

401445

公告本

A4  
C4

申請日期	85.7.4
案號	85108086
類別	G08L77/00

(以上各欄由本局填註)

401445

## 發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 <del>名稱</del>	中 文	聚醯胺樹脂組成物
	英 文	POLYAMIDE RESIN COMPOSITION
二、發明人 <del>創作</del>	姓 名	(1)田中泰夫 (2)早川用二
	國 籍	日本國
	住、居所	(1)(2)地址同 日本國千葉縣市原市千種海岸3番地 三井石油化學工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・三井石油化學工業股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が関3丁目2番5號
	代 表 人 姓 名	幸田重教

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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

1995年7月13日 177465/1995

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(3)

### 發明領域

本發明係關於一種聚醯胺樹脂組成物，特別，係關於一種具有絕佳模塑性而可提供具有絕佳撓性、低溫耐衝擊性、抗吸水性與塩溶液耐性之模塑產物的聚醯胺樹脂組成物。

### 發明背景

由於聚醯胺樹脂之性質絕佳，故預期用作工程塑膠有極大需求。然而，聚醯胺樹脂之某些性質，例如，撓性、低溫耐衝擊性、抗吸水性與塩溶液耐性經常不足，因此，曾經研究多方面改良此等性質。若聚醯胺樹脂之撓性與低溫耐衝擊性改良，則可應用於廣泛用途，由運動用品，例如，雪屐和運動鞋乃至工業零件，例如，汽車零件，油管，軟管和輸氣管，因而預期有極大需求。

欲改良聚醯胺樹脂之撓性和防水性，例如，抗吸水性或塩溶液耐性，日本特許公開案第80014/1978，167751/1981，109247/1981和157451/1981號提示一種添加乙烯/ $\alpha, \beta$ -不飽和單羧酸共聚物中和產物(離子鏈聚合物樹脂)至聚醯胺樹脂之方法。

然而，此等公開文獻提示之聚醯胺樹脂組成物對耐衝擊性，例如，伊左德耐衝擊強度，特別是低溫耐衝擊性之改良效果差，但可改良防水性，例如，抗吸水性或塩溶液耐性。

欲改良聚醯胺樹脂之耐衝擊性，例如，伊左德耐衝擊強度，例如，日本特許公告案第12546/1967和44108/1980

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(4)

號與日本特許公開案第9662/1980號提示一種添加以 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸接枝之乙烯/ $\alpha$ -烯烴共聚物至聚醯胺樹脂之方法。

然而，此等公開文獻提示之聚醯胺樹脂組成物顯示撓性與低溫耐衝擊性不足。此外，依模塑方法而定此等聚醯胺樹脂組成物之模塑性不良。

至於其它改良聚醯胺樹脂撓性之方法，一種以超過聚醯胺樹脂量之 $2/3$ 但不超過聚醯胺樹脂重量比之6倍的量，添加以 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸接枝之乙烯/丙烯共聚物、或以該酸接枝之乙烯-1-丁烯共聚物至聚醯胺樹脂之方法揭示於，例如，日本特許公告案第13379/1987號。

然而，雖然此公開文獻提示的聚醯胺樹脂組成物撓性令人滿意，但低溫耐衝擊性仍嫌不足且模塑性不良。

因此，仍然希望開發一種具有絕佳模塑性而可提供具有絕佳撓性、低溫耐衝擊性、抗吸水性與塩溶液耐性之模塑產物的聚醯胺樹脂組成物。

### 發明目的

本發明意圖解決前述先前技術之相關問題，本發明之一目的係提供一種具有絕佳模塑性而可提供具有絕佳撓性、低溫耐衝性、抗吸水性與塩溶液耐性之模塑產物的聚醯胺樹脂組成物。

### 發明概述

本發明之聚醯胺樹脂組成物為一種聚醯胺樹脂組成物，包括：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 5 )

[ I ] 100重量份之聚醯胺樹脂 (A) 和

[ II ] 5至200重量份之接枝改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (B) , 其係經由以不飽和羧酸或其衍生物接枝改質乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物而得 , 及其具有接枝量0.01-10wt% 。

其中該接枝改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (B) 為具有下列性質之乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物之接枝改質產物 :

(a) 6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之含量係於6-25莫耳%之範圍 ; 及

(b) 於135℃於十氫萘測量之特性黏度 ( $\eta$ ) 係於0.5-5.0分升 / 克之範圍 。

於接枝改質前 , 乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物較佳為經由於二茂金屬絡合物 (metallocene) 觸媒存在下 , 共聚合乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴所得之乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 。

於接枝改質前 , 乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物較佳為具有下述性質之線性或長鏈分枝乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 。

線性乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物具有下列性質 :

(a) 6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之結量係於6-25莫耳%之範圍 :

(b) 於135℃於十氫萘測量之特性黏度 ( $\eta$ ) 係於0.5-5.0分升 / 克之範圍 :

(c) 玻璃轉變溫度 ( $T_g$ ) 不高於-50℃ :

(d) 藉X光繞射術測得之結晶度低於30% ;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(6)

(e) 藉 GPC 測得之分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 不大於 3.0;

(f) 由  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜和下式測得之 B 值係於 1.0-1.4 之範圍：

$$B = P_{OE} / (2P_O \cdot P_E)$$

其中  $P_E$  和  $P_O$  分別為未改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物所含乙烯成分之莫耳分量與  $\alpha$ -烯烴成分之莫耳分量；而  $P_{OE}$  為乙烯/ $\alpha$ -烯烴交替序列數對全部二價序列數之比；及

(g) 性質 (b) 測得之特性黏度 ( $\eta$ )、對具有如同該乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物之相等重量平均分子量 (藉光散射法測量) 但具有乙烯含量 70 莫耳% 之線性乙烯/丙烯共聚物之特性黏度 ( $\eta$ ) 之組之比  $g \eta = (\eta) / (\eta)_{\text{組}}$  大於 0.95。

長鏈分枝乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物具有下列性質：

(a) 6-20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之含量係於 6-25 莫耳% 之範圍；

(b) 於 135°C 於十氫萘測量之特性黏度 ( $\eta$ ) 係於 0.5-5.0 分升/克之範圍；

(c) 玻璃轉變溫度 ( $T_g$ ) 不高於 -50°C；

(d) 藉 X 光繞射術測得之結晶度低於 30%；

(e) 藉 GPC 測得之分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 不大於 3.0；

(f) 由  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜和上式測得之 B 值係於 1.0-1.4 之範圍；及

(g) 性質 (b) 測得之特性黏度 ( $\eta$ )、對具有如同該乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物之相等重量平均分子量 (藉光散射

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

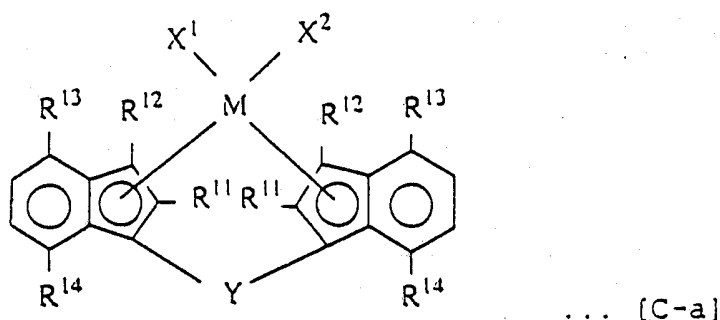
裝

訂

### 五、發明說明(7)

法測量) 但具有乙烯含量 70 莫耳 % 之線性乙烯 / 丙烯共聚物之特性黏度 ( $\eta$ ) 空白組 之比  $g \eta^* = (\eta) / (\eta)$  空白組 係於 0.2-0.95 之範圍。

具有前述性質之線性乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物較佳為經由二茂金屬絡合物 (metallocene) 觸媒存在下，無規共聚乙烯與 6-20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴所得之共聚物，該觸媒含有下式 [C-a] 或 [B-a] 表示之二茂金屬絡合物化合物：



其中

M 為週期表 IVB 族之過渡金屬，

$R^{11}$  和  $R^{12}$  各自為氫，鹵原子，其可取代有鹵原子之 1-20 個碳原子之烴基，含矽之基，含氧之基，含硫之基，含氮之基，或含磷之基，

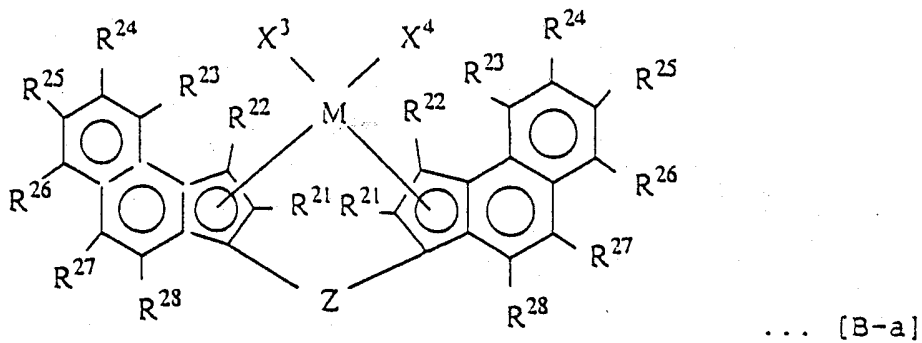
$R^{13}$  和  $R^{14}$  各自為 1-20 個碳原子之烷基，

$X^1$  和  $X^2$  各自為氫，鹵原子，1-20 個碳原子之烴基，1-20 個碳原子之鹵化烴基，含氧之基，或含硫之基，及

Y 為 1-20 個碳原子之二價烴基，1-20 個碳原子之二價鹵化烴基，二價含矽之基，二價含鎳之基，-O-，-CO-，

五、發明說明(8)

-S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR<sup>7</sup>-, -P(R<sup>7</sup>)-, -P(O)(R<sup>7</sup>)-, -BR<sup>7</sup>  
或 A1R<sup>7</sup>-(R<sup>7</sup>為氫, 鹵原子, 1-20個碳原子之烴基, 1-20個  
碳原子之鹵化烴基);



其中

M為週期表IVB族之過渡金屬,

各個R<sup>21</sup>可彼此相同或相異且各自為氫, 鹵原子, 可  
經鹵化之1-10個碳原子之烴基, 6-10個碳原子之芳基,  
-NR<sup>2</sup>, -SR, -OSiR<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub>, 或-PR<sub>2</sub>(R為鹵原子, 1-10個  
碳原子之烴基, 或6-10個碳原子之芳基),

R<sup>22</sup>至R<sup>28</sup>各自同R<sup>21</sup>, 或R<sup>22</sup>至R<sup>28</sup>中之毗鄰二者可與  
其鍵結之原子形成一個芳族或脂族環,

X<sup>3</sup>與X<sup>4</sup>可彼此相同或互異, 各自為氫, 鹵原子, 烴基,  
1-10個碳原子之烴基, 1-10個碳原子之烴氧基, 6-10個  
碳原子之芳基, 6-10個碳原子之芳氧基, 2-10個碳原子之  
烯基, 7-40個碳原子之芳烴基, 7-40個碳原子之烴芳基,  
或8-40個碳原子之芳烯基, 及

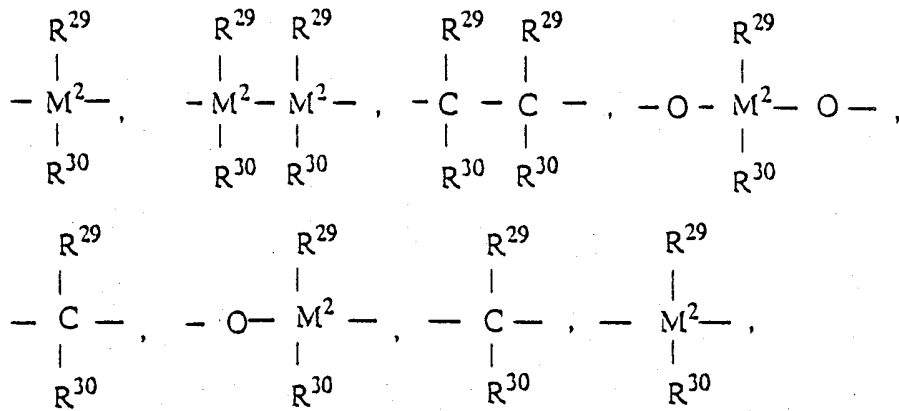
Z為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



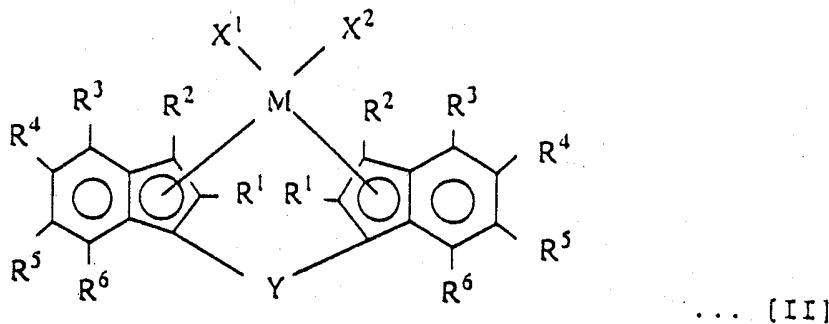
五、發明說明(9)



=BR<sup>29</sup>, =AlR<sup>29</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>29</sup>, =CO,  
=PR<sup>29</sup> 或 =P(O)R<sup>29</sup>

(R<sup>29</sup>與R<sup>30</sup>可彼此相同或互異，各自為氫，鹵原子，1-10個碳原子之烷基，1-10個碳原子之氟烷基，6-10個碳原子之芳基，6-10個碳原子之氟芳基，1-10個碳原子之烷氧基，2-10個碳原子之烯基，7-40個碳原子之芳烷基，8-40個碳原子之芳烯基，或7-40個碳原子之烷芳基，或R<sup>29</sup>與R<sup>30</sup>與其鍵結之原子形成環，及M<sup>2</sup>為矽，鎳，或錫)。

具有前述性質之長鏈分支乙烯/α-烯烴無規共聚物較佳為經由二茂金屬絡合物觸媒存在下，無規共聚α-烯烴與6-20個碳原子之α-烯烴所得之共聚物，該觸媒含有下式[II]表示之二茂金屬絡合物化合物：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(10)

其中

M為週期表IVB族之過渡金屬，

R<sup>1</sup>為1-6個碳原子之烴基，R<sup>2</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>可彼此相同或互異且各自為氫，鹵原子，或1-6個碳原子之烴基，R<sup>3</sup>為可取代有鹵原子之6-16個碳原子之芳基，1-20個碳原子之烴基，或有機矽烷基，X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自為氫，鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化烴基，含氧之基，或含硫之基，及Y為1-20個碳原子之二價烴基，1-20個碳原子之二價鹵化烴基，二價含矽之基，二價含鋳之基，-O-，-CO-，-S-，-SO-，-SO<sub>2</sub>-，-NR<sup>7</sup>-，-P(R<sup>7</sup>)-，-P(O)(R<sup>7</sup>)-，-BR<sup>7</sup>-或-A1R<sup>7</sup>- (R<sup>7</sup>為氫，鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化烴基)。發明之詳細說明

根據本發明之聚醯胺樹脂組成物將詳細說明如後。

本發明之聚醯胺樹脂組成物包括呈特定比例之聚醯胺樹脂(A)和特定接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)。聚醯胺樹脂(A)

用於本發明之聚醯胺樹脂(A)並無特殊限制，此處使用的「聚醯胺樹脂」一辭表示所有由胺基酸內醯胺類組成之、或由二胺類與羧酸類組成之、且具有熔體聚合性與熔體模塑性之聚合物。

本發明使用之聚醯胺樹脂(A)範圍包含下列樹脂：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(11)

(1) 4-12個碳原子之有機二羧酸與2-13個碳原子之有機二胺之縮聚物，例如，聚六亞甲基己二醯胺(尼龍6,6)此乃六亞甲基二胺與己二酸之縮聚物，聚六亞甲基壬二醯胺(尼龍6,9)此乃六亞甲基二胺與壬二酸之縮聚物，聚六亞甲基癸二醯胺(尼龍6,10)此乃六亞甲基二胺與癸二酸之縮聚物，聚六亞甲基十二碳二醯胺(尼龍6,12)此乃六亞甲基二胺與十二烷二酸之縮聚物，及聚雙(4-胺基環己基)甲烷十二烷此乃雙-對-胺基環己基甲烷與十二烷二酸之縮聚物；

(2)  $\omega$  胺基酸之縮聚物，例如，聚十一烷醯胺(尼龍11)此乃  $\omega$  胺基十一烷酸之縮聚物；及

(3) 內醯胺之開環聚合物，例如，聚己二醯胺(尼龍6)此乃  $\epsilon$  胺基己內醯胺之開環聚合物，和聚月桂內醯胺(尼龍12)此乃  $\epsilon$  胺基月桂內醯胺之開環聚合物。

其中較佳使用聚六亞甲基己二醯胺(尼龍6,6)，聚六亞甲基壬二醯胺(尼龍6,9)，和聚己二醯胺(尼龍6)。

本發明中，亦可使用由己二酸，異酞酸與六亞甲基二胺製備之聚醯胺樹脂，以及兩種或多種聚醯胺樹脂之摻合物，例如，尼龍6與尼龍6,6之摻合物。

舉例言之，聚醯胺樹脂(1)可經由含4-12個碳原子之有機二羧酸與含2-13個碳原子之有機二胺以等莫耳量縮聚合製備。若有所需，有機二羧酸用量可大於有機二胺，結果，所得聚醯胺樹脂之羧基量變成大於胺基量。相反地，有機二羧酸用量可小於有機二胺，結果，所得聚醯胺樹脂

## 五、發明說明 ( 12 )

之胺基量變成大於羧基量。

有機二羧酸範例包含己二酸，庚二酸，辛二酸，癸二酸，和十二碳二酸。

有機二胺範例包含六亞甲基二胺和八亞甲基二胺。

聚醯胺樹脂 (1) 亦可由可產生羧酸之衍生物，例如，酯類和酸氯及可產生胺之衍生物，例如胺塩，以類似前述方式製備。

聚醯胺樹脂 (2)，例如，可經由於加熱下於小量水存在下縮聚合  $\omega$ -胺基酸製備。多種情況下，可添加小量黏度安定劑，例如，乙酸。

聚醯胺樹脂 (3)，例如，可經由於加熱下於小量水存在下開環聚合內醯胺製備。多種情況下，可添加小量黏度安定劑，例如，乙酸。

### 接枝改質乙烯 / $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (B)

本發明使用之接枝改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (B) 係經由以特定量之不飽和羧酸或其衍生物接枝改質包括乙烯與 6-20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (後文偶爾稱為「未改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物」) 而得。

6-20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴範例包含 1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯，1-十一碳烯，1-十二碳烯，1-十三碳烯，1-十四碳烯，1-十五碳烯，1-十六碳烯，1-十七碳烯，1-十八碳烯，1-十九碳烯，1-廿碳烯，3-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-戊烯，3-乙基-1-戊烯，4-甲基-1-戊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 13 )

烯，4-甲基-1-己烯，4,4-二甲基-1-己烯，4,4-二甲基-1-戊烯，4-乙基-1-己烯，3-乙基-1-己烯，9-甲基-1-癸烯，11-甲基-1-十二碳烯，及12-乙基-1-十四碳烯。此等 $\alpha$ -烯烴可合併使用。

未改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物具有 $\alpha$ -烯烴含量6-25莫耳%，較佳8-22莫耳%，更佳10-20莫耳%。當使用具有 $\alpha$ -烯烴含量於前述範圍之未改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物時，可獲得具有良好撓性與容易處理的接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)。又，當使用接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)時，可獲得能夠提供具有絕佳低溫耐衝擊性與撓性之聚醯胺樹脂組成物。

未改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物具有於135℃於十氫萘測量之特性黏度( $\eta$ )係於0.5-5.0分升/克，較佳1.5-3.0分升/克之範圍。得自未改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物且具有特性黏度( $\eta$ )於前述範圍之接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)具有與聚醯胺樹脂(A)之良好摻合性。又，當使用此種接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)時，可獲得具有良好模塑性之聚醯胺樹脂組成物。

具有前述性質之未改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物可經由於鈳觸媒(包括可溶性鈳化合物與鹵化烷基鋁化合物)鎳觸媒(包括鎳之二茂金屬絡合物化合物與有機鋁氧化合物)(容後詳述)存在下，無規共聚物乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴而製備。

具有前性質之多種未改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

### 五、發明說明 ( 14 )

較佳使用具有下列性質之線性和長鏈分支乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物。

較佳用於本發明之線性乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物之  $\alpha$  - 烯烴含量和特性黏度敘述如前。

線性乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物又具有藉 DSC (示差掃描卡計) 測得之玻璃轉變溫度 ( $T_g$ ) 不高於  $-50^\circ\text{C}$ 。當使用得自具有玻璃轉變溫度 ( $T_g$ ) 於前述範圍之未改質線性乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物的接枝改質乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物 (B) 時，可獲得能提供具有絕佳低溫耐衝擊性與低溫撓性之模塑產物的聚醯胺樹脂組成物。

未改質線性乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物具有熔點不高於  $90^\circ\text{C}$ 。

未改質線性乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物具有藉 X 光繞射術測得之結晶度小於 30%，較佳不大於 20%。當使用由結晶度小於 30% 之未改質線性乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物所得之接枝改質乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物 (B) 時，可獲得具有良好模塑性之聚醯胺樹脂組成物。

較佳未改質線性乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物具有藉 GPC 測得之分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 不大於 3.0，且具有指示共聚物內單體序列分布的無規度之參數 (B 值) 為 1.0-1.4。

未改質線性乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴共聚物之 B 值為共聚物序列中衍生自各個單體之成分單位之組成分布指數，可由下式求出：

$$B = P_{OE} / (2P_O \cdot P_E)$$

## 五、發明說明 ( 15 )

其中  $P_E$  和  $P_O$  分別為未改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物所含乙烯成分之莫耳分量與  $\alpha$ -烯烴成分之莫耳分量；而  $P_{OE}$  為乙烯 /  $\alpha$ -烯烴交替序列數對全部二價序列數之比。

$P_E$ 、 $P_O$ 、和  $P_{OE}$  值可以下述方式測定。

於直徑 10mm 之試管內，約 200mg 未改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴共聚物均勻的溶解於 1ml 六氯丁二烯而得樣品，樣品之  $^{13}C$ -NMR 光譜係於下列測量條件下測得。

### 測量條件

測量溫度：120℃

測量頻率：20.05MHz

譜寬：1,500Hz

濾波寬度：1,500Hz

脈衝重複時間：4.2秒

脈衝寬度：7微秒

積分次數：2,000-5,000。

$P_E$ 、 $P_O$ 、和  $P_{OE}$  值可根據 G. J. Ray

(Macromolecules, 10, 773 (1977)), J. C. Randall (

Macromolecules, 15, 353 (1982) 和 K. Kimura (Polymer, 25, 4418 (1984)) 之報告由  $^{13}C$ -NMR 光譜測定。

當兩種單體交替分布於未改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物時，上式求出的 b 值變 2，而當兩種單體完全分開且聚合生成完整嵌段共聚物時變 0。

當使用由具有 B 值於前述範圍之未改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴

無規共聚物所得之接枝改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (B)

## 五、發明說明 ( 16 )

時，可獲得能提供具有絕佳低溫耐衝擊性之模塑產物的聚醯胺樹脂組成物。

線性乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物具有由該共聚物之特性黏度 ( $\eta$ ) 測得之  $g\eta^*$  值大於 0.95。

$g\eta^*$  值係由下式定義：

$$g\eta^* = (\eta) / (\eta)_{\text{空白組}}$$

其中 ( $\eta$ ) 為如上測量之乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物之特性黏度；而 ( $\eta$ )<sub>空白組</sub> 為具有如同該乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物之相等重量平均分子量 (藉光散射法測量) 但具有乙烯含量 70 莫耳 % 之線性乙烯 / 丙烯共聚物之特性黏度。

由具有前述性質之線性乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物，可獲得機械性質、耐候性、臭氧耐性、低溫耐性 (低溫撓性)、與耐熱性皆絕佳的聚醯胺樹脂組成物，和該組成物之模塑產物。

較佳用於本發明之長鏈分支乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物之  $\alpha$ -烯烴含量、特性黏度、玻璃轉變溫度、結晶度、分子量分布、和 B 值係同前述線性乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物。

長鏈分支乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物之  $g\eta^*$  值係於 0.2-0.95，較佳 0.4-0.9，更佳 0.5-0.85 之範圍。 $g\eta^*$  值可以前述方式測定。

乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物之  $g\eta^*$  值不大於 0.95 之事實顯示分子內生成長鏈分支。

較佳用於本發明之線性和長鏈分支乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



## 五、發明說明 ( 17 )

共聚物各自經由於含對應特定二茂金屬絡合物化合物之二茂金屬絡合物觸媒存在下，無規共聚合乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴而製備。

### 未改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物之製備

本發明使用之未改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物可經由於鈮觸媒(包括可溶性鈮化合物與鹵化烷基鋁化合物)或鈷觸媒(包括鈷二茂金屬絡合物化合物與有機鋁氧化合物)(如前述)存在下，無規共聚物乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴而製備。

用於鈮觸媒之可溶性鈮化合物範例包含四氯化鈮，氧三氯化鈮，單乙氧二氯化鈮，三乙醯基丙酮酸鈮，三乙醯基丙酮酸氧鈮。

用於鈮觸媒之鹵化烷基鋁之範例包含二氯化乙基鋁，單氯化二乙基鋁，倍半氯化乙基鋁，單溴化二乙基鋁，單氯化二異丁基鋁，二氯化異丁基鋁，和倍半氯化異丁基鋁。

用於鈷觸媒之鈷之二茂金屬絡合物化合物範例包含二溴化伸乙基雙(節基)鈷，二氯化二甲基伸矽烷基雙(2-甲基節基)鈷，二溴化雙(環戊二烯基)鈷，和二氯化雙(二甲基環戊二烯基)鈷。

用於鈷觸媒之有機鋁氧化合物範例包含鋁氧烷和苯不溶性有機鋁氧化合物。

鈷觸媒可含有有機鋁化合物及鈷與有機鋁氧化合物之二茂金屬絡合物化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(18)

有機鋁化合物之範例包含三異丁基鋁，氯化二甲基鋁，和倍半氯化甲氧鋁。

乙烯與 $\alpha$ -烯烴使用鈳觸媒或鈳觸媒之共聚合可於液態、懸浮液態、或介於二態間之中間態進行；任一種情況下，較佳使用惰性溶劑作為反應介質。

如前述，較佳用於本發明之線性和長鏈分支乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物各自如經由於含對應特定二茂金屬絡合物化合物之二茂金屬絡合物觸媒存在下，無規共聚物乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴而製備。

此處使用之二金屬絡合物觸媒並無特殊限制，但二茂金屬絡合物觸媒含有二茂金屬絡合物化合物[a]。例如，二茂金屬絡合物觸媒可由二茂金屬絡合物化合物[a]，有機鋁氧化合物[b]，及/或與二茂金屬絡合物化合物[a]反應形成離子對之化合物[c]而生成；或可由二茂金屬絡合物化合物[a]，有機鋁氧化合物[b]，及/或形成離子對之化合物[c]，和有機鋁化合物[d]而生成。

二茂金屬絡合物化合物[a]

製備線性乙烯/ $\alpha$ -烯烴共聚物橡膠用之二茂金屬絡合物化合物[a]，為例如下式[I]表示之化合物。



式[I]中，M為選自週期表IVB族之過渡金屬，特別是鈳，鈦或鉛，及x為過渡金屬之價數。

L為配位於過渡金屬之配位基。至少一種配位基L為具有環戊二烯基骨架之配位基，而具有環戊二烯基骨架之配

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(19)

位基可具有取代基。

具有環戊二烯基骨架之配位基範例包含環戊二烯基；烷基或環烷基取代之環戊二烯基，例如，甲基環戊二烯基，乙基環戊二烯基，正或異丙基環戊二烯基，正、異、第二或第三丁基環戊二烯基，己基環戊二烯基，辛基環戊二烯基，二甲基環戊二烯基，三甲基環戊二烯基，四甲基環戊二烯基，五甲基環戊二烯基，甲基乙基環戊二烯基，甲基丙基環戊二烯基，甲基丁基環戊二烯基，甲基己基環戊二烯基，甲基苄基環戊二烯基，乙基丁基環戊二烯基，乙基己基環戊二烯基，和甲基環己基環戊二烯基；節基；4,5,6,7-四氫節基；和芴基。

此等基可以鹵原子或三烷基矽烷基取代。

前述基中特佳為烷基取代之環戊二烯基。

當式 [I] 表示之化合物具有二或多個含環戊二烯基骨架之基作為配位基 L 時，其中二基可經由下列各基彼此鍵結：伸烷基如伸乙基或伸丙基，取代之伸烷基如亞異丙基或二苯基亞甲基，伸矽烷基，或取代伸矽烷基如二甲基伸矽烷基，二苯基伸矽烷基或甲基苯基伸矽烷基。

含環戊二烯基骨架之配位基以外之 L (後文偶爾簡稱「其他 L」) 之範例包含 1-12 個碳原子之烴基，烷氧基，芳氧基，鹵原子，氫，和含磺酸之基 ( $-SO_3R$  其中  $R$  為烷基，以鹵原子取代之烷基，芳基，或以鹵原子或烷基取代之芳基)。

1-12 個碳原子之烴基範例包含烷基，環烷基，芳基和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明(20)

芳烷基。

特別，值得一提者為：

烷基，例如，甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第二丁基，第三丁基，戊基，己基，辛基，癸基，和十二碳基；

環烷基，例如，環戊基和環己基；

芳基，例如，苯基和甲苯基；及

芳烷基，例如，苄基和第三丁基苯基。

烷氧基之範例包含甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基，第二丁氧基，第三丁氧基，戊氧基，己氧基，和辛氧基。

芳氧基之範例包含苯氧基。

含磺酸之基(-SO<sub>3</sub>R<sup>a</sup>)之範例包含甲烷磺酸基，對-甲苯磺酸基，三氟甲烷磺酸基和對-氯苯磺酸基。

鹵原子之範例包含氟，氯，溴和碘。

上述二茂金屬絡合物化合物其中過渡金屬價數為4或4以上者特別可以下式[I-a]表示：



其中M為前述過渡金屬，R<sup>2</sup>為含環戊二烯基骨架之基(配位基)，R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>各自分別為上式[I]之含環戊二烯基骨架之基或其它L，k為不小於1之整數，及k+l+m+n=4。

以下列舉含鋅作為M和含有至少兩個含環戊二烯基骨架之配位基之二茂金屬絡合物化合物範例。

雙(環戊二烯基)鋅單氯化物單氫化物，

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ( 2<sup>1</sup> )

- 雙 (環戊二烯基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (環戊二烯基) 鋅 二 溴 化 物 ，
- 雙 (環戊二烯基) 甲 基 鋅 單 氯 化 物 ，
- 雙 (環戊二烯基) 鋅 苯 氧 單 氯 化 物 ，
- 雙 (甲 基 環 戊 二 烯 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (乙 基 環 戊 二 烯 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (正 丙 基 環 戊 二 烯 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (異 丙 基 環 戊 二 烯 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (第 三 丁 基 環 戊 二 烯 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (正 丁 基 環 戊 二 烯 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (第 二 丁 基 環 戊 二 烯 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (異 丁 氧 環 戊 二 烯 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (己 基 環 戊 二 烯 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (辛 基 環 戊 二 烯 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (苧 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (4, 5, 6, 7-四 氫 苧 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (苧 基) 鋅 二 溴 化 物 ，
- 雙 (環 戊 二 烯 基) 鋅 二 甲 基 ，
- 雙 (環 戊 二 烯 基) 鋅 甲 氧 氯 化 物 ，
- 雙 (環 戊 二 烯 基) 鋅 乙 氧 氯 化 物 ，
- 雙 (苈 基) 鋅 二 氯 化 物 ，
- 雙 (環 戊 二 烯 基) 鋅 雙 (甲 烷 磺 酸 基) ，
- 雙 (環 戊 二 烯 基) 鋅 雙 (對 甲 苯 磺 酸 基) ，
- 雙 (環 戊 二 烯 基) 鋅 雙 (三 氟 甲 烷 磺 酸 基) ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(22)

- 雙(甲基環戊二烯基)銻雙(三氟甲烷磺酸基),  
 雙(乙基環戊二烯基)銻雙(三氟甲烷磺酸基),  
 雙(丙基環戊二烯基)銻雙(三氟甲烷磺酸基),  
 雙(丁基環戊二烯基)銻雙(三氟甲烷磺酸基),  
 雙(己基環戊二烯基)銻雙(三氟甲烷磺酸基),  
 雙(1,3-二甲基環戊二烯基)銻雙(三氟甲烷磺酸基),  
 雙(1-甲基-3-乙基環戊二烯基)銻雙(三氟甲烷磺酸基),  
 雙(1-甲基-3-丙基環戊二烯基)銻雙(三氟甲烷磺酸基),  
 雙(1-甲基-3-丁基環戊二烯基)銻雙(三氟甲烷磺酸基),  
 雙(1,3-二甲基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(1-甲基-3-乙基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(1-甲基-3-丙基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(1-甲基-3-丁基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(1-甲基-3-己基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(1-甲基-3-辛基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(1-乙基-3-丁基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(三甲基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(四甲基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(五甲基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(甲基苄基環戊二烯基)銻二氯化物,  
 雙(乙基己基環戊二烯基)銻二氯化物,及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 23 )

雙 ( 甲基環己基環戊二烯基 ) 鋅二氯化物。

亦用於本發明之化合物為其中上列化合物範例中之 1,3-位置取代之環戊二烯基以 1,2-位置取代之環戊二烯基置換者。

又，亦可使用上式 [I-a] 表示之橋連型二茂金屬絡合物化合物，其中  $R^2$ ， $R^3$ ， $R^4$  和  $R^5$  中之至少二者，例如， $R^2$  和  $R^3$ ，為含環戊二烯基骨架之基 ( 配位基 )，及其中至少二基係經由伸烷基，取代伸烷基，伸矽烷基或取代伸矽烷基彼此鍵結。此種情況下， $R^4$  和  $R^5$  各自分別為其它 L ( 述於式 [I] )。

以下列舉此種橋連型二茂金屬絡合物化合物範例。

伸乙基雙 ( 節基 ) 二甲基鋅，

伸乙基雙 ( 節基 ) 鋅二氯化物，

伸乙基雙 ( 節基 ) 鋅雙 ( 三氟甲烷磺酸基 )，

伸乙基雙 ( 節基 ) 鋅雙 ( 甲烷磺酸基 )，

伸乙基雙 ( 節基 ) 鋅雙 ( 對 - 甲苯磺酸基 )，

伸乙基雙 ( 節基 ) 鋅雙 ( 對 - 氯苯磺酸基 )，

伸乙基雙 ( 4,5,6,7-四氫節基 ) 鋅二氯化物，

亞異丙基 ( 環戊二烯基 - 苄基 ) 鋅二氯化物，

亞異丙基 ( 環戊二烯基 - 甲基環戊二烯基 ) 鋅二氯化物，

二甲基伸矽烷基雙 ( 環戊二烯基 ) 鋅二氯化物，

二甲基伸矽烷基雙 ( 甲基環戊二烯基 ) 鋅二氯化物，

二甲基伸矽烷基雙 ( 二甲基環戊二烯基 ) 鋅二氯化物，

二甲基伸矽烷基雙 ( 三甲基環戊二烯基 ) 鋅二氯化物，

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

裝

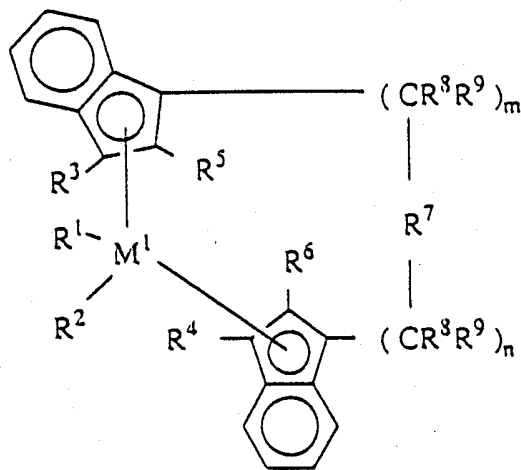
訂

線

## 五、發明說明 (24)

二甲基伸矽烷基雙(節基)鋯二氯化物，  
 二甲基伸矽烷基雙(節基)鋯雙(三氟甲烷磺酸基)，  
 二甲基伸矽烷基雙(4,5,6,7-四氫節基)鋯二氯化物，  
 二甲基伸矽烷基雙(環戊二烯基-苄基)鋯二氯化物，  
 二苯基伸矽烷基雙(節基)鋯二氯化物，及  
 甲基苯基伸矽烷基雙(節基)鋯二氯化物。

此外，亦可使用下式[A]二茂金屬絡合物化合物，述於日本特許公開案第268307/1992號。



... [A]

式[A]中， $M^1$ 為週期表IVB之過渡金屬，特別是鈦，鋯或鉛。

$R^1$ 與 $R^2$ 可彼此相同或互異，各自為氫；1-10個碳原子，較佳1-3個碳原子之烷基；1-10個碳原子，較佳1-3個碳原子之烷氧基；6-10個碳原子，較佳6-8個碳原子之芳基；6-10個碳原子，較佳6-8個碳原子之芳氧基；2-10個碳原子，較佳2-4個碳原子之烯基；7-40個碳原子，較佳7-10個碳原子之芳烷基；7-40個碳原子，較佳7-12個碳原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄



五、發明說明 ( 25 )

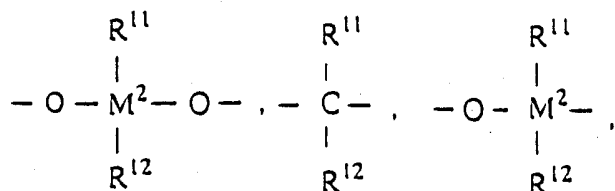
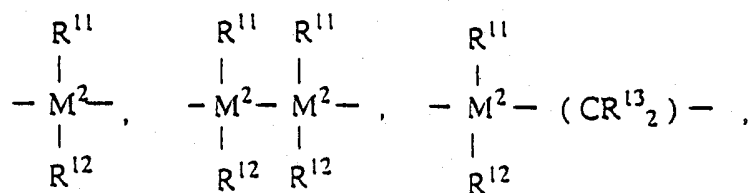
子之烷芳基； 8-40個碳原子，較佳 8-12個碳原子之芳烯基；或鹵原子，較佳為氯。

R<sup>3</sup>與 R<sup>4</sup>可彼此相同或互異，各自為氫；鹵原子，較佳為氟，氯或溴； 1-10 個碳原子，較佳 1-4個碳原子之烷基，其可經鹵化； 6-10 個碳原子，較佳 6-8個碳原子之芳基；或 -NR<sup>10</sup><sub>2</sub>； -SR<sup>10</sup>； -OSiR<sup>10</sup><sub>3</sub>； -SiR<sup>10</sup><sub>3</sub>；或 -PR<sup>10</sup><sub>2</sub>基 ( R<sup>10</sup>為鹵原子，較佳為氯； 1-10個碳原子，較佳 1-3個碳原子之烷基；或 6-10個碳原子，較佳 6-8個碳原子之芳基 )。

R<sup>3</sup>與 R<sup>4</sup>各自較佳為氫。

R<sup>5</sup>與 R<sup>6</sup>可彼此相同或互異，較佳彼此相同，且 R<sup>5</sup>與 R<sup>6</sup>同 R<sup>3</sup>與 R<sup>4</sup>，但 R<sup>5</sup>與 R<sup>6</sup>各自不為氫。R<sup>5</sup>與 R<sup>6</sup>各自較佳為可經鹵化之 1-4 個碳原子之烷基，特別是甲基，乙基，丙基，異丙基，丁基，異丁基，或三氟甲基，較佳為甲基。

R<sup>7</sup>以下式表示：



=BR<sup>11</sup>, =AlR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO,  
=PR<sup>11</sup> 或 =P(O)R<sup>11</sup>

其中 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, 與 R<sup>13</sup> 可彼此相同或互異，各自為氫；鹵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

### 五、發明說明 ( 26 )

原子； 1-10個碳原子，較佳 1-4 個碳原子之烷基，更佳為甲基； 1-10個碳原子之氟烷基，較佳三氟甲基； 6-10個碳原子，較佳 6-8個碳原子之芳基； 6-10 個碳原子之氟芳基，較佳為五氟苯基； 1-10個碳原子，較佳 1-4 個碳原子之烷氧基，特佳為甲氧基； 2-10個碳原子，較佳 2-4 個碳原子之烯基； 7-40個碳原子，較佳 7-10個碳原子之芳烷基； 8-40個碳原子，較佳 8-12個碳原子之芳烯基； 或 7-40個碳原子，較佳 7-12個碳原子之烷芳基； 或者  $R^{11}$  與  $R^{12}$ ，或  $R^{11}$ 與  $R^{13}$ 可與其鏈結之碳原子形成環。

$M^2$ 為矽，銻或錫，較佳為矽或銻。

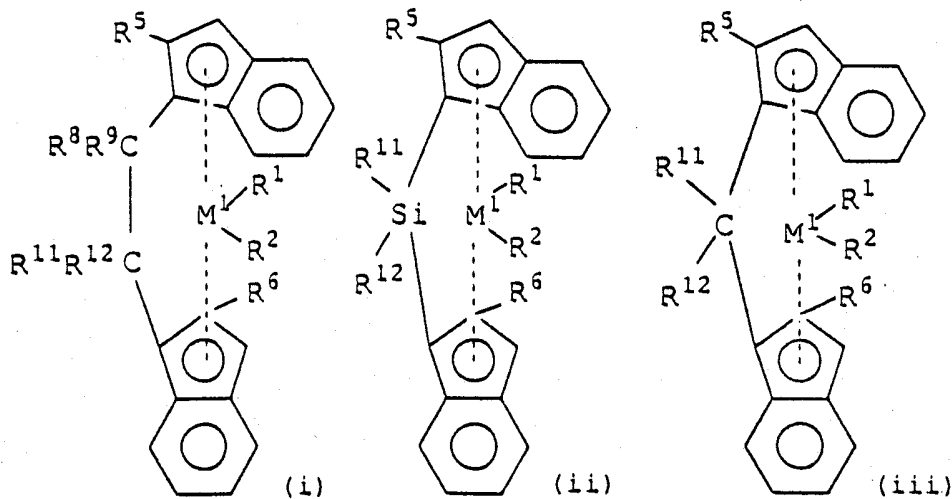
$R^7$ 較佳為  $=CR^{11}R^{12}$ ， $=SiR^{11}R^{12}$ ， $=GeR^{11}R^{12}$ ， $-O-$ ， $-S-$ ， $=SO$ ， $=PR^{11}$ ， $=P(O)R^{11}$ 。

$R^8$ 與  $R^9$ 可彼此相同或互異且同  $R^{11}$ 。

$m$ 與  $n$ 可彼此相同或互異且各自為 0，1或 2，較佳 0 或 1，而  $m+n$ 為 0，1或 2，較佳為 0或 1。

可滿足前述條件之特佳二茂金屬絡合物化合物為下式

(i)至 (iii)表示之化合物。



### 五、發明說明 ( 27 )

上式 (i), (ii) 和 (iii) 中,  $M^1$  為鋅或鉛,  $R^1$  和  $R^2$  各自為甲基, 或氯,  $R^5$  及  $R^6$  各自為甲基, 乙基或三氟甲基, 及  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$  和  $R^{12}$  同前述。

式 (i), (ii) 和 (iii) 表示之化合物中以下列化合物為特佳。

外消旋 - 伸乙基 (2-甲基 - 1-節基)<sub>2</sub> 鋅二氯化物,

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 (2-甲基 - 1-節基)<sub>2</sub> 鋅二氯化物,

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 (2-甲基 - 1-節基)<sub>2</sub> 鋅二甲基

外消旋 - 伸乙基 (2-甲基 - 1-節基)<sub>2</sub> 鋅二甲基,

外消旋 - 苯基 (甲基) 伸矽烷基 (2-甲基 - 1-節基)<sub>2</sub> 鋅二氯化物,

外消旋 - 二苯基伸矽烷基 (2-甲基 - 1-節基)<sub>2</sub> 鋅二氯化物,

外消旋 - 甲基伸乙基 (2-甲基 - 1-節基)<sub>2</sub> 鋅二氯化物,

及

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 (2-乙基 - 1-節基)<sub>2</sub> 鋅二氯化物。

前述二茂金屬絡合物化合物可藉習知方式製備 (參見日本特許公開案第 268307/1992 號)。

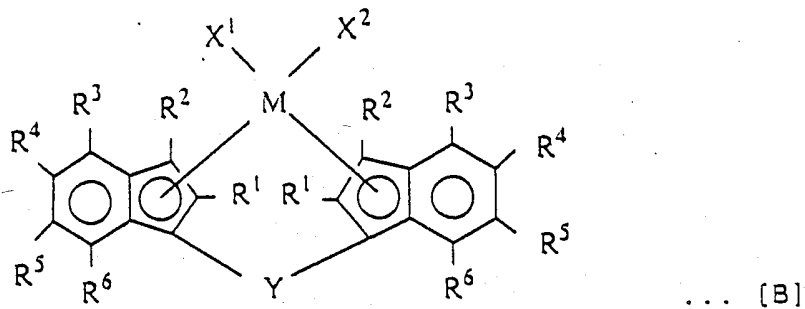
本發明中, 亦可使用下式 [B] 表示之過渡金屬化合物 (二茂金屬絡合物化合物)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 (28)



式 [B] 中，M 為週期表 IVB 族之過渡金屬，特別是鈦，鋳或鉛。

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自為氫，鹵原子，1-20 個碳原子之烴基，1-20 個碳原子之鹵化烴基，含矽之基，含氧之基，含硫之基，含氮之基，或含磷之基。

鹵原子之範例包含氟，氯，溴和碘。

1-20 個碳原子之烴基範例包含烷基，例如，甲基，乙基，丙基，丁基，己基，環己基，辛基，壬基，十二碳基，廿碳基，原冰片基，和金剛烷基；烯基，例如，乙烯基，丙烯基，和環己烯基；芳烷基，例如，苄基，苯乙基，和苯丙基；及芳基，例如，苯基，甲苯基，二甲基苯基，三甲基苯基，乙苯基，丙苯基，聯苯基，萘基，甲萘基，蒽基，和菲基。

鹵化烴基之範例包含其中如上舉例之烴基以鹵原子取代者。

含矽之基之範例包含單烴取代之矽烷基，例如，甲基矽烷基和苯基矽烷基；二烴取代之矽烷基，例如，二甲基矽烷基，和二苯基矽烷基；三烴取代之矽烷基，例如，三

(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)

甲基矽烷基，三乙基矽烷基，三丙基矽烷基，三環己基矽烷基，三苯基矽烷基，二甲基苯基矽烷基，甲基二苯基矽烷基，三甲苯矽烷基，和三萘基矽烷基；烴取代之矽烷基之矽烷基醚，例如，三甲基矽烷基醚；矽取代之烷基，例如，三甲基矽烷基甲基；和矽取代之芳基，例如，三甲基矽烷基苯基。

含氧之基之範例包含羥基；烷氧基，例如，甲氧基，乙氧基，丙氧基，和丁氧基；芳氧基，例如，苯氧基，甲基苯氧基，二甲基苯氧基，和萘氧基；及芳烷氧基，例如，苯甲氧基，和苯乙氧基。

含硫之基之範例包含其中以上舉例之含氧之基中之氧以硫置換的取代基。

含氮之基之範例包含胺基；烷胺基，例如，甲胺基，二甲胺基，二乙胺基，二丙胺基，二丁胺基，和二環己胺基；及芳胺基，或烷芳胺基，例如，苯胺基，二苯胺基，二甲苯胺基，二萘胺基，和甲苯胺基。

含磷之基之範例包含膦基，例如，二甲基膦基和二苯基膦基。

其中， $R^1$ 較佳為烴基，特佳為1-3個碳原子之烴基，亦即甲基，乙基，或丙基。 $R^2$ 較佳為氫或烴基，特佳為氫或1-3個碳原子之烴基，亦即甲基，乙基，或丙基。

$R^3$ ， $R^4$ ， $R^5$ 和 $R^6$ 各自分別為氫，鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化烴基。其中以氫，烴基或鹵化烴基為佳。成為 $R^3$ 與 $R^4$ ， $R^4$ 與 $R^5$ ，和 $R^5$ 與 $R^6$ 中之至少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

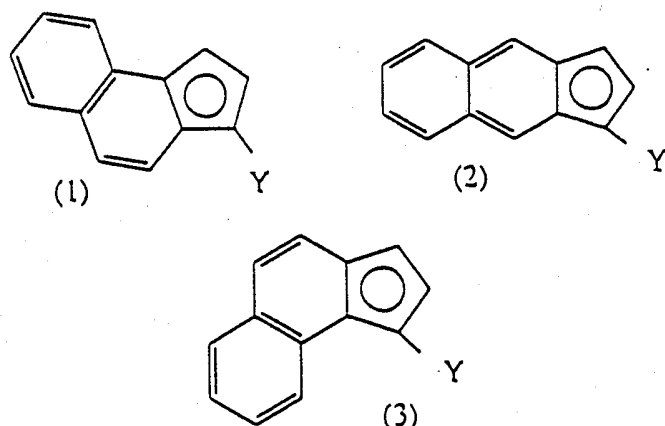
### 五、發明說明 (30)

一對可與其鍵結之碳原子形成單環芳香環。

當有兩個或多個烴基或鹵化烴基時，形成芳香環以外之基可彼此鍵結形成一個環。當  $R^6$  為芳族基以外之取代基時，較佳為氫。

鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化烴基之範例同  $R^1$  和  $R^2$ 。

含有成對  $R^3$  與  $R^4$ ， $R^4$  與  $R^5$ ，和  $R^5$  與  $R^6$  中之至少一對形成的單環芳香環且與 M 配位之配位基範例包含下列。



其中以式 (1) 表示之配位基為佳。

芳香環可以鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化烴基取代。

用作為芳香環之取代基之鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化烴基範例同  $R^1$  和  $R^2$  所述者。

$X^1$  和  $X^2$  各自分別為氫，鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化烴基，含氧之基或含硫之基。

鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化

## 五、發明說明 (31)

烴基和含氧之基之範例包含同 R<sup>1</sup>和 R<sup>2</sup>所述者。

含硫之基之範例包含同對 R<sup>1</sup>和 R<sup>2</sup>所述者；磺酸基，例如，甲基磺酸基，三氟甲烷磺酸基，苯基磺酸基，苄基磺酸基，對-甲苯磺酸基，三甲基苯磺酸基，三異丁基苯磺酸基，對-氯苯磺酸基，和五氟苯磺酸基；和亞磺酸基，例如，甲基亞磺酸基，苯基亞磺酸基，苄基亞磺酸基，對甲苯亞磺酸基，三甲苯亞磺酸基，和五氟苯亞磺酸基。

Y為 1-20個碳原子之二價烴基，1-20個碳原子之二價鹵化烴基，二價含矽之基，二價含鋅之基，二價含錫之基，-O-，-CO-，-S-，-SO-，-SO<sub>2</sub>-，-NR<sup>7</sup>-，-P(R<sup>7</sup>)-，-P(O)(R<sup>7</sup>)-，-BR<sup>7</sup>或-A1R<sup>7</sup>- (R<sup>7</sup>為氫，鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化烴基)。

1-20個碳原子之二價烴基範例包含伸烷基，例如，亞甲基，二甲基亞甲基，1,2-伸乙基，二甲基-1,2-伸乙基，1,3-三亞甲基，1,4-四亞甲基，1,2-伸環己基，和1,4-伸環己基；和芳基伸烷基，例如，二苯基亞甲基，二苯基-1,2-伸乙基。

二價鹵化烴基之範例包含其中如上舉例說明的 1-20個碳原子之二價烴基經鹵化者，例如，氯亞甲基。

二價含矽之基之範例包含烷基伸矽烷基，烷芳基伸矽烷基，和芳基伸矽烷基，例如，甲基伸矽烷基，二甲基伸矽烷基，二乙基伸矽烷基，二(正丙基)伸矽烷基，二(異丙基)伸矽烷基，二(環己基)伸矽烷基，甲基苯基伸矽烷基，二苯基伸矽烷基，二(對-甲苯基)伸矽烷基，和二(對

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明 (32)

- 氯苯基) 伸矽烷基；和烷基二伸矽烷基，烷芳基二伸矽烷基，和芳基二伸矽烷基，例如，四甲基-1,2-二伸矽烷基，和四苯基-1,2-二伸矽烷基。

二價含鍺之基之範例包含其中如上舉例說明的二價含矽之基中之矽以鍺置換之基。

二價含錫之基之範例包含其中如上舉例說明的二價含矽之基中之矽以錫置換之基。

R<sup>7</sup> 為同 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 所述之鹵原子，1-20 個碳原子之烴基，1-20 個碳原子之鹵化烴基。

前述基中，較佳為二價含矽之基，二價含鍺之基，和二價含錫之基，更佳為二價含矽之基。其中特佳為烷基伸矽烷基，烷芳基伸矽烷基，和芳基伸矽烷基。

以下列出式 [B] 表示之過渡金屬化合物範例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

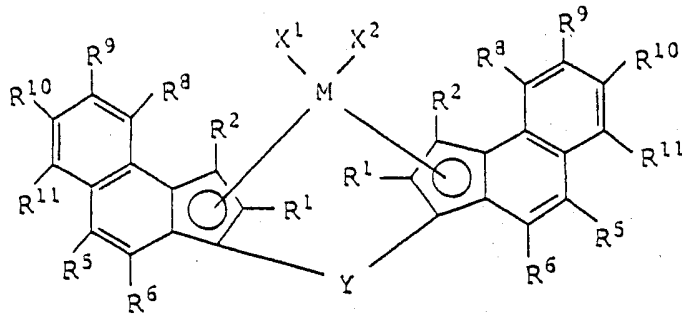
裝

訂

線



五、發明說明 ( 33 )



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	Y	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMePh	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiPh <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	Si(pMePh) <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	Si(pClPh) <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	GeMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SnMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Br	Br	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Ti
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Hf
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	SiPh <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> *1	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>2</sub> *1	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr

\*1: R<sup>5</sup>與R<sup>11</sup>彼此鍵結形成一個五員環。

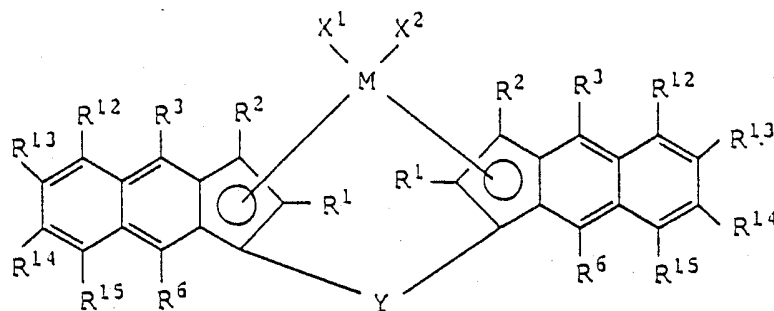
Me: 甲基 · Et: 乙基; Ph: 苯基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ( 34 )



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup>	Y	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiPh <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	CH <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	CH <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	H	H	CH <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr

\*2: R<sup>3</sup>與R<sup>12</sup>, 及R<sup>6</sup>與R<sup>15</sup>彼此分別鍵結形成一個五員環。

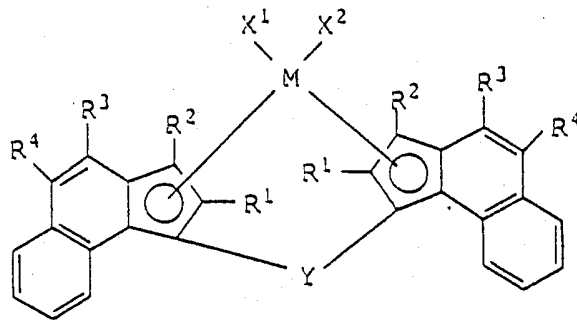
Me: 甲基; Ph: 苯基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ( 35 )



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Y	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	M
H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
H	CH <sub>3</sub>	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr

Me: 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 ( 36 )

本發明亦可使用上述化合物中鋅以鈦或鉛置換之過渡金屬化合物。

過渡金屬化合物之外消旋改質通常用作烯烴聚合觸媒成分，但亦可使用 R 型或 S 型。

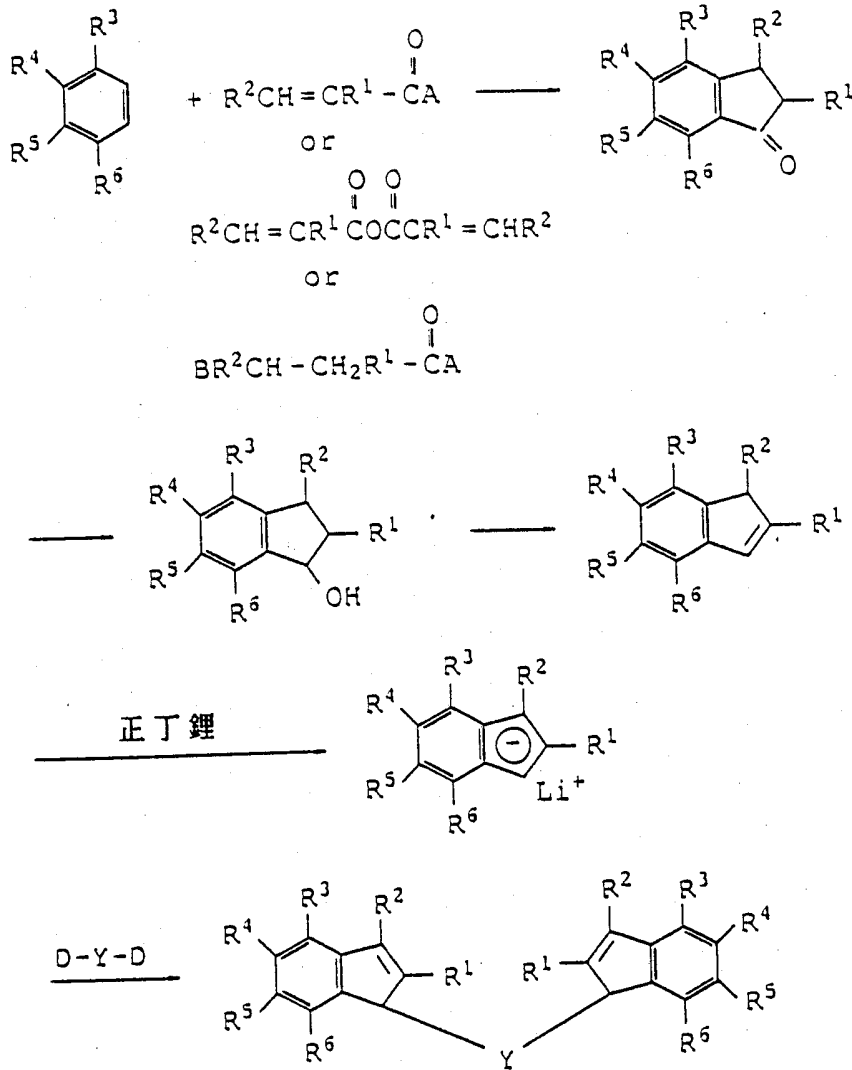
過渡金屬化合物之衍生物配位基可根據尋常有機合成，例如，經由下述反應途徑合成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ( 37 )



A, B和D表示鹵原子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

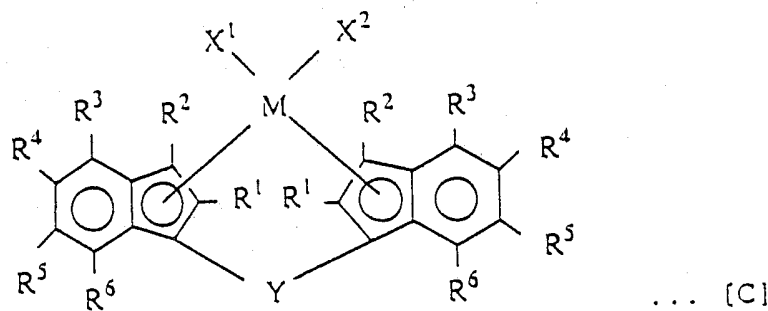
裝

訂

五、發明說明 ( 38 )

可用於本發明之過渡金屬化合物可根據習知方法，例如，日本特許公開案第 268037/1992 號所述方法由此等節衍生物合成。

本發明中亦可使用下式 [C] 表示之過渡金屬化合物 (二茂金屬絡合物化合物)。



式 [C] 中，M，R<sup>1</sup>，R<sup>2</sup>，R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup>，和 R<sup>6</sup> 同前述式 [B]。

R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 中，含 R<sup>3</sup> 之兩個基較佳為烷基，更佳 R<sup>3</sup> 和 R<sup>5</sup>，或 R<sup>3</sup> 和 R<sup>6</sup> 為烷基。烷基較佳為第二或第三烷基，可以鹵原子或含矽之基取代。鹵原子或含矽之基之範例包含如對 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 所述之取代基。

R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 中，烷基以外之基各自較佳為氫。

烷基 (1-20 個碳原子之烴基) 之範例包含鏈狀烷基，和環系烷基，例如，甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第二丁基，第三丁基，戊基，己基，環己基，庚基，辛基，壬基，十二碳基，廿碳基，原冰片基，和金剛烷基；和芳烷基，例如，苄基，苯乙基，苯丙基，和甲苯甲基。此等基可含雙鍵或參鍵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明(39)

選自  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  和  $R^6$  中之二基可彼此鍵結形成芳香環以外之單環或多環。

鹵原子之範例同對  $R^1$  和  $R^2$  所述。

$X^1$ ,  $X^2$ , Y 和  $R^7$  同上式 [B]。

以下列舉式 [C] 表示之二茂金屬絡合物化合物(過渡金屬化合物)範例。

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(4,7-二甲基-1-節基)鋯二氯化物,

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,4,7-三甲基-1-節基)鋯二氯化物,

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,4,6-三甲基-1-節基)鋯二氯化物,

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,5,6-三甲基-1-節基)鋯二氯化物,

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,4,5,6-四甲基-1-節基)鋯二氯化物,

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,4,5,6,7-五甲基-1-節基)鋯二氯化物,

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-正丙基-7-甲基-1-節基)鋯二氯化物,

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋯二氯化物,

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋯二氯化物,

(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)

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-6-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-甲基-6-異丙基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-5-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4,6-二異丙基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4,6-二異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丁基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-第二丁基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4,6-二(第二丁基)-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-第三丁基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-環己基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-苄基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-苯乙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象



## 五、發明說明(41)

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基二氯甲基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-氯甲基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-三甲矽烷基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-三甲矽烷氧甲基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二乙基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二(異丙基)伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二(正丁基)伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二(環己基)伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-甲基苯基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙(2-甲基-4,6-二(異丙基)-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二(對-甲苯基)伸矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明 ( 42 )

外消旋 - 二 ( 對 - 氯 苯 基 ) 伸 矽 烷 基 - 雙 ( 2 - 甲 基 - 4 - 異 丙 基 - 7 - 甲 基 - 1 - 節 基 ) 鋅 二 氯 化 物 ,

外 消 旋 - 二 甲 基 伸 矽 烷 基 - 雙 ( 2 - 甲 基 - 4 - 異 丙 基 - 7 - 甲 基 - 1 - 節 基 ) 鋅 二 溴 化 物 ,

外 消 旋 - 二 甲 基 伸 矽 烷 基 - 雙 ( 2 - 甲 基 - 4 - 異 丙 基 - 7 - 甲 基 - 1 - 節 基 ) 鋅 二 甲 基 ,

外 消 旋 - 二 甲 基 伸 矽 烷 基 - 雙 ( 2 - 甲 基 - 4 - 異 丙 基 - 7 - 甲 基 - 1 - 節 基 ) 鋅 甲 基 氯 化 物 ,

外 消 旋 - 二 甲 基 伸 矽 烷 基 - 雙 ( 2 - 甲 基 - 4 - 異 丙 基 - 7 - 甲 基 - 1 - 節 基 ) 鋅 - 雙 ( 甲 烷 磺 酸 基 ) ,

外 消 旋 - 二 甲 基 伸 矽 烷 基 - 雙 ( 2 - 甲 基 - 4 - 異 丙 基 - 7 - 甲 基 - 1 - 節 基 ) 鋅 雙 ( 對 - 苯 基 亞 磺 酸 基 ) ,

外 消 旋 - 二 甲 基 伸 矽 烷 基 - 雙 ( 2 - 甲 基 - 3 - 甲 基 - 4 - 異 丙 基 - 6 - 甲 基 - 1 - 節 基 ) 鋅 二 氯 化 物 ,

外 消 旋 - 二 甲 基 伸 矽 烷 基 - 雙 ( 2 - 乙 基 - 4 - 異 丙 基 - 6 - 甲 基 - 1 - 節 基 ) 鋅 二 氯 化 物 , 和

外 消 旋 - 二 甲 基 伸 矽 烷 基 - 雙 ( 2 - 苯 基 - 4 - 異 丙 基 - 6 - 甲 基 - 1 - 節 基 ) 鋅 二 氯 化 物 ,

本 發 明 亦 可 使 用 上 述 化 合 物 中 鋅 以 鈦 或 鉛 置 換 之 過 渡 金 屬 化 合 物 。

通 常 使 用 過 渡 金 屬 化 合 物 之 外 消 旋 改 質 , 但 亦 可 使 用 R 型 或 S 型 。

過 渡 金 屬 化 合 物 之 節 衍 生 物 配 位 基 可 根 據 尋 常 有 機 合 成 , 例 如 , 經 由 前 述 反 應 途 徑 合 成 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

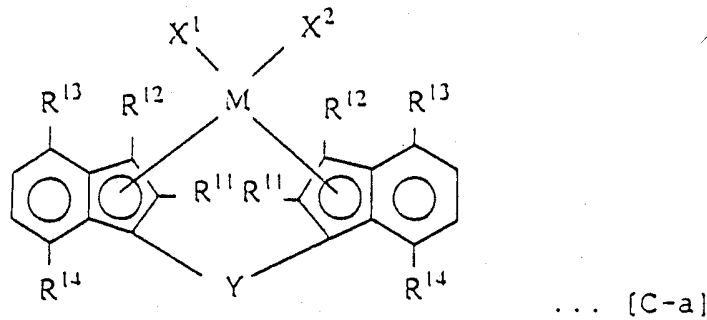
裝

訂

## 五、發明說明 ( 43 )

式 [C] 表示之過渡金屬化合物 (二茂金屬絡合物化合物) 可根據習知方法，例如，日本特許公開案第 268307/1992 號所述方法由此等衍生物合成。

前述二茂金屬絡合物化合物中，特佳使用下式 [C-a] 和 [B-a] 表示之化合物。式 [C-a] 表示之二茂金屬絡合物化合物含於式 [C] 表示之化合物和式 [B-a] 表示之二茂金屬絡合物化合物含於式 [B] 表示之化合物。



式 [C-a] 中 M 為週期表 IVB 族之過渡金屬原子，特別是鈦，鋯或鉛，較佳為鋯。

R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup>

R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 各自為氫，鹵原子，1-20 個碳原子之烴基其可取代有鹵原子，含矽之基，含氧之基，含硫之基，含氮之基，或含磷之基。

1-20 個碳原子之烴基之範例包含；

烷基，例如，甲基，乙基，丙基，正丁基，異丁基，第二丁基，第三丁基，戊基，新戊基，己基，環己基，辛基，壬基，十二碳基，廿碳基，原冰片基，和金剛烷基；

烯基，例如，乙烯基，丙烯基和環己烯基；

## 五、發明說明 ( 44 )

芳烷基，例如，苄基，苯乙基，和苯丙基；及

芳基，例如，苯基，甲苯基，二甲基苯基，三甲基苯基，乙基苯基，丙基苯基，聯苯基， $\alpha$ -或 $\beta$ -萘基，甲萘基，蒽基，菲基，苝基，嵌二萘基，蒗基，苯嵌萘基，醌蒽烯基，四氫萘基，四氫節基，和聯苯基。

此等烴基可以鹵原子，如氟，氯，溴和碘，或有機矽烷基和三甲矽烷基，三乙矽烷基，和三苯矽烷基取代。

含氧之基之範例包含烴基；烷氧基，例如，甲氧基，乙氧基，丙氧基，和丁氧基；芳氧基，例如，苯氧基，甲苯氧基，二甲基苯氧基，和萘氧基；和芳烷基，如苯甲氧基，和苯乙氧基。

含硫之基之範例包含如上舉例說明之含氧之基中之氧以硫置換之取代基；磺酸基，如甲基磺酸基，三氟甲烷磺酸基，苯基磺酸基，苄基磺酸基，對-甲苯磺酸基，三甲基苯磺酸基，三異丁基苯磺酸基，對-氯苯磺酸基，和五氟苯磺酸基；和亞磺酸基，如甲基亞磺酸基，苯基亞磺酸基，苄基亞磺酸基，對-甲苯亞磺酸基，三甲基苯亞磺酸基，和五氟苯亞磺酸基。

含氮之基之範例包含胺基；烷胺基，例如，甲胺基，二甲胺基，二乙胺基，二丙胺基，二丁胺基，和二環己胺基；和芳胺基，或烷芳胺基，和苯胺基，二苯基胺基，二甲苯基胺基，二萘基胺基，和甲基苯基胺基。

含磷之基之範例包含二甲基膦基和二苯基膦基。

其中， $R^{11}$ 較佳為烴基，特佳為1-3個碳原子之烴基，

## 五、發明說明 (45)

亦即甲基，乙基，或丙基。

$R^{12}$ 較佳為氫或烴基，特佳為氫或1-3個碳原子之烴基，亦即甲基，乙基，或丙基。

 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 

$R^{13}$ 和 $R^{14}$ 各自為1-20個碳原子之烷基而其範例同前述。 $R^{13}$ 較佳為第二或第三烷基。 $R^{14}$ 可含雙鍵或參鍵。

 $X^1$ 和 $X^2$ 

$X^1$ 和 $X^2$ 可彼此相同或互異且各自為氫，鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化烴基，含氧之基，或含硫之基。此等基之範例如前述。 $X^1$ 和 $X^2$ 各自較佳為鹵原子，或1-20個碳原子之烴基。

Y

Y為1-20個碳原子之二價烴基，1-20個碳原子之二價鹵化烴基，二價含矽之基，二價含鋅之基，二價含錫之基， $-O-$ ， $-CO-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-NR^{15}-$ ， $-P(R^{15})-$ ， $-P(O)(R^{15})$ ， $-BR^{15}$ 或 $-AlR^{15}-$ ( $R^{15}$ 為氫，鹵原子，1-20個碳原子之烴基，1-20個碳原子之鹵化烴基)。

1-20個碳原子之二價烴基包含伸烷基，例如，亞甲基，二甲基亞甲基，1,2-伸乙基，二甲基-1,2-伸乙基，1,3-三亞甲基，1,4-四亞甲基，1,2-伸環己基，和1,4-伸環己基；和芳基伸烷基，如二苯基亞甲基，和二苯基-1,2-伸乙基。

二價鹵化烴基之範例包含如上舉例說明之1-20個碳原子之二價烴基經鹵化，例如，氯亞甲基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

線

### 五、發明說明 ( 46 )

二價含矽之基之範例包含烷基伸矽烷基，烷芳基伸矽烷基，和芳基伸矽烷基，例如，甲基伸矽烷基，二甲基伸矽烷基，二乙基伸矽烷基，二(正丙基)伸矽烷基，二(異丙基)伸矽烷基，二(環己基)伸矽烷基，甲基苯基伸矽烷基，二苯基伸矽烷基，二(對-甲苯基)伸矽烷基，和二(對-氯苯基)伸矽烷基；和烷基二矽烷基，烷芳基二矽烷基，和芳基二矽烷基，例如，四甲基-1,2-二矽烷基，和四苯基-1,2-二矽烷基。

二價含鋳之基之範例包含如上舉例說明之二價含矽之基中之矽以鋳置換之基。

$R^{15}$  為如前述之相同氫，鹵原子，1-20 個碳原子之烴基，1-20 個碳原子之鹵化烴基。

其中，Y 較佳為二價含矽之基或二價含鋳之基，更佳為二價含矽之基，特佳為烷基伸矽烷基，烷芳基伸矽烷基，或芳基伸矽烷基。

以下列舉式 [C-a] 表示之二茂金屬絡合物化合物之範例。

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-乙基-1-茚基)鋳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-正丙基-1-茚基)鋳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-異丙基-1-茚基)鋳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-正丁基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 47 )

-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-第二丁基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-第三丁基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-正戊基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-正己基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-環己基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-甲基環己基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-苯乙基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-苯基二氯甲基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-氯甲基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-三甲矽烷基甲基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-三甲矽烷氧甲基-1-節基)鎳二氯化物，

外消旋-二乙基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-異丙基

## 五、發明說明 ( 48 )

-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二(異丙基)伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-異丙基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二(正丁基)伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-異丙基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二(環己基)伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-異丙基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-甲基苯基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-異丙基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-甲基苯基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-第三丁基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-第三丁基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-異丙基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-乙基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二(對-甲苯基)伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-異丙基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二(對-氯苯基)伸矽烷基-雙(2,7-二甲基-4-異丙基-1-節基)鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-二甲基-4-異丙基-7-乙基-1-節基)鋅二溴化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-乙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄



### 五、發明說明 ( 49 )

-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-正丙基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-異丙基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-正丁基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-第二丁基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-第三丁基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-正戊基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-正己基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-環己基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-甲基環己基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-三甲矽烷基甲基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-三甲矽烷氧甲基-1-節基)鋇二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-苯乙

裝

訂

線

## 五、發明說明 (50)

基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-苯基  
二氯甲基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-氯甲  
基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-二乙基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-異丙  
基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-二(異丙基)伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-  
異丙基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-二(正丁基)伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-  
異丙基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-二(環己基)伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-  
異丙基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-甲基苯基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-異  
丙基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-甲基苯基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-第  
三丁基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-第三  
丁基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-異丙  
基-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基-4-乙基  
-1-節基)鋳二氯化物，

外消旋-二(對-甲苯基)伸矽烷基-雙(2,3,7-三甲基

## 五、發明說明 ( 51 )

-4- 異丙基 -1-節基) 鋯 二 氯 化 物 ，

外 消 旋 -二 (對 -氯 苯 基 ) 伸 矽 烷 基 - 雙 (2,3,7- 三 甲 基

-4- 異丙基 -1-節基) 鋯 二 氯 化 物 ，

外 消 旋 -二 甲 基 伸 矽 烷 基 -雙 (2- 甲 基 -4-異 丙 基 -7-甲  
基 -1-節基) 鋯 二 甲 基 ，

外 消 旋 -二 甲 基 伸 矽 烷 基 -雙 (2- 甲 基 -4- 異 丙 基 -7-  
甲 基 -1-節基) 鋯 甲 基 氯 化 物 ，

外 消 旋 -二 甲 基 伸 矽 烷 基 -雙 (2- 甲 基 -4- 異 丙 基 -7-  
甲 基 -1-節基) 鋯 -雙 (甲 烷 磺 酸 基 ) ，

外 消 旋 -二 甲 基 伸 矽 烷 基 -雙 (2- 甲 基 -4- 異 丙 基 -7-  
甲 基 -1-節基) 鋯 -雙 (對 -苯 基 亞 磺 酸 基 ) ，

外 消 旋 -二 甲 基 伸 矽 烷 基 -雙 (2- 甲 基 -3-甲 基 -4-異 丙  
基 -7-甲 基 -1-節基) 鋯 二 氯 化 物 ，

外 消 旋 -二 甲 基 伸 矽 烷 基 -雙 (2- 乙 基 -4-異 丙 基 -7-甲  
基 -1-節基) 鋯 二 氯 化 物 ，

外 消 旋 -二 甲 基 伸 矽 烷 基 -雙 (2- 苯 基 -4-異 丙 基 -7-甲  
基 -1-節基) 鋯 二 氯 化 物 ，

外 消 旋 -二 甲 基 伸 矽 烷 基 -雙 (2- 甲 基 -4-異 丙 基 -7-甲  
基 -1-節基) 鈦 二 氯 化 物 ， 及

外 消 旋 -二 甲 基 伸 矽 烷 基 -雙 (2- 甲 基 -4-異 丙 基 -7-甲  
基 -1-節基) 鉛 二 氯 化 物 。

其 中 特 佳 者 為 於 4 位 置 具 有 一 個 分 支 烷 基 ， 如 異 丙 基  
， 第 二 丁 基 或 第 三 丁 基 之 化 合 物 。

本 發 明 中 ， 通 常 使 用 前 述 二 茂 金 屬 絡 合 物 化 合 物 之 外

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

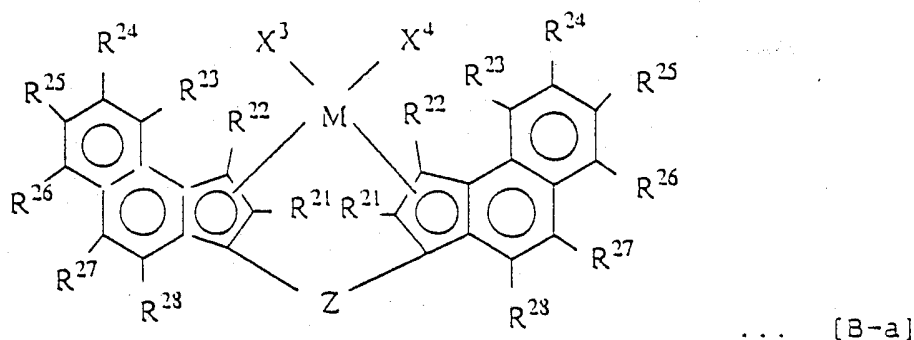
原

## 五、發明說明 (52)

消旋改質作為烯烴聚合觸媒成分，但亦可使用 R 型或 S 型。

二茂金屬絡合物化合物可藉已知之方法，例如，日本特許公開案第 268307/1992 號所述方法由節衍生物合成。

本發明中，亦較佳使用述於歐洲專利案第 549 900 號和加拿大專利案第 2,084,017 號之下式 [B-a] 表示之化合物。



式 [B-a] 中 M 為週期表 IVB 族之過渡金屬原子，特別是鈦，鋯或鈾，特佳為鋯。

多個  $R^{21}$  可彼此相同或互異，各自為氫；鹵原子，較佳氟或氯；1-10 個碳原子，較佳 1-4 個碳原子之烷基，其可經鹵化；6-10 個碳原子，較佳 6-8 個碳原子之芳基；  
 $-NR_2$ ， $-SR$ ， $-OSiR_3$ ， $-SiR_3$ ，或  $-PR_2$  (R 為鹵原子；1-10 個碳原子，較佳 1-3 個碳原子之烷基；或 6-10 個碳原子，較佳 6-8 個碳原子之芳基)。

$R^{22}$  至  $R^{28}$  可相同或互異且各自同  $R^{21}$ ，或  $R^{22}$  至  $R^{28}$  中之毗鄰二基或多基可與其鏈結之原子形成一個芳族或脂族環。

$X^3$  與  $X^4$  可彼此相同或互異，各自為氫；鹵原子；羥基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

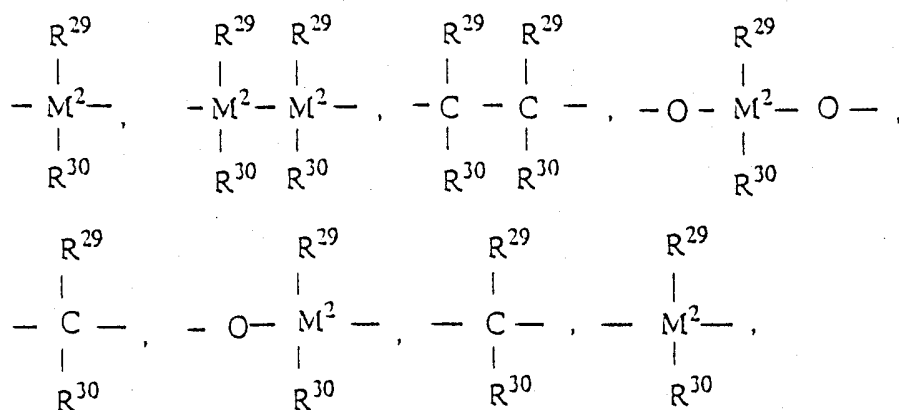
裝

訂

## 五、發明說明 (53)

; 1-10 個碳原子，較佳 1-3 個碳原子之烷基； 1-10 個碳原子，較佳 1-3 個碳原子之烷氧基； 6-10 個碳原子，較佳 6-8 個碳原子之芳基； 6-10 個碳原子，較佳 6-8 個碳原子之芳氧基； 2-10 個碳原子，較佳 2-4 個碳原子之烯基； 7-40 個碳原子，較佳 7-10 個碳原子之芳烷基； 7-40 個碳原子，較佳 7-12 個碳原子之烷芳基；或 8-40 個碳原子，較佳 8-12 個碳原子之芳烯基。

Z 為



BR<sup>29</sup>, =AlR<sup>29</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>29</sup>, =CO,  
=PR<sup>29</sup>或 =p(O)R<sup>29</sup>.

上式中，R<sup>29</sup>與R<sup>30</sup>可彼此相同或互異，各自為氫；鹵原子； 1-10 個碳原子，較佳 1-4 個碳原子之烷基，特佳甲基； 1-10 個碳原子之氟烷基，較佳三氟甲基； 6-10 個碳原子，較佳 6-8 個碳原子之芳基； 6-10 個碳原子之氟芳基，較佳五氟苯基； 1-10 個碳原子，較佳 1-4 個碳原子之烷氧基，特佳甲氧基； 2-10 個碳原子，較佳 2-4 個碳原子之烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

### 五、發明說明 ( 54 )

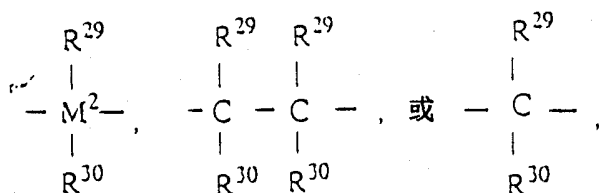
基； 7-40個碳原子，較佳 7-10個碳原子之芳烷基； 8-40個碳原子，較佳 8-12個碳原子之芳烯基；或 7-40個碳原子，較佳 7-12個碳原子之烷芳基。

$R^{29}$ 與  $R^{30}$ 與其鍵結之原子形成環。

$M^2$ 為矽，鋅，或錫。

烷基為直鏈成分支烷基，而(鹵化之)鹵原子為氟，氯，溴或碘，較佳為氟或氯。

式 [B-a] 化合物中，較佳為其中  $M$  為鋅或鉛；各個  $R^{21}$  為相同且各自為 1-4 個碳原子之烷基； $R^{22}$  至  $R^{28}$  可相同或互異且各自為氫或 1-4 個碳原子之烷基； $X^3$  和  $X^4$  可相同或互異且各自為 1-3 個碳原子之烷基或鹵原子；及  $Z$  較佳為

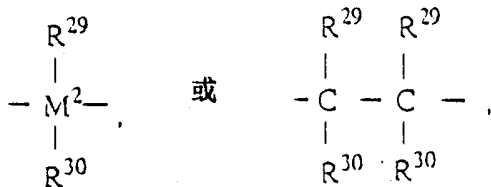


( $M^2$ 為矽而  $R^{29}$ 和  $R^{30}$ 可彼此相同或互異且各自為 1-4 個碳原子之烷基，或 6-10 個碳原子之芳基)。

此等化合物中，更佳為其中取代基  $R^{22}$ 和  $R^{28}$ 各自為氫及  $R^{23}$ 至  $R^{27}$ 各自為 1-4 個碳原子之烷基，或氫者。

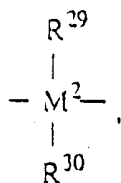
又更佳為化合物其中  $M$  為鋅；各個  $R^{21}$ 彼此相同且各自為 1-4 個碳原子之烷基； $R^{22}$ 和  $R^{28}$ 各自為氫； $R^{23}$ 至  $R^{27}$ 為相同或互異且各自為 1-4 個碳原子之烷基，或氫； $X^3$ 和  $X^4$ 各自為氫；及  $Z$ 較佳為

## 五、發明說明 ( 55 )



(M<sup>2</sup>為矽而 R<sup>29</sup>和 R<sup>30</sup>可彼此相同或互異且各自為 1-4 個碳原子之烷基，或 6-10 個碳原子之芳基)。

特佳為化合物其中 M 為鋅；各個 R<sup>21</sup>各自為甲基；R<sup>22</sup>至 R<sup>28</sup>各自為氫；X<sup>3</sup>和 X<sup>4</sup>各自為氯；及 Z 較佳為



(M<sup>2</sup>為矽而 R<sup>29</sup>和 R<sup>30</sup>可彼此相同或互異且各自為甲基，或苯基)。

以下列舉若干式 [B-a] 表示之化合物範例。

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-甲基-4,5-苯駢節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-甲基-4,5-萘駢環戊二烯基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2,3,6-三甲基-4,5-苯駢節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 甲基苯基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-甲基-4,5-苯駢節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 甲基苯基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-甲基-4,5-萘駢

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

## 五、發明說明 ( 56 )

環戊二烯基 ) } 鋯 二 氯 化 物 ，

外消旋 - 甲基 苯 基 伸 矽 烷 基 - 雙 { 1 - ( 4, 5 - 苯 駢 節 基 ) } 鋯 二 氯 化 物 ，

外消旋 - 甲基 苯 基 伸 矽 烷 基 - 雙 { 1 - ( 2, 6 - 二 甲 基 - 4, 5 - 苯 駢 節 基 ) } 鋯 二 氯 化 物 ， 及

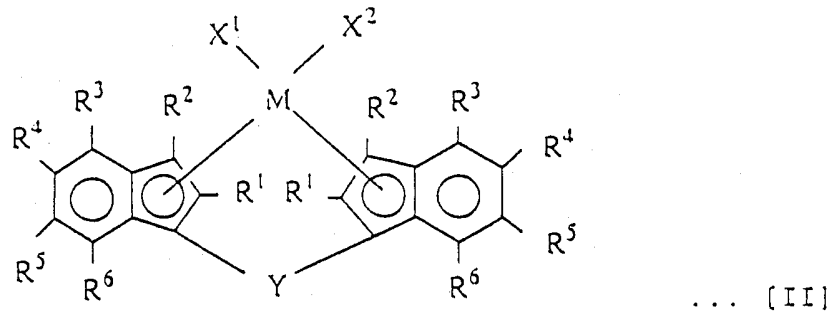
外消旋 - 甲基 苯 基 伸 矽 烷 基 - 雙 { 1 - ( 2, 3, 6 - 三 甲 基 - 4, 5 - 苯 駢 節 基 ) } 鋯 二 氯 化 物 ，

亦 可 使 用 上 述 化 合 物 例 中 鋯 以 鈦 或 鉛 置 換 之 化 合 物 。

本 發 明 中 ， 通 常 使 用 式 [C-a] 或 [B-a] 表 示 之 二 茂 金 屬 絡 合 物 化 合 物 之 外 消 旋 改 質 作 為 烯 烴 聚 合 觸 媒 成 分 ， 但 亦 可 使 用 R 型 或 S 型 。

上 述 二 茂 金 屬 絡 合 物 化 合 物 可 併 用 兩 種 或 多 種 。

用 於 製 備 較 佳 用 於 本 發 明 之 長 鏈 分 支 乙 烯 /  $\alpha$  - 烯 烴 共 聚 物 橡 膠 之 二 茂 金 屬 絡 合 物 化 合 物 [a] ， 為 例 如 下 式 [II] 表 示 之 化 合 物 。



式 [II] 中 ， M 為 週 期 表 IVB 族 之 過 渡 金 屬 原 子 ， 特 別 是 鈦 ， 鋯 或 鉛 ， 特 佳 為 鋯 。

取 代 基  $R^1$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉



## 五、發明說明 ( 57 )

$R^1$  為 1-6 個碳原子之烴基，其範例包含烷基，例如，甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第二丁基，第三丁基，正戊基，新戊基，正己基，環己基；及烯基，例如，乙烯基和丙烯基。

其中較佳為其鏈結至節基之碳為一級碳之烷基。更佳為 1-4 個碳原子之烷基，更佳為甲基和乙基。

### 取代基 $R^2$ ， $R^4$ ， $R^5$ 和 $R^6$

$R^2$ ， $R^4$ ， $R^5$  和  $R^6$  可相同或互異且各自為氫，鹵原子，或對  $R^1$  所述之 1-6 個碳原子之烴基。

鹵原子為氟，氯，溴或碘。

### 取代基 $R^3$

$R^3$  為 6-16 個碳原子之芳基。此芳基可以鹵原子，1-20 個碳原子之烴基或有機矽烷基取代。

芳基之範例包含苯基， $\alpha$ -萘基， $\beta$ -萘基，蒽基，菲基，嵌二萘基，蒗基，苯嵌萘基，醌蒽烯基，四氫萘基，四氫節基，和聯苯基。其中以苯基，萘基，蒽基，和菲基為較佳。

可作為芳基取代基之 1-20 個碳原子之烴基範例包含：

烷基，例如，甲基，乙基，丙基，丁基，己基，環己基，辛基，壬基，十二碳基，廿碳基，原冰片基，和金剛烷基；

烯基，例如，乙烯基，丙烯基和環己烯基；

芳烷基，例如，苄基，苯乙基和苯丙基；及

芳基，例如，前文舉例之芳基，甲苯基，二甲基苯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 58 )

，三甲基苯基，乙苯基，丙苯基，甲萘基，和苄苯基。

有機矽烷基之範例包含三甲矽烷基，三乙矽烷基，和三苯矽烷基。

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自為氫；鹵原子；1-20個碳原子之烴基，其可以鹵原子取代；含氧之基或含硫之基。鹵原子和烴基之範例同前述。

含氧之基之範例包含烴基：烷氧基，例如，甲氧基，乙氧基，丙氧基，和丁氧基；芳氧基，例如，苯氧基，甲基苯氧基，二甲基苯氧基，和萘氧基；及芳烴氧基，例如，苯甲氧基，和苯乙氧基。

含硫之基之範例包含如上舉例說明之含氧之基中之氧以硫置換之取代基；磺酸基，例如，甲基磺酸基，三氟甲烷磺酸基，苯基磺酸基，苄基磺酸基，對-甲苯磺酸基，三甲基苯磺酸基，三異丁基苯磺酸基，對-氯苯磺酸基，和五氟苯磺酸基；和亞磺酸基，例如，甲基亞磺酸基，苯基亞磺酸基，苯亞磺酸基，對-甲苯亞磺酸基，三甲基苯亞磺酸基，和五氟苯亞磺酸基。

其中X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>較佳為鹵原子，或1-20個碳原子之烴基。

Y為1-20個碳原子之二價烴基，1-20個碳原子之二價鹵化烴基，二價含矽之基，二價含鎢之基，-O-，-CO-，-S-，-SO-，-SO<sub>2</sub>-，-NR<sup>7</sup>-，-P(R<sup>7</sup>)-，-P(O)(R<sup>7</sup>)-，-BR<sup>7</sup>-或A<sub>1</sub>R<sup>7</sup>- (R<sup>7</sup>為氫，鹵原子，1-20個碳原子之烴基或1-20個碳原子之鹵化烴基)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明 ( 59 )

1-20個碳原子之二價烴基範例包含伸烷基，例如，亞甲基，二甲基亞甲基，1,2-伸乙基，二甲基-1,2-伸乙基，1,3-三亞甲基，1,4-四亞甲基，1,2-伸環己基，和1,4-伸環己基；和芳基伸烷基，例如，二苯基亞甲基，和二苯基-1,2-伸乙基。

二價鹵化烴基之範例包含其中如上舉例說明的1-20個碳原子之二價烴基經鹵化者，例如，氯亞甲基。

二價含矽之基之範例包含烷基伸矽烷基，烷芳基伸矽烷基，和芳基伸矽烷基，例如，甲基伸矽烷基，二甲基伸矽烷基，二乙基伸矽烷基，二(正丙基)伸矽烷基，二(異丙基)伸矽烷基，二(環己基)伸矽烷基，甲基苯基伸矽烷基，二苯基伸矽烷基，二(對-甲苯基)伸矽烷基，和二(對-氯苯基)伸矽烷基；和烷基二矽烷基，烷芳基二矽烷基，和芳基二矽烷基，例如，四甲基-1,2-二矽烷基，和四苯基-1,2-二矽烷基。

二價含鍺之基之範例包含其中如上舉例說明的二價含矽之基中之矽以鍺置換之基。

$R^7$ 為同前述之鹵原子，1-20個碳原子之烴基或1-20個碳原子之鹵化烴基。

其中，Y較佳為二價含矽之基，或二價含鍺之基，更佳為二價含矽之基，特佳為烷基伸矽烷基，烷芳基伸矽烷基，或芳基伸矽烷基。

以下列出上式 [II] 表示之二茂金屬絡合物化合物範例

。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

## 五、發明說明 ( 60 )

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 { 1 - ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - (  $\alpha$  - 萘基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - (  $\beta$  - 萘基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - ( 1 - 萸基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - ( 2 - 萸基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - ( 9 - 萸基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - ( 9 - 菲基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - ( 對 - 氟苯基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - ( 五氟苯基 ) 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - ( 對 - 氟苯基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - ( 間 - 氯苯基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明 (61)

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (鄰 - 氯苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (鄰，對 - 二氯苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (對 - 溴苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (對 - 甲苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (間 - 甲苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (鄰 - 甲苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (鄰，鄰' - 二甲基苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (對 - 乙基苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (對 - 異丙基苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (對 - 苄基苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (對 - 聯苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 (2 - 甲基 - 4 - (間 - 聯苯基) - 1 - 節基) 鎘二氯化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明 ( 62 )

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - ( 對 - 三甲基伸矽烷基苯基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - ( 間 - 三甲基伸矽烷基苯基 ) - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 二乙基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 二 ( 異丙基 ) 伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 二 ( 正丁基 ) 伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 二環己基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 甲基苯基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 二苯基伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 二 ( 對 - 甲苯基 ) 伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 二 ( 對 - 氯苯基 ) 伸矽烷基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

外消旋 - 亞甲基 - 雙 ( 2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 節基 ) 鋅二氯化物 ,

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

裝

訂

原

## 五、發明說明(63)

外消旋-伸乙基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鉛二氯化物，

外消旋-二甲基伸鎘烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鉛二氯化物，

外消旋-二甲基伸錫烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鉛二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鉛二溴化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鉛二甲基，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鉛甲基氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鉛氯化物  $SO_2Me$ ，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鉛二氯化物  $OSO_2Me$ ，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-苯基節基)}鉛二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)節基)}鉛二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-( $\beta$ -萘基)節基)}鉛二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(2-甲基-1-萘基)節基)}鉛二氯化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

### 五、發明說明 (64)

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(5-萸基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(9-慈基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(9-菲基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(鄰-甲基苯基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(間-甲基苯基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(對-甲基苯基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(2,3-二甲基苯基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(2,4-二甲基苯基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(2,5-二甲基苯基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(2,4,6-三甲基苯基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(鄰-氯苯基)茛基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(間-氯苯基)茛基)} 鋅二氯化物，



### 五、發明說明 (65)

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(對-氯苯基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(2,3-二氯苯基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(2,6-二氯苯基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(3,5-二氯苯基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(2-溴苯基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(3-溴苯基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(4-溴苯基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(4-聯苯基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-乙基-4-(4-三甲矽烷基苯基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-正丙基-4-苯基節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-正丙基-4-( $\alpha$ -萘基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-正丙基-4-( $\beta$ -萘基)節基)} 鋅二氯化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

## 五、發明說明(66)

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-正丙基-4-(2-甲基-1-萘基)茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-正丙基-4-(5-萘基)茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-正丙基-4-(9-萘基)茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丙基-4-苯基茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丙基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丙基-4-(8-甲基-9-萘基)茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丙基-4-(5-萘基)茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丙基-4-(9-萘基)茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丙基-4-(9-菲基)茛基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-第二丁基-4-苯基茛基)}鋅二氯化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明 (67)

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-第二丁基-4-( $\alpha$ -萘基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-第二丁基-4-( $\beta$ -萘基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-第二丁基-4-(2-甲基-1-萘基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-第二丁基-4-(5-萘基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-第二丁基-4-(9-蒽基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-第二丁基-4-(9-菲基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-正戊基-4-苯基節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-正戊基-4-( $\alpha$ -萘基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-正丁基-4-苯基節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-正丁基-4-( $\alpha$ -萘基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-正丁基-4-( $\beta$ -萘基)節基)} 鋅二氯化物，

外消旋 - 二甲基伸矽烷基 - 雙 {1-(2-正丁基-4-(2-甲基-1-萘基)節基)} 鋅二氯化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(68)

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-正丁基-4-(5-苊基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-正丁基-4-(9-蒽基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-正丁基-4-(9-菲基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丁基-4-苯基茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丁基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丁基-4-( $\beta$ -萘基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丁基-4-(2-甲基-1-萘基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丁基-4-(5-苊基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丁基-4-(9-蒽基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-異丁基-4-(9-菲基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-新戊基-4-苯基茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-新戊基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}鋅二氯化物，

裝

訂

### 五、發明說明(69)

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-正己基-4-苯基節基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-正己基-4-( $\alpha$ -萘基)節基)}鋅二氯化物，

外消旋-甲基苯基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-苯基節基)}鋅二氯化物，

外消旋-甲基苯基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)節基)}鋅二氯化物，

外消旋-甲基苯基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(9-蒎基)節基)}鋅二氯化物，

外消旋-甲基苯基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(9-菲基)節基)}鋅二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-苯基節基)}鋅二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)節基)}鋅二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(9-蒎基)節基)}鋅二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(9-菲基)節基)}鋅二氯化物，

外消旋-二苯基伸矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(4-聯苯基)節基)}鋅二氯化物，

外消旋-亞甲基-雙{1-(2-乙基-4-苯基節基)}鋅二氯化物，

裝

訂

## 五、發明說明(70)

外消旋-亞甲基-雙{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-伸乙基-雙{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-伸乙基-雙{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-伸乙基-雙{1-(2-正丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基緒烷基-雙{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}鋅二氯化物，

外消旋-二甲基緒烷基-雙{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}鋅二氯化物，及

外消旋-二甲基緒烷基-雙{1-(2-正丙基-4-苯基茚基)}鋅二氯化物，

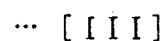
也可使用上列化合物中之鋅以鈦或鉛置換之化合物。

本發明中，通常使用二茂金屬絡合物化合物之外消旋改質作為觸媒成分，但亦可使用R型或S型。

前述二茂金屬絡合物化合物可同時併用兩種或多種。

二茂金屬絡合物化合物可依據「有機金屬化學期刊」288期(1985年)63-67頁和歐洲專利申請案第0,320,762號製備。

除式[II]二茂金屬絡合物化合物外，亦可使用下式[III]表示之化合物。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 (71)

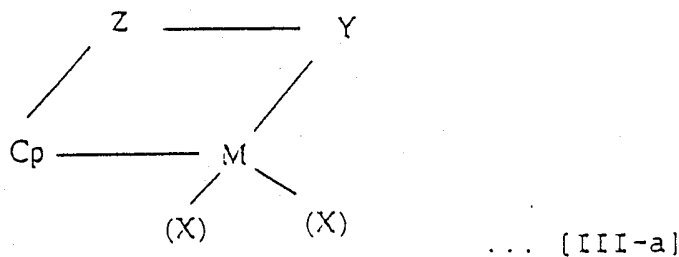
其中

M為週期表 IVB 族之金屬或鑷系金屬；

L<sup>a</sup>為非局限 π 鍵基且對金屬 M 活性位置賦與約束幾何形狀之衍生物；及

X 各自分別為氫，鹵原子，含 20 或以下個碳原子之烴基，矽或鍺，矽烷基，或鍺烷基。

式 [III] 化合物中較佳為下式 [III-a] 表示者。



式 [III-a] 中 M 為鈦、鋯或鈮及 X 如前述。

Cp 以 π 鍵鍵結至 M 且為具有取代基 Z 或其衍生物之經取代環戊二烯基。

Z 為氧，硫，硼或週期表 IVA 族元素（例如，矽、鍺或錫）。

Y 為含氮，磷，氧或硫之配位基。

Z 與 Y 可形成縮合環。

以下列舉式 [III-a] 表示之化合物之範例。

(二甲基(第三丁基醯胺)(四甲基-η<sup>5</sup>-環戊二烯基)矽烷)鈦二氯化物，((第三丁基醯胺)(四甲基-η<sup>5</sup>-環戊二烯基)-1,2-乙二基)鈦二氯化物，

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明 (72)

(二苄基(第三丁基醯胺)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)矽烷)鈦二氯化物，

(二甲基(第三丁基醯胺)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)矽烷)二苄基鈦，

(二甲基(第三丁基醯胺)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)矽烷)二甲基鈦，

((第三丁基醯胺)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)-1,2-乙二基)二苄基鈦，

((甲基醯胺)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)-1,2-乙二基)二新戊基鈦，

((苯基磷化物)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)亞甲基)二苄基鈦，

(二苄基(第三丁基醯胺)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)矽烷)二苄基鈦，

(二甲基(苄基醯胺)( $\eta^5$ -環戊二烯基)矽烷)二(三甲基矽烷基)鈦，

(二甲基(苯基磷化物)(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)矽烷)二苄基鈦，

(四甲基- $\eta^5$ -環戊二烯基)-1,2-乙二基)二苄基鈦，

(2- $\eta^5$ -(四甲基-環戊二烯基)-1-甲基-乙醇酸基(2-))二苄基鈦，

(2- $\eta^5$ -(四甲基-環戊二烯基)-1-甲基-乙醇酸基(2-))二甲基鈦，

(2-((4a,4b,8a,9,9a-n)-9H-芴-9-基)環己醇酸基



## 五、發明說明 ( 73 )

(2-) 二甲基鈦，及

(2-((4a, 4b, 8a, 9, 9a-n)-9H-芴-9-基)環己醇酸基

(2-) 二苄基鈦。

本發明中，式 [III] 表示之二茂金屬絡合物化合物可合併兩種或多種使用。

以上列舉若干鈦化合物作為二茂金屬絡合物化合物，但亦可使用如上舉例之鈦化合物中之鈦以鋅或鉛置換之化合物。

此等化合物可單獨或合併兩種或多種使用。

前述多種二茂金屬絡合物化合物中，式 [III] 表示之二茂金屬絡合物化合物較佳用於製備長鏈分支乙烯/ $\alpha$ -烯烴共聚物橡膠。

有機鋁氧化合物 [b]

本發明使用之有機鋁氧化合物 [b] 可為習知之鋁氧烷或日本特許公開案第 78687/1990 號舉例說明之苯不溶性有機鋁氧化合物。

習知鋁氧烷，例如，可藉下述程序製備。

(1) 有機鋁化合物如三烷基鋁加至含吸附水化合物或含結晶水塩，例如，氯化鎂水合物，硫酸銅水合物，硫酸鋁水合物，硫酸鎳水合物，或氯化鈰水合物之烴介質懸浮液，因而有機鋁化合物與化合物或塩反應，繼以呈其烴溶液回收鋁氧烷。

(2) 水、冰或水蒸氣直接作用於有機鋁化合物如三烷基鋁於介質如苯，甲苯，乙醚或四氫呋喃中，繼以呈其烴

## 五、發明說明(74)

溶液回收鋁氧烷。

(3) 有機錫氧化物如氧化二甲錫或氧化二丁錫與有機鋁化合物如三烷基鋁於介質如癸烷，苯或甲苯中反應。

鋁氧烷可含有少量有機金屬成分。又，可能溶劑或未反應有機鋁化合物由鋁氧烷之回收溶液蒸餾去除，其餘再度溶解於溶劑。

用以製備鋁氧烷之有機鋁化合物範例包含：

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，和三癸基鋁；

三環烷基鋁，例如，三環己基鋁和三環辛基鋁；

二烷基鋁鹵化物，例如，氯化二甲基鋁，氯化二乙基鋁，溴化二乙基鋁，和氯化二異丁基鋁；

二烷基鋁氫化物，例如，氫化二乙基鋁，和氫化二異丁基鋁；

二烷基鋁烷氧化物，例如，甲氧化二甲基鋁，和乙氧化二乙基鋁；和

二烷基鋁芳氧化物，例如，二乙基鋁苯氧化物。

其中特佳為三烷基鋁和三環烷基鋁。

亦可用以製備鋁氧烷之有機鋁化合物為式  $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$  表示之異戊間二烯基鋁（其中  $x$ ， $y$ ， $z$  各自為正數，和  $z \geq 2x$ ）。

前述有機鋁化合物可合併使用兩種或多種。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 (75)

用以製備鋁氧烷之溶劑範例包含：

芳族烴，例如，苯，甲苯，二甲苯，異丙苯，和甲基異丙苯；

脂族烴，例如，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷，十六烷，和十八烷；

脂環族烴，例如，環戊烷，環己烷，環辛烷，和甲基環戊烷；

石油餾分，例如，汽油，煤油和氣體油；及

此等芳族、脂族和脂環族烴之鹵化物，特別是其氯化物及溴化物。

亦可使用醚和乙醚和四氫呋喃。

溶劑中特佳為芳族烴。

與二茂金屬絡合物化合物 [a] 反應生成離子對之化合物 [c]

與二茂金屬絡合物化合物 [a] 反應生成離子對之化合物 [c] 包含路易士酸，離子化合物，硼烷化合物和甲鹽硼烷化合物，述於國際專利案之國家公告案第 501950/1989 和 502036/1989 號，日本特許公開案第 179005/1991，179006/1991，207703/1991 和 207704/1991 號，及美國專利第 5,321,106 號。

路易士酸包含含鎂之路易士酸，含鋁之路易士酸，和含硼之路易士酸。其中含硼之路易士酸為佳。

含硼原子路之易士酸，例如，下式表示之化合物：



其中  $R^1$ ， $R^2$  和  $R^3$  各自分別為具有取代基如氟，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(76)

或三氟甲基之苯基，或氟原子。

上式表示之化合物範例包含三氟硼，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。其中特佳為參(五氟苯基)硼。

本發明可使用之離子化合物為包括陽離子化合物與陰離子化合物之塩。陰離子與二茂金屬絡合物化合物[a]反應使二茂金屬絡合物化合物[a]變成陽離子並形成離子對，因而使過渡金屬陽離子種子安定化。此等陰離子之範例包含有機硼化合物陰離子，有機砷化合物陰離子，和有機鋁化合物陰離子。較佳陰離子為相當龐大且可使過渡金屬陽離子種子安定化。陽離子之範例包含金屬陽離子，有機金屬陽離子，碳鎗陽離子，三元(tripium)鎗陽離子，氧鎗陽離子，銻陽離子，鏷陽離子，和鉍陽離子。特別值得一提者為三苯基碳鎗陽離子，三丁鉍陽離子，N,N-二甲鉍陽離子，鐵辛(ferrocenium)鎗陽離子，等。

本發明中以含有有機硼化合物陰離子之離子化合物為佳而其範例包含：

三烷基取代鉍塩，例如，三乙基鉍四(苯基)硼，三丙基鉍四(苯基)硼，三(正丁基)鉍四(苯基)硼，三甲基鉍四(對-甲苯基)硼，三甲基鉍四(鄰-甲苯基)硼，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

裝

訂

## 五、發明說明(77)

基苯基)硼，三(正丁基)銨四(鄰-甲苯基)硼，和三(正丁基)銨四(4-氟苯基)硼；

N,N-二烷基苯銨塩，例如，N,N-二甲基苯銨四(苯基)硼，N,N-二乙基苯銨四(苯基)硼，和N,N-2,4,6-五甲基苯銨四(苯基)硼；

二烷基銨塩，例如，二(正丙基)銨四(五氟苯基)硼，和二環己基銨四(苯基)硼；及

三芳基鎂塩，例如，三苯基鎂四(苯基)硼，三(甲基苯基)鎂四(苯基)硼，和三(二甲基苯基)鎂四(苯基)硼。

至於含硼原子之離子化合物，三苯基碳鎂肆(五氟苯基)硼酸塩，N,N-二甲基苯銨肆(五氟苯基)硼酸塩，和鐵辛鎂肆(五氟苯基)硼酸塩亦可用於本發明。

又亦可使用下列含硼原子之離子化合物。(下列離子化合物中相對離子為三正丁銨，但相對離子非僅囿限於此)。

換言之，值得一提之陰離子塩為，例如，雙[三正丁銨]九硼酸塩，雙[三正丁銨]十硼酸塩，雙[三正丁銨]十一硼酸塩，雙[三正丁銨]十二硼酸塩，雙[三正丁銨]十氯十硼酸塩，雙[三正丁銨]十二氯十二硼酸塩，三正丁銨-1-甲鹽(carba)十硼酸塩，三正丁銨-1-甲鹽十二硼酸塩，三正丁銨-1-二甲基矽烷基-1-甲鹽十硼酸塩，和三正丁銨溴-1-甲鹽十二硼酸塩。

此外，亦可使用硼烷化合物與甲鹽硼烷化合物。此等化合物係用作路易士酸或離子化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 (78)

硼烷化合物，甲鹽硼烷錯合物化合物和甲鹽硼烷陰離子塩之範例包含十硼烷 (14)，7,8-二甲鹽十一硼烷 (13)，2,7-二甲鹽十一硼烷 (13)，十一氫化物-7,8-二甲基-7,8-二甲鹽十一硼烷 (13)，十二氫化物-11-甲基-2,7-二甲鹽十一硼烷 (13)，三正丁銨-6-甲鹽十硼酸塩 (14)，三正丁銨-6-甲鹽十硼酸塩 (12)，三正丁銨-7-甲鹽十一硼酸塩 (13)，三正丁銨-7,8-二甲鹽十一硼酸塩 (12)，三正丁銨-2,9-二甲鹽十一硼酸塩 (12)，三正丁銨十二氫化物-8-甲基-7,9-二甲鹽十一硼酸塩，三正丁銨十一氫化物-8-乙基-7,9-二甲鹽十一硼酸塩，三正丁銨十一氫化物-8-丁基-7,9-二甲鹽十一硼酸塩，三正丁銨十一氫化物-8-烯丙基-7,9-二甲鹽十一硼酸塩，三正丁銨十一氫化物-9-二甲矽烷基-7,8-二甲鹽十一硼酸塩和，三正丁銨十一氫化物-4,6-二溴-7-甲鹽十一硼酸塩。

甲鹽硼烷化合物和甲鹽硼烷塩之範例包含4-甲鹽九硼烷 (14)，1,3-二甲鹽九硼烷 (13)，6,9-二甲鹽十硼烷 (14)，十二氫化物-1-苯基-1,3-二甲鹽九硼烷，十二氫化物-1-甲基-1,3-二甲鹽九硼烷，和十一氫化物-1,3-二甲基-1,3-二甲鹽九硼烷。

此外，亦可使用下列化合物。(下列離子化合物中，相對離子為三正丁銨，但相對離子絕非僅限於此)。

換言之，值得一提者為金屬甲鹽硼烷和金屬硼烷陰離子，例如，

三正丁銨雙(九氫化物-1,3-二甲鹽九硼酸塩)鈷酸塩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(79)

(III),

三正丁銨雙(十一氫化物-7,8-二甲醯十一硼酸塩)鐵酸塩(III),

三正丁銨雙(十一氫化物-7,8-二甲醯十一硼酸塩)鈷酸塩(III),

三正丁銨雙(十一氫化物-7,8-二甲醯十一硼酸塩)鎳酸塩(III),

三正丁銨雙(十一氫化物-7,8-二甲醯十一硼酸塩)銅酸塩(III),

三正丁銨雙(十一氫化物-7,8-二甲醯十一硼酸塩)金酸塩(III),

三正丁銨雙(九氫化物-7,8-二甲基-7,8-二甲醯十一硼酸塩)鐵酸塩(III),

三正丁銨雙(九氫化物-7,8-二甲基-7,8-二甲醯十一硼酸塩)鉻酸塩(III),

三正丁銨雙(三溴八氫化物-7,8-二甲醯十一硼酸塩)鈷酸塩(III),

三正丁銨雙(十二氫化物二甲醯十二硼酸塩)酸塩(III),

雙[三正丁銨]雙(十二氫化物十二硼酸塩)鎳酸塩(III),

參[三正丁銨]雙(十一氫化物-7-甲醯十一硼酸塩)鉻酸塩(III),

雙[三正丁銨]雙(十一氫化物-7-甲醯十一硼酸塩)錳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(80)

酸鹽(IV)，

雙[三正丁銨]雙(十一氫化物-7-甲醯十一硼酸鹽)鈷  
酸鹽(III)，和

雙[三正丁銨]雙(十一氫化物-7-甲醯十一硼酸鹽)鎳  
酸鹽(IV)。

前述化合物[c]可單獨使用或可合併兩種或多種使用  
。

有機鋁化合物[d]

本發明使用之有機鋁化合物[d]，例如，可以如下通  
式(a)表示：



其中  $R^5$  為 1-12 個碳原子之烴基，X 為鹵原子，或氫，而 n 為  
1-3。

式(a)中， $R^5$  為 1-12 個碳原子之烴基，例如，烷基，  
環烷基，或芳基。此等基之範例包含甲基，乙基，正丙基  
，異丙基，異丁基，戊基，己基，辛基，環戊基，環己基  
，苯基和甲苯基。

此等有機鋁化合物之範例包含：

三烷基鋁，例如，三甲基鋁，三乙基鋁，三異丙基鋁  
，三異丁基鋁，三辛基鋁，和三-2-乙基己基鋁；

烯基鋁，例如，異戊間二烯基鋁；

二烷基鋁鹵化物，例如，氯化二甲鋁，氯化二乙鋁，  
氯化二丙鋁，氯化二異丁鋁，和溴化二甲鋁；

烷基鋁倍半鹵化物，例如，倍半氯化甲鋁，倍半氯化



## 五、發明說明 (81)

乙鋁，倍半氯化異丙鋁，倍半氯化丁鋁，和倍半溴化乙鋁；

烷基鋁鹵化物，例如，二氯化甲基鋁，二氯化乙基鋁，二氯化異丙基鋁，和二溴化乙基鋁；及

烷基鋁氫化物，例如，氫化二乙鋁和氫化二異丁鋁。

亦可用作為有機鋁化合物 [d] 者為下式 (b) 表示之化合物：



其中  $R^5$  同式 (a)  $R^5$ ；Y 為  $-OR^6$  基， $-OSiR^7_3$  基， $-OAlR^8_2$  基， $-NR^9_2$  基， $-SiR^{10}_3$  基，或  $-N(R^{11})AlR^{12}_2$  基；n 為 1 至 2； $R^6$ ， $R^7$ ， $R^8$  和  $R^{12}$  各自為甲基，乙基，異丙基，異丁基，環己基，戊基，等； $R^9$  為氫，甲基，乙基，異丙基，苯基，三甲矽烷基，等；及  $R^{10}$  和  $R^{11}$  各自為甲基，乙基等。

此等有機鋁化合物之範例包含：

(I) 式  $R^5_n Al (OR^6)_{3-n}$  化合物，例如，甲氧化二甲鋁，乙氧化二乙鋁，和甲氧化二異丁鋁；

(II) 式  $R^5_n Al (OSiR^7_3)_{3-n}$  化合物，例如， $(C_2H_5)_2 Al (OSi(CH_3)_3)$ ，(異  $-C_4H_9$ ) $_2 Al (OSi(CH_3)_3)$  和 (異  $-C_4H_9$ ) $_2 Al (OSi(C_2H_5)_3)$ ；

(III) 式  $R^5_n Al (OAlR^8_2)_{3-n}$  化合物，例如， $(C_2H_5)_2 Al (OAl(C_2H_5)_2)$  和 (異  $-C_4H_9$ ) $_2 Al (OAl(異 -C_4H_9)_2)$ ；

(IV) 式  $R^5_n Al (NR^9_2)_{3-n}$  化合物，例如， $(CH_3)_2 Al (N(C_2H_5)_2)$ ， $(C_2H_5)_2 Al (NH(CH_3))$ ， $(CH_3)_2 Al (NH(C_2H_5))$ ， $(C_2H_5)_2 Al [N(Si(CH_3)_3)_2]$  及 (異  $-C_4H_9$ ) $_2 Al [N(Si(CH_3)_3)_2]$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(82)

；及

(V)式  $R^5_nAl(SiR^{10}O_3)_{3-n}$  化合物，例如， $(異-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_3)$ 。

其中較佳為式  $R^5_3Al$ ， $R^5_nAl(OR^6)_{3-n}$  及  $R^5_nAl(OAIR^8_2)_{3-n}$  之有機鋁化合物，特佳為其中  $R^5$  為異烷基，而  $n$  為 2 之該等通式化合物。前述有機鋁化合物可兩種或多種合併使用。

可用於本發明之特定二茂金屬絡合物觸媒含有二茂金屬絡合物化合物 [a]，而觸媒，例如，可由前述二茂金屬絡合物化合物 [a] 與有機鋁氧化合物 [b] 形成。二茂金屬絡合物觸媒可由二茂金屬絡合物化合物 [a] 與可與二茂金屬絡合物化合物 [a] 反應形成離子對的化合物 [c] 形成，或可由二茂金屬絡合物化合物 [a]，有機鋁氧化合物 [b] 和形成離子對之化合物 [c] 形成。此等具體例中，特佳進一步合併使用有機鋁化合物 [d]。

本發明中，基於 1 升聚合體積，二茂金屬絡合物化合物 [a] 用量通常約 0.00005 至 0.1 毫莫耳，較佳約 0.0001 至 0.05 毫莫耳 (以過渡金屬原子表示)。

有機鋁氧化合物 [b] 用量為鋁原子量變成通常約 1 至 10,000 莫耳，較佳 10 至 5,000 莫耳 / 每一莫耳過渡金屬原子。

可與二茂金屬絡合物化合物 [a] 反應生成離子對之化合物 [c] 用量為硼原子變成通常約 0.5 ~ 20 莫耳，較佳 1 ~ 10 莫耳 / 每一莫耳過渡金屬原子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(83)

有機鋁化合物 [d] 之選擇性用量通常約 0 至 1,000 莫耳，較佳約 0 至 500 莫耳，係以 1 莫耳有機鋁氧化合物 [b] 之鋁原子或化合物 [c] 中可生成離子對之硼原子為準。

當乙烯與 6~20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴使用前述二茂金屬絡合物觸媒共聚合時，可以高聚合活性獲得線性或長鏈分支乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物。

然而，即使乙烯與 6~20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴使用週期表 VB 族過渡金屬化合物觸媒，例如，鈮觸媒共聚合時，也無法獲得具有足夠聚合活性之線性或長鏈分支乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物。

乙烯與 6~20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之共聚合反應中，二茂金屬絡合物化合物 [a]，有機鋁氧化合物 [b] 和離子對生成性化合物 [c]，及選擇性地，有機鋁化合物 [d] (皆構成二茂金屬絡合物觸媒) 可分別進料至聚合反應器，或者初步製備的含二茂金屬絡合物化合物 [a] 之二茂金屬絡合物觸媒可加至聚合反應系統。

二茂金屬絡合物觸媒之製備中，可使用對觸媒成分呈惰性之烴溶劑。惰性烴溶劑之範例包含脂族烴，例如，丙烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷，和煤油；脂環族烴，例如，環戊烷，環己烷，和甲基環戊烷；芳族烴，例如，苯，甲苯和二甲苯；及鹵化烴，例如，伸乙基氯，氯苯和二氯甲烷。此等烴溶劑可單獨或合併使用。

二茂金屬絡合物化合物 [a]，有機鋁氧化合物 [b]，離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明 (84)

子對生成性化合物 [c]，及有機鋁化合物 [d] 通常可於 -100 至 200℃，較佳 -70 至 100℃ 之溫度接觸。

本發明中，乙烯與 6~20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之共聚合反應可於通常 40~200℃，較佳 50~150℃，特佳 60~120℃ 之溫度和大氣壓至 100 公斤 / 平方厘米，較佳大氣壓至 50 公斤 / 平方厘米，特佳為大氣壓至 30 公斤 / 平方厘米之壓力進行。

共聚合反應可經由多種聚合方法進行，但較佳藉溶液聚合方法進行。溶液聚合法中，可用前述烴溶劑作為聚合溶劑。

雖然共聚合反應可藉分批、半連續與連續方法進行，但較佳採連續進行。聚合反應可以二或多階段進行，但各別係於不同反應條件下進行。

較佳用於本發明之線性和長鏈分支乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物係經由前述方法獲得，而此等共聚物之分子量可經由控制聚合條件如聚合溫度或控制氫用量 (分子量改質劑) 修改。

#### 接枝改質乙烯 / $\alpha$ -烯烴無規共聚物

如前述，本發明使用之接枝改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (B) 係經由以特定量不飽和羧酸或其衍生物接枝改質前述未改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物而得。

接枝改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (B) 中不飽和羧酸或其衍生物之接枝量係於 0.01-10wt%，較佳 0.1-5wt% 之範圍，係以 100wt% 未改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物為準

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 85 )

。

具有接枝量於前述範圍之接枝改質乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物 (B) 具有於聚醯胺樹脂組成物之高度分散性，此外，具有絕佳熱安定性，故當樹脂熔化時不會有色。此外，當使用此種接枝改質乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物 (B) 時，可獲得可提供高機械強度模塑產物之聚醯胺樹脂組成物。

此處可使用之不飽和羧酸範例包含丙烯酸，順丁烯二酸，反丁烯二酸，四氫酞酸，衣康酸，檸檬康酸，巴豆酸，異巴豆酸，和拿力克酸 (nadic acid) (內順雙環 [2,2,1] 庚-5-烯-2,3-二羧酸)。

不飽和羧酸衍生物之範例包含前述不飽和羧酸之醯鹵化合物，醯胺化合物，醯亞胺化合物，酸酐化合物，和酯化合物。特別，值得一提者為順丁烯二醯氯，順丁烯二醯亞胺，順丁烯二酐，檸檬康酐，順丁烯二酸單甲酯，順丁烯二酸二甲酯，和順丁烯二酸縮水甘油酯。其中較佳為不飽和羧酸及其酐，特佳為順丁烯二酸，拿力克酸又此等酸之酐。

未改質乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物之以不飽和羧酸或其衍生物接枝的位置並無特殊限制，不飽和羧酸或其衍生物鍵結至乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物之任意碳原子供形成接枝改質乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物 (B) 即足。

接枝改質乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物 (B) 可藉多種習知方法，例如，下列方法製備：

(1) 熔化未改質乙烯 /  $\alpha$  - 烯烴無規共聚物，熔融共聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 (86)

物內加入不飽和羧酸或其衍生物俾進行接枝共聚合反應。

(2) 未改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物溶解於溶劑，所得溶液內加入不飽和羧酸或其衍生物俾進行接枝共聚合反應。

前述任一方法中，接枝反應較佳於基團引發劑存在下進行，俾有效接枝共聚合接枝單體，例如，不飽和羧酸。

基團引發劑之範例包含有機過氧化物和偶氮化合物。特別，值得一提者為：

有機過氧化物，例如，過氧化苯甲醯，過氧化二氯苯甲醯，過氧化二異丙苯，過氧化二第三丁基，2,5-二甲基-2,5-二(過氧苯甲酸基)己炔-3，1,4-雙(第三丁基過氧異丙基)苯，過氧化月桂醯，過乙酸第三丁基，2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己炔-3，2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷，過苯甲酸第三丁酯，過苯乙酸第三丁酯，過異丁酸第三丁酯，過第二辛酸第三丁酯，過第三戊酸第三丁酯，過第三戊酸異丙苯酯，和過二乙基二酸第三丁酯；及

偶氮化合物，例如，偶氮雙異丁腈和二甲基偶氮異丁酸酯。

其中較佳使用二烷基過氧化物，例如，過氧化二異丙苯，過氧化二第三丁基，2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己炔-3，2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷及1,4-雙(第三丁基過氧異丙基)苯。

基團引發劑用量基於100重量份之未改質乙烯/ $\alpha$ -烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(87)

煙無規共聚物，通常為0.001-1重量份，較佳0.003-0.5重量份，更佳0.05-0.3重量份。

使用或未使用基團引發劑之接枝反應通常係於60-350℃較佳150-300℃之溫度進行。

本發明中，接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)之用量基於100重量份之聚醯胺樹脂(A)，為5-200重量份，較佳10-100重量份，更佳10-60重量份。

當以前述用量使用接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)時，可獲得具有良好模塑料且可提供具有絕佳撓性、低溫耐衝擊性、抗吸水性與塩溶液耐性之模塑產物的聚醯胺樹脂組成物。

### 其它添加劑

於包括聚醯胺樹脂(A)與接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)之本發明之聚醯胺樹脂組成物內，於不會妨礙本發明之目的的限度範圍內可選擇性添加多種添加劑，例如，抗氧化劑，紫外光吸收劑，防光劑，亞磷酸塩安定劑，過氧化物分解劑，鹼性共同安定劑，凝核劑，增塑劑，潤滑劑，抗靜電劑，阻燃劑，顏料，染料和填充劑。又於不會妨礙本發明之目的的限度範圍內可添加其它聚合物至本發明之聚醯胺樹脂組成物。

填充劑之範例包含碳黑，石綿，滑石，氧化矽和氧化矽氧化鋁。

### 聚醯胺樹脂組成物之製備

本發明之聚醯胺樹脂組成物可經由聚多種已知之習知

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（<sup>88</sup>）

手段熔融混合聚醯胺樹脂（A），接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物（B）與選擇性之添加劑而製備。

換言之，本發明之聚醯胺樹脂組成物可經由同時或依序將以上各成分引進混合裝置，例如，亨謝爾混合機，V型摻混機，滾轉混合機，或帶式摻混機，而於裝置內混合，然後，藉混練裝置，例如，單螺桿擠塑機，多螺桿擠塑機，混練機，或班伯利混練機，熔融混練如此所得之混合物而製備。

混練裝置中，較佳使用具有良好混練性能者如多螺桿擠塑機，混練機，或班伯利混練機，因而獲得其中各成分均勻的分散之高品質聚醯胺樹脂組成物。

前述任一階段可選擇性添加前述添加劑，例如，抗氧化劑。

如上所得本發明之聚醯胺樹脂組成物可藉多種習知熔體模塑方法，例如，射出模塑，擠塑，和壓塑模塑成各種形狀。

本發明之效果

本發明之聚醯胺樹脂組成物包括特定量之聚醯胺樹脂（A）和特定量之接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物（B），該共聚物（B）係經由以不飽和羧酸或其衍生物接枝改質乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物而得，及其具有接枝量0.01-10wt%。接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物（B）為具有特定 $\alpha$ -烯烴含量和特定黏度之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物之接枝改質產物。因此，本發明之

裝

訂



## 五、發明說明(89)

聚醯胺樹脂組成物具有絕佳熔體流動性，亦即，絕佳模塑性，及亦可提供具有絕佳撓性、低溫耐衝擊性、抗吸水性與塩溶液耐性之模塑產物。

### 實例

將參照下列實例進一步敘述本發明，但本發明絕非侷限於該等實例。

### 實例 1

#### 乙烯 / 1-辛烯無規共聚物之製備

#### 觸媒溶液之製備

以氮氣徹底掃除的玻璃瓶內引進 0.5 毫克雙 (1,3-二甲基環戊二烯基) 鋅氧化物。然後，燒瓶內加入 1.57 毫升甲基鋁氧烷之甲苯溶液 (鋁：1.1 莫耳 / 升) 和 2.76 毫升甲苯而得觸媒溶液。

#### 聚合

於以氮氣徹底掃除的二升不銹鋼高壓蒸氣鍋內引進 600 毫升己烷和 300 毫升 1-辛烯，系統溫度升高至 60℃。然後，如上製備之 1 毫莫耳三異丁基鋁和 0.5 毫升 (以鋅表示 0.001 毫莫耳) 觸媒溶液連同乙烯注入高壓蒸氣鍋內而引發聚合反應。隨後，僅連續進料乙烯而維持總壓於 3.0 公斤 / 平方厘米 -G，於 70℃ 持續聚合 60 分鐘。少量乙醇進料而終止聚合後，清除未反應的乙烯。反應溶液引進大為過量的甲醇而沉澱聚合物。聚合物藉過濾分離及於減壓下脫水隔夜而得線性乙烯 / 1-辛烯無規共聚物。

如此所得共聚物具有 1-辛烯含量 17 莫耳 %，於 135℃

### 五、發明說明(90)

於十氫萘測量之特性黏度( $\eta$ ) 2.2公升/克，玻璃轉變溫度( $T_g$ ) -60℃，藉X光繞射術測得之結晶度2%，藉GPC測量之分子量分布( $M_w/M_n$ ) 2.5，B值1.1，和 $g\eta^*$ 值1.0。

#### 順丁烯二酐接枝改質乙烯/1-辛烯無規共聚物之製備

於亨謝爾混合機內，摻混10公斤線性乙烯/1-辛烯無規共聚物與溶液(經由溶解50克順丁烯二酐和3克過氧化二第三丁基於30克丙酮而得)。

然後，如上所得摻合物通過料斗進料單螺桿擠塑機(桿徑40毫米，L/D為26)並於樹脂溫度280℃和擠塑速率6公斤/小時擠塑成索。索以水冷卻然後，造粒而得順丁烯二酐接枝改質乙烯/1-辛烯無規共聚物。

由接枝改質乙烯/1-辛烯無規共聚物，以丙酮萃取出未反應的順丁烯二酐。然後，測量接枝改質乙烯/1-辛烯無規共聚物之順丁烯二酐接枝量。結果，接枝量為0.90wt%。

#### 聚醯胺樹脂組成物之製備

100重量份之尼龍6(Amilan CM1017，得自東麗工業公司，MFR(235℃，負載2.16公斤):33克/10分鐘)與25重量份之順丁烯二酐接枝改質乙烯/1-辛烯無規共聚物丸粒，利用亨謝爾混合機摻混而製備乾摻合物。

然後，乾摻合物進料至預設於245℃之雙螺桿擠塑機(L-D=40，直徑:30毫米)而製備聚醯胺樹脂組成物丸粒。

聚醯胺樹脂組成物丸粒於80℃乾燥24小時並於下列條件下接受射出模塑而製備性質試驗用樣品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

## 五、發明說明(91)

### 射出模塑條件

油缸溫度：245℃

射出壓力：400公斤/平方厘米

模溫：80℃

隨後，藉下列方法評估聚醯胺樹脂組成物之性質。

#### (1) 撓性試驗

根據 ASTM D 790 測量厚 1/8 吋樣品之抗彎模量 (FM, 公斤/平方厘米)。樣品係於乾燥狀態於 23℃ 調理 2 日。

#### (2) 伊左德耐衝擊試驗

根據 ASTM D 256 於 -40℃ 測量厚 1/8 吋樣品之加缺口伊左德耐衝擊強度。樣品係於乾燥狀態於 23℃ 調理 2 日。

結果示於表 1。

### 實例 2

以實例 1 之相同方式製備聚醯胺樹脂組成物，但順丁烯二酐接枝改質乙烯/1-辛烯無規共聚物用量改成 100 重量份。聚醯胺樹脂組成物之抗彎模量和加缺口之耐衝擊強度係藉前述方法測量。

結果示於表 1。

### 實例 3

以實例 1 之相同方式製備觸媒溶液，但外消旋-二甲基伸矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}鋁二氯化物用以替代雙(1,3-二甲基環戊二烯基)鋁氯化物。使用此種觸媒溶液，以實例 1 之相同方式製備長鏈分支乙烯/1-辛烯無規共聚物。

## 五、發明說明 (92)

如此所得共聚物具有 1-辛烯含量 17% 莫耳比，於 135 °C 於十氫萘測量之特性黏度 ( $\eta$ ) 1.9 分升/克，玻璃轉變溫度 ( $T_g$ ) -60 °C，藉 X 光繞射術測得之結晶度 2%，藉 GPC 測量之分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 2.5，B 值 1.0，和  $g \eta^*$  值 0.86。

長鏈分支乙烯/1-辛烯無規共聚物以實例 1 之相同方式以順丁烯二酐接枝改質而得接枝改質乙烯/1-辛烯無規共聚物。

使用接枝改質乙烯/1-辛烯無規共聚物，以實例 1 之相同方式製備聚醯胺樹脂組成物丸粒。聚醯胺樹脂組成物之抗彎模量和加缺口之耐衝擊強度係藉前述方法測量。

比較例 1乙烯/1-丁烯無規共聚物之製備

於聚合反應器內，使用鈳氧三氯化物與倍半氯化乙基鋁作為聚合觸媒，乙烯與 1-丁烯之混合氣及氫氣饋至作為聚合溶劑之己烷中，乙烯與 1-丁烯之聚合反應係於 40 °C 溫度，5 公斤/平方厘米壓力與停駐時間 1 小時之條件下連續進行。由反應溶液分離溶劑獲得乙烯/1-丁烯無規共聚物為目標產物。

如此所得共聚物具有 1-丁烯含量 19 莫耳%，於 135 °C 於十氫萘測量之特性黏度 ( $\eta$ ) 2.2 公升/克，玻璃轉變溫度 ( $T_g$ ) -65 °C，藉 X 光繞射術測得之結晶度 2%，和 B 值 1.1。

順丁烯二酐接枝改質乙烯/1-丁烯無規共聚物之製備

於亨謝爾混合機內，摻混 10 公斤乙烯/1-丁烯無規共聚物與溶液（經由溶解 50 克順丁烯二酐和 3 克過氧化二第三

## 五、發明說明(93)

丁基於50克丙酮而得)。

然後，如上所得摻合物通過料斗進料螺桿擠塑機(桿徑40毫米， $L/D=26$ )並於樹脂溫度 $260^{\circ}\text{C}$ 和擠塑速率6公斤/小時擠塑成索。索以水冷卻然後造粒而得順丁烯二酐接枝改質乙烯/1-丁烯無規共聚物。

由接枝改質乙烯/1-丁烯無規共聚物，以丙酮萃取出未反應的順丁烯二酐。然後，測量接枝改質乙烯/1-丁烯無規共聚物之順丁烯二酐接枝量。結果，接枝量為0.43wt%。

### 聚醯胺樹脂組成物之製備

100重量份之尼龍6(Amilan CM1017，得自東麗工業公司，MFR( $235^{\circ}\text{C}$ ，負載2.16公斤):33克/10分鐘)與25重量份之順丁烯二酐接枝改質乙烯/1-丁烯無規共聚物丸粒利用亨謝爾混合機摻混製備乾攪合物。

然後，乾摻合物進料預設於 $245^{\circ}\text{C}$ 之雙螺桿擠塑機( $L/D=40$ ，直徑:30毫米)而製備聚醯胺樹脂組成物丸粒。

聚醯胺樹脂組成物丸粒於 $80^{\circ}\text{C}$ 乾燥24小時並於下列條件下接受射出模塑而製備性質試驗用樣品。至於螺形流動，聚醯胺樹脂組成物於下列條件下注入設有螺形溝槽之半圓形模(直徑:3.8毫米)並測量流動距離。

### 射出模塑條件

油缸溫度:  $245^{\circ}\text{C}$

射出壓力: 1,000公斤/平方厘米

模溫:  $80^{\circ}\text{C}$

然後，使用如上所得樣品，藉前述方法測量抗彎強度和加缺口的伊左德耐衝擊強度。

結果示於表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(94)

表1

	單位	實例1	實例2	實例3	比較例1
乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物 $\alpha$ -烯烴含量	莫耳%	17	17	17	19
特性黏度( $\eta$ )	dl/g	2.2	2.2	1.9	2.2
玻璃轉變溫度(Tg)	°C	-60	-60	-60	-65
結晶度	%	2	2	2	2
Mw/Mn	-	2.5	2.5	2.5	-
B值	-	1.1	1.1	1.0	1.1
$\xi \eta^*$ 值	-	1.0	1.0	0.86	-
接枝改質產物 順丁烯二酐進料量	wt%	0.5	0.5	0.5	0.5
順丁烯二酐接枝量	wt%	0.48	0.48	0.50	0.43
聚醯胺樹脂組成物成分 尼龍-6	重量份	100	100	100	100
改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴共聚物	重量份	25	100	25	25
聚醯胺樹脂組成物模塑產物性質 抗彎強度	kg/cm <sup>2</sup>	19400	6500	19200	18600
加缺口的伊左德耐衝擊強度					
23°C	kg·cm/cm	N.B.	N.B.	N.B.	-
-20°C	kg·cm/cm	N.B.	N.B.	N.B.	-
-40°C	kg·cm/cm	20	N.B.	18	16

備註:

MAH: 順丁烯二酐

N.B.: 未斷裂

實例1至3中, 組成乙烯/ $\alpha$ -烯烴共聚物之 $\alpha$ -烯烴為1-辛烯, 而比較例1為1-丁烯。

(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：聚醯胺樹脂組成物)

本發明之聚醯胺樹脂組成物包括特定量之聚醯胺樹脂(A)和特定量之接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)，該共聚物(B)係經由以不飽和羧酸或其衍生物接枝改質乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物而得且具有接枝量0.01-10wt%。接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)為具有特定 $\alpha$ -烯烴含量和特定特性黏度之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物之接枝改質產物。

聚醯胺樹脂組成物不僅具有絕佳熔體流動性，亦即，絕佳模塑性，同時，亦可提供具有絕佳撓性、低溫耐衝擊性、抗吸水性與塩溶液耐性之模塑產物。

## 英文發明摘要(發明之名稱：POLYAMIDE RESIN COMPOSITION)

The polyamide resin composition of the invention comprises a specific amount of a polyamide resin (A) and a specific amount of a graft-modified ethylene/ $\alpha$ -olefin random copolymer (B) which is obtained by graft-modifying an ethylene/ $\alpha$ -olefin random copolymer of ethylene and an  $\alpha$ -olefin of 6 to 20 carbon atoms with an unsaturated carboxylic acid or its derivative and has a graft quantity of 0.01 to 10 % by weight. The graft-modified ethylene/ $\alpha$ -olefin random copolymer (B) is a graft-modified product of an ethylene/ $\alpha$ -olefin random copolymer having a specific  $\alpha$ -olefin content and a specific intrinsic viscosity.

The polyamide resin composition has not only excellent melt flowability, i.e., excellent in moldability but also a capability of providing molded products of excellent flexibility, low-temperature impact resistance, resistance to water absorption and resistance to saline solutions.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

88.10.14

第 85108086 號 專 利 申 請 案

年 月 日	修正 補充
-------	----------

申請專利範圍修正本

(88年10月14日)

## 1. 一種聚醯胺樹脂組成物，包括：

[I] 100重量份之聚醯胺樹脂(A)和

[II] 5至200重量份之接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)，其係經由以不飽和羧酸或其衍生物接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物而得，其中該乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物係在二茂金屬絡合物存在下，使乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴經由無規共聚而得者，及其具有接枝量0.01-10wt%；

其中該接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)為具有下列性質之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物之接枝改質產物：

(a) 6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之含量係於6-25莫耳%之範圍；及

(b) 於135℃於十氫萘測量之特性黏度( $\eta$ )係於0.5-5.0分升/克之範圍，且

其中該乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物於接枝改質前，為具有下述性質之線性乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物：

(a) 6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之含量係於6-25莫耳%之範圍；

(b) 於135℃於十氫萘測量之特性黏度( $\eta$ )係於0.5-5.0分升/克之範圍；

(c) 玻璃轉變溫度( $T_g$ )不高於-50℃；



88.10.14

第 85108086 號 專 利 申 請 案

年 月 日	修正 補充
-------	----------

申請專利範圍修正本

(88年10月14日)

## 1. 一種聚醯胺樹脂組成物，包括：

[I] 100重量份之聚醯胺樹脂(A)和

[II] 5至200重量份之接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)，其係經由以不飽和羧酸或其衍生物接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物而得，其中該乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物係在二茂金屬絡合物存在下，使乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴經由無規共聚而得者，及其具有接枝量0.01-10wt%；

其中該接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(B)為具有下列性質之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物之接枝改質產物：

(a) 6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之含量係於6-25莫耳%之範圍；及

(b) 於135℃於十氫萘測量之特性黏度( $\eta$ )係於0.5-5.0分升/克之範圍，且

其中該乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物於接枝改質前，為具有下述性質之線性乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物：

(a) 6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之含量係於6-25莫耳%之範圍；

(b) 於135℃於十氫萘測量之特性黏度( $\eta$ )係於0.5-5.0分升/克之範圍；

(c) 玻璃轉變溫度( $T_g$ )不高於-50℃；

(e) 藉 GPC 測得之分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 不大於 3.0;

(f) 由  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜和下式測得之 B 值係於 1.0-1.4 之範圍，

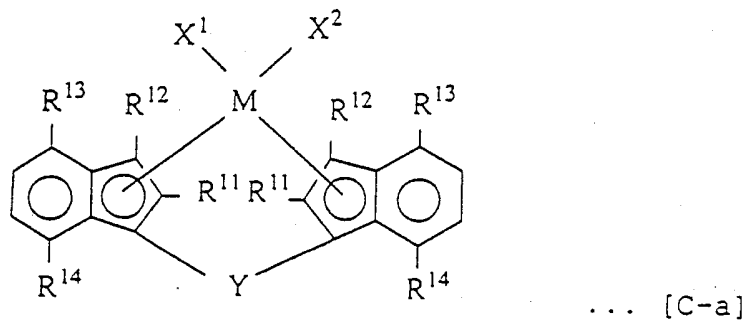
$$B = P_{OE} / (2P_O \cdot P_E)$$

其中  $P_E$  和  $P_O$  分別為未改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物所含乙烯成分之莫耳分量與  $\alpha$ -烯烴成分之莫耳分量；而  $P_{OE}$  為乙烯 /  $\alpha$ -烯烴交替序列數對全部二價序列數之比；

(g) 於性質 (b) 測得之特性黏度 ( $\eta$ )、對具有如同該乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物之相等重量平均分子量 (藉光散射法測量) 但具有乙烯含量 70 莫耳 % 之線性乙烯 / 丙烯共聚物之特性黏度 ( $\eta$ ) 空白組 之比  $g \eta^* = (\eta) / (\eta)_{\text{空白組}}$  大於 0.95；及

(h) 藉 X-光繞射術測得之結晶度小於 30 % ；

該線性乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物為經由二茂金屬絡合物 (metallocene) 觸媒存在下，無規共聚合乙烯與 6-20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴所得之共聚物，該觸媒含有下式 [C-a] 或 [B-a] 表示之二茂金屬絡合物化合物：



其中

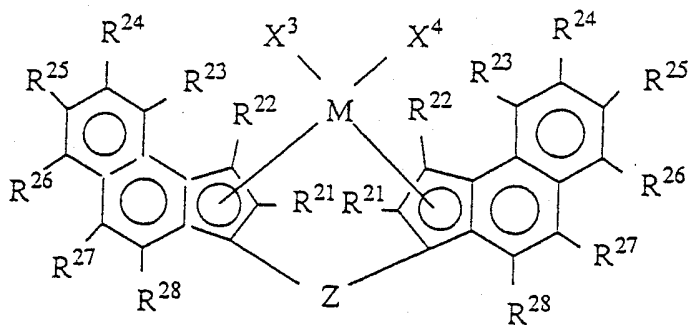
M 為週期表 IVB 族之過渡金屬，

$R^{11}$  和  $R^{12}$  各自為氫，鹵原子，1-20 個碳原子之烴基其可取代有鹵原子，含矽之基，含氧之基，含硫之基，含氮之基，或含磷之基，

$R^{13}$  和  $R^{14}$  各自為 1-20 個碳原子之烷基，

$X^1$  和  $X^2$  各自為氫，鹵原子，1-20 個碳原子之烴基，1-20 個碳原子之鹵化烴基，含氧之基，或含硫之基，及

Y 為 1-20 個碳原子之二價烴基，1-20 個碳原子之二價鹵化烴基，二價含矽之基，二價含鋅之基，-O-，-CO-，-S-，-SO-，-SO<sub>2</sub>-，-NR<sup>7</sup>-，-P(R<sup>7</sup>)-，-P(O)(R<sup>7</sup>)-，-BR<sup>7</sup>- 或 -AlR<sup>7</sup>- (R<sup>7</sup> 為氫，鹵原子，1-20 個碳原子之烴基，1-20 個碳原子之鹵化烴基)；



其中

M 為週期表 IVB 族之過渡金屬，

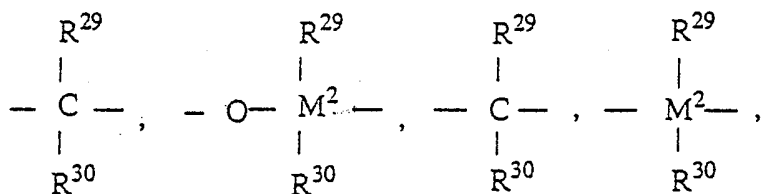
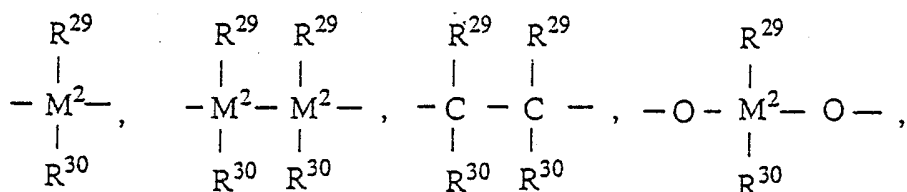
各個  $R^{21}$  可相同或相異且各自為氫，鹵原子，1-10 個碳原子之烴基其可經鹵化，6-10 個碳原子之芳基，-NR<sub>2</sub>，-SR，-OSiR<sub>3</sub>，-SiR<sub>3</sub>，或 -PR<sub>2</sub> (R 為鹵原子

， 1-10個碳原子之烷基，或6-10個碳原子之芳基)，

$R^{22}$ 至 $R^{28}$ 各自同 $R^{21}$ ，或 $R^{22}$ 至 $R^{28}$ 中之毗鄰二者可與其鍵結之原子形成一個芳族或脂族環，

$X^3$ 與 $X^4$ 可彼此相同或互異，各自為氫，鹵原子，羥基，1-10個碳原子之烷基，1-10個碳原子之烷氧基，6-10個碳原子之芳基，6-10個碳原子之芳氧基，2-10個碳原子之烯基，7-40個碳原子之芳烷基，7-40個碳原子之烷芳基，或8-40個碳原子之芳烯基，及

Z為



$=BR^{29}$ ,  $=AlR^{29}$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=SO$ ,  $=SO_2$ ,  $=NR^{29}$ ,  $=CO$ ,  
 $=PR^{29}$  或  $=P(O)R^{29}$

( $R^{29}$ 與 $R^{30}$ 可彼此相同或互異，各自為氫，鹵原子，1-10個碳原子之烷基，1-10個碳原子之氟烷基，6-10個碳原子之芳基，6-10個碳原子之氟芳基，1-10個碳原子之烷氧基，2-10個碳原子之烯基，7-40個碳原子之芳烷基，8-40個碳原子之芳烯基，或7-40個碳原子之烷芳基，或 $R^{29}$ 與 $R^{30}$ 與其鍵結之原子形成環，及 $M^2$ 為矽，鋳，或錫)。

2. 一種聚醯胺樹脂組成物，包括：

[I] 100重量份之聚醯胺樹脂 (A) 和

[II] 5至200重量份之接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (B) , 其係經由以不飽和羧酸或其衍生物接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物而得, 其中該乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物係在二茂金屬絡合物存在下, 使乙烯與6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴經由無規共聚而得者, 及其具有接枝量0.01-10wt% ;

其中該接枝改質乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (B) 為具有下列性質之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物之接枝改質產物 :

(a) 6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之含量係於6-25莫耳%之範圍 ; 及

(b) 於135℃於十氫萘測量之特性黏度 ( $\eta$ ) 係於0.5-5.0分升/克之範圍, 且

其中該乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物於接枝改質前, 為具有下述性質之線性乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物 :

(a) 6-20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之含量係於6-25莫耳%之範圍 ;

(b) 於135℃於十氫萘測量之特性黏度 ( $\eta$ ) 係於0.5-5.0分升/克之範圍 ;

(c) 玻璃轉變溫度 ( $T_g$ ) 不高於-50℃ ;

(d) 藉X光繞射術測得之結晶度低於30% ;

(e) 藉GPC測得之分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 不大於3.0 ;

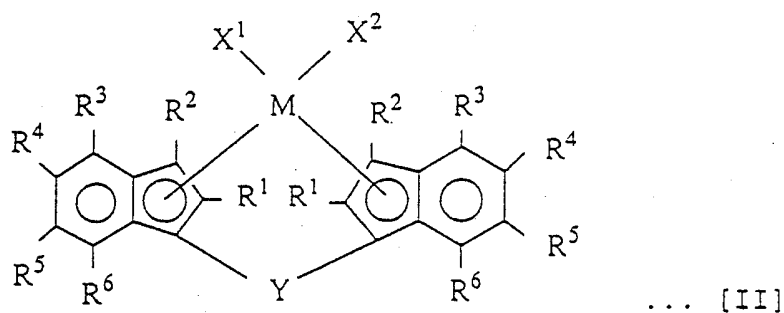
(f) 由 $^{13}C$ -NMR光譜和下式測得之B值係於1.0-1.4之範圍 ,

$$B = P_{OE} / (2P_O \cdot P_E)$$

其中  $P_E$  和  $P_O$  分別為未改質乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物所含乙烯成分之莫耳分量與  $\alpha$ -烯烴成分之莫耳分量；而  $P_{OE}$  為乙烯 /  $\alpha$ -烯烴交替序列數對全部二價序列數之比；及

(g) 性質 (b) 測得之特性黏度 ( $\eta$ )、對具有如同該乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物之相等重量平均分子量 (藉光散射法測量) 但具有乙烯含量 70 莫耳 % 之線性乙烯 / 丙烯共聚物之特性黏度 ( $\eta$ ) 空白組 之比  $g \eta^* = (\eta) / (\eta)_{\text{空白組}}$  係於 0.2-0.95 之範圍；

其中該長鏈分支乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物為經由於二茂金屬絡合物 (metallocene) 觸媒存在下，無規共聚合乙烯與 6-20 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴所得之共聚物，該觸媒含有下式 [II] 表示之二茂金屬絡合物化合物：



其中

M 為週期表 IVB 族之過渡金屬，

$R^1$  為 1-6 個碳原子之烴基，

$R^2$ ， $R^4$ ， $R^5$  和  $R^6$  可彼此相同或互異且各自為氫，

鹵原子，或 1-6 個碳原子之烴基，

$R^3$  為 6-16 個碳原子之芳基其可取代有鹵原子，1-20 個碳原子之烴基，或有機矽烷基，

$X^1$  和  $X^2$  各自為氫，鹵原子，1-20 個碳原子之烴基，1-20 個碳原子之鹵化烴基，含氧之基，或含硫之基，及

$Y$  為 1-20 個碳原子之二價烴基，1-20 個碳原子之二價鹵化烴基，二價含矽之基，二價含鍍之基，-O-，-CO-，-S-，-SO-，-SO<sub>2</sub>-，-NR<sup>7</sup>-，-P(R<sup>7</sup>)-，-P(O)(R<sup>7</sup>)-，-BR<sup>7</sup>-或 AlR<sup>7</sup>- (R<sup>7</sup> 為氫，鹵原子，1-20 個碳原子之烴基，1-20 個碳原子之鹵化烴基)。