



(21)申請案號：109116243

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 15 日

(51)Int. Cl.：

*B01J37/00 (2006.01)**B01J37/04 (2006.01)**B01J31/12 (2006.01)**B01J31/14 (2006.01)**C08F4/52 (2006.01)**C08F4/659 (2006.01)**C08F10/00 (2006.01)*

(30)優先權：2019/05/17 南韓

10-2019-0058294

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：史錫必 SA, SEOK PIL (KR)；申恩知 SHIN, EUN JI (KR)；李琪樹 LEE, KI SOO (KR)；李沐烈 LEE, BUN-YEOUL (KR)；白竣源 BAEK, JUN WON (KR)；李炫柱 LEE, HYUN JU (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 28 頁

(54)名稱

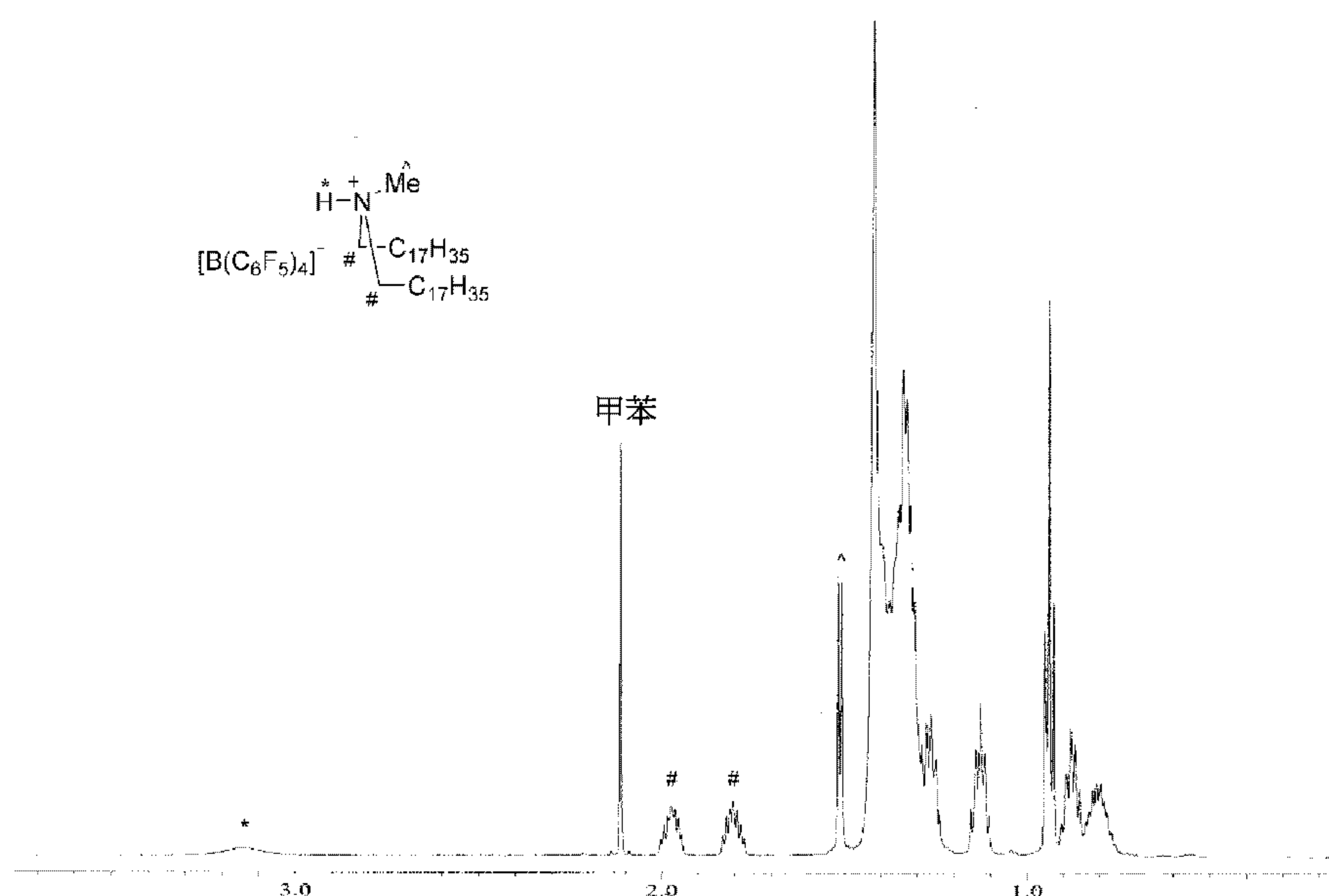
使用無水烴溶劑製備輔觸媒化合物之方法

(57)摘要

本發明係關於使用無水烴溶劑製備輔觸媒化合物之方法、以及由此製備之輔觸媒化合物。

The present invention relates to a method for preparing a cocatalyst compound using an anhydrous hydrocarbon solvent, and a cocatalyst compound prepared thereby.

指定代表圖：



【圖 1】



202112446

【發明摘要】

【中文發明名稱】

使用無水烴溶劑製備輔觸媒化合物之方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PREPARING COCATALYST COMPOUND USING
ANHYDROUS HYDROCARBON SOLVENT

【中文】

本發明係關於使用無水烴溶劑製備輔觸媒化合物之方法、以及由此製備之輔觸媒化合物。

【英文】

The present invention relates to a method for preparing a cocatalyst compound using an anhydrous hydrocarbon solvent, and a cocatalyst compound prepared thereby.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

使用無水烴溶劑製備輔觸媒化合物之方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PREPARING COCATALYST COMPOUND USING
ANHYDROUS HYDROCARBON SOLVENT

【技術領域】

【0001】本發明係關於使用無水烴溶劑製備輔觸媒化合物之方法、以及由此製備之輔觸媒化合物。

[相關申請案之交互參照]

【0002】本案主張2019年5月17日申請之韓國專利申請案10-2019-0058294號的優先權之權益，其整體內容係以引用的方式併入本文中。

【先前技術】

【0003】聚烯烴(PO)為主要使用戚-納觸媒(Ziegler-Natta catalyst)製備之聚合物。經常用於製備聚烯烴之慣用異相多點戚-納觸媒(heterogeneous multi-site Ziegler-Natta catalyst)已被均相單點觸媒(homogeneous single-site catalyst)替代。均相單點觸媒之使用係始於Kaminski意外發現甲基鋁氧烷(methylaluminoxane, MAO)，起初，已發

展以 Zr 為主之茂金屬觸媒、以 Ti 為主之半茂金屬 (half-metallocene) 及具有非環戊二烯基配位基之後茂金屬觸媒 (post-metallocene catalyst)。

【0004】相較於以 Zr 為主之茂金屬觸媒，以 Ti 為主之半茂金屬具有於商業製造聚烯烴彈性體之乙烯/ α -烯烴共聚反應中顯示較高 α -烯烴混合能力之特性，其典型實例包括 Dow Co. 於 1990 年代早期研發之 $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{N}^t\text{Bu}]\text{TiCl}_2$ (限定幾何觸媒 (Constrained-Geometry Catalyst), CGC)。隨著 CGC 之多樣特性逐漸為人所知，學術界及業界已積極努力合成 CGC 之衍生物及利用其作為聚合觸媒。處理方法可包括修改支撐配位基 (support ligand)、引入其他不同橋 (bridge) 及氮取代基代替矽橋 (silicon bridge)、引入氧負離子基配位基 (oxido ligand) 代替 CGC 之醯胺基配位基 (amido ligand) 等。

【0005】此外，作為迄今眾所周知之典型金屬化合物，已引入 CGC 結構之矽橋、磷、乙烯或丙烯、亞甲基 (methylidene) 及亞甲基 (methylene) 橋等。然而，若應用至乙烯聚合或乙烯與 α 烯烴之共聚，與 CGC 相比並未顯示聚合活性度或共聚性能方面的優異結果。

【0006】並且，此化合物需要使用輔觸媒活化的步驟，以及經由此，可顯示如聚合反應之觸媒的活性。以有機硼酸鹽為主之化合物 (organic borate-based compound) 等可用作輔觸媒，以及若以慣用製備方法製備輔觸媒，於製程期間使用水，且水分會留在輔觸媒 (cocatalyst) 中，此會

抑制對水顯得脆弱之金屬錯合物的活性(於作為活化劑時(與過渡金屬化合物反應之後))，以及作為觸媒之性能會變差。

【0007】因此，仍需要發展不會抑制過渡金屬化合物之觸媒活性的輔觸媒化合物之製備方法。

【0008】[先前技術文件]

【0009】[專利文件]

【0010】韓國登記專利10-1271055號

【發明內容】

技術問題

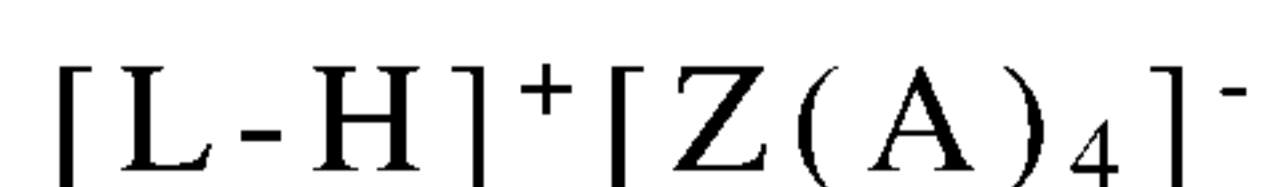
【0011】本發明之一目的係提供使用無水烴溶劑製備以式1表示的輔觸媒化合物之新穎製備方法。

【0012】本發明另一目的係提供以該製備方法所製備之輔觸媒化合物及包含彼之觸媒組成物。

技術方案

【0013】本發明提供製備以下列式1表示的化合物之方法，其包括於無水烴溶劑存在下使以下列式2表示的化合物與以下列式3表示的化合物反應之步驟：

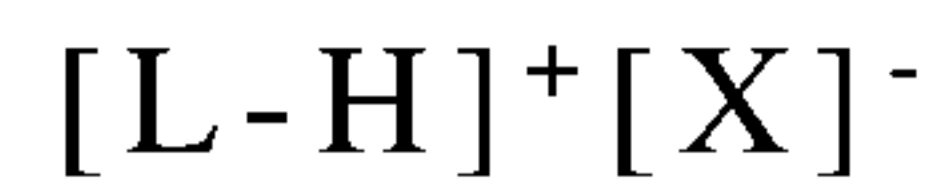
【0014】[式1]



【0015】[式2]



【0016】[式3]



【0017】其中

【0018】L為含有氮、硫或磷之路易斯鹼(Lewis base)，

【0019】Z為第13族之元素，

【0020】各A獨立地為6至20個碳原子之芳基或1至20個碳原子之烷基，其中，一或多個氫原子可經取代基取代，

【0021】A之取代基為鹵素、1至20個碳原子之烴基、1至20個碳原子之烷氧基、或6至20個碳原子之芳氧基，

【0022】M為第1族之金屬，以及

【0023】X為鹵素元素。

有利效果

【0024】若根據本發明之製備方法製備輔觸媒，以及將該輔觸媒用於主觸媒化合物(main catalyst compound)之活化反應，則主觸媒化合物(特別是鈰化合物)之觸媒活性可有效地提高，此外，單體之聚合反應可有效率地進行。

【0025】此外，為確保商業化過程中之技術競爭力及成本價格競爭力，需要觸媒之活性高，需要減少觸媒之用量，需要觸媒產物之再現性優異，以及需要確保安定性。藉由使用根據本發明之製備方法所製備的輔觸媒可製備具有明顯改善之活性、再現性及安定性的觸媒組成物。

【圖式簡單說明】

【0026】 [圖 1]顯示為根據本發明製備之輔觸媒的無水 $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 之 1H NMR 譜。

【0027】 [圖 2]顯示藉由慣用製備方法製備之輔觸媒 $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 之 1H NMR 譜。

【實施方式】

【0028】 下文將更詳細解釋本發明以助瞭解本發明。

【0029】 將瞭解本說明書之說明及請求項所使用之文字或用語不應解釋為常用字典中所界定的意思。進一步瞭解，基於發明人可適當界定文字或用語的意思以最佳地解釋本發明的原則，該等文字或用語應解釋為具有與本發明技術概念中之其意思一致之意思。

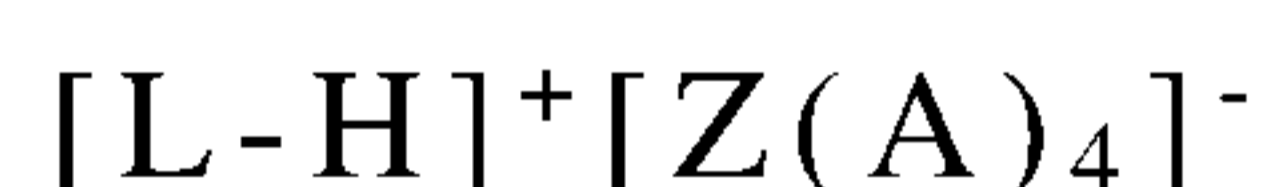
【0030】 於合成輔觸媒之慣用方法中，使用於有機溶劑中具有低溶解度的反應物(例如， $[K][B(C_6F_5)]$)，以及於分離程序期間產生於有機溶劑中具有低溶解度之副產物(例如， KCl)。因此，合成及分離程序中基本上使用水。於此方法中，雖然於製備輔觸媒之後去除水(高溫/低壓條件)，但某些量或更多水分不可避免地留在輔觸媒中，且該水分作為觸媒毒(catalyst poison)在與觸媒化合物之反應期間使觸媒活性變差。尤其是，若如上述製備包括第13族之元素(諸如硼)的輔觸媒，且水分留在輔觸媒中，則明顯地顯示在與對於水分顯得脆弱之主觸媒的反應期間之觸媒

活性變差之缺陷。

【0031】為解決此缺陷，本發明中，在合成及分離輔觸媒的整個程序中使用無水烴溶劑製備輔觸媒，因此水不留在輔觸媒中，如此製備之本發明的輔觸媒完全不含水分，與小量主觸媒有效率地反應而顯示優異的觸媒活性以及顯示於觸媒安定性上之顯著改善的結果。

【0032】尤其是，本發明提供製備以式1表示的化合物(其為輔觸媒)之方法，其特徵在於包括於無水烴溶劑存在下使以下列式2表示的化合物與以下列式3表示的化合物反應之步驟：

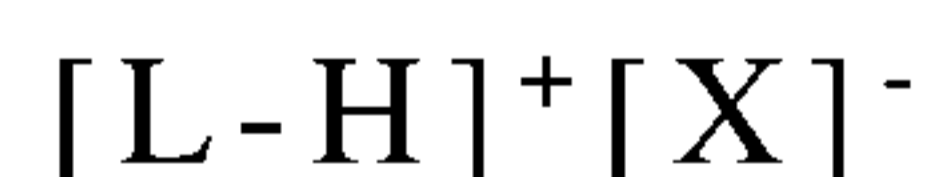
【0033】[式1]



【0034】[式2]



【0035】[式3]



【0036】其中

【0037】L為含有氮、硫或磷之路易斯鹼，

【0038】Z為第13族之元素，

【0039】各A獨立地為6至20個碳原子之芳基或1至20個碳原子之烷基，其中，一或多個氫原子可經取代基取代，

【0040】A之取代基為鹵素、1至20個碳原子之烴基、1至20個碳原子之烷氧基、或6至20個碳原子之芳氧基，

【0041】M為第1族之金屬，以及

【0042】X為鹵素元素。

【0043】尤其是，基於藉由使用無水烴溶劑解決先前技術之缺陷及改善輔觸媒之活性，Z較佳可為硼。

【0044】此外，上式中，L為含有氮之路易斯鹼，Z為硼，以及各A可獨立地為6至20個碳原子之芳基，其中，一或多個氫原子可經取代基取代，以及A之取代基可為鹵素、或1至20個碳原子之烴基。

【0045】例如，式1或2中所包括之 $[Z(A)_4]^-$ 可為選自由下列所組成之群組中之一或多者而無限制：肆(苯基)硼酸根(tetrakis(phenyl)borate)、肆(五氟苯基)硼酸根(tetrakis(pentafluorophenyl)borate)、肆[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸根(tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate)及其衍生物。

【0046】藉由本發明之製備方法所製備之以式1表示的化合物於 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 以及標準材料TMS) 譜中在1.60 ppm至2.10 ppm之範圍顯示至少兩個峰，更特別的是，於1.75 ppm至1.90 ppm之範圍及1.90 ppm至2.00 ppm之範圍各者中顯示至少一個峰。

【0047】尤其是，本發明中，如上述藉由使用無水烴溶劑防止水包括於製備程序中，以及如此製備之以式1表示的化合物於 1H NMR譜中在1.75 ppm至1.90 ppm之範圍及1.90 ppm至2.00 ppm之範圍各者中顯示至少一個峰。附接至與L中所含之氮、硫或磷相鄰的 α -碳之質子顯示不同的

峰。例如，若以式 1 表示的化合物為 $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ ，則於 1H NMR 譜中，存在於 NCH_2 中之兩質子顯示個別的峰。此係因水分子並未於藉由本發明之製備方法所製備的輔觸媒中配位而顯示，以及顯示清楚的兩個峰，且該等峰係因本發明之輔觸媒不含水分而顯示的固有峰 (intrinsic peak)。

【0048】反之，於藉由先前技術之製備方法所製備的輔觸媒中，由於留下的水分子配位於 NCH_2 中，因此若藉由相同條件測量 1H NMR 譜時，於 1.75 ppm 至 2.00 ppm 之範圍中僅顯示單一寬峰，但於 1.75 ppm 至 1.90 ppm 以及 1.90 ppm 至 2.00 ppm 之範圍中未顯示不同的峰。

【0049】本發明中，藉由該製備方法所製備之以式 1 表示的化合物之實例，若 Z 為硼時可為例如，肆(五氟苯基)硼酸雙十八基甲基銨 $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 、肆(苯基)硼酸雙十八基甲基銨 (dioctadecylmethylammonium tetrakis(phenyl)borate)、肆[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸肆(苯基)硼酸雙十八基甲基銨 (dioctadecylmethylammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate tetrakis(phenyl)borate)、四苯基硼酸三乙基銨 (triethylammonium tetraphenylborate)、四苯基硼酸三丁基銨 (tributylammonium tetraphenylborate)、四苯基硼酸三甲基銨 (trimethylammonium tetraphenylborate)、四苯基硼酸三丙基銨 (tripropylammonium tetraphenylborate)、四(對-甲苯基)硼酸三甲基銨 (trimethylammonium tetra(p-tolyl)borate)

、四(鄰,對-二甲基苯基)硼酸三甲基銨(trimethylammonium tetra(o,p-dimethylphenyl)borate)、四(對-三氟甲基苯基)硼酸三丁基銨(tributylammonium tetra(p-trifluoromethylphenyl)borate)、四(對-三氟甲基苯基)硼酸三甲基銨(trimethylammonium tetra(p-trifluoromethylphenyl)borate)、四(五氟苯基)硼酸三丁基銨、四苯基硼酸N,N-二乙基苯銨(N,N-diethylanilinium tetraphenylborate)、四苯基硼酸N,N-二乙基苯銨、四(五氟苯基)硼酸N,N-二乙基苯銨、四(五氟苯基)硼酸二乙基銨、四苯基硼酸三苯基鎂(triphenylphosphonium tetraphenylborate)、四苯基硼酸三甲基鎂(trimethylphosphonium tetraphenylborate)、四苯基硼酸三甲基銨(trimethylammonium tetraphenylborate)、四苯基硼酸三丙基銨(tripropylammonium tetraphenylborate)、四(對-甲苯基)硼酸三甲基銨(trimethylammonium tetra(p-tolyl)borate)、四(對-甲苯基)硼酸三丙基銨(tripropylammonium tetra(p-tolyl)borate)、四(鄰,對-二甲基苯基)硼酸三乙基銨(triethylammonium tetra(o,p-dimethylphenyl)borate)、四(鄰,對-二甲基苯基)硼酸三甲基銨(trimethylammonium tetra(o,p-dimethylphenyl) borate)、四(對-三氟甲基苯基)硼酸三丁基銨(tributylammonium tetra(p-trifluoromethylphenyl)borate)、四(對-三氟甲基苯基)硼酸三甲基銨(trimethylammonium tetra(p-trifluoromethylphenyl)borate)、四(五氟苯基)硼酸三丁基

銨、四苯基硼酸 N,N-二乙基苯銨 (N,N-diethylanilinium tetraphenylborate)、四苯基硼酸 N,N-二乙基苯銨、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯銨、四(五氟苯基)硼酸二乙基銨、四苯基硼酸三苯基鎂 (triphenylphosphonium tetraphenylborate)、四(對-三氟甲基苯基)硼酸三苯基碳鎂 (triphenylcarbonium tetra(p-trifluoromethylphenyl)borate)、四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎂 (triphenylcarbonium tetra(pentafluorophenyl)borate)、或其組合；以及若 Z 為鋁時可為例如，三乙基銨四苯基鋁 (triethylammonium tetraphenylaluminum)、三丁基銨四苯基鋁 (tributylammonium tetraphenylaluminum)、三甲基銨四苯基鋁 (trimethylammonium tetraphenylaluminum)、三丙基銨四苯基鋁 (tripropylammonium tetraphenylaluminum)、三甲基銨四(對-甲苯基)鋁 (trimethylammonium tetra(p-tolyl)aluminum)、三丙基銨四(對-甲苯基)鋁 (tripropylammonium tetra(p-tolyl)aluminum)、三乙基銨四(鄰，對-二甲基苯基)鋁 (triethylammonium tetra(o,p-dimethylphenyl)aluminum)、三丁基銨四(對-三氟甲基苯基)鋁 (tributylammonium tetra(p-trifluoromethylphenyl)aluminum)、三甲基銨四(對-三氟甲基苯基)鋁 (trimethylammonium tetra(p-trifluoromethylphenyl)aluminum)、三丁基銨四(五氟苯基)鋁 (tributylammonium tetra(pentafluorophenyl)aluminum)、N,N-二乙基苯銨四苯基鋁 (N,N-diethylanilinium tetraphenylaluminum)、N,N-二乙基苯銨四苯基鋁、N,N-二

乙基苯銨四(五氟苯基)鋁 (N,N-diethylanilinium tetra(pentafluorophenyl)aluminum)、二乙基銨四(五四苯基)鋁 (diethylammonium tetra (pentatetraphenyl)aluminum)、三苯基磷四苯基鋁 (triphenylphosphonium tetraphenylaluminum)、三甲基磷四苯基鋁 (trimethylphosphonium tetraphenylaluminum)、三乙基銨四苯基鋁 (triethylammonium tetraphenylaluminum)、三丁基銨四苯基鋁 (tributylammonium tetraphenylaluminum)、或其組合，而無限制。

【0050】本發明中，烴溶劑可使用選自由下列所組成之群組中之一或多者：丁烷、戊烷、新戊烷、己烷、環己烷、甲基環己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二氯甲烷及氯仿，但不限於此，以及本技術領域中所使用之所有烴溶劑均可以無水形式使用。

【0051】本發明中，以式2表示的化合物與以式3表示的化合物之反應可於0至50°C之溫度進行，較佳地，於10至40°C之溫度、或於15至30°C之溫度進行。

【0052】此外，反應可進行15分鐘至5小時、或30分鐘至3小時、或30分鐘至1小時。

【0053】此外，反應中之以式2表示的化合物和以式3表示的化合物之莫耳比可為1：1至5：1、或1：1至2：1。

【0054】此外，本發明提供藉由該製備方法所製備之以式1表示的化合物。如上述，本發明中所製備之以式1表示的化合物於¹H-NMR譜中顯示固有峰 (intrinsic peak)，以

及於活化用於聚合烯烴之觸媒時顯示高觸媒活性及觸媒安定性。

【0055】本發明之以式1表示的化合物為輔觸媒化合物(cocatalyst compound)以及可用作包括彼之輔觸媒組成物。「組成物」包括包含對應組成物以及由該對應組成物之材料所形成之反應產物及分解產物的材料之混合物。

【0056】除了本發明之以式1表示的化合物以外，輔觸媒組成物可進一步包括本技術領域中常用的輔觸媒，以及特別地可進一步包括選自下列式4及5中之一或多者：

【0057】[式4]



【0058】[式5]



【0059】其中

【0060】各 R_a 獨立地為鹵素基團、1至20個碳原子之烴基、或經鹵素取代之1至20個碳原子之烴基，

【0061】 m 為2或更大之整數，且

【0062】 D 為鋁或硼。

【0063】以式4表示的化合物無特殊限制，只要使用烷基鋁氧烷(alkylaluminumoxane)即可。其較佳實例可包括甲基鋁氧烷(methylaluminumoxane)、乙基鋁氧烷(ethylaluminumoxane)、異丁基鋁氧烷(isobutylaluminumoxane)、丁基鋁氧烷(butylaluminumoxane)等，更佳為甲基鋁氧烷。

【0064】以式5表示的化合物無特殊限制，其較佳實例可包括三甲基鋁(trimethylaluminum)、三乙基鋁(triethylaluminum)、三異丁基鋁(triisobutylaluminum)、三丙基鋁(tripropylaluminum)、三丁基鋁(tributylaluminum)、二甲基氯鋁(dimethylchloroaluminum)、三異丙基鋁(triisopropylaluminum)、三-二級丁基鋁(tri-s-butylaluminum)、三環戊基鋁(tricyclopentylaluminum)、三戊基鋁(tripentylaluminum)、三異戊基鋁(triisopentylaluminum)、三己基鋁(trihexylaluminum)、三辛基鋁(trioctylaluminum)、乙基二甲基鋁(ethyl dimethylaluminum)、甲基二乙基鋁(methyl diethylaluminum)、三苯基鋁(triphenylaluminum)、三對甲苯基鋁(tri-p-tolylaluminum)、二甲基甲氧鋁(dimethylaluminummethoxide)、二甲基乙氧鋁(dimethylaluminumethoxide)、三甲基硼(trimethylboron)、三乙基硼(triethylboron)、三異丁基硼(triisobutylboron)、三丙基硼(tripropylboron)、三丁基硼(tributylboron)等，更佳係選自三甲基鋁、三乙基鋁、及三異丁基鋁。

【0065】輔觸媒組成物可用作過渡金屬化合物之觸媒活化劑，以及該過渡金屬化合物及輔觸媒組成物可藉由撐體(support)而用於負載型(supported type)。矽石(Silica)或氧化鋁(alumina)可用作撐體。

【0066】本發明中，輔觸媒組成物可用於包括有機金屬化合物作為主觸媒(main catalyst)之觸媒組成物。

【0067】作為用作觸媒組成物中之主觸媒的有機金屬化合物，只要中心金屬為Ti、Hf、或Zr，以及結構為茂金屬(metallocene)、半茂金屬(half-metallocene)或後茂金屬(post-metallocene)，可使用所有有機金屬觸媒而無限制。

【0068】包括於觸媒組成物中之以式1表示的化合物與主觸媒之相互作用平順，以及為主觸媒之有機金屬化合物經活化以有效獲致觸媒活性，因此，烯烴單體之聚合反應的效率可獲得改善。

【0069】觸媒組成物可經由使本發明之以式1表示的化合物與有機金屬化合物接觸之步驟製備。

【0070】以式1表示的化合物和有機金屬化合物之莫耳比可為1：0.05至1：2，尤其是，1：0.1至1：1、或1：0.2至1：1。若以式1表示的化合物之量少於上述範圍，則輔觸媒之量相對少於主觸媒，以及茂金屬化合物之活化可能無法完全達成而產生使觸媒組成物之活性變差的缺陷，而若以式1表示的化合物之量大於上述範圍，則茂金屬化合物之活化可完全達成，但因剩餘過量輔觸媒之故，可能出現觸媒組成物之單位成本不經濟及聚合物之純度劣化的缺陷。

【0071】作為組成物製備期間所使用的反應溶劑，可使用以烴為主之溶劑諸如戊烷、己烷、及庚烷類，以及芳族溶劑諸如苯及甲苯，但不限於此，以及可使用本技術領域中所使用的所有溶劑。

【0072】此外，以式1表示的化合物及有機金屬化合

物可以負載型(supported type)用於撐體(support)中。作為撐體，可使用矽石或氧化鋁。

【0073】此外，本發明提供烯烴聚合物之製備方法，包括於觸媒組成物存在下聚合(polymerizing)烯烴單體之步驟。

【0074】使用觸媒組成物之最佳製備方法為溶液法(solution process)，以及若該組成物與無機撐體(諸如矽石)一同使用，則亦可應用漿料法(slurry process)或氣相法(gas phase process)。

【0075】用於活化之觸媒組成物可在溶於或稀釋於適用於烯烴聚合程序的5至12個碳原子之脂族烴溶劑(諸如戊烷、己烷、庚烷、壬烷、癸烷、其異構物)、芳族烴溶劑(諸如甲苯及苯)、或經氯原子取代之烴溶劑(諸如二氯甲烷及氯苯)之後注入。所使用之溶劑較佳可於藉由以少量烷基鋁處理以去除少量的水或空氣(為觸媒毒)之後使用，以及可藉由進一步使用輔觸媒來使用。

【0076】本發明中，烯烴單體可為選自由下列所組成之群組中之一或多者而無限制：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一烯(1-undecene)、1-十二烯(1-dodecene)、1-十四烯(1-tetradecene)、1-十六烯(1-hexadecene)及1-二十烯(1-eicosene)。

【0077】尤其是，烯烴聚合物可為烯烴同元聚合物(olefin homopolymer)、烯烴/ α -烯烴共聚物(olefin/alpha-

olefin copolymer), 較佳為乙烯/ α -烯烴共聚物(根據烯烴單體之類型)。於此情況下, 為共聚單體(comonomer)之 α -烯烴單體的量可由熟習本領域之人士根據烯烴聚合物之用途、目的等而適當地選擇, 以及可為約1至99 mol%。

【0078】實施例

【0079】下文茲將參照實施例更具體解釋本發明。然而, 實施例係用於說明本發明, 本發明之範圍不限於此。

【0080】試劑及實驗條件

【0081】所有實驗係在惰性氣氛(inert atmosphere)之下使用標準套手工作箱(standard glove box)及舒倫克技術(Schlenk technique)進行。甲苯、己烷及THF係在自二苯基酮羰自由基(benzophenone ketyl)蒸餾之後使用。聚合反應中所使用之甲基環己烷(無水級(anhydrous grade))係在購自Tokyo Chemical Industry (TCI)且使用Na/K合金分離之後使用。HfCl₄ (昇華級(sublimed-grade))係購自Streme且以原樣使用。乙烯/丙烯混合物氣體係於彈式反應器(bomb reactor)(2.0 L)中經三辛基鋁(0.6 M, 於甲基環己烷中)純化。

【0082】¹H NMR (600 MHz)及¹³C NMR (150 MHz)譜係使用JOEL ECZ 600設備測量, 以及元素分析(elemental analysis)係於Ajou University之分析中心進行。GPC資料係藉由使用配備RI偵測器及兩管柱(Varian, PLgel mixed-B 7.5 Y 300 mm)之PL-GPC 220系統於160°C藉由1,2,4-三氯苯(1,2,4-trichlorobenzene)獲得。

【 0083 】 輔觸媒之製備**【 0084 】 製備例 1**

【 0085 】 過量 $[K]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (0.633 g, 0.881 mmol, 純水) 及 $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+[Cl]^-$ (0.404 g, 0.705 mmol) 之甲苯(無水, 10 mL) 溶液係於套手工作箱(glove box)中於 25 °C 反應 1 小時。經矽藻土過濾之後, 使用真空管線(vacuum line) 移除溶劑。殘留物溶於甲基環己烷(4 mL) 中, 然後再次經矽藻土過濾。藉由去除溶劑, 產生黃色油狀化合物, 以及在無額外分離的情況下使用(0.797 g, 93%)。分析 1H NMR 譜, 結果顯示於圖 1。

【 0086 】 比較製備例 1

【 0087 】 $K^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (3 g, 4.177 mmol, 純水) 及 $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+[Cl]^-$ (2.511 g, 4.386 mmol) 係於甲苯(130 mL) 及水(120 mL) 存在下於室溫下反應 1 小時。於其中添加 200 mL 之 Na_2CO_3 飽和溶液, 以及使用分液漏斗(separating funnel) 由該混合物去除水層。添加 100 mL 之 Na_2CO_3 飽和溶液並洗滌, 以及添加 100 mL 之蒸餾水並再洗滌。將 $MgSO_4$ 注入以去除水, 以及過濾所得之產物。使用旋轉蒸發器從濾液去除溶劑以獲得黃色油狀化合物(4.16 g, 82%)。

【 0088 】 於製備例 1 之 1H NMR 譜中, 分別於 1.97 ppm 及 1.80 ppm 觀察到兩個鍵結至 α -碳(NCH_2) 之質子(圖 1)。

【 0089 】 - 1H NMR (C_6D_6): δ 3.15 (br, H, NH), 1.97 (m, 2H, NCH_2), 1.80 (m, H, NCH_2), 1.51 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H,

NCH₃), 1.45-1.29 (m, 48H), 1.26 (五重 (quintet), $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.13 (五重 (quintet), $J = 7.2$ Hz, 4H), 0.94 (t, $J = 7.8$ Hz, 6H), 0.88 (五重 (quintet), $J = 7.8$ Hz, 4H), 0.81 (m, 4H) ppm。 ¹⁹F NMR (C₆D₆): δ -132.09, -161.75, -165.98。

【0090】反之，根據含有水之比較製備例1的 ¹H NMR 譜，觀察到NCH₂之質子為在約 1.89 ppm之單一寬信號(圖2)。

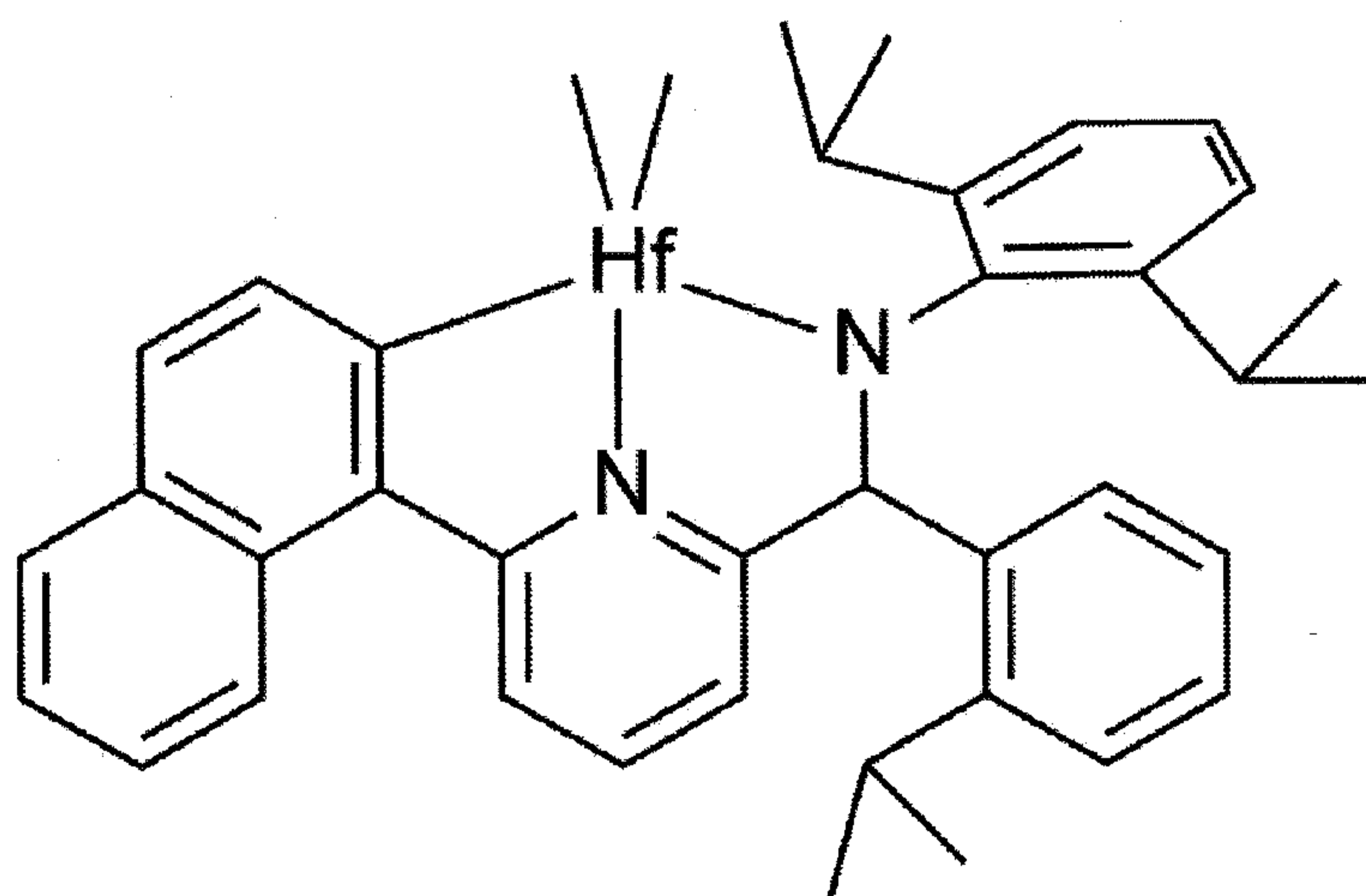
【0091】即，可發現本發明中所製備之無水 [(C₁₈H₃₇)₂N(H)Me]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻輔觸媒，有別於藉由先前技術之方法所製備的輔觸媒，為具有高純度之化合物且不含微量可與胺基配位的水。

【0092】烯烴聚合物之製備

【0093】(1)觸媒組成物之製備

【0094】實施例1

【0095】[式 a]



【0096】觸媒組成物係藉由混合製備例1之輔觸媒 (2.5 μ mol)、以式 a 表示的主觸媒 (2.5 μ mol)、及甲基環己烷 (2.5

mL)製備。

【0097】實施例2及3，以及比較例1至3

【0098】觸媒組成物係以與實施例1相同的方法製備，但如表1改變輔觸媒及主觸媒注入條件。

【0099】

[表 1]

	輔觸媒 類型	輔觸媒 含量 (μmol)	主觸媒 類型	主觸媒 (Hf) 含量 (μmol)
實施例 1	製備例 1	2.5	式 a	2.5
實施例 2	製備例 1	1.5	式 a	1.5
實施例 3	製備例 1	1	式 a	1
比較例 1	比較製備例 1	10	式 a	10
比較例 2	比較製備例 1	5	式 a	5
比較例 3	比較製備例 1	2.5	式 a	2.5

【0100】(2)烯烴單體之聚合

【0101】將 30 mL 之己烷及 100 g 之甲基環己烷注入 90 °C 之高壓反應器。將觸媒組成物注入反應器之後立刻以 20 巴 (bar) 之壓力注入乙烯。於 95 °C 至 100 °C 之溫度進行聚合 40 分鐘，以及排出剩餘氣體。

【0102】實驗實例 1

【0103】基於實施例及比較例之結果，以下列方法分析觸媒的特性。

【0104】(1)觸媒活性 (ton/mol Hf/hr)

【0105】基於單位小時(hr)，觸媒活性計算為所產生之聚合物的重量(噸(ton))/所使用之觸媒含量(Hf mol)的比率。

【0106】

[表 2]

	觸媒活性(ton/Hf mol/hr)
實施例 1	28
實施例 2	35
實施例 3	35
比較例 1	4.7
比較例 2	3
比較例 3	無活性

【0107】如表 2 所示，確認使用根據本發明之製備方法製備的輔觸媒之實施例 1 至 3 於聚合烯烴期間顯示高於比較例 1 至 3 之觸媒活性。

【0108】尤其是，確認製備例 1 之輔觸媒雖如於實施例 3 中以 1 μmol 少量使用亦顯示高觸媒活性，但使用比較製備例 1 之輔觸媒的比較例中之觸媒活性明顯變差，特別是比較例 3，觸媒因比較製備例 1 之輔觸媒中所含的水分而去活化(deactivated)，且完全未顯示觸媒活性。

【0109】(2)隨著時間過去之觸媒活性變化(觸媒安定性)

【0110】為評估觸媒溶液之安定性，製備實施例及比較例之觸媒組成物，靜置如下表 3 之一段時間，以及用於製備烯烴聚合物。評估各觸媒活性且顯示於表 4。

【0111】

[表 3]

	靜置時間
實施例 1	1 天
實施例 2	3 天
實施例 3	7 天
比較例 1	6 小時
比較例 2	12 小時
比較例 3	1 天

【 0112 】

[表 4]

	剛製備之 觸媒活性 (ton/Hf mol/hr)	隨時間過去之後 的觸媒活性 (ton/Hf mol/hr)
實施例 1	28	25
實施例 2	35	31
實施例 3	35	30
比較例 1	4.7	2.5
比較例 2	3	1
比較例 3	無活性	無活性

【 0113 】 如表 4，使用製備例 1 之輔觸媒的實施例之觸媒安定性優異，於一段時間過去之後的主觸媒之活性幾乎保持原樣，但使用比較製備例 1 之輔觸媒的比較例之觸媒安定性低，且發現隨著時間過去，觸媒活性迅速降低。

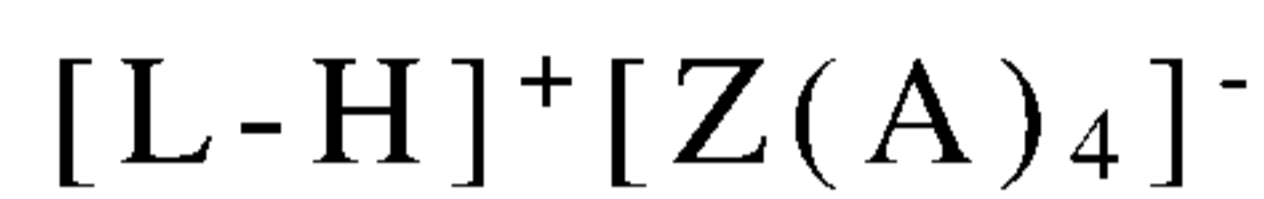
【 0114 】 即，確認若使用根據本發明之製備方法製備的輔觸媒，則顯示主觸媒化合物之初始觸媒活性高，觸媒安定性亦優異，且隨時間過去之後仍維持高觸媒活性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種製備以下列式1表示的化合物之方法，該方法包含：

於無水烴溶劑存在下使以下列式2表示的化合物與以下列式3表示的化合物反應之步驟：

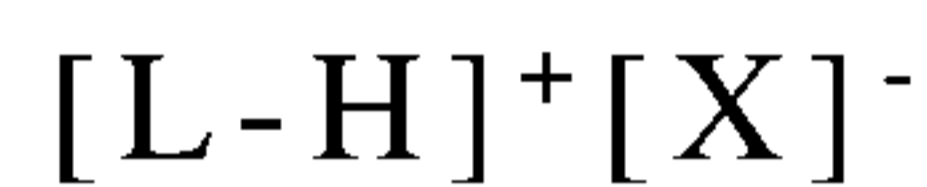
[式1]



[式2]



[式3]



其中

L為含有氮、硫或磷之路易斯鹼(Lewis base)，

Z為第13族之元素，

各A獨立地為6至20個碳原子之芳基或1至20個碳原子之烷基，其中，一或多個氫原子可經取代基取代，

A之取代基為鹵素、1至20個碳原子之烴基、1至20個碳原子之烷氧基、或6至20個碳原子之芳氧基，

M為第1族之金屬，以及

X為鹵素元素。

【請求項2】如請求項1之製備以式1表示的化合物之方法，其中，Z為硼。

【請求項3】如請求項1之製備以式1表示的化合物之方法，其中

L為含有氮之路易斯鹼，

Z為硼或鋁，

各A獨立地為6至20個碳原子之芳基，其中，一或多個氫原子可經取代基取代，以及

A之取代基為鹵素、或1至20個碳原子之烴基。

【請求項4】如請求項1之製備以式1表示的化合物之方法，其中，以式1表示的化合物於 ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 ，以及標準材料TMS)譜中在1.60 ppm至2.10 ppm之範圍顯示至少兩個峰。

【請求項5】如請求項1之製備以式1表示的化合物之方法，其中，至少一個峰係顯示於 ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 ，以及標準材料TMS)譜中之1.75 ppm至1.90 ppm之範圍及1.90 ppm至2.00 ppm之範圍各者。

【請求項6】如請求項1之製備以式1表示的化合物之方法，其中，附接至L中所含之氮、硫或磷的 α -碳之質子於以式1表示的化合物之 ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 ，以及標準材料TMS)譜中顯示不同的峰。

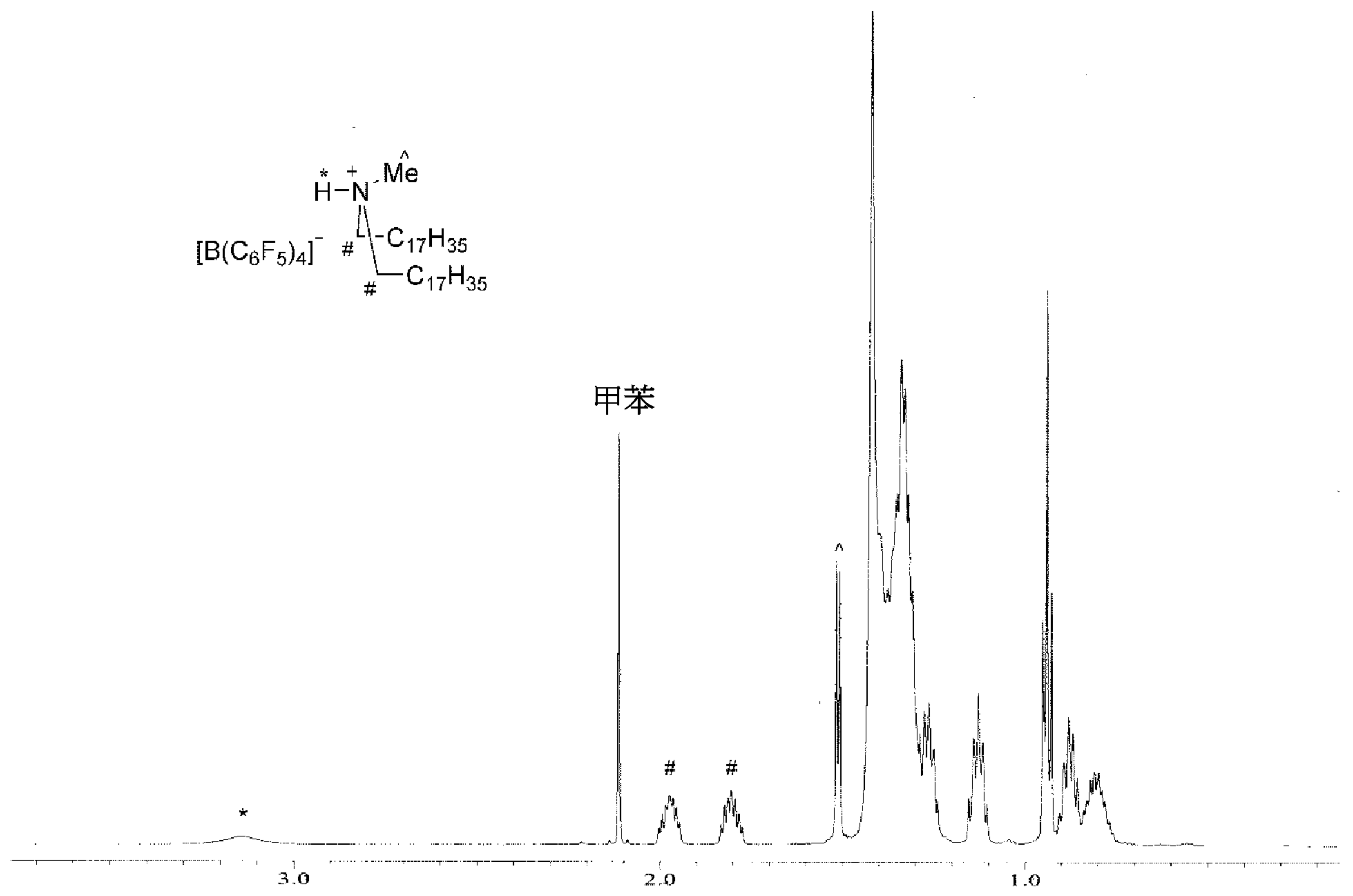
【請求項7】如請求項1之製備以式1表示的化合物之方法，其中，該無水烴溶劑係選自由下列所組成之群組中之一或多者：丁烷、戊烷、新戊烷、己烷、環己烷、甲基環己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯及乙苯。

【請求項8】如請求項1之製備以式1表示的化合物之方法，其中，包括於式1或式2中之 $[\text{Z}(\text{A})_4]^-$ 為選自由下列所組成之群組中之一或多者：肆(苯基)硼酸根(tetrakis

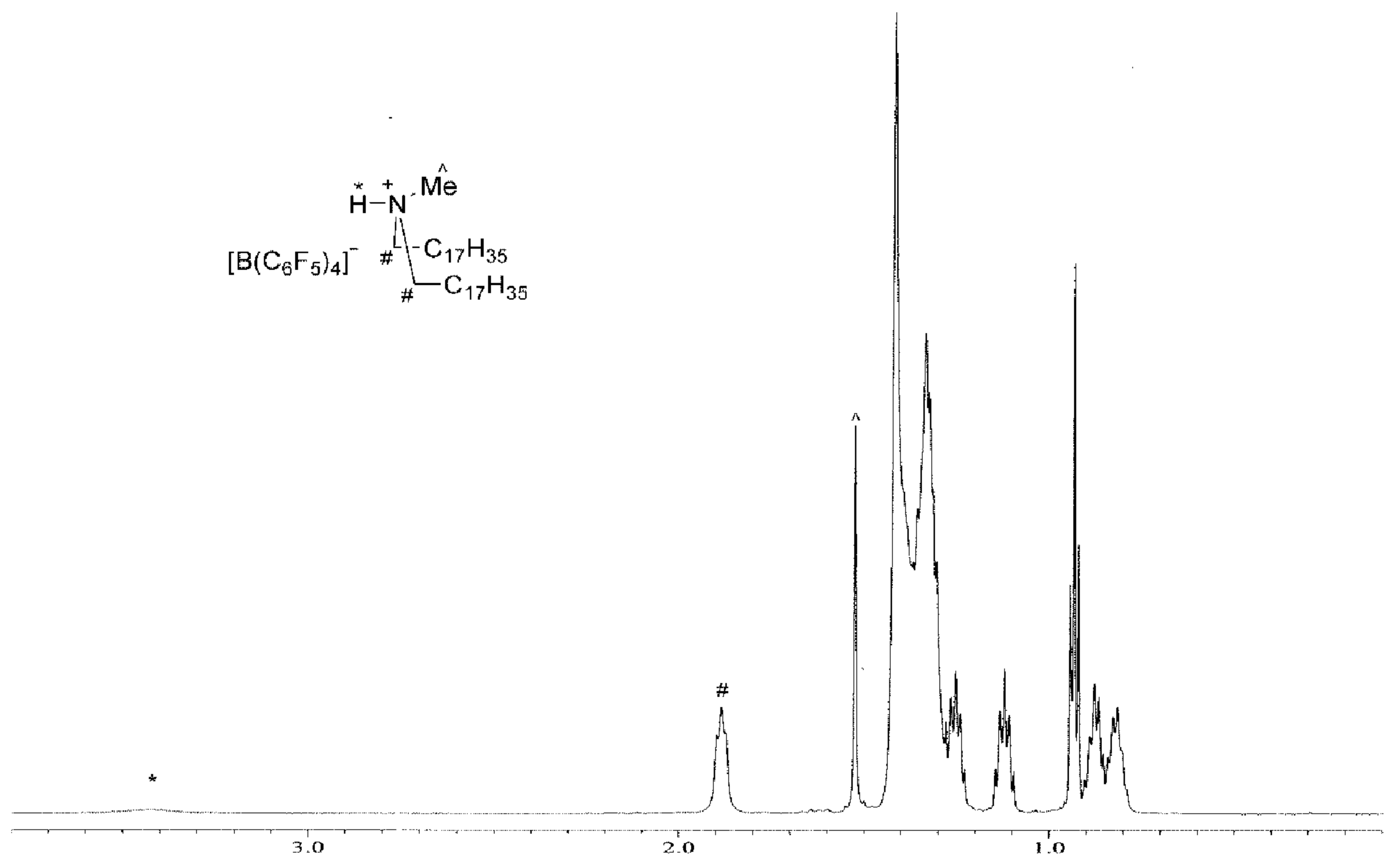
(phenyl)borate)、肆(五氟苯基)硼酸根(tetrakis(pentafluorophenyl)borate)、肆[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸根(tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] borate)及其衍生物。

【請求項9】如請求項1之製備以式1表示的化合物之方法，其中，以式2表示的化合物與以式3表示的化合物之反應係於0至50°C之溫度進行。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】