態觸媒成分，係藉由使細顆粒載體首先擔持有
有機鋁氧化合物，然後再擔持以下述式 (I) 表示之過渡金屬
化合物所獲得者，以及

(B) (b-1) 有機鋁化合物及 / 或 (b-2) 含有硼原子之路
易斯酸或含有硼原子之離子化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

84112014

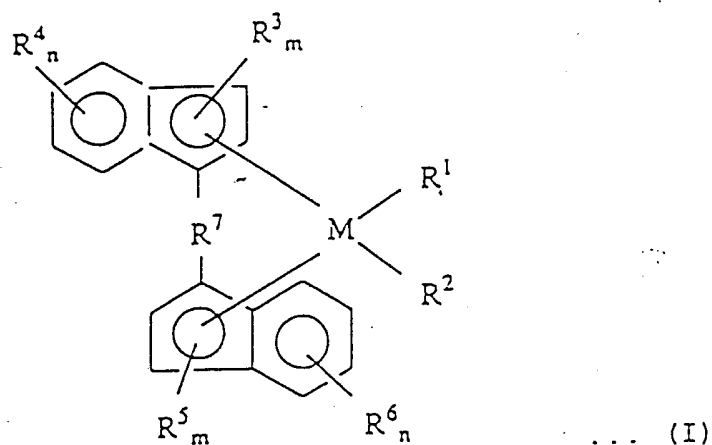
A7
B7

84.9.14

五、發明說明(7)

首先，說明用以形成本發明烯烴聚合反應用觸媒之成分。

用以形成固態觸媒成分(A)之過渡金屬化合物係以下式(I)表示之化合物。



式(I)中，M為周期表IVB族之過渡金屬，尤其是鈾，鈾或鈦，較佳為鈾。

R¹和R²各為選自下述之基或原子：1至10個碳原子之烴基，1至10個碳原子之烷氧基，6至10個碳原子之芳氧基，-OSO₂R⁸，-SO₂R⁸，-CH₂SiR⁸₃ (R⁸為可具有取代基之烴基)，氫原子及鹵素原子，且R¹和R²可彼此相同或不同。

1至10個碳原子之烴基的實例包含烷基，如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，戊基及新戊基；環烷基，如環戊基及環己基；芳基，如苯基，甲苯基及三甲苯基；以及芳烷基，如苯甲基及2-甲基-2-苯基丙基(neophyl)。這些基可以鹵素原子或含矽之基取代。

1至10個碳原子之烷氧基的實例包含甲氧基，乙氧基，丙氧基及丁氧基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

6至10個硫原子之芳氧基的實例包含苯氧基。

以式 $-OSO_2R^8$ 表示之基的實例包含苯基磺醯基，苯甲基磺醯基，甲基磺醯基，對-甲苯磺醯基，三甲基苯基磺醯基及三氟甲烷磺醯基。

以式 $-SO_2R^8$ 表示之基的實例包含苯基亞磺醯基。

以式 $-CH_2SiR^8_3$ 表示之基的實例包含三甲基甲矽烷基甲基。

鹵素原子之實例包含氟，氯，溴及碘。

其中， R^1 和 R^2 較佳各為1至10個硫原子之烴基或鹵素原子，特佳為鹵素原子。

R^3 和 R^5 各為選自1至10個硫原子之烴基及其烷基具有1至10個硫原子之三烷基甲矽烷基之基，且 R^3 和 R^5 可彼此相同或不同。

1至10個硫原子之烴基的實例包含烷基，如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，第二丁基，第三丁基，異丁基，戊基及新戊基；環烷基，如環戊基及環己基；芳基，如苯基及甲苯基；以及芳烷基，如苯甲基及2-甲基-2-苯基丙基。

三烷基甲矽烷基之實例包含三甲基甲矽烷基及三乙基甲矽烷基。

其中， R^3 和 R^5 較佳各為1至10個硫原子之烴基，特佳為烷基。

n 為1或2，較佳為1。

R^4 和 R^6 各為選自1至10個硫原子之烴基，其烷基具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

1至10個碳原子之三烷基甲矽烷基及6至16個碳原子之芳基。

1至10個碳原子之烴基的實例包含烷基，如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第二丁基及第三丁基；環烷基，如環戊基及環己基；以及芳烷基如苯甲基，苯乙基，苯二甲基甲基及2-甲基-2-苯基丙基。

三烷基甲矽烷基之實例包含三甲基甲矽烷基及三乙基甲矽烷基。

6至16個碳原子之芳基的實例包含苯基，聯苯基，甲苯基，萘基，蒽基，菲基及蒽基。此芳基可以1至20個碳原子之烴基，1至20個碳原子之鹵化烴基，三烷基甲矽烷基或鹵素原子取代之。

其中， R^4 和 R^6 較佳係各為1至10個碳原子之烴基或6至16個碳原子之芳基。

n 為0或1至4之整數，較佳為1或2。當 n 為2至4之整數時，複數個不同之 R^4 及/或複數個不同之 R^6 （其鍵結至相鄰之碳原子）可與碳原子彼此相合一起形成環。

R^7 為選自亞甲矽基，經取代之亞甲矽基， $-\text{GeR}^9_2-$ 及 PR^9- （ R^9 為烴基）之結合基。

經取代之亞甲矽基的實例包含二甲基亞甲矽基，二乙基亞甲矽基，二（異丙基）亞甲矽基，二（正丁基）亞甲矽基，二（環己基）亞甲矽基，二苯基亞甲矽基，二（對-氯苯基）亞甲矽基，二（對-甲苯基）亞甲矽基及甲基苯基亞甲矽基。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

五、發明說明 (10)

以式 $-GeR^{92}-$ 表示之基的實例包含二甲基甲銻烷基。

以下所列係以上式 (I) 表示之過渡金屬化合物的實例

。

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (2, 4, 7 - 三甲基節基) } 銻二氯化物,

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (2, 4, 6 - 三甲基節基) } 銻二氯化物,

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (2, 5, 6 - 三甲基節基) } 銻二氯化物,

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (2, 4, 5, 6 - 四甲基節基) } 銻二氯化物,

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (2, 4, 5, 6, 7 - 五甲基節基) } 銻二氯化物,

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 正丙基 - 7 - 甲基節基) } 銻二氯化物,

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (4 - 異丙基 - 7 - 甲基節基) } 銻二氯化物,

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 異丙基 - 7 - 甲基節基) } 銻二氯化物,

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 異丙基 - 6 - 甲基節基) } 銻二氯化物,

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 甲基 - 6 - 異丙基節基) } 銻二氯化物,

消旋 - 二甲基亞甲砷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 異丙基 - 5 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (1)

甲基節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4, 6-二
(異丙基)節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4, 6-二
(異丙基)-7-甲基節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-異丁基-7-
甲基節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-第二丁基-
7-甲基節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4, 6-二 (第
二丁基)節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-第三丁基-
7-甲基節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-環己基-7-
甲基節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-苯甲基-7-
甲基節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-苯乙基-7-
甲基節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-苯基二甲
基甲基-7-甲基節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-氯甲基-7-
甲基節基) } 銳二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-三甲基甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

矽烷基甲基-7-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-三甲基甲
矽烷氧甲基-7-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二乙基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-異丙基-7-
甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二(異丙基)亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-異
丙基-7-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二(正丁基)亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-異
丙基-7-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二(環己基)亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-異
丙基-7-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-甲基苯基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-異丙基
-7-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二苯基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-異丙基-7-
甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二苯基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-異丙基節
基) } 銦二氯化物,

消旋-二(對-甲苯基)亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-
異丙基-7-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二(對-氯苯基)亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-
異丙基-7-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-異丙基-7-
甲基節基) } 銦二溴化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-異丙基-7-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

甲基節基) } 銦二甲基,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-甲基-4-異丙基-7-甲基節基) } 銦甲基氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-甲基-4-異丙基-7-甲基節基) } 銦-雙 (甲烷磺醯基),

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-甲基-4-異丙基-7-甲基節基) } 銦-雙 (對-苯基亞磺醯基),

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-甲基-3-甲基-4-異丙基-6-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-乙基-4-異丙基-6-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-苯基-4-異丙基-6-甲基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-甲基-4-異丙基-6-甲基節基) } 鈦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-甲基-4-異丙基-6-甲基節基) } 鉛二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-甲基- α -萘并節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-甲基-4, 5-苯并節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2-甲基-4-苯基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 { 1- (2, 7-二甲基-4-苯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(α -萘基)
節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(β -萘基)
節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(1-萵基)
節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(2-萵基)
節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(9-萵基)
節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(9-菲基)
節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(對-氟苯
基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(五氟苯
基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(對-氯苯
基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(間-氯苯
基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(鄰-氯苯
基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1-(2-甲基-4-(鄰, 鄰-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

二氯苯基) 苯基節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(對-溴苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(對-甲苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(間-甲苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(鄰-甲苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(鄰, 鄰'-二甲基苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(對-乙基苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(對-異丙基苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(對-苯甲基苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(對-聯苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(間-聯苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(對-三甲基甲砂烷基苯基) 節基) } 銦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砂基-雙 {1-(2-甲基-4-(間-三甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

基 甲 矽 烷 基 苯 基) 節 基) } 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 甲 基 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 乙 基 - 4 - 苯 基 節 基)
} 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 苯 基 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 乙 基 - 4 - 苯 基 節 基)
} 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 甲 基 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 苯 基 - 4 - 苯 基 節 基)
} 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 甲 基 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 正 丙 基 - 4 - 苯 基 節
基) } 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 乙 基 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 甲 基 - 4 - 苯 基 節 基)
} 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 (異 丙 基) 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 甲 基 - 4 - 苯
基 節 基) } 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 (正 丁 基) 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 甲 基 - 4 - 苯
基 節 基) } 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 環 己 基 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 甲 基 - 4 - 苯 基 節
基) } 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 甲 基 苯 基 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 甲 基 - 4 - 苯 基 節
基) } 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 苯 基 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 甲 基 - 4 - 苯 基 節 基)
} 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 (對 - 甲 苯 基) 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 甲 基 - 4 -
苯 基 節 基) } 銦 二 氯 化 物 ,

消 旋 - 二 (對 - 氯 苯 基) 亞 甲 矽 基 - 雙 { 1 - (2 - 甲 基 - 4 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

苯基節基) } 鉛二氯化物,

消旋-二甲基甲鎢烷基-雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)
} 鉛二氯化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)
} 鉛二溴化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)
} 鉛二甲基,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)
} 鉛甲基氯化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)
} 鉛氯化物 SO_2Me ,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)
} 鉛氯化物 SO_3Me ,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)
} 鈦二氯化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)
} 鉛二氯化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-乙基-4-苯基節基)
} 鉛二氯化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-乙基-4-(α -萘基
) 節基) } 鉛二氯化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-乙基-4-(β -萘基
) 節基) } 鉛二氯化物,

消旋-二甲基亞甲矽基-雙 {1-(2-乙基-4-(2-甲基-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (18)

1-萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (5-萘 基)
節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (9-萸 基)
節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (9-菲 基)
節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (鄰 -甲 基
苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (間 -甲 基
苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (對 -甲 基
甲 基 苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (2, 3-二
甲 基 苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (2, 4-
二 甲 基 苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (2, 5-二
甲 基 苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (2, 4,
6-三 甲 基 苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { 1- (2-乙 基 -4- (鄰 -氯 苯
基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 -二 甲基亞 甲 砒 基 -雙 { - (2-乙 基 -4- (間 -氯 苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (對 - 氯苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (2, 3 - 二氯苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (2, 6 - 二氯苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (3, 5 - 二氯苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (2 - 溴苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (3 - 溴苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (4 - 溴苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (4 - 聯苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (對 - 三甲基甲砒烷基苯基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - 苯基節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (α - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (β - 萘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (2 - 甲基 - 1 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (5 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (9 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (9 - 菲基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - 苯基節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (α - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (β - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (8 - 甲基 - 9 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (5 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (9 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (9 - 菲基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 第二丁基 - 4 - 苯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-第二丁基-4- (α-萘基) 節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-第二丁基-4- (β-萘基) 節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-第二丁基-4- (2-甲基-1-萘基) 節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-第二丁基-4- (5-萵基) 節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-第二丁基-4- (9-萵基) 節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-第二丁基-4- (9-菲基) 節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- {2-正戊基-4-苯基節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-正戊基-4- (α-萘基) 節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-正丁基-4-苯基節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-正丁基-4- (α-萘基) 節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-正丁基-4- (β-萘基) 節基) } 鋅二氯化物,

消旋-二甲基亞甲砒基-雙 {1- (2-正丁基-4- (2-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

基 - 1 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正丁基 - 4 - (5 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正丁基 - 4 - (9 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正丁基 - 4 - (9 - 菲基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - 苯基節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (α - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (β - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (2 - 甲基 - 1 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (5 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (9 - 萘基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (9 - 菲基) 節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 新戊基 - 4 - 苯基節基) } 銦二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 新戊基 - 4 - (α - 萘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

基) 節基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正己基 - 4 - 苯基節

基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二甲基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 正己基 - 4 - (α - 萘

基) 節基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 甲基苯基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - 苯基節

基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 甲基苯基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (α - 萘

基) 節基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 甲基苯基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (9 - 蒽

基) 節基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 甲基苯基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (9 - 菲

基) 節基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二苯基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - 苯基節基)

} 銻二氯化物 ,

消旋 - 二苯基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (α - 萘基

) 節基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二苯基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (9 - 蒽基

節基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二苯基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (9 - 菲基

節基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二苯基亞甲砒基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (4 - 聯苯

基) 節基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二甲基甲鎢烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - 苯基節基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (24)

} 鋅二氯化物，

消旋-二甲基甲鍺烷基-雙 {1- (2-乙基-4- (α-萘基)
) 節基} } 鋅二氯化物，以及

消旋-二甲基甲鍺烷基-雙 {1- (2-正丙基-4-苯基節
基) } 鋅二氯化物。

亦可使用於本發明者係其中上述所列化合物中鋅以鈦
或鉛取代之化合物。

使用於本發明之這些新穎過渡金屬化合物可依據 "有
機金屬化學期刊" 288 (1985)，第 63-67 頁，及歐洲專利
公報第 0,320,762 號 (說明書及實施例) 製備之。

用以形成固態觸媒成分 (A) 之有機鋁氧化合物可為
習知之鋁氧烷或可為日本專利公開公報第 78687/ 1990 號
所示例之苯不可溶之有機鋁氧化合物。

習知之鋁氧烷可藉由，例如，下述程序製備之。

(1) 將有機鋁化合物如三烷基鋁添加至含吸附水之化
合物或含結晶水之塩類 (例如，水合氯化鎂，水合硫酸銅
，水合硫酸鋁，水合硫酸鎳及水合氯化銻) 的烴介質懸浮
液中，以使有機鋁化合物與吸附水或結晶水反應之程序。

(2) 使水，冰或水蒸氣直接在於介質如苯，甲苯，乙
醚或四氫呋喃中之有機鋁化合物如三烷基鋁上作用之程序
。

(3) 使有機錫氧化物如二甲基錫氧化物或二丁基錫氧
化物與有機鋁化合物如三烷基鋁在介質如癸烷，苯或甲苯
中反應之程序。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

鋁氧烷可含有小量之有機金屬成分。再者，可能在回收鋁氧烷後自溶液蒸除溶劑或未反應之有機鋁化合物，再使殘留物再度溶解於溶劑中或懸浮於鋁氧烷之不良溶劑中。

使用於製備鋁氧烷之有機鋁化合物的實例包含：

三烷基鋁，如三甲基鋁，三乙基鋁，三丙基鋁，三異丙基鋁，三正丁基鋁，三異丁基鋁，三第二丁基鋁，三第三丁基鋁，三戊基鋁，三己基鋁，三辛基鋁及三癸基鋁；

三環烷基鋁，如三環己基鋁及三環辛基鋁；

鹵化二烷基鋁，如氯化二甲基鋁，氯化二乙基鋁，溴化二乙基鋁及氯化二異丁基鋁；

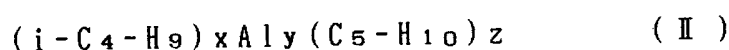
氫化二烷基鋁，如氫化二乙基鋁及氫化二異丁基鋁；

二烷基鋁烷氧化物，如二甲基鋁甲氧化物及二乙基鋁乙氧化物；以及

二烷基鋁芳氧化物，如二乙基鋁苯氧化物。

其中，較佳為三烷基鋁及三環烷基鋁。

亦可使用於製備鋁氧烷之有機鋁化合物係以下式 (II) 表示之異戊間二烯基鋁：



式中， x ， y ， z 各為正數，且 $z \geq 2x$ 。

上述之有機鋁化合物係單獨或合併使用。

使用於製備鋁氧烷之溶劑的實例包含芳族烴類，如苯，甲苯，二甲苯，異丙苯及甲基異丙苯；脂族烴類，如戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二碳烷，十六碳烷及十

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(26)

八碳烷；脂環族烴類，如環戊烷，環己烷，環辛烷及甲基環戊烷；石油餾分，如汽油，煤油及粗柴油；以及這些芳族，脂族及脂環族烴類之鹵化物，尤其是其氯化物和溴化物。亦可使用醚類如乙醚及四氫呋喃。溶劑中，特佳為芳族烴類。

用以形成本發明烯烴聚合反應用觸媒之固態觸媒成分中，過渡金屬化合物和有機鋁氧化合物係擔持在下述之細顆粒載體上。

至於細顆粒載體係使用直徑為10至300 μm ，較佳為20至200 μm 之粒狀或微粒狀固體之無機或有機化合物。無機化合物載體較佳為多孔性氧化物，且其實例包含 SiO_2 ， Al_2O_3 ， MgO ， ZrO_2 ， TiO_2 ， B_2O_3 ， CaO ， ZnO ， BaO ， ThO_2 及這些氧化物之混合物，如 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ， $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ， $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 。其中，較佳為含有 SiO_2 及/或 Al_2O_3 作為其主成分之化合物。

上述無機氧化物可含有碳酸鹽，硫酸鹽，硝酸鹽及氧化物，如 Na_2CO_3 ， K_2CO_3 ， CaCO_3 ， MgCO_3 ， NaSO_4 ， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ， BaSO_4 ， KNO_3 ， $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ， Na_2O ， K_2O 及 Li_2O 之成分。

雖然細顆粒載體的性質依據其種類和製法而變，但使用於本發明之細顆粒載體較佳具有50至1,000 m^2/g ，較佳為100至700 m^2/g 之比表面積，且具有0.3至2.5 cm^3/g 之孔隙體積。需要的話，細顆粒載體在使用前於100至1,000 $^\circ\text{C}$ ，較佳為150至700 $^\circ\text{C}$ 煅燒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(27)

亦可使用作為本發明之細顆粒載體者係直徑為10至300 μm 之粒狀或微粒狀固體之有機化合物。該種有機化合物之實例包含主要由2至14個碳原子之 α -烯烴如乙烯，丙烯，1-丁烯及4-甲基-1-戊烯所製成之(共)聚合物，以及主要由乙烯基環己烷或苯乙烯所製成之(共)聚合物。

用以形成本發明烯烴聚合用觸媒之有機鋁化合物係，例如，以下式(Ⅲ)表示之有機鋁化合物：



[式中， R^{10} 為1至12個碳原子之烴基，X為鹵素原子或氫，及n為1至3]。

上式(Ⅲ)中， R^{10} 為1至12個碳原子之烴基，例如，烷基，環烷基或芳基。其特別實例包含甲基，乙基，正丙基，異丙基，異丁基，戊基，己基，辛基，環戊基，環己基，苯基及甲苯基。

該種有機鋁化合物之實例包含：

三烷基鋁，如三甲基鋁，三乙基鋁，三異丙基鋁，三異丁基鋁，三辛基鋁，三2-乙基己基鋁及三癸基鋁；

烯基鋁，如異戊間二烯鋁；

鹵化二烷基鋁，如氯化二甲基鋁，氯化二乙基鋁，氯化二異丙基鋁，氯化二異丁基鋁及溴化二甲基鋁；

烷基鋁倍半鹵化物，如甲基鋁倍半氯化物，乙基鋁倍半氯化物，異丙基鋁倍半氯化物，丁基鋁倍半氯化物及乙基鋁倍半溴化物。

烷基鋁二鹵化物，如甲基鋁二氯化物，乙基鋁二氯化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(28)

物，異丙基鋁二氯化物及乙基鋁二溴化物；以及

氫化烷基鋁，如氫化二乙基鋁及氫化二異丁基鋁。

亦可使用作為有機鋁化合物者係以下式(IV)表示之化合物：



[式中， R^{10} 與上述者相同，Y為 $-OR^{11}$ 基， $-OSiR^{12}_3$ 基， $-OAlR^{13}_2$ 基， $-NR^{14}_2$ 基， $-SiR^{15}_3$ 基或 $-N(R^{16})AlR^{17}_2$ 基， n 為1至2， R^{11} ， R^{12} ， R^{13} 及 R^{17} 各為甲基，乙基，異丙基，異丁基，環己基或苯基等， R^{14} 為氫，甲基，乙基，異丙基，苯基或三甲基甲矽烷基等，及 R^{15} 和 R^{16} 各為甲基或乙基等。

該種有機鋁化合物之實例包含：

(i)式 $R^{10}_nAl(OR^{11})_{3-n}$ 之化合物，例如，二甲基鋁甲氧化物，二乙基鋁乙氧化物及二異丁基鋁甲氧化物；

(ii)式 $R^{10}_nAl(OSiR^{12}_3)_{3-n}$ 之化合物，例如， $Et_2Al(OSiMe_3)$ ， $(異-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 及 $(異-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ ；

(iii)式 $R^{10}_nAl(OAlR^{13}_2)_{3-n}$ 之化合物，例如， $Et_2AlOAlEt_2$ 及 $(異-Bu)_2AlOAl(異-Bu)_2$ ；

(iv)式 $R^{10}_nAl(NR^{14}_2)_{3-n}$ 之化合物，例如， Me_2AlNEt_2 ， $Et_2AlNHMe$ ， $Me_2AlNHEt$ ， $Et_2AlN(SiMe_3)_2$ 及 $(異-Bu)_2AlN(SiMe_3)_2$ ；

(v)式 $R^{10}_nAl(SiR^{15}_3)_{3-n}$ 之化合物，例如， $(異-Bu)_2AlSiMe_3$ ；以及

(vi)式 $R^{10}_nAl(N(R^{16})AlR^{17}_2)_{3-n}$ 之化合物，例如，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(29)

$\text{Et}_2\text{AlN}(\text{Me})\text{AlEt}_2$ 及 $(\text{異-Bu})_2\text{AlN}(\text{Et})\text{Al}(\text{異-Bu})_2$ 。

以式(Ⅲ)或(Ⅳ)表示之有機鋁化合物中，較佳為式 R^{10}_3Al ， $\text{R}^{10}_n\text{Al}(\text{OR}^{11})_{3-n}$ 及 $\text{R}^{10}_n\text{Al}(\text{OAlR}^{13}_2)_{3-n}$ 之化合物，特佳為該式中 R^{10} 為異烷基且 n 為2之化合物。上述之有機鋁化合物可合併兩種或兩種以上使用。

用於形成本發明烯烴聚合用觸媒之各含有硼原子之路易斯酸或離子化合物包含下述之化合物。

含有硼原子之路易斯酸係，例如，以下式(V)表示之化合物：



[式中，R為可具有取代基如氟，甲基或三氟甲基之苯基，或氟]。

以式(V)表示之化合物的實例包含三氟硼，三苯基硼，參(4-氟苯基)硼，參(3, 5-二氟苯基)硼，參(4-氟甲基苯基)硼，參(五氟苯基)硼，參(對-甲苯基)硼，參(鄰-甲苯基)硼及參(3, 5-二甲基苯基)硼。其中，較佳為參(五氟苯基)硼。

含有硼原子之離子化合物的實例包含經三烷基取代之銨鹽，N, N-二烷基苯胺鎗(anilinium)鹽，二烷基銨鹽及三芳基鎗鹽。

更明確言之，可示例如下：

經三烷基取代之銨鹽，如三乙基銨四(苯基)硼，三丙基銨四(苯基)硼，三(正丁基)銨四(苯基)硼，三甲基銨四(對-甲苯基)硼，三甲基銨四(鄰-甲苯基)硼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

，三丁基鉍四（五氟苯基）硼，三丙基鉍四（鄰，對-二甲基苯基）硼，三丁基鉍四（間，間-二甲基苯基）硼，三丁基鉍四（對-三氟甲基苯基）硼及三（正丁基）鉍四（鄰-甲基苯基）硼；

N，N-二烷基苯胺鎗鹽，如N，N-二甲基苯胺鎗四（苯基）硼，N，N-二乙基苯胺鎗四（苯基）硼及N，N-2，4，6-五甲基苯胺鎗四（苯基）硼；

二烷基鉍鹽，如二（1-丙基）鉍四（五氟苯基）硼及二環己基鉍四（苯基）硼；以及

三芳基鎗鹽，如三苯基鎗四（苯基）硼，三（甲基苯基）鎗四（苯基）硼及三（二甲基苯基）鎗四（苯基）硼。

亦可使用於本發明之含有硼原子之離子化合物，係三苯基鎗（五氟苯基）硼酸鹽，N，N-二甲基苯胺鎗（五氟苯基）硼酸鹽及二茂鐵鎗（五氟苯基）硼酸鹽。

再者，下述化合物亦可示例為含有硼原子之離子化合物。（以下列舉之離子化合物中，平衡離子係三（正丁基）鉍，但平衡離子絕非侷限於此。）

亦即，可述及：

陰離子之塩類，如雙〔三（正丁基）鉍〕九硼酸鹽，雙〔三（正丁基）鉍〕十硼酸鹽，雙〔三（正丁基）鉍〕十一硼酸鹽，雙〔三（正丁基）鉍〕十二硼酸鹽，雙〔三（正丁基）鉍〕十氯十硼酸鹽，雙〔三（正丁基）鉍〕十二氯十二硼酸鹽，三（正丁基）鉍-1-卡巴(carba)十硼酸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(31)

塩，三（正丁基）鉍-1-卡巴十一硼酸塩，三（正丁基）鉍-1-卡巴十二硼酸塩，三（正丁基）鉍-1-三甲基甲矽烷基-1-卡巴十硼酸塩及三（正丁基）鉍溴-1-卡巴十二硼酸塩；

硼烷及卡巴硼烷錯合物化合物及卡巴硼烷陰離子之塩類，如十硼烷（14），7，8-二卡巴十一硼烷（13），2，7-二卡巴十一硼烷（13），十一氫化物-7，8-二甲基-7，8-二卡巴十一硼烷，十二氫化物-11-甲基-2，7-二卡巴十一硼烷，三（正丁基）鉍-6-卡巴十硼酸塩（14），三（正丁基）鉍-6-卡巴十硼酸塩（12），三（正丁基）鉍-7-卡巴十一硼酸塩（13），三（正丁基）鉍-7，8-二卡巴十一硼酸塩（12），三（正丁基）鉍-2，9-二卡巴十一硼酸塩（12），三（正丁基）鉍十二氫化物-8-甲基-7，9-二卡巴十一硼酸塩，三（正丁基）鉍十一氫化物-8-乙基-7，9-二卡巴十一硼酸塩，三（正丁基）鉍十一氫化物-8-丁基-7，9-二卡巴十一硼酸塩，三（正丁基）鉍十一氫化物-8-烯丙基-7，9-二卡巴十一硼酸塩，三（正丁基）鉍十一氫化物-9-三甲基甲矽烷基-7，8-二卡巴十一硼酸塩及三（正丁基）鉍十一氫化物-4，6-二溴-7-卡巴十一硼酸塩；以及

卡巴硼烷及卡巴硼烷之塩類，如4-卡巴九硼烷（14），1，3-二卡巴九硼烷（13），6，9-二卡巴十硼烷（14），十二氫化物-1-苯基-1，3-二卡巴九硼烷，十二氫化物-1-甲基-1，3-二卡巴九硼烷及十一氫化物-1，3-二甲基-1，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(32)

3-二卡巴九硼烷。

再者，下述金屬卡巴硼烷塩類和金屬硼烷陰離子亦可示例為含硼原子之化合物。(以下列舉之離子化合物中，平衡離子係三(正丁基)鉍，但平衡離子絕非侷限於此。)

亦即，可述及三(正丁基)鉍雙(九氫化物-1, 3-二卡巴九硼酸塩)鈷酸塩(Ⅲ)，三(正丁基)鉍雙(十一氫化物-7, 8-二卡巴十一硼酸塩)鐵酸塩(Ⅲ)，三(正丁基)鉍雙(十一氫化物-7, 8-二卡巴十一硼酸塩)鈷酸塩(Ⅲ)，三(正丁基)鉍雙(十一氫化物-7, 8-二卡巴十一硼酸塩)鎳酸塩(Ⅲ)，三(正丁基)鉍雙(十一氫化物-7, 8-二卡巴十一硼酸塩)銅酸塩，三(正丁基)鉍雙(十一氫化物-7, 8-二卡巴十一硼酸塩)金酸塩(Ⅲ)，三(正丁基)鉍雙(九氫化物-7, 8-二甲基-7, 8-二卡巴十一硼酸塩)鐵酸塩(Ⅲ)，三(正丁基)鉍雙(九氫化物-7, 8-二甲基-7, 8-二卡巴十一硼酸塩)鉻酸塩(Ⅲ)，三(正丁基)鉍雙(三溴八氫化物-7, 8-二卡巴十一硼酸塩)鈷酸塩(Ⅲ)，三(正丁基)鉍雙(十二氫化物二卡巴十二硼酸塩)鈷酸塩(Ⅲ)，雙[三(正丁基)鉍]雙(十二氫化物十二硼酸塩)鎳酸塩(Ⅲ)，參[三(正丁基)鉍]雙(十一氫化物-7-卡巴十一硼酸塩)鉻酸塩(Ⅲ)，雙[三(正丁基)鉍]雙(十一氫化物-7-卡巴十一硼酸塩)錳酸塩(Ⅳ)，雙[三(正丁基)鉍]雙(十一氫化物-7-卡巴十一硼酸塩)鈷酸塩(Ⅲ)及雙[三(正丁基)鉍]雙(十

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

一 氫化物 -7-卡巴十一 硼酸 塩) 鎳酸 塩 (IV) 。

上述 硼化合物 可兩種 或兩種以上 合併使用 。

依據 本發明 之 烯烴 聚合 反應 用 觸媒 係在 下述 存在 中 預聚合 烯烴 所獲得 之 烯烴 聚合 反應 用 觸媒 ：

(A) 固態 觸媒 成分，係使 細顆粒 載體 首先 擔持 有機 鋁 氧化 化合物，然後 再 擔持 過渡 金屬 化合物 所獲得 者，及

(B) 有機 鋁 化合物 (b-1) 及 / 或 硼 化合物 (b-2) 。

第 1 圖 係 顯示 依據 本發明 之 烯烴 聚合 反應 用 觸媒 製法 之 步驟 的 說明 圖。

固態 觸媒 成分 (A) 能藉由，例如，包括 使 有機 鋁 氧化 化合物 與 細顆粒 載體 在 惰性 烴 介質 中 接觸，以 製備 擔持 在 細顆粒 載體 上 之 含有 有機 鋁 氧化 化合物 之 固態 成分，然後 使 該 固態 成分 與 過渡 金屬 化合物 於 惰性 烴 介質 中 接觸 之 步驟 的 方法 製備 之。

使用 於 製備 固態 成分 和 固態 觸媒 成分 之 惰性 烴 介質 的 實例 包含 脂族 烴 類，如 丙烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二 碳 烷 及 煤油；脂環族 烴 類，如 環戊烷，環己烷 及 甲基 環戊烷；芳族 烴 類，如 苯，甲苯 及 二甲苯；鹵化 烴 類，如 二氯 乙烷，氯 苯 及 二氯 甲烷；以及 這些 烴 類 之 混合物。

使用 於 製備 固態 成分 之 惰性 烴 介質 可與 使用 於 製備 固態 觸媒 成分 者 相同 或 不同。

在 細顆粒 載體 與 有機 鋁 氧化 化合物 的 接觸 中，有機 鋁 氧化 化合物 之 濃度 通常 係 於 約 0.05 至 2 莫耳 / 升 - 介質，較佳 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (34)

0.1至0.7莫耳 / 升 - 介質之範圍，而有機鋁氧化合物之用量通常係每1克細顆粒載體為0.001至0.015莫耳，較佳為0.002至0.01莫耳。

細顆粒載體與有機鋁氧化合物之接觸溫度通常係於-50至150℃，較佳為-20至120℃之範圍，而接觸時間係於1分鐘至50小時，較佳為10分鐘至25小時之範圍。

在固態成分與過渡金屬化合物之接觸中，過渡金屬化合物係以擔持在固態成分中之有機鋁氧化合物中之鋁原子 (Al) 對過渡金屬化合物中之過渡金屬原子 (M) 之比例 [Al/M] 通常為10至2000，較佳為100至1000之量使用之。固態成分與過渡金屬化合物之接觸可在有機鋁化合物存在中進行之，且在此情形下，有機鋁化合物係以有機鋁化合物中之鋁原子 (Al₂) 對固態成分中之有機鋁氧化合物中之鋁原子 (Al₁) 之原子比 [Al₂/Al₁] 通常為0.02至3，較佳為0.05至1.5之量使用之。

固態成分與過渡金屬化合物之接觸溫度通常係於-50至150℃，較佳為-20至120℃之範圍，且接觸時間係於1分鐘至50小時，較佳為10分鐘至25小時之範圍。

上述獲得之固態觸媒成分中，希望過渡金屬化合物係以每1克固態觸媒成分為 1×10^{-7} 至 5×10^{-3} 克·原子，較佳為 10^{-6} 至 5×10^{-4} 克·原子（以過渡金屬化合物中之過渡金屬原子計之）之量被擔持，而有機鋁氧化合物係以每1克固態觸媒成分為 1×10^{-8} 至 5×10^{-1} 克·原子，較佳為 2×10^{-6} 至 2×10^{-1} 克·原子（以有機鋁氧化合物中之鋁原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

子計之)之量被擔持。

本發明之烯烴聚合反應用觸媒可藉由在下述存在中預聚合烯烴予以獲得：

(A)固態觸媒成分，及

(B)有機鋁化合物 (b-1) 及 / 或硼化合物 (b-2)。

預聚合反應可藉由在(A)固態觸媒成分和(B)有機鋁化合物 (b-1) 及 / 或硼化合物 (b-2) 存在中，將烯烴導入惰性烴介質中而進行之。

使用於此處之惰性烴介質的實例與前文所述者完全相同。

使用於預聚合反應之烯烴的實例包含2至20個碳原子之 α -烯烴，如乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二碳烯及1-十四碳烯。其中，特佳為與使用於聚合反應者相同之烯烴或乙烯與 α -烯烴之組合。

預聚合反應中，固態觸媒成分係以過渡金屬化合物之濃度通常成為 10^{-6} 至 2×10^{-2} 莫耳 / 升-介質，較佳為 5×10^{-5} 至 10^{-3} 莫耳 / 升-介質，且固態觸媒成分中之有機鋁氧化化合物的濃度 (以鋁原子計之) 通常成為 2×10^{-4} 至10莫耳 / 升-介質，較佳為 10^{-2} 至1莫耳 / 升-介質之量使用之。

有機鋁化合物係以有機鋁化合物中之鋁原子 (Al_2) 對固態觸媒成分中之有機鋁氧化化合物中之鋁原子 (Al_1) 之原子比 $[Al_2 / Al_1]$ 通常為0.02至3，較佳為0.05至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(36)

1.5之量使用之。

硼化合物係以固態觸媒成分中之過渡金屬化合物對硼化合物之莫耳比 [過渡金屬化合物 / 硼化合物] 通常為 0.01至 10, 較佳為 0.5至 5之量使用之。

預聚合反應溫度通常係於 -20 至 80°C , 較佳為 0 至 60°C 之範圍, 而預聚合反應時間係於 0.5至 100小時, 較佳為 1至 50小時之範圍。

希望由預聚合反應所製得之烯烴聚合物的量係每 1g 固態觸媒成分為 0.1至 500g, 較佳為 0.2至 300g, 更佳為 0.5至 200g。

由預聚合反應所獲得之固態觸媒成分 (烯烴聚合反應用觸媒) 中, 希望過渡金屬化合物係以每 1克固態觸媒成分, 1×10^{-7} 至 5×10^{-3} 克·原子, 較佳為 10^{-6} 至 5×10^{-4} 克·原子 (以過渡金屬化合物中之過渡金屬原子計之) 之量被擔持, 而有機鋁氧化合物係以每 1克固態觸媒成分, 1×10^{-8} 至 5×10^{-1} 克·原子, 較佳為 2×10^{-6} 至 2×10^{-1} 克·原子 (以有機鋁氧化合物中之鋁原子計之) 之量被擔持。

有機鋁化合物希望以有機鋁化合物中之鋁原子對過渡金屬化合物中之過渡金屬原子 (M) 之莫耳比 $[\text{Al} / \text{M}]$ 為 10至 2000, 較佳為 100至 1000之量被擔持。

硼化合物希望以 5×10^{-8} 至 5×10^{-2} 克·原子, 較佳為 5×10^{-7} 至 5×10^{-3} 克·原子 (以硼化合物中之硼原子計之) 之量被擔持。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

涼

五、發明說明 (37)

預聚合反應可以批式或連續式進行，且其可在減壓，大氣壓或壓力下進行之。

可使用上述烯烴聚合反應用觸媒予以聚合之烯烴的實例包含：

2至20個碳原子之 α -烯烴，如乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，3-甲基-1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，3-甲基-1-戊烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二碳烯，1-十四碳烯，1-十六碳烯，1-十八碳烯及1-二十碳烯；以及

3至20個碳原子之環烯烴，如環戊烯，環庚烯，原冰片烯，5-甲基-2-原冰片烯，四環十二碳烯及2-甲基-1, 4, 5, 8-二甲撐基-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-八氫萘。

亦可使用苯乙烯，乙烯基環己烷及二烯。

本發明中，烯烴之聚合反應係於氣相或液相（如漿料）任一者中進行。漿料聚合反應中，惰性烴可作為介質或烯烴本身可作為介質。

使用於漿料聚合反應之惰性烴介質的實例包含脂族烴類，如丁烷，異丁烷，戊烷，己烷，辛烷，癸烷，十二碳烷，十六碳烷及十八碳烷；脂環族烴類，如環戊烷，甲基環戊烷，環己烷及環辛烷；芳族烴類，如苯，甲苯及二甲苯；以及石油餾分，如汽油，煤油及粗柴油。其中，較佳為脂族烴類，脂環族烴類及石油餾分。

漿料聚合方法或氣相聚合方法中，希望烯烴聚合反應用觸媒之用量係每1升聚合反應體積，通常為 10^{-8} 至 10^{-3}

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

克·原子，較佳為 10^{-7} 至 10^{-4} 克·原子（以烯烴聚合反應用觸媒中之過渡金屬原子計之）。

聚合反應中，可添加類似於前文所述之有機鋁化合物及 / 或類似於前文所述之有機鋁氧化合物。在這種情形下，於有機鋁化合物和有機鋁氧化合物兩者中之鋁原子 (Al) 對過渡金屬化合物 (A) 中之過渡金屬原子 (M) 的原子比 [Al / M] 係於 5 至 300，較佳為 10 至 200，更佳為 15 至 150 之範圍。

當本發明施用漿料聚合反應時，聚合反應溫度通常係於 -50 至 100°C ，較佳為 0 至 90°C 之範圍；而當本發明施用氣相聚合反應時，聚合反應溫度通常係於 0 至 120°C ，較佳為 20 至 100°C 之範圍。

聚合反應壓力係於大氣壓至 $100\text{kg}/\text{m}^2$ ，較佳為 2 至 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 之範圍。聚合反應可以批式，半連續式或連續式進行之。

聚合反應能以具有不同反應條件之兩個或兩個以上階段進行之。

{ 發明功效 }

依據本發明之烯烴聚合反應用觸媒及烯烴聚合方法，有機鋁氧化合物之量能降低，能以高聚合反應活性聚合烯烴，以及能獲得高鬆密度之聚烯烴。

< 實施例 >

本發明將參照下述實施例進一步說明之，但本發明絕不侷限於那些實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

涼

五、發明說明(39)

實施例 1

87年9月1日 修正
補充

<固態成分(a)之製備>

將已於 200℃ 乾燥 4 小時之 25g 氧化矽 (F-948, 富士 Divison 公司出品) 和 310ml 甲苯導入以氮氣徹底地吹掃之 500ml 反應器中, 並在攪拌下將系統溫度設為 0℃。在氮氣氛中以 60 分鐘滴加 190mmol (以鋁原子計) 有機鋁氧化合物 (已以甲苯稀釋之 Selling 公司之甲基鋁氧烷) 至系統中。於相同溫度, 使反應進行 30 分鐘, 然後使反應於 90℃ 繼續另 4 小時。使反應系統靜置冷卻。當溫度變成 60℃ 時, 藉由傾析移除上清液, 而殘留物在室溫下以 150ml 甲苯沖洗三次。結果, 獲得每 1g 氧化矽含有 6.8mmol 鋁之固態成分(a)。

<固態觸媒成分(b-1)之製備>

將 50ml 正己烷導入以氮氣徹底地吹掃之 200ml 反應器中, 再添加 10.5mmol (以鋁原子計之) 固態成分(a)和 0.03mmol (以 Zr 原子計之) 消旋-二甲基亞甲矽基雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)} 鋁二氯化物至系統中, 然後攪拌 20 分鐘以使消旋-二甲基亞甲矽基雙 {1-(2-甲基-4-苯基節基)} 鋁二氯化物擔持在固態成分(a)上。

於反應器中添加 100ml 正己烷, 進一步添加 0.9mmol 三異丁基鋁, 再將其攪拌 10 分鐘。然後於 20℃ 以 2.2 升/小時之饋料速率饋入丙烯氣體歷時 2 小時, 以進行丙烯之預聚合反應。藉由傾析移除上清液, 而殘留物以 150ml 癸烷沖洗三次。結果, 獲得其中每 1g 固態觸媒成分擔持 0.013

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

mmol鋇和4.57mmol鋁且含有3.2g預聚合聚丙烯之固態觸媒成分(b-1)。

<聚合反應>

將750ml經純化之正己烷導入以氮氣徹底地吹掃之2升不銹鋼高壓釜中，再於含有丙烯和乙烯之混合氣體(乙烯：3.6莫耳%)的氣氛中於25℃攪拌20分鐘。然後將1.0mmol三異丁基鋁和0.004mmol(以鋇原子計之)固態觸媒成分(b-1)加入反應系統中。使系統溫度上升至50℃以在2kg/cm²-G之總壓力下進行聚合反應1小時。聚合反應後，以過濾移移溶劑，以己烷沖洗殘留物並於80℃乾燥10小時。

因此，獲得36.5g聚合物(粉末)。溶於溶劑中之聚合物(SP)量為0.8g(2.4重量%)。聚合反應活性為9.3kg-聚合物/mmol-Zr。此聚合物粉末具有20g/10min之熔體流動率，2.4之Mw/Mn，2.7莫耳%乙烯含量，127℃熔點及0.45g/cm³鬆密度。

實施例2

將400g丙烯和5升乙烯導入以氮氣徹底地吹掃之2升高壓釜中。使系統溫度上升至50℃，然後將2.0mmol三異丁基鋁和0.002mmol(以鋇原子計之)固態觸媒成分(b-1)加入系統中，以於60℃進行聚合反應1小時。

因此，獲得58g聚合物。聚合反應活性為29kg-聚合物/mmol-Zr。此聚合物具有17g/10min MFR，2.2莫耳%乙烯含量，135℃熔點及0.4g/cm³鬆密度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (41)

實施例 3

<固態觸媒成分 (b-2) 之製備>

將 50ml 正己烷導入以氮氣徹底地吹掃之 200ml 反應器中。然後於此系統中添加 10.5mmol (以鋁原子計之) 固態成分 (a) 和 0.03mmol (以 Zr 原子計之) 消旋-二甲基亞甲矽基雙 [1- {2-正丙基-4- (9-菲基) 茚基}] 銦二氯化物, 再將其攪拌 20 分鐘, 以使消旋-二甲基亞甲矽基雙 [1- {2-正丙基-4- (9-菲基) 茚基}] 銦二氯化物擔持在固態成分 (a) 上。

於此反應器中添加 100ml 正己烷, 進一步添加 0.9mmol 三異丁基鋁, 再將其攪拌 10 分鐘。然後於 20℃ 以 2.2 升/小時之饋料速率饋入丙烯氣體歷時 2 小時, 以進行丙烯之預聚合反應。藉由傾析移除上清液, 而殘留物以 150ml 癸烷沖洗三次。結果, 獲得其中每 1g 固態觸媒成分擔持 0.012 mmol 銦和 4.48mmol 鋁且含有 3.1g 預聚合聚丙烯之固態觸媒成分 (b-2)。

<聚合反應>

將 750ml 經純化之正己烷導入以氮氣徹底地吹掃之 2 升不銹鋼高壓釜中, 再於含有丙烯和乙烯之混合氣體 (乙烯: 3.6 莫耳%) 的氣氛中於 25℃ 攪拌 20 分鐘。然後於此反應系統中添加 1.0mmol 三異丁基鋁和 0.004mmol (以銦原子計之) 固態觸媒成分 (b-2)。使系統溫度上升至 50℃, 以在 2kg/cm²-G 總壓力下進行聚合反應 1 小時, 聚合反應後, 藉由過濾移除溶劑, 而殘留物以己烷沖洗並於 80℃ 乾燥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(42)

10小時。

因此，獲得25.8g聚合物(粉末)。溶於溶劑中之聚合物(SP)量為0.5g(1.9重量%)。聚合反應活性為6.6 kg-聚合物/ μmol -Zr。此聚合物粉末具有0.9g/10min MFR, 2.3之 M_w/M_n , 2.4莫耳%乙烯含量, 129℃熔點及0.43g/ cm^3 鬆密度。

實施例4

<聚合反應>

將400g丙烯和5升乙烯導入以氮氣徹底地吹掃之2升高壓釜中。使系統溫度上升至50℃，然後於此系統中添加2.0 μmol 三異丁基鋁和0.004 μmol (以鋁原子計)固態觸媒成分(b-2)，以在60℃進行聚合反應1小時。

因此，獲得77.2g聚合物。聚合反應活性為19.3kg-聚合物/ μmol -Zr。此聚合物具有1.5g/10min MFR, 136℃熔點及0.42g/ cm^3 鬆密度。

實施例5

<固態觸媒成分(b-3)之製備>

以與製備實施例1中之固態觸媒成分(b-1)相同之方式製備固態觸媒成分(b-3)，但使用消旋-二甲基亞甲砂基雙{1-(2, 7-二甲基-4-異丙基茚基)}鋁二氯化物作為過渡金屬化合物。結果，獲得其中每1g固態觸媒成分擔持0.011 μmol 鋁和4.48 μmol 鋁且含有3.2g預聚合聚丙烯之固態觸媒成分(b-3)。

<聚合反應>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

第 84110014 號專利申請案

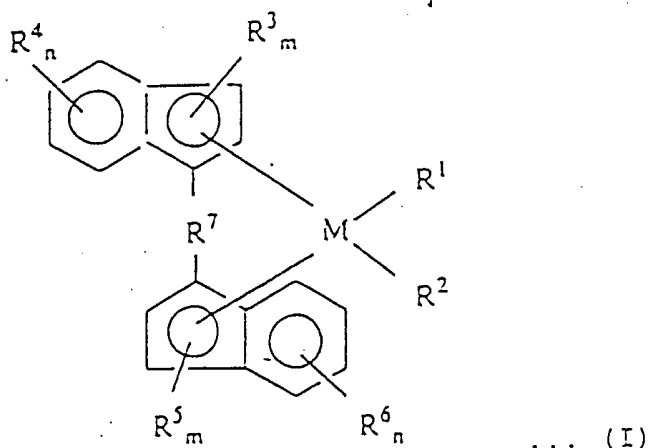
申請專利範圍修正本

(87年9月22日)

1. 一種烯烴聚合反應用之觸媒，係在下述存在中預聚合烯烴所獲得者：

(A) 固態觸媒成分，係藉由使細顆粒載體接觸有機鋁氧化合物製備固體成分，然後再使該固體成分接觸以下式 (I) 表示之過渡金屬化合物所獲得者，及

(B) (b-1) 有機鋁化合物或 (b-2) 含有硼原子之路易斯酸或含有硼原子之離子化合物；



式中，M 為銦或鉛；

R^1 和 R^2 各為選自包含 1 至 10 個碳原子之烴基、1 至 10 個碳原子之烷氧基、6 至 10 個碳原子之芳氧基、
 $-OSO_2R^8$ 、 $-SO_2R^8$ 、 $-CH_2SiR^8_3$ (R^8 係選自包含苯基、
 苯甲基、甲基、對甲苯基、三甲苯基及三氟甲基之組
 群)、氫原子及鹵素原子之組群之基或原子，且可彼此
 相同或不同；

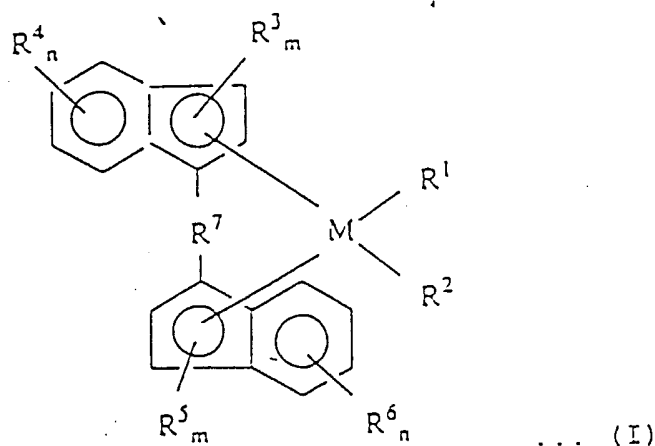
R^3 和 R^5 各自連接於萘基環之第 2 位置及各為選自包

含甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、戊基、新戊基、環戊基、環己基及苯基之組群之基，且可彼此相同或不同，及 n 為 1；

R^4 和 R^6 各為選自包含 1 至 10 個碳原子之烴基、其烴基具有 1 至 10 個碳原子之三烷基甲矽烷基、及可經 1 至 20 個碳原子之烴基、1 至 20 個碳原子之鹵化烴基、三烷基甲矽烷基或鹵素原子取代之 6 至 16 個碳原子之芳基之組群之基， n 為 0 或 1 至 4 之整數，且當 n 為 2 至 4 之整數時， R^4 與 R^6 之至少一基連接於蒽基環之第 4 位置，且該連接於蒽基環第 4 位置之 R^4 與 R^6 之至少一基係選自包含視需要經 1 至 20 個碳原子之烴基、1 至 20 個碳原子之鹵化烴基、三烷基甲矽烷基或鹵素原子取代之 6 至 16 個碳原子之芳基之組群；以及 R^7 為選自包含二甲基亞甲矽基、二乙基亞甲矽基、二(異丙基)亞甲矽基、二(正丁基)亞甲矽基、二(環己基)亞甲矽基、甲基苯基亞甲矽基、二苯基亞甲矽基、二(對甲苯基)亞甲矽基及二(對氯苯基)亞甲矽基之組群之經取代之亞甲矽基。

2. 一種烯烴聚合反應用之觸媒，係在下述存在中預聚合烯烴所獲得者：

- (A) 固態觸媒成分，係藉由使細顆粒載體接觸有機鋁氧化合物製備固體成分，然後再使該固體成分接觸以下式 (I) 表示之過渡金屬化合物所獲得者，及
- (B) (b-1) 有機鋁化合物或 (b-2) 含有硼原子之路易斯酸或含有硼原子之離子化合物；



式中，M為鋅或鉛；

R^1 和 R^2 各為選自包含1至10個碳原子之烴基、1至10個碳原子之烷氧基、6至10個碳原子之芳氧基、 $-OSO_2R^8$ 、 $-SO_2R^8$ 、 $-CH_2SiR^8_3$ (R^8 係選自包含苯基苯甲基、甲基、對甲苯基、三甲苯基及三氟甲基之組群)、氫原子及鹵素原子之組群之基或原子，且可彼此相同或不同；

R^3 和 R^5 各自連接於蒽基環之第2位置及各為選自包含甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、正戊基、新戊基及正己基之組群之基，且可彼此相同或不同，及 m 為1或2；

n 為2，有一個 R^4 及一個 R^6 連接於蒽基環之第7位置且各為甲基，另一個 R^4 及另一個 R^6 連接於蒽基環之第4位置且各為選自包含異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環己基、苯甲基、苯乙基及苯二甲基甲基之組群之基；以及 R^7 為選自包含二甲基亞甲矽基、二乙基亞甲矽基、二(異丙基)亞甲矽基、二(正丁基)亞甲矽基、二(環己基)亞甲矽基、甲基苯基亞甲矽基、二苯基亞甲矽基、二(對甲苯基)亞甲矽基及二(對氯苯基)亞甲矽基之組群之經取代之亞甲矽基。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 烯烴聚合反應用之觸媒及烯烴之聚)合
方法

本發明揭示一種烯烴聚合反應用之觸媒，係藉由在固態觸媒成分和有機鋁化合物及/或含有硼原子之路易斯酸或離子化合物存在中預聚合烯烴所獲得者，該固態觸媒成分係藉由使細顆粒載體首先擔持有機鋁氧化合物，然後再擔持具有以(經取代)亞甲矽基交聯各具有節基骨架之兩基且在特定位置具有取代基之結構之配位基的過渡金屬化合物所獲得者。亦揭示一種使用該烯烴聚合反應用之觸媒之烯烴聚合方法。依據此烯烴聚合反應用之觸媒或烯烴聚合方法，可獲得高聚合反應活性和高翹比重之聚烯烴。

英文發明摘要(發明之名稱：OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND)
PROCESS FOR OLEFIN POLYMERIZATION

Disclosed is an olefin polymerization catalyst obtained by prepolymerizing an olefin in the presence of a solid catalyst component and an organoaluminum compound and/or Lewis acid or an ionic compound containing a boron atom, said solid catalyst component being obtained by allowing a fine particle carrier to support first an organoaluminum oxy-compound and then a transition metal compound which has a ligand of such a structure that two groups each having an indenyl skeleton are crosslinked by a (substituted) silylene group and has a substituent at the specific position. Also disclosed is a process for olefin polymerization using said olefin polymerization catalyst. According to the olefin polymerization catalyst or the

(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：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

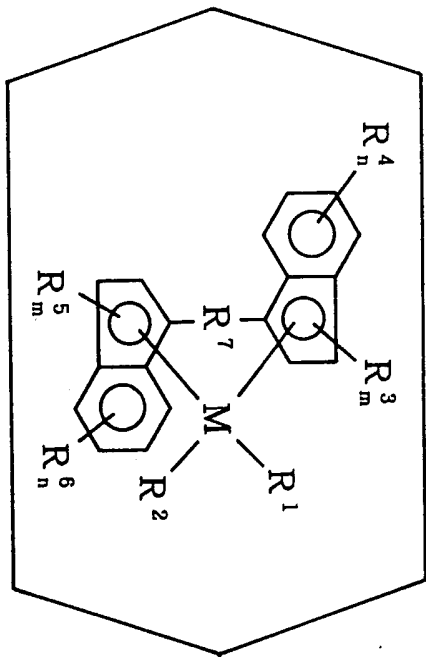
訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：)

process for olefin polymerization, polyolefins of high
polymerization activity and high bulk specific gravity can
be obtained.

(A) 过渡金属成分



有机铝化合物

细颗粒载体

(B) 有机金属成分

有机铝

含有硼原子之路易斯酸
或络合子化合物

担持

预聚合反应

烯烃

烯烃

第1圖