

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☒無主張優先權

歐洲

1999年 4月 15日 99201172.6號

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

五、發明說明 (1)

本發明係關於用以聚合烯烴之觸媒成分，關於自它所獲得之觸媒及關於使用此等觸媒於聚合烯烴 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 其中 R 是氫或具有 1-12 個碳原子之烴基。特別，本發明係關於適合於立體特定聚合烯烴之觸媒成分，（其中）包含 Ti、Mg、鹵素和選自經取代之琥珀酸酯的酯類（經取代之琥珀酸酯）之電子給予體化合物。當使用於聚合烯烴時，特別聚合丙烯時，此觸媒成分能以高產率產生聚合物，並具有以高二甲苯不溶（解）性計所表示之高同排指數。

化學類的琥珀酸酯在技藝中是熟知。然而，本發明之特定琥珀酸酯從未使用於用以聚合烯烴之觸媒中作為內部電子給予體。

歐洲專利案 A-86473 中述及使用未經取代之琥珀酸酯作為用於聚合烯烴之觸媒成分中之內部給予體。亦例示使用琥珀酸二異丁酯和琥珀酸二·正丁酯。然而，所獲得之結果（以同排指數和產率計）不佳。

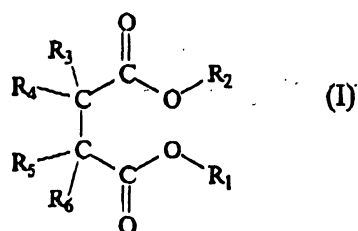
使用聚羧酸酯，包括琥珀酸酯在用於聚合烯烴之觸媒成分中作為內部給予體亦揭示於歐洲專利案 125911 中。該敘述中述及甲基琥珀酸二乙酯和乙基琥珀酸二烯丙酯，唯並未例示彼等。另外，歐洲專利案 263718 中述及，但並未例示使用甲基琥珀酸二乙酯和乙基琥珀酸二·正丁酯作為內部給予體。為了根據該技藝之教義核對此等琥珀酸酯之性能，本專利申請人採用各自含有甲基琥珀酸二乙酯和乙基琥珀酸二異丁酯之觸媒成分作為內部給

五、發明說明 (2)

予體而進行某些聚合試驗。如實驗段落中所示，如此獲得之兩種觸媒產生不能令人滿意之活性／立體特定性平衡極相似於使用含有未經取代之琥珀酸酯之觸媒所獲得。

因此，極為出人意料以外發現：本發明的琥珀酸酯中之特定取代所產生的化合物，當使用作為內部給予體時，此等化合物產生具有優良活性和立體特性之觸媒成分。

因此，本發明的一個目的在提供用於聚合烯烴 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 之固體觸媒成分，式中 R 是氫或具有 1 至 12 個碳原子之烴基，此觸媒成分包含 Mg、Ti、鹵素和選自式 (I) 之琥珀酸酯之電子給予體：



其中基 R_1 和 R_2 ，彼此相同或不同，是 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 線性或分枝烷基、烯基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，視情況含有雜原子；基 R_3 至 R_6 ，彼此相同或不同，是氫或 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 線性或分枝烷基，烯基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，視情況含有雜原子，可將經連接至相同碳原子上之基 R_3 至 R_6 連接在一起而形成一個環；附帶條件為：當 R_3 至 R_5 同時是氫時， R_6 係選自下列之具有自 3 至 20 個碳原子之基：第一分枝、第二或第三烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。

R_1 與 R_2 較佳是 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基、環烷基、芳基、芳烷

五、發明說明 (3)

基或烷芳基。特佳者是各化合物其中， R_1 與 R_2 係選自第一烷基，尤其是分枝第一烷基。適當 R_1 與 R_2 基之實例是甲基、乙基、正·丙基、丁基、異丁基、新戊基、2-乙基己基。特佳者是乙基、異丁基和新戊基。經由式(I)所敘述之較佳類別化合物之一係：其中 R_3 至 R_5 是氫而 R_6 是分枝烷基、環烷基、芳基、芳烷基和具有自3至10個碳原子之烷芳基。特佳者是各化合物，其中 R_6 是分枝第一烷基或具有自3至10個碳原子之環烷基。

適當經單基取代之琥珀酸酯化合物的特定實例是第二·丁基琥珀酸二乙酯、噻吩甲基琥珀酸二乙酯、環丙基琥珀酸二乙酯、原冰片基琥珀酸二乙酯、(10)-全氫萘基琥珀酸二乙酯、三甲基矽烷基琥珀酸二乙酯、甲氧基琥珀酸二乙酯、對甲氧基苯基琥珀酸二乙酯、對氯苯基琥珀酸二乙酯、環己基琥珀酸二乙酯、苄基琥珀酸二乙酯、(環己基甲基)琥珀酸二乙酯、第三·丁基琥珀酸二乙酯、異丁基琥珀酸二乙酯、異丙基琥珀酸二乙酯、新戊基琥珀酸二乙酯、異戊基琥珀酸二乙酯、(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二乙酯、(9-萆基)琥珀酸二乙酯、苯基琥珀酸二異丁酯、第二·丁基琥珀酸二異丁酯、噻吩甲基琥珀酸二異丁酯、環丙基琥珀酸二異丁酯、(2-原冰片基)琥珀酸二異丁酯、(10)-全氫萘基琥珀酸二異丁酯、三甲基矽烷基琥珀酸二異丁酯、甲氧基琥珀酸二異丁酯、對甲氧基苯基琥珀酸二異丁酯、對氯苯基琥珀酸二異丁酯、環己基琥珀酸二異丁酯、苄基琥珀

五、發明說明 (4)

酸二異丁酯、(環己基甲基)琥珀酸二異丁酯、第三・丁基琥珀酸二異丁酯、異丁基琥珀酸二異丁酯、異丙基琥珀酸二異丁酯、新戊基琥珀酸二異丁酯、異戊基琥珀酸二異丁酯、(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二異丁酯、(9-芡基)琥珀酸二異丁酯、第二・丁基琥珀酸二新戊基酯、噻吩甲基琥珀酸二新戊基酯、環丙基琥珀酸二新戊基酯、(2-原冰片基)琥珀酸二新戊基酯、(10)-全氫萘基琥珀酸二新戊基酯、三甲基矽烷基琥珀酸二新戊基酯、甲氧基琥珀酸二新戊基酯、對甲氧基苯基琥珀酸二新戊基酯、對氯苯基琥珀酸二新戊基酯、苯基琥珀酸二新戊基酯、環己基琥珀酸二新戊基酯、苄基琥珀酸二新戊基酯、(環己基甲基)琥珀酸二新戊基酯、第三丁基琥珀酸二新戊基酯、異丁基琥珀酸二新戊基酯、異丙基琥珀酸二新戊基酯、新戊基琥珀酸二新戊基酯、異戊基琥珀酸二新戊基酯、(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二新戊基酯、(9-芡基)琥珀酸二新戊基酯。

式(I)之琥珀酸酯以內，另外較佳類別之化合物是那些化合物其中來自 R_3 至 R_6 之至少兩個基不是氫而是選自 C_1 - C_{20} 線性或分枝烷基、烯基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，視情況可含有雜原子。特佳者是那些化合物其中將不是氫的兩個基連接至相同碳原子上。適當2,2-雙取代之琥珀酸酯的特定實例是：2,2-二甲基琥珀酸二乙酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2-苄基-2-異丙基琥珀酸二乙酯、2-(環己基甲基)-2-異丁基琥珀酸

五、發明說明(5)

二乙酯、2-環戊基-2-正·丙基琥珀酸二乙酯、2,2-二異丁基琥珀酸二乙酯、2-環己基-2-乙基琥珀酸二乙酯、2-異丙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2,2-二異丙基二乙基-2-異丁基-2-乙基琥珀酸二乙酯、2-(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-甲基琥珀酸二乙酯、2-異戊基-2-異丁基琥珀酸二乙酯、2-苯基-2-正·丁基琥珀酸二乙酯、2,2-二甲基琥珀酸二異丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二異丁酯、2-苄基-2-異丙基琥珀酸二異丁酯、2-(環己基甲基)-2-異丁基琥珀酸二異丁酯、2-環戊基-2-正·丙基琥珀酸二異丁酯、2,2-二異丁基琥珀酸二異丁酯、2-環己基-2-乙基琥珀酸二異丁酯、2-異丙基-2-甲基琥珀酸二異丁酯、2-異丁基-2-乙基琥珀酸二異丁酯、2-(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-甲基琥珀酸二異丁酯、2-異戊基-2-異丁基琥珀酸二異丁酯、2,2-二異丙基琥珀酸二異丁酯、2-苯基-2-正·丙基琥珀酸二異丁酯、2,2-二甲基琥珀酸二新戊酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2-苄基-2-異丙基琥珀酸二新戊酯、2-(環己基甲基)-2-異丁基琥珀酸二新戊酯、2-環戊基-2-正·丙基琥珀酸二新戊酯、2,2-二異丁基琥珀酸二新戊酯、2-環己基-2-乙基琥珀酸二新戊酯、2-異丙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2-異丁基-2-乙基琥珀酸二新戊酯、2-(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2,2-二異丙基琥珀酸二新戊酯、2-異戊基-2-異丁基琥珀酸二新戊酯、2-苯基-2-正·丁基琥珀酸二新戊酯。

五、發明說明(6)

另外，亦以此等化合物為特佳，其中將不是氫的至少兩個基連接至不同碳原子上，即： R_3 與 R_5 或 R_4 與 R_6 。適當化合物之特定實例是：2,3-雙(三甲基甲矽烷基)琥珀酸二乙酯、2,2-第二·丁基-3-甲基琥珀酸二乙酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-雙(2-乙基丁基)琥珀酸二乙酯、2,3-二乙基-2-異丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二異丙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二環己基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二苄基琥珀酸二乙酯、2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯、2,3-雙(環己基甲基)琥珀酸二乙酯、2,3-二·第三丁基琥珀酸二乙酯、2,3-二異丁基琥珀酸二乙酯、2,3-二新戊基琥珀酸二乙酯、2,3-二異戊基琥珀酸二乙酯、2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二乙酯、2,3-(9-第基)琥珀酸二乙酯、2-異丙基-3-異丁基琥珀酸二乙酯、2-第三丁基-3-異丙基琥珀酸二乙酯、2-異丙基-3-環己基琥珀酸二乙酯、2-異戊基-3-環己基琥珀酸二乙酯、2-環己基-3-環戊基琥珀酸二乙酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二乙酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二乙酯、2,2,3,3-四丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二乙基-2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯、2,3-雙(三甲基甲矽烷基)琥珀酸二異丁酯、2,2-第二丁基-3-甲基琥珀酸二異丁酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二異丁酯、2,3-雙(2-乙基丁基)琥珀酸二異丁酯、2,3-二乙基-2-異丙基琥珀酸二異丁酯、2,3-二異丙基-2-甲基琥珀酸二異丁酯、2,3-二環己基-2-甲基琥珀酸

五、發明說明(7)

二異丁酯、2,3-二苄基琥珀酸二異丁酯、2,3-二異丙基琥珀酸二異丁酯、2,3-雙(環己基甲基)琥珀酸二異丁酯、2,3-二·第三丁基琥珀酸二異丁酯、2,3-二異丁基琥珀酸二異丁酯、2,3-二新戊基琥珀酸二異丁酯、2,3-二異戊基琥珀酸二異丁酯、2,3-(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二異丁酯、2,3-正·丙基琥珀酸二異丁酯、2,3-(9-第基)琥珀酸二異丁酯、2-異丙基-3-異丁基琥珀酸二異丁酯、2-第三·丁基-3-異丙基琥珀酸二異丁酯、2-異丙基-3-環己基琥珀酸二異丁酯、2-異戊基-3-環己基琥珀酸二異丁酯、2-正·丙基-3-(環己基甲基)琥珀酸二異丁酯、2-環己基-3-環戊基琥珀酸二異丁酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二異丁酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二異丁酯、2,2,3,3-四丙基琥珀酸二異丁酯、2,3-二乙基-2,3-二異丙基琥珀酸二異丁酯、2,3-雙(三甲基甲矽烷基)琥珀酸二新戊酯、2,2-二·第二-丁基-3-甲基琥珀酸二新戊酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-雙(2-乙基丁基)琥珀酸二新戊酯、2,3-二乙基-2-異丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-二異丙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-二環己基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-二苄基琥珀酸二新戊酯、2,3-二異丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-雙(環己基甲基)琥珀酸二新戊酯、2,3-二·第三丁基琥珀酸二新戊酯、2,3-二異丁基琥珀酸二新戊酯、2,3-二新戊基琥珀酸二新戊酯、2,3-二異戊基琥珀酸二新戊酯、2,3-(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二新

五、發明說明 (8)

戊酯、2,3-正·丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-(9-萘基)琥珀酸二新戊酯、2-異丙基-3-異丁基琥珀酸二新戊酯、2-第三·丁基-3-異丙基琥珀酸二新戊酯、2-異丙基-3-環己基琥珀酸二新戊酯、2-異戊基-3-環己基琥珀酸二新戊酯、2-正·丙基-3-(環己基甲基)琥珀酸二新戊酯、2-環己基-3-環戊基琥珀酸二新戊酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二新戊酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二新戊酯、2,2,3,3-四丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-二乙基-2,3-二異丙基琥珀酸二新戊酯。

如上文所述，根據式(I)之各化合物亦佳，其中將經連接至相同碳原子上之兩或四個基 R_3 至 R_6 連接在一起而形成一個環。

適當化合物之特定實例是1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基乙醯基)-2,6-二甲基環己烷1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基乙醯基)-2,5-二甲基環戊烷、1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基乙醯基甲基)-2-甲基環己烷、1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基(環己基)乙醯基)環己烷。

精於技藝之人士，容易可導出：所有上述化合物可以純立體異構物形式或以鏡像對應異構體的混合物形式或以非對映立體異構物和鏡像對應異構體之混合物而使用。當欲使用純異構體時，通常將它使用技藝中所熟知之一般技術予以離析。特別，本發明的某些琥珀酸酯可各自以純外消旋或內消旋形式或其混合物而使用。

如上文中所解釋，除去上述電子給予體以外，本發明的觸媒成分包含Ti、Mg和鹵素。特別，此等觸媒成分包

五、發明說明 (9)

含一種鈦化合物，具有至少一個 Ti-鹵素鍵及經支載在鹵化 Mg 上之上述電子給予體化合物。鹵化鎂宜是活性形式之 $MgCl_2$ ，它自專利文獻中廣泛熟知作為齊格勒-納他觸媒之載體。美國專利案 4,298,718 和 4,495,338 等中首先記述使用此等化合物在齊格勒-納他觸媒中。自此等專利案熟知：經使用於聚合烯烴之觸媒成分中作為載體或輔載體之活性形式的二鹵化鎂其特徵為：X 射線光譜其中出現在非活性鹵化物之光譜中的最強繞射線其強度減弱並變寬而形成鹵代。經使用於本發明之觸媒成分中之較佳鈦化合物是 $TiCl_4$ 和 $TiCl_3$ ；另外，亦可使用具有式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 之 Ti-鹵醇化物，其中 n 是鈦之價，X 是鹵素而 y 是 1 與 n 間之一個數目。

製備固體觸媒成分可根據數種方法來進行。根據此等方法之一，將無水狀態之二氯化鎂與式 (I) 之琥珀酸酯在使二氯化鎂發生活化之條件下碾磨在一起。可將如此獲得之產物在 80 與 135℃ 之溫度下用過量之 $TiCl_4$ 處理一次或多次。此項處理接著用烴類溶劑洗滌直至氯化物離子消失。根據另一種方法，將經由與無水狀態之氯化鎂共研磨所獲得之產物，鈦化合物和 β -取代之琥珀酸酯用鹵化之烴類例如 1,2-二氯乙烷，氯苯，二氯甲烷等處理。在自 40℃ 至鹵化烴沸點之溫度下，進行該項處理歷 1 與 4 小時間之一段時間。然後將所獲得之產物通常用惰性烴類溶劑例如己烷洗滌。

根據另種方法，將二氯化鎂根據眾所周知之方法預活

五、發明說明 (10)

化，然後在大約80至135℃之溫度下，用過量之 $TiCl_4$ 處理，在溶液中，它含有式(I)之琥珀酸酯。為了消除任何未起反應之 $TiCl_4$ ，重複使用 $TiCl_4$ 處理並將固體用己烷洗滌。

一種另外方法包括在大約80至120℃之溫度下，醇化鎂或氯(代)醇化鎂(特別根據美國專利案4,220,554號所製備之氯(代)醇化物)和過量之 $TiCl_4$ (包含溶液中之式(I)琥珀酸酯)間之反應。

根據較佳方法，固體觸媒成分可經由式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 之一種鈦化合物(其中n是鈦之價數y是1與n間之一個數目)宜是 $TiCl_4$ 與自式 $MgCl_2 \cdot pROH$ 加成物衍生之氯化鎂起反應予以製備；式 $MgCl_2 \cdot pROH$ 中p是0.1與6間之一個數目，宜自2至3.5而R是具有1至18個碳原子之基)。該加成物可經由在加成物之熔化溫度(100至130℃)下，在攪拌條件下操作於有與加成物不互溶之惰性烴類存在時將醇與氯化鎂混合予以適當製備成為圓球形式。然後將乳液快速驟冷，藉以致使加成物固化成為圓球形粒子形式。根據此步驟所製備之圓球形加成物實例記述於美國專利案4,399,254和4,469,648中。可使如此所獲得之加成物與Ti化合物直接起反應或可使它先前歷經熱控制之去醇作用(80-130℃)以便獲得一種加成物其中，醇的莫耳數目通常低於3，宜在0.1與2.5間。與Ti化合物之反應可經由懸浮該加成物(去醇者或未去醇者)在冷 $TiCl_4$ (通常0℃)中予以進行，將混合物

五、發明說明 (¹¹)

加熱直至 80-130℃ 並保持在此溫度下歷 0.5 至 2 小時。使用 TiCl_4 處理可實行一或數次。在使用 TiCl_4 處理期間可添加式 (I) 之琥珀酸酯。可重複使用電子給予體化合物處理一次或多次。

製備圓球形形式之觸媒成分舉例而言記述於下列歐洲專利申請案中：EP-A-395083, 553805, 553806 和 601525 及世界 W098/44009 中。

根據上述方法所獲得之固體觸媒成分通常顯示 20 與 500 平方米／克間之表面面積（經由 B.E.T. 方法）而宜在 50 與 400 平方米／克間及高於 0.2 立方厘米／克之總孔隙度（經由 B.E.T. 方法），宜在 0.2 與 0.6 立方厘米／克之間。由於具有半徑高達 $10000\text{\AA}$ 之孔隙，孔隙度（汞方法）通常範圍自 0.3 至 1.5 立方厘米／克，宜自 0.45 至 1 立方厘米／克。

製備本發明之固體觸媒成分之另外方法包括在 80 與 130℃ 間之溫度下，在芳族烴類（例如甲苯，二甲苯等）中使用 TiCl_4 之溶液鹵化二烴基氧化鎂化合物例如，二烷醇鎂或二芳基氧化鎂。可將在芳族烴溶液中用 TiCl_4 處理重複一次或數次及在一次或數次之此等處理期間添加 β -取代之琥珀酸酯。在任何此等製備方法中，可將式 (I) 之所需要之琥珀酸酯照原樣添加或以另種方式添加，可將它經由使用能予以轉變成為所需要之電子給予體化合物之適當先質而就地獲得，舉例而言，藉所熟知之化學反應例如酯化酯轉化反應等。通常，式 (I) 之琥

五、發明說明 (12)

珀酸酯係以自 0.01 至 1 莫耳比 (關於 $MgCl_2$) 而使用，宜自 0.05 至 0.5。而且，此構成本發明的另外目的，現已發現：當將其他內部電子給予體化合物連同式 (I) 之琥珀酸酯而使用時，獲得重要之結果。附加之電子給予體化合物可能與下文中所揭示之電子給予體 (d) 相同。特別，當使用下列式 (II) 之 1,3-二醇作為內部給予體連同式 (I) 之琥珀酸酯時獲得極佳結果。

將根據本發明之固體觸媒成分經由根據所熟知之方法使彼等與有機鋁化合物起反應予以轉變成為供聚合烯烴用之觸媒

特別，本發明的一個目的是用以聚合烯烴 $CH_2=CHR$ 之觸媒，(式中 R 是氫或具有 1-12 個碳原子之烴基)，包括下列 (a) 至 (c) 項間之反應產物：

(a) 一種固體觸媒成分包含 Mg、Ti、鹵素及選自式 (I) 之琥珀酸酯之電子給予體；

(b) 一種烷基鋁化合物；及，視情況選用，

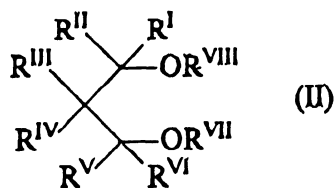
(c) 一種或數種電子給予體化合物 (外給予體)。

烷基鋁化合物 (b) 宜選自三烷基鋁化合物，舉例而言例如三乙基鋁、三異丁基鋁、三正·丁基鋁、正·己基鋁、三正-辛基鋁。亦可使用三烷基鋁與烷基鋁鹵化物，烷基鋁氫化物或烷基鋁倍半鹵化物例如 $AlEt_2Cl$ 和 $Al_2Et_3Cl_3$ 之混合物，亦可使用烷基鋁烴。

本發明的一個特別重要觀點是該項事實即：甚至當在無內部給予體 (c) 存在下實行聚合時，上述觸媒能產生

五、發明說明 (13)

具有高同排指數之聚合物。特別，舉例而言，根據下述之工作實例而操作，不使用外部給予體化合物可獲得具有大約 96% 同排指數之丙烯聚合物。關於各種應用（其中，聚合物之結晶度不應是在其最大程度），此類的產物極為重要。鑒於該項事實：當聚合係在無外部給予體化合物之存在下予以進行時，當使用作為內部給予體時，技藝中所熟知之二羧酸酯類產生具有不良同排指數之聚合物，此特殊性狀極為出人意料以外。關於需要極高同排指數之應用，通常建議使用外部給予體化合物。外部給予體 (c) 可能屬於相同型式或它可能與式 (I) 之琥珀酸酯不同。較佳之外部給予體化合物包括矽化合物、醚類、酯類，例如 4-乙氧基苯甲酸乙酯、胺類、雜環化合物，特別 2,2,6,6-四甲基哌啶，酮類以及具有通式 (II) 之 1,3-二醚：



其中 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^{V} 和 R^{VI} 彼此相同或不同，是氫或具有 1 至 18 個碳原子之烴基，而 R^{VII} 與 R^{VIII} 彼此相同或不同，除去彼等不能是氫以外，具有 R^{I} 至 R^{VI} 之相同意義；可連接一或數個 R^{I} 至 R^{VIII} 基而形成一個環。特佳者是 1,3-二醚，其中 R^{VII} 與 R^{VIII} 係選自 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基， R^{III} 和 R^{IV} 形成一個稠合之不飽和環而 R^{I} 、

五、發明說明 (14)

R^{II} 、 R^V 與 R^{VI} 是氫。使用9,9-雙(甲氧基甲基)萘特佳。

另類的較佳外部給予體化合物是具有式 $R_a^7 R_b^8 Si(OR^9)_c$ 之矽化合物者，其中 a 和 b 是自 0 至 2 之整數，c 是自 1 至 3 之整數，而 $(a+b+c)$ 總和是 4； R^7 、 R^8 與 R^9 是視情況可含有雜原子之 $C_1 - C_{18}$ 烴基團。特佳是矽化合物其中 a 是 1，b 是 1，c 是 2， R^7 與 R^8 之至少一者係選自分枝烷基、烯基、伸烷基、環烷基或具有 3-10 個碳原子之芳基（視情況可含有雜原子）而 R^9 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基，尤其是甲基。此等較佳矽化合物之實例是環己基甲基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、甲基-第三丁基二甲氧基矽烷、二環戊基基二甲氧基矽烷、2-乙基哌啶基-2-第三·丁基二甲氧基矽烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基矽烷及(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基矽烷。而且，下列矽化合物亦佳，其中 a 是 0，c 是 3， R^8 是分枝烷基或環烷基（視情況可含有雜原子）而 R^9 是甲基。此等較佳矽化合物之實例是環己基三甲氧基矽烷、第三丁基三甲氧基矽烷及噻吩甲基甲氧基矽烷。

電子給予體化合物(c)係以如此數量而使用，即：產生有機鋁化合物與電子給予體化合物(c)間 0.1 至 500 莫耳比率的數量，宜自 1 至 300。更宜自 3 至 100。如先前所指示，當使用於(共)聚烯烴時，尤其共聚丙烯時，本發明之觸媒容許以高產率而獲得具有高同排指數之聚合物（經由高二甲苯不溶性，X.I.表示），因此顯示

五、發明說明 (¹⁵)

各種性質的優良平衡。鑒於下列事實，這是特別出人意料以外：如自本文下列所報導之比較性實例可見，使用 α -取代或未經取代之琥珀酸酯化合物作為內部給予體產生較劣之結果（以產量及／或二甲苯不溶性計）。

如上所述，亦可使用式(I)之琥珀酸酯作為外部給予體而具有良好結果。特別，現已發現：甚至當使用彼等作為外部給予體化合物連同含有與式(I)之琥珀酸酯不同之內部給予體之觸媒成分時，彼等能產生極佳結果。這是極為出人意料以外，因為當使用作為外部給予體時，技藝中所熟知之二羧酸酯類通常不能產生令人滿意結果。反之，式(I)的琥珀酸酯能產生仍具有同排指數與產率間良好平衡之聚合物。因此之故，本發明之另外目的是用以聚合烯烴 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （式中R是氫或具有1-12個碳原子之烴基）之觸媒系統，包含下列(i)至(iii)間之反應的產物：

(i) 包含Mg、Ti、鹵素和一種電子給予體(d)之固體成分；

(ii) 一種烷基鋁化合物及，

(iii) 式(I)的琥珀酸酯。

烷基鋁化合物(ii)具有上文中所示之鋁化合物(b)的相同意義。電子給予體化合物(d)可選自醚類，有機單或二羧酸之酯類例如酞酸酯，苯甲酸酯，戊二酸酯，具有與式(I)者不同結構之琥珀酸酯，胺類。它宜選自式(II)之1,3-丙烷二醚和有機單或二羧酸酯（尤其酞酸酯）。

五、發明說明 (16)

如上所述，可使用所有此等觸媒在用以聚合烯烴 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （其中 R 是氫或具有 1 至 12 個碳原子之烴基）之方法中。欲予（共）聚之較佳 α -烯烴是乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。尤其，業已使用上述之觸媒於（共）聚丙烯與乙烯而製成不同種類之產物。舉例而言，可製成下列產物：高密度乙烯聚合物（HDPE，具有高於 0.940 克／立方厘米之密度），包含乙烯均聚物和乙烯與具有 3-12 個碳原子之 α -烯烴的共聚物；線性低密度聚乙烯（LLDPE，具有低於 0.940 克／立方厘米之密度）及極低密度和超低密度（VLDPE 和 ULDPE，具有低於 0.920 克／立方厘米之密度，至 0.880 克／立方厘米）係由乙烯與具有 3 至 12 個碳原子之一或多種 α -烯烴的共聚物所組成，具有自乙烯所衍生之單位的莫耳含量高於 80%；乙烯與丙烯之彈性體共聚物及乙烯，丙烯與較小比例之下列二烯的彈性體三聚物：此二烯具有大約 30 與 70% 間自所包含之乙烯所衍生之單位的以重量計含量，同排聚丙烯和丙烯，乙烯及其／或其他 α -烯烴的結晶共聚物（此等 α -烯烴具有高於 85 重量%之自丙烯所衍生之單位的含量（無規共聚物）；經由連續聚合丙烯和丙烯與乙烯之混合物（含有高達 30 重量%之乙烯）所獲得之丙烯的抗震聚合物；丙烯與具有 10 至 40 重量% 間自所包含之 1-丁烯所衍生之許多單位的 1-丁烯共聚物。特別重要者是使用本發明之觸媒可獲得之丙烯聚合物其顯示：廣 MWD 配合以高同排指數和高模數。

五、發明說明 (¹⁷)

事實上，此等聚合物具有高於 5 之多分散指數，高於 97% 之以五價物計所表示之同排單位的含量及至少 2000MPa 之撓曲模數。較佳者，多分散指數係高於 5.1，撓曲模數高於 2100 及呈五價物形式之丙烯單位的百分數係高於 97.5%。

可將任何種類的聚合方法連同本發明之觸媒（其係多面性）而使用。可將聚合，舉例而言在漿體中使用一種惰性烴類溶劑作為稀釋劑而進行，或大批，使用液體單體（舉例而言丙烯）作為反應介質而進行。而且，可能在一或數個流化床或機械攪拌床反應器中以氣相操作來進行聚合過程。

可將本發明之觸媒經由將它直接引入反應器中而照原樣使用於聚合方法中。另種方式中，在將它引入第一聚合反應器中前，可將觸媒預聚合，如技藝中所使用，術語預聚合意指：已歷經低轉化程度之聚合步驟之觸媒。根據本發明，當所產生之聚合物的數量是每克的固體觸媒成分，自大約 0.1 高達大約 1000 克時，就認為將觸媒預聚合。

預聚合可使用選自相同類別的先前所揭示烯烴的 α -烯烴予以進行。特別，其特佳者為：將乙烯或其混合物與一種或數種 α -烯烴（其數量高達 20 莫耳%）預聚合。經預聚合之觸媒成分的轉化率宜是每克的固體觸媒成分，自大約 0.2 克高達大約 500 克。

可將預聚合步驟在自 0 至 80℃ 之溫度下（宜自 5 至

五、發明說明 (18)

50℃) 在液相或氣相中進行。可將預聚合步驟在線上實施作為連續聚合過程之一部份或分開成為批式程序。為了產生定量的聚合物(範圍自每克之觸媒成分自0.5至20克), 以本發明觸媒之批式預聚合乙烯為特佳。通常聚合係在自20至120℃之溫度下進行, 宜自40至80℃。當聚合在氣相中進行時, 操作壓力通常是0.5至10MPa間, 宜在1與5MPa間。在整體聚合中, 操作壓力通常是在1與6MPa間, 宜在1.5與4MPa間。可使用氫或能充作鏈轉移劑之其他化合物來控制聚合物之分子量。

為了更佳了解本發明而非限制它, 示出下列實例。

一般程序和鑑定

製備琥珀酸酯: 一般程序

琥珀酸酯可根據文獻中所述之熟知方法予以製備。

用於合成表1中所例示之琥珀酸酯程序的敘述實例示出如下。

烷基化

關於文獻, 舉例而言參閱: N.R.Long和M. W. Rathke, 合成公報, 11(1981)687; W.G.Kofron和L.G.Wideman, 有機化學雜誌, 37(1972)555。

2,3-二乙基-2-異丙基琥珀酸二乙酯 (實例23)

在-20℃下, 將28.6毫升(72毫莫耳)之BuLi(環己烷中2.5莫耳)加至250毫升之四氫呋喃(THF)中之10毫升(72毫莫耳)之二異丙胺混合物中。在20分鐘攪拌後, 在-40℃下添加9.2克(83%純)(28.3毫莫耳)之2,3-二

五、發明說明 (¹⁹)

乙基琥珀酸二乙酯及在加成後，將混合物在室溫下攪拌歷2小時。然後，將此混合物冷卻至-70℃並添加4.3毫升(43毫莫耳)之2-碘(代)丙烷和7.4毫升(43毫莫耳)之六甲基磷醯胺(HMPA)之混合物。在加成後，移去冷卻並將混合物攪拌歷4天。移除揮發物，添加250毫升之醚。將有機層用100毫升之水洗滌兩次。離析出有機層，在MgSO₄上乾燥，過濾並在真空中濃縮產生一種橘色油。將此油在砂石上用CH₂Cl₂層析產生2.3克(30%)之96%純產物。根據氣相層析(GC)，僅一種異構物存在。氧化偶合

關於文獻，舉例而言參閱：T.J.Brockson, N.Petragnani, R.Rodrigues和H.La Scala Teixeira, 合成(1975)396；E.N.Jacobsen, G.E.Totten, G.Wenke, A.C.Karydas, Y.E.Rhodes, 合成公報(1985), 301。

2,3-二丙基琥珀酸二乙酯 (實例 18)

在-20℃下，將132毫升(0.33莫耳)之BuLi(環己烷中2.5莫耳)加至250毫升之THF中，46毫升(0.33莫耳)之二異丙胺混合物中。在20分鐘攪拌後，在-70℃下添加39克(0.3莫耳)之戊酸乙酯及在加成後，將混合物在此室溫度下攪拌歷1小時。然後將此混合物加至33毫升(0.30莫耳)之TiCl₄和200毫升，在-70℃下的CH₂Cl₂之混合物中，保持溫度低於-55℃。在加成和隨後1小時攪拌後，將反應混合物用10毫升之水驟冷，然後將溫度緩慢上升至室溫。移除揮發物並添加250毫升之醚。

五、發明說明 (20)

將有機層用100毫升之水洗滌兩次。離析出有機層，在 $MgSO_4$ 上乾燥，過濾並在真空中濃縮產生橘色油（產量是77%）。將此油蒸餾而產生兩個餾份，所獲得之最佳餾份是13.5克（35%），98%純。第二餾份是7.5克，74%純。

還原

2,3-二環己基琥珀酸二乙酯（內消旋）（實例22）

將6.7克（0.02莫耳）之2,3-二苯基琥珀酸二乙酯（內消旋）180毫升之異丙醇和0.23克的5重量% Rh/C觸媒之混合物加進一個不銹鋼熱壓器中。將混合物在70℃和20巴的氫壓力下氫化歷18小時。將混合物在賽里特上過濾並在減壓下濃縮產生6.8克（產量：97%）的99%純產物。

酯化（反應）

關於文獻，舉例而言參閱“Vogel氏：應用有機化學教科書”第五版（1989），p-695至707。

2-苯基琥珀酸二乙酯（實例1）

將50克之DL-苯基琥珀酸（0.257莫耳），90毫升（1.59莫耳）之乙醇，46毫升之甲苯和0.39克之濃 H_2SO_4 的混合物加熱至115℃。將乙醇，甲苯和水的共沸混合液在10厘米之柱上蒸餾。當蒸餾停止時，添加相同數量的乙醇和甲苯。為了獲得完全轉化，重複此操作兩次。將產生之油在114℃（ 2.10^{-2} 毫巴）下蒸餾；產量：60.82%（95%），純度100%。

五、發明說明 (²¹)

S_N2偶合

關於文獻，舉例而言參閱：N.Petragnani M.Yonashiro
，合成(1980)710；J.L.Belletire, E.G.Spletzer A.
R.Pinhas, 四面體文學25(1984), 5969。

2,2,3-三甲基琥珀酸二異丁酯 (實例14)

在0℃下，將異丁酸(14.6毫升，157毫莫耳)添加至
新鮮製備之二異丙基醯胺鋰(LDA)溶液中(參閱：琥珀
酸酯之合成，實例23，41毫升，314毫莫耳之二異丙胺
和126毫升，BuLi(己烷中2.5M；314毫莫耳)和1升之
THF)。將此混合物在0℃下攪拌歷15分鐘，隨後在45℃
下歷4小時。

同時在一分開的反應容器中，將14.1毫升(157毫莫
耳)之2-溴(代)丙酸和28克(157毫莫耳)之HMPA的混合
物加至500毫升，0℃下之THF中3.8克(157毫莫耳)
之NaH的懸浮體中同時控制氣體成形。在加成後，將混
合物在0℃下攪拌歷15分鐘。然後，在0℃下將此混合物
加至異丁酸之鋰鹽(上述)的混合物中。在加成後，將
混合物在35℃下攪拌歷2小時。在0℃下，將此混合物
用150毫升的經NaCl飽和之1N HCl溶液驟冷。將此混合
物用100毫升之二乙醚萃取兩次及將合併之醚層用50毫
升，飽和NaCl溶液萃取。將有機層在MgSO₄上乾燥並在
真空中濃縮產生黃色油。將此油溶入150毫升之異丁醇
，100毫升之甲苯和2毫升之濃H₂SO₄中。將此混合
物加熱至回流使用丁-司達克裝置移除水。在兩日後，

五、發明說明 (²²)

轉化完成。將反應混合物在真空中濃縮，將所產生之油在 155℃ (75 毫巴) 下蒸餾出；產量 5.1 克 (12%)，純度 98%。

聯合方法

大多數的琥珀酸酯係由聯合上述各方法而製備。表 1 中所例示之為了合成琥珀酸酯所使用之不同方法在表 A 中另外將舉出。使用各方法之連續順序經由字母 a，b 與 c 指示。

(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)

表 A

琥珀酸酯 (型見表1)	合 成 之 方 法				
	酯化	烷基化	還原	氧化偶合	S _N 2偶合
1	A				
2	A		b		
3	A		b		
4		A			
5		A	b		
12		A			
13		A	b		
14					a
15	a	B			
16	a	B	c		
18				a	
22	a		b		
23		B		a	
24		B		a	
25		B		a	
26	a	C	b		
27				a	
30					a

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (²⁴)

聚合

丙烯聚合：一般程序

在 30℃ 下於丙烯流動中，將含有 800 毫克 $AlEt_3$ 之 75 毫升，無水己烷，79.8 毫克之二環戊基二甲氧基矽烷和 10 毫克之固體觸媒成分引入在 70℃ 下用氮氣沖洗歷 1 小時之 4 升熱壓器中。封閉熱壓器，添加 1.5NL 之氫，然後在攪拌下，加進 1.2 仟克之液態丙烯。於 5 分鐘內將溫度升至 70℃ 及在此溫度下進行聚合歷 2 小時。移除未起反應之丙烯，收集聚合物，在 70℃ 並在真空下乾燥歷 3 小時，權重及連同鄰-二甲苯進行分餾來測定在 25℃ 下二甲苯中不溶 (X.I.) 餾份的數量。

乙烯/1-丁烯聚合：一般程序

將一具 4.0 升不銹鋼熱壓器（其配置有磁性攪拌器、溫度和壓力指示器、乙烯、丙烷、1-丁烯、氫之進料管線及用以注射觸媒之鋼小瓶）經由在 70℃ 下流動純氮歷 60 分鐘予以純化。然後將它用丙烷洗滌，加熱至 75℃，最後裝載以 800 克之丙烷，1-丁烯（如表 4 中所列），乙烯（7.0 巴，分壓）和氫（2.0 巴，分壓）。

以下列次序，將 50 毫升之無水己烷，9.6 毫升的 10% w/v, TEAL/己烷溶液，視情況選用之外部給予體 (E.D. 如表 4 中所列) 和固體觸媒引入 100 毫升三頸玻璃燒瓶中。將彼等混合在一起並在室溫下攪拌歷 20 分鐘，然後經由使用氮氣剩餘壓力通過鋼小瓶而引入反應器中。

在連續攪拌下，在 75℃ 下，經由加進乙烯來維持總壓

五、發明說明 (25)

恒定歷 120 分鐘。在終止時，將反應器降壓並將溫度降至 30℃。將所收集之聚合物在 70℃ 和氮氣流動下乾燥並權重。

測定二甲苯不溶物 (X.I.)

在攪拌下及在 135℃ 下，將 2.5 克之聚合物溶入 250 毫升之鄰-二甲苯中歷 30 分鐘，然後將溶液冷卻至 25℃ 及在 30 分鐘後，過濾不溶之聚合物。將所產生之溶液在氮氣流中蒸發，將殘渣乾燥和權重而測定可溶性聚合物之百分數，然後經由差分二甲苯不溶餾份 (%)。

測定共聚物中共聚單體含量

1-丁烯經由紅外線光譜學予以測定。

熱分析：

卡計測量經由使用微差掃描熱量測定計 DSC Mettler 予以實施。將該儀器用錫和錫標準校正。將自熔融指數測定，所獲得之經權重樣品 (5-10 毫克) 密封入鋁盤中，加熱至 200℃ 並保持在此溫度下歷一般充分長時間 (5 分鐘) 而容許所有微晶完全熔化。連續在以 20℃ / 分速率冷卻至 -20℃ 後，採取尖峰溫度作為結晶溫度 (T_c)。在 0℃ 下靜置 5 分鐘後，將樣品以 10℃ / 分之速率加熱至 200℃。在此第二次加熱操作中，採取尖峰溫度作為烷化溫度 (T_m)，及該區域作為總體熔焓 (ΔH)。

熔融指數 (M.I.) 之測定

熔融指數係在 190℃ 下遵循 ASTM (美國材料試驗學會) D-1238 方法在下列之負載下予以量計：

五、發明說明 (²⁶)

2.16 仟克, $MIE = MI2.16$

21.6 仟克, $MIF = MI21.6$

然後將比率: $F/E = MIF/MIE = MI21.6/MI2.16$ 界定為熔體流動比 (MFR)。

密度測定

密度係經由使用梯度柱並遵循 ASTM D-1505 步驟, 對於均相聚合物 (來自 M.I. 測定) 予以測定。

多分散指數 (P.I.) 之測定

此性質與研究中之聚合物的分子量分佈密切相關。特別, 它與熔融狀態之聚合物的抗潛變性成反比例。該抗潛變性, 稱為在低模數數值 (500Pa) 時之模數分離係在 200℃ 之溫度下經由使用由 RHEOMETRICS (美國) 公司所出售之 RMS-800 型, 平行板流變儀以自 0.1rad/sec 增加至 100rad/sec 之振盪頻率操作予以測定。自模數分離數值, 可經由下式導出 P.I.:

$$P.I. = 54.6 * (\text{模數分離})^{-1.76}$$

其中模數分離之定義為:

模數分離 = 在 $G' = 500Pa$ 時之頻率 / 在 $G'' = 500Pa$ 時之頻率
其中 G' 是儲存模數而 G'' 是損失模數。

實例

實例 1-27 及比較例 28-30

製備固體觸媒成分

在 0℃ 下將 250 毫升 $TiCl_4$ 引入用氮氣沖洗之 500 毫升四頸圓底燒瓶中。乘攪拌時, 添加 10.0 克的微球形

五、發明說明(之)

$MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$ (係根據美國專利案 4,399,054 的實例 2 中所述方法予以製備但在 3000rpm 下操作而非 10000rpm) 及 7.4 毫莫耳之琥珀酸酯。將溫度上昇至 100°C 並維持歷 120 分鐘。然後中止攪拌，容許固體產物沉降將上澄液虹吸出。然後，添加 250 毫升之新鮮 $TiCl_4$ 。使混合物在 120°C 下起反應歷 60 分鐘，然後將上澄液虹吸出。將固體在 60°C 下用無水己烷 (6×100 毫升) 洗滌 6 次。最後，將固體在真空下乾燥並分析。琥珀酸酯之型式和數量 (wt%) 及經包含在固體觸媒成份中之 Ti 的數量 (WT%) 均列入表 1 中。聚合結果列入表 2 中。將實例 10 中所獲得之聚合物特性化，它顯示：多分散指數為 6，98% 的同排單位之含量 (以五價物表示) 及 2150MPa 之撓曲模數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

備

五、發明說明 (²⁸)

表 1

實例	琥珀酸酯		鈦
編號	型	wt%	wt%
1	苯基琥珀酸二乙酯	15.3	4.0
2	環己基琥珀酸二乙酯	16.4	3.3
3	環己基琥珀酸二異丁酯	11.9	3.1
4	苄基琥珀酸二乙酯	12.8	2.1
5	環己基甲基琥珀酸二乙酯	15.3	3.2
6	2,2-二甲基琥珀酸二乙酯	13.0	2.6
7	2,2-二甲基琥珀酸二異丁酯	12.1	3.2
8	2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯	13.3	1.9
9	2-乙基-2-甲基琥珀酸二異丁酯	15.2	3.3
10	2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯	18.9	4.2
11	2,3-二異丙基琥珀酸二異丁酯	17.2	4.2
12	2,3-二苄基琥珀酸二乙酯	24.1	3.2
13	2,3-雙(環己基甲基)琥珀酸二乙酯	21.5	4.7
14	2,2,3-三甲基琥珀酸二異丁酯	8.0	4.4
15	2-苄基-3-乙基-3-甲基琥珀酸二乙酯	14.9	3.2
16	2-(環己基甲基)-3-乙基-3-甲基琥珀酸二乙酯	17.9	2.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(29)

表1 (續)

實例	琥珀酸酯		鈦
編號	型	wt%	wt%
17	第三丁基琥珀酸二乙酯	14.0	2.9
18	2,3-二正丙基琥珀酸二乙酯	13.1	3.9
19	2,3-二異丙基琥珀酸二甲酯	17.7	4.1
20	2,3-二異丙基琥珀酸二異丙酯	13.7	4.3
21	2,3-二異丙基琥珀酸二正丁酯	17.4	4.6
22	2,3-二環己基琥珀酸內消旋二乙酯	12.5	4.3
23	2,3-二乙基-2-異丙基琥珀酸二乙酯	17.0	4.4
24	2,3-二異丙基-2-甲基琥珀酸二乙酯	17.2	5.1
25	2,3-二異丙基-2-乙基琥珀酸二乙酯	12.0	5.4
26	2,3-二環己基-2-甲基琥珀酸二乙酯	20.0	5.3
27	2,2,3,3-四甲基琥珀酸二乙酯	9.0	4.0
比較例 28	琥珀酸二正丁酯	7.4	2.1
比較例 29	甲基琥珀酸二乙酯	10.9	3.4
比較例 30	乙基琥珀酸二異丁酯	7.7	3.0

五、發明說明(30)

表 2

實 例	產 量	二 甲 苯 不 溶 物
編 號	kgPP/gCat	wt%
1	20	98.3
2	35	97.4
3	28	97.3
4	22	96.6
5	33	97.8
6	37	97.2
7	44	97.0
8	44	98.6
9	42	97.3
10	61	98.4
11	69	98.8
12	42	96.1
13	39	97.0
14	29	96.6
15	36	96.0
16	42	96.8

(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)

表 2 (續)

實 例	產 量	二 甲 苯 不 溶 物
編 號	kgPP/gCat	wt%
17	25	97.0
18	41	96.7
19	37	98.4
20	40	97.4
21	62	98.5
22	58	95.0
23	43	96.2
24	50	94.9
25	40	95.0
26	50	96.0
27	36	95.5
比 較 例 28	9	96.0
比 較 例 29	11	95.8
比 較 例 30	12	96.0

五、發明說明(32)

實例 31

使用實例 1-27 和比較例 28-30 之程序，但是在製備該固體觸媒成分時，添加外消旋 2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯作為琥珀酸酯。所產生之固體觸媒成分含有：Ti=4.8 重量%，2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯（外消旋）：16.8 重量%。

將上述之固體觸媒成分根據一般聚合程序予以聚合但不使用二環戊基二甲氧基矽砂。聚合物產量是 65 公斤聚丙烯／克固體的觸媒成分，具有 X.I.=96.1%。

實例 32-38

將實例 10 的固體觸媒成分根據一般聚合程序予以聚合，但是使用表 3 的電子給予體代替二環戊基二甲氧基矽烷。電子給予體之數量和型式及聚合結果列入表 3 中。

比較例 39

使用實例 1-27 和比較例 28-30 之程序，但是在製備該固體觸媒成分時，添加 14 毫莫耳之苯甲酸乙酯代替琥珀酸酯混合物。所產生之固體觸媒成分含有：Ti=3.5 重量%，苯甲酸乙酯：9.1 重量%。

上述之固體觸媒成分係以實例 38 之相同程序予以聚合。聚合結果列入表 3 中。

(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)

表 3

實例 編號	外部給予體 型	產量			二甲苯不溶物 %
		mmol	kg/g		
32	環己基甲基二甲氧基矽烷	0.35	61		97.9
33	3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基矽烷	0.35	58		96.8
34	3,3,3-三氟丙基(2-乙基六氫吡啶基)二甲氧基矽烷	0.35	70		98.2
35	二異丙基二甲氧基矽烷	0.35	62		97.6
36	9,9-雙(甲氧基甲基)蒽	0.35	70		98.0
37	2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯	0.35	59		96.4
38	對-乙氧基苯甲酸乙酯	3.00	20		98.1
比較例 39	對-乙氧基苯甲酸乙酯	3.00	23		96.1

五、發明說明 (³⁴)

實例 40

使用實例 1-27 和比較例 28-30 之程序，但是在製備該固體觸媒成分時，添加 7.4 毫莫耳之 2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯和 7.4 毫莫耳之 9,9-雙(甲氧基甲基)蒈。

所產生之固體觸媒成分含有：Ti=3.5 重量%，2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯=11.5 重量% 及 9,9-雙(甲氧基甲基)蒈=6.9 重量%。

將上述之固體觸媒成分以一般聚合程序予以聚合。聚合物產量是 74 公斤聚丙烯／克固體的觸媒成分，具有 X.I.=99.3%。

實例 41

實例 40 之固體觸媒成分根據一般聚合程序予以聚合，但是使用二環戊基二甲氧基矽烷。聚合物產量是 100 公斤聚丙烯／克固體的觸媒成分，具有 X.I.=98.6%。

實例 42

使用實例 1-27 和比較例 28-30 之程序，但是在製備該固體觸媒成分時，添加 7.4 毫莫耳之 9,9-雙(甲氧基甲基)蒈代替琥珀酸酯化合物。所產生之固體觸媒成分含有：Ti=3.5 重量%，9,9-雙(甲氧基甲基)蒈=1.8 重量%。

將上述之固體觸媒成分根據一般聚合程序予以聚合。但是使用 0.35 毫莫耳之 2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯代替二環戊基二甲氧基矽烷。聚合物產量是 84 公斤聚丙烯／克固體的觸媒成分，具有 X.I.=98.6%。

實例 43

五、發明說明 (35)

製備固體觸媒成分

使根據美國專利案 4,399,054 的實例 2 中所述之一般方法（但是在 3000rpm 下操作而非 10000rpm）予以製備之圓球形載體歷經 50-150℃ 之溫度範圍以內，在氮氣流動下之熱處理直至獲得圓球形粒子其具有大約 35 重量 % 之殘留醇含量（每莫耳之 $MgCl_2$ 1.1 莫耳之醇）。

在 0℃ 及攪拌下，將 16 克之此載體加進含有 320 毫升之純 $TiCl_4$ 之 750 毫升反應器中。緩慢添加 3.1 毫升 2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯，於 90 分鐘內將溫度上昇至 100℃ 並保持恆定歷 120 分鈺。中止攪拌，容許沉降發生，將液相在 80℃ 之溫度下移出。添加另外之 320 毫升，新鮮 $TiCl_4$ 並將溫度昇至 **120℃** 維持恆定歷 60 分鐘。在 10 分鐘沉降後，將液相在 100℃ 之溫度下移出。將殘渣用無水庚烷洗滌（在 70℃ 下，300 毫升，然後三次（每次 250 毫升），然後用在 60℃ 下之無水庚烷洗滌。將圓球形式之組份在 50℃ 下真空乾燥。

該觸媒組成如下：

Ti	2.9 重量 %
2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯	3.8 重量 %
溶劑	13.5 重量 %

乙烯聚合

使用一具 4.0 升不銹鋼熱壓器，其配置有磁性攪拌器、溫度和壓力指示器、乙烯、丙烷、氫之進料管線及用以注射觸媒之鋼小瓶，經由在 70℃ 下，流動純氮歷 60 分

五、發明說明 (36)

鐘予以純化，然後用丙烷洗滌。

以下列次序，將 50 毫升之無水己烷，5 毫升的 10% w/v, TEAL/己烷溶液和 0.019 克之固體觸媒在室溫下混合在一起，老化 20 分鐘並引入有丙烷流動中之空反應器中。封閉熱壓器並引入 800 克之丙烷，然後將溫度上昇至 75℃，添加乙烯（7.0 巴，分壓）和氫（3.0 巴，分壓）。

在連續攪拌下，在 75℃ 下，經由加進乙烯來維持總壓恒定歷 180 分鐘。在終止時，將反應器降壓並將溫度降至 30℃。將所收集之聚合物在 70℃ 和氮氣流動下乾燥。收集 375 克之聚乙烯。聚合物特性列入表 5 中。

實例 44

使用實例 43 之固體觸媒在乙烯/1-丁烯共聚中如一般程序中所報導但不使用任何外部給予體。其他聚合條件列於表 4 中而聚合物特性則收集在表 5 中。

實例 45

使用實例 43 之固體觸媒在乙烯/1-丁烯共聚中如一般程序中所報導但是經由使用 0.56 毫升之環己基甲基二甲氧基矽烷作為外部給予體。

其他聚合條件列於表 4 中而聚合物特性則收集在表 5 中。

實例 46

使用實例 43 之固體觸媒在乙烯/1-丁烯共聚中如一般程序中所報導但是經由使用 0.56 毫莫耳之 2,3-二異丙基琥

五、發明說明 (37)

珀酸二乙酯作為外部給予體。

其他聚合條件列於表 4 中而聚合物特性則收集在表 5 中。

實例 47

使用實例 43 之固體觸媒在流體化氣相反應器中用於乙烯 / 1-丁烯共聚，如下所述。

使用一具 15.0 升不銹鋼流體化反應器其配置有：氣體循環系統、旋風分離器、熱交換器、溫度和壓力指示器、乙烯、丙烷、1-丁烯、氫之進料管線及使用於觸媒預聚合之 1 升鋼反應器並注射預聚物。將氣相裝置經由在 40℃ 下，流動純氮予以純水歷 12 小時，然後在 80℃ 下，在 80℃ 下，在其中循環含有 1.5 克，TEAL 之丙烷（10 巴，分壓）混合物歷 30 分鐘。然後將它減壓並將反應器用純丙烷洗滌，加熱至 75℃，最後裝載入丙烷（2 巴，分壓），1-丁烯（如表 4 中所列），乙烯（7.1 巴，分壓）和氫（2.1 巴，分壓）。

以下列次序，將 20 毫升之無水己烷，9.6 毫升，10% w/v，TEAL/己烷溶液和實例 43 之固體觸媒（其數量載於表 4 中）引入 100 毫升三頸玻璃燒瓶中。將彼等混合在一起並在室溫下攪拌歷 5 分鐘，然後引入經維持在丙烷流動中之預聚合反應器中。

封閉熱壓器及在 40℃ 下引入 80 克之丙烷和 90 克之丙烯。容許將混合物在 40℃ 下攪拌歷 30 分鐘。然後將熱壓器減壓來移除過量的未起反應之丙烷，將所獲得之預聚物

五、發明說明 (³⁸)

經由使用丙烷剩餘壓力（氣相反應器中增加，1 巴）注射入氣相反應器中。將流體化反應器中之最後壓力在 75℃ 下，經由加進 10 重量 % 1-丁烯 / 乙烯混合物而維持恆定歷 180 分鐘。在終止時，將反應器減壓並將溫度降至 30℃。將所收集之聚合物在 70℃ 和在氮氣流動下乾燥並秤重。

聚合物特性收集於表 5 中。

實例 48

製備固體觸媒成分

重複實例 43 之程序但是使用酞酸二異丁酯 (11.8 毫莫耳) 代替 2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯。經乾燥之觸媒的特性如下：

Ti	2.3 重量 %
酞酸二異丁酯	4.4 重量 %
溶劑	5.5 重量 %

然後使用固體觸媒於乙烯 / 1-丁烯共聚中如一般程序中所報導但使用 2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯作為 E.D.。

其他聚合條件列於表 4 中而聚合物特性則收集於表 5 中。

(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)

表4 乙烯(共)聚合

實例	觸媒 Mg	E.D.		Al/E.D.	1-丁烯 G	時間 分	聚合物產量	
		型式	毫莫耳				克	仟克/克, 觸媒
43	19.0	—	—	—	—	180	375	19.7
44	21.0	—	—	—	170	120	300	14.3
45	38.8	CHMMS	0.56	15	200	120	470	12.1
46	22.0 22.0	2,3-二異丙基 琥珀酸二乙酯	0.56	15	200	120	255	11.6
47	46.0	—	—	—	330*	180	815	17.7
48	39.5	2,3-二異丙基 琥珀酸二乙酯	0.56	15	200	120	290	7.3

CHMMS=環己基-甲基二甲氧基矽烷

表5 共聚物特性

聚合物 實例	熔融指數			1-C ₄ - (I.R.) wt%	密度 g/ml	微差掃描熱量			X.S. wt%
	E dg/min	F dg/min	F/E			T _c °C	T _m °C	DH J/g	
43	0.44	13.9	31.6	—	—	—	—	—	—
44	0.86	26.7	31.5	10.1	0.9174	105	124.8	126	14.9
45	1.0	28.1	28.1	9.8	0.9170	105	123.7	125	14.8
46	0.79	25.8	32.6	8.4	0.9199	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
47	2.3	77.1	33.5	10.5	0.9136	106	123.9	118	n.d.
48	0.84	29.5	35.1	12.8	0.9165	107	126.0	116	n.d.

n.d.=未予測定

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

烯烴聚合用之成分及觸媒)

本發明係關於用以聚合烯烴 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 之固體觸媒成分，式中 R 是氫或具有 1-12 個碳原子之烴基，此觸媒成分包含 Mg、Ti、鹵素和選自特別式的經取代琥珀酸酯之電子給予體。當使用於聚合烯烴時，特別聚合丙烯時，此等觸媒成分能以高產率產生聚合物，並具有以高二甲苯不溶(解)性計所表示之高同排指數。

英文發明摘要 (發明之名稱：

Components and catalysts for the polymerization of olefins)

The present invention relates to a solid catalyst component for the polymerization of olefins $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in which R is hydrogen or a hydrocarbon radical with 1-12 carbon atoms, comprising Mg, Ti, halogen and an electron donor selected from substituted succinates of a particular formula. Said catalyst components when used in the polymerization of olefins, and in particular of propylene, are capable to give polymers in high yields and with high isotactic index expressed in terms of high xylene insolubility.

公告本

I229086

申請日期	88-4-13
案 號	89106866
類 別	CO8F 10/00, 4/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	烯烴聚合用之成分及觸媒	修正 補充 (91年5月修正) 日
	英 文	Components and catalysts for the polymerization of olefins	
二、發明 創 作 人	姓 名	1. 簡彼艾羅莫林尼 (Giampiero Morini) 2. 祖利歐巴邦汀 (Giulio Balbontin) 3. 尤里 V. 古勒威齊 (Yuri V. Gulevich) 4. 亨利克斯 P.B. 杜亞貴森 (Henricus P.B. Duijghuisen) 5. 倫寇 T. 凱達 (Remco T. Kelder) 6. 彼得 A.A. 柯魯森納 (Peter A.A. Klusener) 7. 法蘭西斯克斯 M. 康多法 (Franciscus Korndorffer)	
	國 籍	1-2 義大利 3. 蘇聯 4-7 荷蘭	
	住、居所	1. 義大利帕多瓦 35100 久托街 36 號 2. 義大利法雷拉 44100 兩果巴斯街 17A 號 3. 美國馬里蘭州 21921 愛克頓鹿野路 103 號 H 室 4. 荷蘭 1321BK 艾瑪爾培朗街 7 號 5. 荷蘭 3871RL 賀維拉肯威爾特 21 號 6. 荷蘭 3531BE 鄔查特雷德斯路 70 號 7. 荷蘭 2221KN 卡威安西寇拉 24 號	
三、申請人	姓 名 (名稱)	巴塞爾工業技術股份有限公司 Basell Technology Company B.V.	
	國 籍	荷 蘭	
	住、居所 (事務所)	荷蘭赫夫道普 2132MS 荷艾克路 66 號	
	代 表 人 姓 名	安利可山諾利 (Enrico Zanolì)	

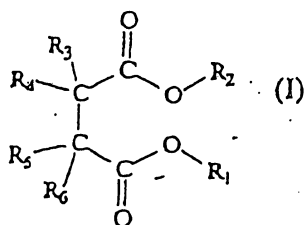
六、申請專利範圍

第 89106866 號「烯烴聚合用之成分及觸媒」專利案

(93 年 10 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種用於聚合烯烴 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 之固體觸媒成分，式中 R 是氫或具有 1 至 12 個碳原子之烴基，此觸媒成分包含 Mg、Ti、鹵素和選自式 (I) 之琥珀酸酯的一種電子給予體：



其中基 R_1 和 R_2 ，彼此相同或不同，是 C_1 - C_{20} 線性或分枝烷基、烯基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，基 R_3 至 R_6 ，彼此相同或不同，是氫或 C_1 - C_{20} 線性或分枝烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，以及可將經連接至相同碳原子上之基 R_3 至 R_6 連接在一起而形成一個環；附帶條件為：當 R_3 至 R_5 同時是氫時， R_6 係選自下列之基：第一分枝、第二或第三烷基、環烷基、芳基，具有自 3 至 20 個碳原子之芳烷基或烷芳基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之固體觸媒成分，其中式 (I) 的電子給予體化合物係選自那些 R_1 與 R_2 是 C_1 - C_8

六、申請專利範圍

烷基、環烷基、芳基、芳烷基和烷芳基之化合物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之固體觸媒成分，其中 R_1 和 R_2 係選自第一烷基。
4. 如申請專利範圍第 1 項之固體觸媒成分，其中式 (I) 的電子給予體化合物係選自那些 R_3 至 R_5 是氫而 R_6 是分枝烷基、環烷基、芳基、具有自 3 至 10 個碳原子之芳烷基和烷芳基之化合物。
5. 如申請專利範圍第 4 項之固體觸媒成分，其中 R_6 是具有自 3 至 10 個碳原子之分枝第一烷基或環烷基。
6. 如申請專利範圍第 1 項之固體觸媒成分，其中式 (I) 的電子給予體化合物係選自那些來自 R_3 至 R_6 之至少兩個基不是氫而係選自 C_1 - C_{20} 線性或分枝烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基之化合物。
7. 如申請專利範圍第 6 項之固體觸媒成分，其中將不是氫之兩個基連接至相同碳原子上。
8. 如申請專利範圍第 6 項之固體觸媒成分，其中將不是氫之兩個基連接至不同碳原子上。
9. 如申請專利範圍第 8 項之固體觸媒成分，其中式 (I) 之琥珀酸酯係選自下列：2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二異丙基琥珀酸二異丁酯、2,3-二異丙基琥珀酸二正丁酯、2,3-二環己基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二環己基-2-甲基琥珀酸二異丁酯、

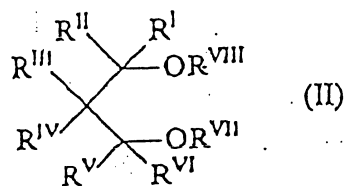
六、申請專利範圍

2,2-二甲基琥珀酸二異丁酯、2,2-二甲基琥珀酸二乙酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二異丁酯、2-(環己基甲基)-3-乙基-3-甲基琥珀酸二乙酯、2-(環己基甲基)-3-乙基-3-甲基琥珀酸二異丁酯。

10. 如申請專利範圍第 1 項之固體觸媒成分，其中琥珀酸酯係以純立體異構物的形式而使用。
11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之固體觸媒成分，其中琥珀酸酯係以鏡像對應異構體混合物、或非對映立體異構體與鏡像對應異構體之混合物等形式而使用。
12. 如申請專利範圍第 11 項之固體觸媒成分，其中 2,3-二異丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二異丙基琥珀酸二異丁酯和 2,3-二異丙基琥珀酸二-正丁酯係以純外消旋或內消旋形式或其混合物而使用。
13. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之固體觸媒成分，包含具有至少一個 Ti-鹵素鍵之鈦化合物及經支載在活性形式 MgCl_2 上之式 (I) 的琥珀酸酯。
14. 如申請專利範圍第 10 項之固體觸媒成分，其中鈦化合物是 TiCl_4 或 TiCl_3 。
15. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之固體觸媒成分，其除了式 (I) 之琥珀酸酯外尚包含另一電子給予體化合物。

六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第 15 項之固體觸媒成分，其中另一電子給予體化合物係選自醚類、有機單或二羧酸的酯類和胺類。
17. 如申請專利範圍第 16 項之固體觸媒成分，其中另一電子給予體化合物係自式 (II) 之 1,3-丙烷二醚和有機單或二羧酸之酯類，



其中 R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V 和 R^VI 彼此相同或不同，是氫或具有 1 至 18 個碳原子之烴基，而 R^VII 與 R^VIII 彼此相同或不同，除去彼等不能是氫以外，具有 R^I 至 R^VI 之相同意義；可連接一或數個 R^I - R^VIII 基而形成一個環。

18. 如申請專利範圍第 17 項之固體觸媒成分，其中另一電子給予體化合物係選自酞酸酯或 1,3-二醚，其中 R^VII 和 R^VIII 係選自 C_1 - C_4 烷基， R^{III} 和 R^{IV} 形成一個稠合之不飽和環，而 R^I , R^{II} , R^V , 和 R^VI 是氫。
19. 一種用於聚合烯烴 $CH_2=CHR$ (其中 R 是氫或具有 1-12 個碳原子之烴基) 之觸媒，包括下列各化合物間之反應產物：

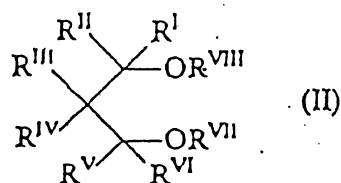
- 如申請專利範圍第 1-18 項中任一項的固體觸媒成

六、申請專利範圍

分；

- 一種烷基鋁化合物，及
- 從矽化合物、醚類、酯類、胺類、雜環化合物及酮類中所選出的一種或多種電子給予體化合物（外部給予體）。

20. 如申請專利範圍第 19 項之觸媒，其中烷基鋁化合物 (b) 是三烷基鋁化合物。
21. 如申請專利範圍第 20 項之觸媒，其中三烷基鋁化合物係選自三乙基鋁、三異丁基鋁、三正丁基鋁、三正己基鋁、三正辛基鋁。
22. 如申請專利範圍第 19 項之觸媒，其中外部給予體 (c) 係選自通式 (II) 的 1,3-二醚類：



其中 R^{I} ， R^{II} ， R^{III} ， R^{IV} ， R^{V} 和 R^{VI} 彼此相同或不同，是氫或具有 1 至 18 個碳原子之烴基，而 R^{VII} 與 R^{VIII} 彼此相同或不同，除去彼等不能是氫以外，具有 R^{I} 至 R^{VI} 之相同意義；可連接一或數個 R^{I} - R^{VIII} 基而形成一個環。

23. 如申請專利範圍第 22 項之觸媒，其中 1,3-二醚係

六、申請專利範圍

從那些具有 R^{VI} 與 R^{VII} 為選自 C_1-C_4 烷基, R^{III} 和 R^{IV} 形成一個稠合之不飽和環而 R^{I} , R^{II} , R^{V} 與 R^{VI} 是氫之二醚中所選出者。

24. 如申請專利範圍第 23 項之觸媒, 其中式 (II) 之二醚是 9,9-雙(甲氧基甲基)蒾。

25. 如申請專利範圍第 19 項之觸媒, 其中外部給予體 (c) 是具有式 $(R^7)_a(R^8)_bSi(OR^9)_c$ 之矽化合物, 其中 a 和 b 是自 0 至 2 之整數, c 是自 1 至 4 之整數, 而 $(a+b+c)$ 總和是 4; R^7, R^8 和 R^9 是 C_1-C_{18} 烴基。

26. 如申請專利範圍第 25 項之觸媒, 其中 a 是 1, b 是 1 而 c 是 2。

27. 如申請專利範圍第 25 或 26 項之觸媒, 其中 R^7 及 / 或 R^8 是分枝烷基、環烷基或具有 3-10 個碳原子之芳基, 而 R^9 是 C_1-C_{10} 烷基。

28. 如申請專利範圍第 25 項之觸媒, 其中 a 是 0, c 是 3, 而 R^8 是分枝烷基或環烷基, 而 R^9 是甲基。

29. 一種用於聚合烯烴 $CH_2=CHR$ (其中 R 是氫或具有 1-12 個碳原子之烴基) 之觸媒, 包括下列各化合物間之反應產物:

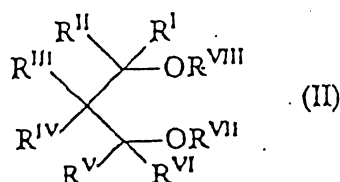
(i) 一種固體觸媒成分, 其中包含 Mg、Ti、鹵素和內部給予體 (d) 之電子給予體;

(ii) 一種烷基鋁化合物, 及

六、申請專利範圍

(iii) 如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 琥珀酸酯。

30. 如申請專利範圍第 29 項之觸媒，其中式 (I) 之琥珀酸酯係選自那些化合物其中來自 R_3 至 R_6 之至少兩個基不是氫而係選自 C_1 - C_{10} 線性或分枝烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。
31. 如申請專利範圍第 30 項之觸媒，其中將不是氫之兩個基連接至不同碳原子上。
32. 如申請專利範圍第 29 項之觸媒，其中內部給予體 (d) 係選自醚類、有機單或二羧酸的酯類和胺類。
33. 如申請專利範圍第 32 項之觸媒，其中內部給予體 (d) 係選自式 (II) 之 1,3-丙烷二醚和有機單或二羧酸之酯類，



其中 R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V 和 R^{VI} 彼此相同或不同，是氫或具有 1 至 18 個碳原子之烴基，而 R^{VII} 與 R^{VIII} 彼此相同或不同，除去彼等不能是氫以外，具有 R^I 至 R^{VI} 之相同意義；可連接一或數個 R^I - R^{VIII} 基而形成一個環。

34. 如申請專利範圍第 33 項之觸媒，其中內部給予體 (d) 係選自酞酸酯或 1,3-二醚，其中 R^{VII} 和 R^{VIII} 係選自

六、申請專利範圍

C_1-C_4 烷基， R^{III} 和 R^{IV} 則形成一個稠合之不飽和環，而 R^{I} ， R^{II} ， R^{V} ，和 R^{VI} 是氫。

35 一種用於聚合烯烴 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （其中 R 是氫或 C_1-C_{12} 烷基）之經預聚合之觸媒成分，其特徵為包含如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之固體觸媒成分，其已與一種烯烴預聚合達如此程度以致烯烴預聚物之數量是每克的固體觸媒成分，自 0.2 至 500 克。

36 如申請專利範圍第 35 項之經預聚合之觸媒成分，其中固體觸媒成分已與乙烯或丙烯預聚合。

37 如申請專利範圍第 19 至 34 項中任一項之觸媒，其係用於（共）聚合烯烴 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 之方法其中 R 是氫或具有 1-12 個碳原子之烴基。

38 如申請專利範圍第 37 項之觸媒，其中待（共）聚合之烯烴係選自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯和 1-己烯。