

申請日期	88/12/22
案號	88122629
類別	CoSF 4/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

576843

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	烯烴聚合觸媒及用此烯烴聚合觸媒之烯烴聚合之方法
	英文	OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND PROCESS FOR OLEFIN POLYMERIZATION USING THE OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST
二、發明 創作人	姓名	1. 松川直人 2. 津留和孝 3. 二田原正利 4. 齋藤純治 (齋藤純治) 5. 松本哲博
	國籍	6. 林哲雄 7. 中野隆志 8. 田中英次 9. 三谷誠 10. 藤田照典
	住、居所	1.-10. 皆屬日本 1. 山口縣玖珂郡和木町和木六丁目1番2號 三井化學株式會社內 2.-10. 皆同上
三、申請人	姓名 (名稱)	三井化學股份有限公司 (三井化學株式會社)
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區霞が關三丁目2番5號
	代表人 姓名	中西宏幸

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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
 日本 1998年12月25日 特願平10-370814

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係關於新穎烯烴聚合觸媒及使用該烯烴聚合觸媒之烯烴聚合製法。

發明背景

聚烯烴通常具有特優機械性質，因此彼等被使用於許多領域例如各種不同模製品之領域。隨著對聚烯烴之性質要求條件多樣化，近年來已需要各種不同性質之聚烯烴，除此之外也需要提高聚烯烴之生產率。

關於用於製造聚烯烴之觸媒，迄今已知為包含鈦化合物和有機鋁化合物之鈦觸媒及包含鈳化合物和有機鋁化合物之鈳觸媒。

除此之外，包含金屬雙環戊二烯化合物(例如銦金屬雙環戊二烯)和有機鋁氧基化合物(鋁氧烷)之威格勒觸媒) 是習知的能以高聚合活性製造聚烯烴之觸媒。

近年來一種具有二亞胺結構之配位體之過渡金屬化合物已被提議作為新穎烯烴聚合觸媒(參閱國際專利公告第9623010號)。

再者，關於新穎烯烴聚合觸媒，近年來本發明者已在日本專利申請案第132706/1998號提議一種具有柳基外胺(salicylaldoimine)配位體之過渡金屬化合物。此觸媒在約25°C之溫度顯示具有高烯烴聚合活性。然而在使用工業製法製造聚烯烴時，吾所欲為一種在高溫可顯示較高聚合活性之聚合觸媒，因為較高的溫度是有利的，其理由是反應熱可容易地加以移除，且可降低反應溶液之

五、發明說明 (2)

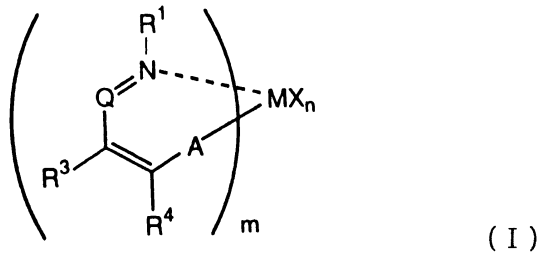
黏度藉此提高生產率。

本發明之目的

本發明在如上所述情況下已經完成，且本發明之一目的是提供一種烯烴聚合觸媒，其在高溫下可顯示高聚合活性。本發明之另一目的是提供一種使用具有此等特優性質之觸媒之烯烴聚合製法。

發明摘述

根據本發明之烯烴聚合觸媒係包含一種如下式 (I) 所示之過渡金屬化合物，且其中心金屬 M 之淨電荷參數為不多於 2.00：



其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 為 1 至 5 之整數，

Q 為氮原子或具有取代基 R² 之碳原子，

A 為具有取代基 R⁵ 之氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

R¹ 為一種可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基，或為一種可以芳族烴基或脂族烴基加以取代之脂環族烴基，

五、發明說明 (3)

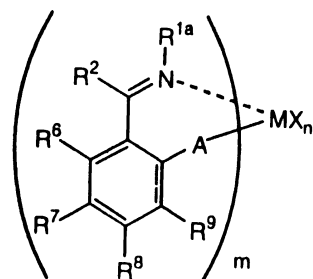
R^2 至 R^5 (可為相同或不同) 彼等各為氫原子、烴基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，且當 m 為 2 或更多時，如 R^2 至 R^5 所示包含於一配位體之至少一基與如 R^2 至 R^5 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，

當 m 為 2 或更多時， R^1 s、 R^2 s、 R^3 s、 R^4 s 或 R^5 s 可為相同或不同，

n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，如 X 所示之許多基團可為相同或不同，且如 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

如上式 (I) 所示之過渡金屬化合物包括如下式 (I-a) 所示之過渡金屬化合物，且其中中心金屬 M 之淨電荷參數是在範圍為從 1.70 至 2.00：



(I-a)

五、發明說明 (4)

其中

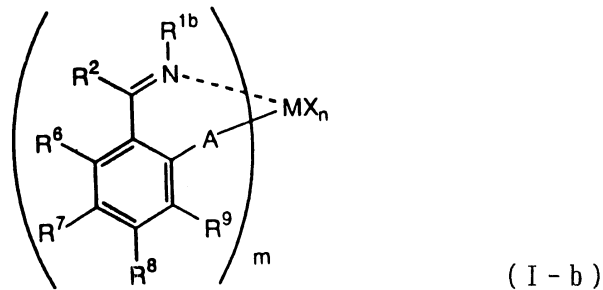
M、m、A、n 和 X 具有與在化學式 (I) 中之該等 M、m、A、n 和 X 相同之意義，

R^{1a} 為一種可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基，

R^2 和 R^5 至 R^9 (可為相同或不同) 彼等各為氫原子、烴基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，且當 m 為 2 或更多時，如 R^2 和 R^5 至 R^9 所示包含於一配位體之至少一基與如 R^2 和 R^5 至 R^9 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，且

當 m 為 2 或更多時， $R^{1a}s$ 、 R^2s 、 R^5s 、 R^6s 、 R^7s 、 R^8s 或 R^9s 可為相同或不同。

如上式 (I) 所示之過渡金屬化合物也包括如下式 (I-b) 所示之過渡金屬化合物，且其中中心金屬 M 之淨電荷參數是在範圍為從 1.50 至 1.89：



五、發明說明 (5)

其中

M、m、A、n 和 X 具有與在化學式 (I) 中之該等 M、m、A、n 和 X 相同之意義，

R^{1b} 為一種可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂環族烴基，

R^2 和 R^5 至 R^9 (可為相同或不同) 彼等各為氫原子、烴基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，且當 m 為 2 或更多時，如 R^2 和 R^5 至 R^9 所示包含於一配位體之至少一基與如 R^2 和 R^5 至 R^9 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，且

當 m 為 2 或更多時， $R^{1b}s$ 、 R^2s 、 R^5s 、 R^6s 、 R^7s 、 R^8s 或 R^9s 可為相同或不同，

如化學式 (I-b) 所示之過渡金屬化合物較佳為一種其中 A 為 -O- 之化合物。

如化學式 (I)、(I-a) 或 (I-b) 所示之過渡金屬化合物 (A-1) 可用作為烯烴聚合觸媒與選自下列之至少一化合物 (B) 組合併用：

(B-1) 一種有機金屬化合物、

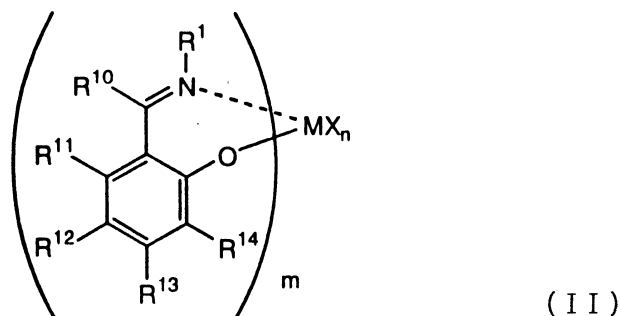
(B-2) 一種有機鋁氧基化合物、和

(B-3) 一種與過渡金屬化合物反應以形成離子配對之化合物。

本發明之另一具體實例是一種烯烴聚合觸媒，係包含

五、發明說明 (6)

如下式 (II) 所示之過渡金屬化合物：



其中

M、 R^1 、n 和 X 具有與在化學式 (I) 中之該等 M、 R^1 、n 和 X 相同之意義，

m 為 1 或 2，

R^{10} 和 R^{11} 至 R^{13} 可為相同或不同，且各為氫原子、烴基、碳氫化合物取代之矽烷基、含氧基、含氮基或含硫基，

R^{14} 為烴基或碳氫化合物取代之矽烷基，

當 m 為 2 時，如 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於一配位體之至少一基與 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，且

當 m 為 2 時， R^{10} s、 R^{11} s、 R^{12} s、 R^{13} s 或 R^{14} s 可為相同或不同。

如化學式 (II) 所示之過渡金屬化合物之一較佳的具體實例是一種其中 R^1 為一種可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基且具有不少於全部 5 個碳原子之化合物，或為一種其中 R^1 為一種可以芳族烴基或脂族烴

五、發明說明(7)

基加以取代之脂環族烴基且具有不少於全部 7 個碳原子之化合物。

在化學式 (II) 中， R^{12} 較佳為含氧基、含氮基或含硫基。

如化學式 (II) 所示之過渡金屬化合物 (A-2) 可用作為烯烴聚合觸媒與選自下列之至少一化合物 (B) 組合併用：

(B-1) 一種有機金屬化合物、

(B-2) 一種有機鋁氧基化合物、和

(B-3) 一種與過渡金屬化合物反應以形成離子配對之化合物。

根據本發明之用於烯烴聚合製法係包含將烯烴在上述烯烴聚合觸媒之存在下進行聚合。

發明圖例之簡單說明

第 1 圖是展示用於製備根據本發明之烯烴聚合觸媒之步驟的說明圖。

本發明之詳細敘述

根據本發明之烯烴聚合觸媒和使用該觸媒用於烯烴聚合之製法是詳細敘述於此。

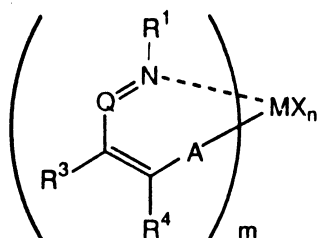
使用於此之術語「聚合」的意義並不受限於「均相聚合」，但是可為廣泛的「共聚合」。而且使用於此之術語「聚合物」並不受限於「均聚物」，但是可為廣泛的「共聚物」。

根據本發明之烯烴聚合觸媒係包含如下所述如化學式 (I) 所示之過渡金屬化合物。

五、發明說明 (8)

(A-1) 過渡金屬化合物

過渡金屬化合物 (A-1) 是如下式 (I) 所示。



(I)

N-----M 通常係表示配位，但是在本發明中，其有時候是表示無配位。

在化學式 (I) 中，M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，特定言之為鈦、鋳、鉛、鈳、銱、鉍或其類似物，較佳為鈦、鋳或鉛，特佳為鋳。

m 為 1 至 5 之整數，較佳為 1 至 3 之整數，更佳為 1 或 2。

Q 為氮原子 (-N=) 或具有取代基 R² 之碳原子 (-C(R²)=)，較佳為具有取代基 R² 之碳原子。

A 為氧原子 (-O)、硫原子 (-S-)、硒原子 (-Se-) 或具有取代基 R⁵ 之氮原子 (-N(R⁵)-)，更佳為氧原子。

碳原子直接鍵結到氮原子形成脂環族結構之一部分。

R¹ 是一種可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基，或一種可以芳族烴基或脂族烴基加以取代之脂環族烴基。

使用於 R¹ 之定義中之術語「脂族烴基」是意謂直接鍵結到在化學式 (I) 中之氮原子之碳原子是一種脂族架

五、發明說明 (9)

構部份，即使當脂族烴基是以芳族烴基或脂環族烴基加以取代。同樣地，使用於 R^1 之定義中之術語「脂環族烴基」是意謂直接鍵結到在化學式 (I) 中之氮原子之碳原子是一種脂環族架構部份，即使當脂環族烴基是以芳族烴基或脂環族烴基加以取代。

如 R^1 所示基團之實例包括：具有 1 至 30 個碳原子之脂族烴基 (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、第三-戊基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、異戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、新戊基、正-己基、1,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、正-庚基、1-乙基戊基、1-甲基己基、正-辛基、1,5-二甲基己基、1-乙基己基、1-甲基庚基、第三-辛基、正-壬基、正-癸基、正-十一基、正-十二基、正-十三基、正-十四基、正-十五基、正-十六基、正-十七基和正-十八基)；可以脂族烴基加以取代且具有 3 至 30 個碳原子之脂環族烴基 (例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、2-甲基環己基、2,2-二甲基環己基、2,3-二甲基環己基、2,6-二甲基環己基、2,2,6,6-四甲基環己基和三環癸烷基)；以脂環族烴基加以取代且具有 6 至 30 個碳原子之脂族烴基 (例如環丙基甲基、環丁基甲基、環戊基甲基和環己基甲基)；及以芳族烴基加以取代且具有 4 至 30 個碳原子之脂族烴基 (例如苯甲基)。

R^1 較佳為一種可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代

五、發明說明 (10)

之脂族烴基且具有 1 至 30 個碳原子，較佳為 5 至 30 個碳原子，更佳為 5 至 20 個碳原子，或一種可以芳族烴基或脂族烴基加以取代之脂環族烴基且具有 3 至 30 個碳原子，較佳為 5 至 30 個碳原子，更佳為 5 至 20 個碳原子。

R^2 至 R^5 ，可為相同或不同且各為氫原子、烴基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍍基或含錫基。

烴基之實例包括：具有 1 至 30 個碳原子，較佳為 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支型烷基（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、第三-戊基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、異戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、新戊基和正-己基）；具有之 2 至 30 個碳原子，較佳為 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支型烯烴基（例如乙烯基、烯丙基和異丙烯基）；具有 2 至 30 個碳原子，較佳為 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支型炔基（例如乙炔基和丙炔基）；具有 3 至 30 個碳原子，較佳為 3 至 20 個碳原子之環狀飽和烴基（例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基和三環癸烷基）；具有 5 至 30 個碳原子之環狀不飽和烴基，例如環戊二烯基、茚基和萘基）；具有 6 至 30 個碳原子，較佳為有 6 至 20 個碳原子之芳基，（例如苯基、苯甲基、萘基、聯苯基、三聯苯基、菲基和蒽基）；和烷基取代之芳基（例如甲苯基、異丙基苯基、第三丁基苯基、二甲基苯基和二-第三丁基苯基）。

五、發明說明 (11)

在上述烴基團中，鹵素原子可以取代氫原子。其中以鹵素原子取代氫原子之烴基的實例包括具有 1 至 30 個碳原子，較佳為具有 1 至 20 個碳原子之鹵化烴基（例如三氟甲基、五氟苯基和氟苯基）。

上述烴基可以其他烴基加以取代。以其他烴基加以取代之烴基的實例包括以芳基取代之烷基，例如苯甲基和茴香基。

在上述基團中，吾所欲為具有 1 至 30 個碳原子，較佳具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支型烷基（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、新戊基和正-己基）；具有 6 至 30 個碳原子，較佳為有 6 至 20 個碳原子之芳基（例如苯基、萘基、聯苯基、三聯苯基、菲基和蒽基）；和經取代之芳基，其中上述芳基是以 1 至 30 個取代基（例如鹵素原子）、具有 1 至 30 個碳原子，較佳具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 1 至 30 個碳原子，較佳具有 1 至 20 個碳原子之烷氧基、具有 6 至 30 個碳原子，較佳具有 6 至 20 個碳原子之芳基、和具有 6 至 30 個碳原子，較佳具有 6 至 20 個碳原子之芳氧基加以取代者。

含氧基是一種其中含有 1 至 5 個氧原子之基。在含氧基團中，並不包括後述之雜環化合物殘基在內，而且也並不包括其中各含氮原子、硫原子、磷原子、鹵素原子或矽原子直接鍵結到氧原子在內之基。含氧基團之實例包括：羥基、烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、乙醯氧基、

五、發明說明 (¹²)

羧基、酯基、醚基、醯基、羧基、碳醯基、過氧基和羧酸酐基。此等之中，較佳為羥基、烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、乙醯氧基、羧基及其類似基。較佳的含氧基團之特定實例包括：羥基；烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、異丙氧基、正-丁氧基、異丁氧基和第三-丁氧基；芳氧基，例如苯氧基、甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基和萘氧基；芳烷氧基，例如苯基甲氧基和苯基乙氧基；乙醯氧基；和羧基。當含氧基含有碳原子時，碳原子之數目吾所欲的範圍為1至30個，較佳為1至20個。

含氮基是一種其中含有1至5個氮原子之基，且後述之雜環化合物殘基並不包括在含氮基團之內。含氮基團之實例包括：胺基、亞胺基、醯胺基、醯亞胺基、硝基、肼、脲、亞硝基、氰基、異氰基、氰酸酯基、甲脞基、重氮基和衍生自胺基之銨鹽基。此等之中，較佳為胺基、亞胺基、醯胺基、醯亞胺基、硝基及其類似基。較佳的含氮基之特定實例包括：胺基團，例如甲基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基、二丙基胺基、二丁基胺基、二環己基胺基、二萘基胺基和甲基苯基胺基；亞胺基，例如甲基亞胺基、乙基亞胺基、丙基亞胺基、丁基亞胺基和苯基亞胺基；醯胺基，例如乙醯基醯胺基；醯亞胺基，例如乙醯基醯亞胺基和苯并亞胺基；及硝基。當含氮基含有碳原子時，碳原子之數目吾所欲的範圍為1至30個，較佳為1至20個。

五、發明說明 (13)

含硫基是一種其中含有 1 至 5 個氮原子之基，且後述之雜環化合物殘基並不包括在含硫基團之內。含硫基團之實例包括：磺基、亞磺基、烷基磺基、芳基磺基、氫磺基、硫酸基、二硫酸基、硫代醯基、硫代醚基、硫氰酸基、異硫氰酸基、磺酸酯基、磺醯胺基、硫代羧基、二硫代羧基、磺基、磺醯基、亞磺醯基和次磺醯基。此等之中，較佳為磺基、亞磺基、烷基磺基、芳基磺基及其類似物。較佳的含硫基團之特定實例包括：磺基團（例如甲基磺基、三氟甲烷磺基、苯基磺基、苯甲基磺基、對-甲苯磺基、三甲基苯磺基、三異丁基苯磺基、對-氯苯磺基和五氟苯磺基）；亞磺基團（例如甲基亞磺基、苯基亞磺基、苯甲基亞磺基、對-甲苯亞磺基、三甲基苯亞磺基和五氟苯亞磺基）；烷基磺基團（例如甲基磺基和乙基磺基）；芳基磺基團（例如苯基磺基、甲基苯基磺基和萘基磺基）。當含硫基含有碳原子時，碳原子之數目吾所欲的範圍為 1 至 30 個，較佳為 1 至 20 個。

含硼基是一種其中含有 1 至 5 個硼原子之基，且後述之雜環化合物殘基並不包括在含硼基團之內。含硼基團之實例包括：硼烷二基、硼烷三基、二硼烷基及以 BR_4 所代表之基（R 為氫、烷基、可具有取代基之芳基、鹵素原子或其類似物）。

含鋁基是一種其中含有 1 至 5 個鋁原子之基。含鋁基團之實例包括：具有 1 或 2 個含有 1 至 30 個碳原子，較佳為 1 至 20 個碳原子之烴基作為取代基之該等，及以

五、發明說明 (14)

AlR_4 所代表之該等 (R 為氫、烷基、可具有取代基之芳基、鹵素原子或其類似物)。

含磷基是一種其中含有 1 至 5 個磷原子之基，且後述之雜環化合物殘基並不包括在含磷基團之內。含磷基團之實例包括：磷醯基、硫代磷醯基、磷基、亞磷酸基、磷酸基和次磷酸基。此等之中，較佳為磷基、亞磷酸基、磷酸基、次磷酸基及其類似物。較佳的含磷基團之特定實例包括：三烷基磷基團 (例如三甲基磷、三丁基磷和三環己基磷)；三芳基磷基團 (例如三苯基磷和三甲苯基磷)；亞磷酸基團 (例如甲基亞磷酸、乙基亞磷酸和苯基亞磷酸)；磷酸基；和次磷酸基。

含鹵素基是例如一種含有至少一原子選自氟、氯、溴和碘之基。含鹵素基團之特定實例包括：含氟基團 (例如 PF_6 和 BF_4)、含氯基團 (例如 ClO_4 和 $SbCl_6$) 及含碘基團 (例如 IO_4)。

雜環化合物殘基是一種具有包含至少一雜原子之環結構的基。雜原子為例如氧、氮、硫、磷或硼。環結構是例如一種具有 3 至 18 個原子數 (member) 之環，較佳為一種具有 4 至 7 個原子數之環，更佳為一種具有 5 至 6 個原子數之環。雜環化合物殘基團之實例包括：含氮化合物之殘基團 (例如吡咯、吡啶、嘓啶、喹啉和三嗪)；含氧化合物之殘基團 (例如呋喃和吡喃)；含硫化合物之殘基 (例如噻吩)；及其中此等雜環化合物殘基團是進一步以取代基加以代之基團，例如具有 1 至 30 個碳原子，

五、發明說明 (15)

較佳為具有 1 至 20 個碳原子之烷基，和具有 1 至 30 個碳原子，較佳為具有 1 至 20 個碳原子之烷氧基。

含矽基是一種其中含有 1 至 5 個矽原子之基。含矽基團之實例包括：矽烷基、矽烷氧基、以碳氫化合物取代之矽烷基、以碳氫化合物取代之矽烷氧基、以碳氫化合物取代之矽烷基醚基、以矽取代之烷基和以矽取代之芳基。此等之中，以碳氫化合物取代之矽烷基、以碳氫化合物取代之矽烷基醚基、以矽取代之烷基和以矽取代之芳基及其類似物。較佳的含矽基團之實例包括：以碳氫化合物取代之矽烷基團（例如甲基矽烷基、二甲基矽烷基、三甲基矽烷基、乙基矽烷基、二乙基矽烷基、三乙基矽烷基、三丙基矽烷基、三環己基矽烷基、苯基矽烷基、二苯基矽烷基、三苯基矽烷基、二甲基-第三丁基矽烷基、二甲基苯基矽烷基、甲基二苯基矽烷基、三甲苯基矽烷基、三萘基矽烷基和二甲基（五氟苯基）矽烷基）；以碳氫化合物取代之矽烷基醚基團（例如三甲基矽烷基醚）；以矽取代之烷基團（例如三甲基矽烷基甲基）；及以矽取代之芳基團（例如三甲基矽烷基苯基）。此等之中，特佳為以碳氫化合物取代之矽烷基。在以碳氫化合物取代之矽烷基團中，較佳為甲基矽烷基、二甲基矽烷基、三甲基矽烷基、乙基矽烷基、二乙基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基苯基矽烷基和三苯基矽烷基，且特佳為三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三苯基矽烷基和二甲基苯基矽烷基。當含矽基含有碳原子時，碳原子之數目吾

五、發明說明 (16)

所欲的範圍為 1 至 30 個，較佳為 1 至 20 個。

含鍺基團之實例包括：在上述含矽基團中之矽是以鍺加以取代者。

含錫基團之實例包括：在上述含矽基團中之矽是以錫加以取代者。

R^4 較佳為一種含氧基（例如烷氧基、芳氧基或羥基）、一種含氮基（例如胺基、亞胺基、醯胺基、醯亞胺基或硝基）、或一種含硫基（例如烷基硫基或芳基硫基）；其更佳為烷氧基、芳氧基或胺基；且其特佳為烷氧基。

上述含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基和含磷基較佳的是其中各特性原子基是直接鍵結到氮原子或碳原子。

R^1 至 R^5 之兩個或以上（較佳為鄰近的基團）彼此可以鍵結形成含有雜原子（例如氮原子）之脂族環、芳族環或碳氫化合物環。此等環可進一步具有取代基。在本發明中，其特佳為取代基 R^3 和 R^4 鍵結形成芳族環。

當在化學式 (I) 中之 m 為 2 或更大時，包含於一配位體之 R^2 至 R^5 之一基和包含於另一配位體之 R^2 至 R^5 之一基可彼此鍵結。

當 m 為 2 時， $R^1 s$ 、 $R^2 s$ 、 $R^3 s$ 、 $R^4 s$ 或 $R^5 s$ 可為相同或不同，

n 為滿足 M 之價數，且特定言之，其為 2 至 4 之整數，較佳為 2。

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含

五、發明說明 (¹⁷)

氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基。

烴基、含氧基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基之實例包括：與如前述在化學式 (I) 之 R^2 至 R^5 相同之基團。

鹵素原子是氟、氯、溴或碘。

含氮基團之實例包括：胺基團 (例如甲基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基、二丙基胺基、二丁基胺基和二環己基胺基)；及芳基胺基或烷芳基胺基團 (例如苯基胺基、二苯基胺基、二甲苯基胺基、二萘基胺基和甲基苯基胺基)。

在上述基團中，作為 X 較佳為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基或含氮基，且作為 X 更佳為氫原子、鹵素原子或烴基。

當 n 為 2 或更多時，如 X 所示之許多基團可為相同或不同，且如 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

在如化學式 (I) 所示之過渡金屬化合物中，中心金屬 M 之淨電荷參數為不多於 2.00，較佳的範圍為 1.40 至 2.00。

於此文中提到之中心金屬 M 之「淨電荷參數」(在此後有時候簡稱為 "NC") 是一種 Mulliken 電荷值。Mulliken 電荷是中心金屬之電子電荷且係以下列方法所獲得。在化學式 (I) 中以 X 所示之取代基是全部以甲基團加以取代以提供一種錯合物，且錯合物之結構是使用半經驗分

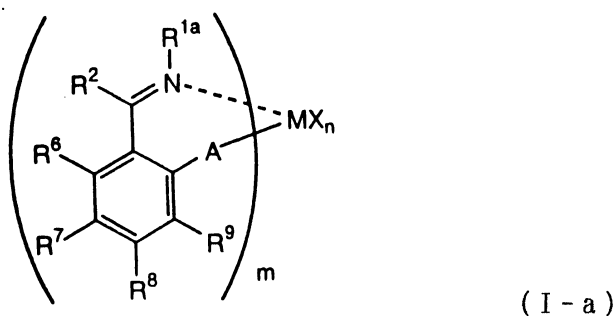
五、發明說明 (18)

子 orbital 方法 PM3(tm) 加以最適化。從藉此所最適化之結構，一甲基是加以移除以獲得結構 (I')。使用於此之電腦程式為 SPARTANrel.5.0.3。使用結構 (I')，一 RHF 波函數是藉由非經驗分子軌域方法電腦程式 Gaussian98 所發現，以獲得 Mulliken 電荷作為中心金屬之電子電荷。對中心金屬之內層而言，Hay 和 Wadt 之有效內層電位是用作為基礎函數，對中心金屬之價層，係使用彼等之變 zeta 基礎函數，且對其他原子係使用 3-21G。藉此所獲得 Mulliken 電荷值是定義為淨電荷參數。而且以如下所述化學式 (I-a)、(I-b) 或 (II) 所代表之化合物的個例中，淨電荷參數是以如上所述相同方法所獲得。

NC 是不多於 2.0。當 R¹ 是一種可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基時，NC 較佳的範圍為 1.70 至 2.0。當 R¹ 是一種可以芳族烴基或脂族烴基加以取代之脂環族烴基時，NC 較佳的範圍為 1.50 至 1.89。

當中心金屬 M 之 NC 為不多於 2.0 時，用作為烯烴聚合觸媒之過渡金屬化合物可顯示特優聚合活性，特別是在高溫下。

以化學式 (I) 所示之過渡金屬化合物包括一種以下式或 (I-b) 所示之過渡金屬化合物。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

在上述化學式中，M、m、A、n和X具有與在化學式(I)中之該等M、m、A、n和X相同之意義。

R^{1a}是一種可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基。此等基團之實例包括：具有1至30個碳原子之脂族烴基(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、第三-戊基(tert-amyl)、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、異戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、新戊基、正-己基、1,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、正-庚基、1-乙基戊基、1-甲基己基、正-辛基、1,5-二甲基己基、2-乙基己基、1-甲基庚基、第三-辛基、正-壬基、正-癸基、正-十一基、正-十二基、正-十三基、正-十四基、正-十五基、正-十六基、正-十七基和正-十八基)；以芳族烴基加以取代且具有6至30個碳原子之脂族烴基(例如苯甲基)；及以脂環族烴基加以取代且具有4至30個碳原子之脂族烴基(例如環丙基甲基、環丁基甲基、環戊基甲基和環己基甲基)。

R^{1a}較佳為一種具有1至30個碳原子，較佳為5至30個碳原子，更佳為5至20個碳原子之基。

R²和R⁵至R⁹可為相同或不同且各為氫原子、烴基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基。此等基團之實例包括與如前所述關於在化學式(I)中之R²至R⁵相同之基團。

五、發明說明 (20)

R^2 和 R^5 至 R^9 之兩個或以上基團 (較佳為鄰近的基團) 彼此可以鍵結形成含有雜原子 (例如氮原子) 之脂族環、芳族環或碳氫化合物環。此等環可進一步具有取代基。

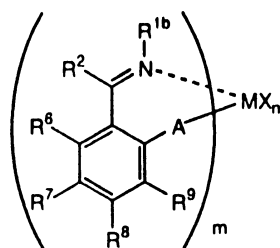
當在化學式 (I-a) 中之 m 為 2 或更大時, 包含於一配位體如 R^2 和 R^5 至 R^9 所示之至少一基團與包含於另一配位體如 R^2 和 R^5 至 R^9 所示之至少一基團可彼此鍵結

當 m 為 2 或更大時, $R^1 s$ 、 $R^2 s$ 、 $R^5 s$ 、 $R^6 s$ 、 $R^7 s$ 、 $R^8 s$ 或 $R^9 s$ 可為相同或不同。

在如化學式 (I-a) 所示之過渡金屬化合物中, 中心金屬 M 之淨電荷參數的範圍為 1.70 至 2.0, 較佳為 1.895 至 1.912。

當中心金屬 M 之 NC 是在上述範圍時, 用作為烯烴聚合觸媒之過渡金屬化合物可顯示特優聚合活性, 特別是在高溫下。

(I-b)



在上述化學式中, M 、 m 、 A 、 n 和 X 具有與在化學式 (I) 中之該等 M 、 m 、 A 、 n 和 X 相同之意義。

R^{1b} 是一種可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂環族烴基。此等基團之實例包括: 可以脂族烴基加以取

五、發明說明 (21)

代且具有 3 至 30 個碳原子，較佳為具有 5 至 30 個碳原子，更佳為具有 5 至 20 個碳原子之脂環族烴基（例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、2-甲基環己基、2,2-二甲基環己基、2,6-二甲基環己基、2,2,6,6-四甲基環己基、三環癸烷基、環丙基甲基、環丁基甲基、環戊基甲基和環己基甲基。

R^2 和 R^5 至 R^9 可為相同或不同且各為氫原子、烴基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍍基或含錫基。此等基團之實例包括與如前所述關於在化學式 (I) 中之 R^2 至 R^5 相同之基團。

R^2 和 R^5 至 R^9 之兩個或以上基團（較佳為鄰近的基團）彼此可以鍵結形成含有雜原子（例如氮原子）之脂族環、芳族環或碳氫化合物環。此等環可進一步具有取代基。

當在化學式 (I-b) 中之 m 為 2 或更大時，包含於一配位體如 R^2 和 R^5 至 R^9 所示之至少一基團與包含於另一配位體如 R^2 和 R^5 至 R^9 所示之至少一基團可彼此鍵結。

當 m 為 2 或更大時， R^1s 、 R^2s 、 R^5s 、 R^6s 、 R^7s 、 R^8s 或 R^9s 可為相同或不同。

在如化學式 (I-b) 所示之過渡金屬化合物中，中心金屬 M 之淨電荷參數的範圍為 1.50 至 1.89，較佳為 1.80 至 1.89。

當中心金屬 M 之 NC 是在上述範圍時，用作為烯烴聚合觸媒之過渡金屬化合物可顯示特優聚合活性，特別是在

五、發明說明 (22)

高溫下。

如化學式 (I) 所示之過渡金屬化合物之實例提供於下，但是化學式 (I) 之化合物是並不受限於此等實例。在下列實例中，係包括如化學式 (I-a) 或 (I-b) 所示之化合物在內。在下列實例中，在化學式 (I) 之化合物中，Q 為具有取代基 R^2 之碳原子，A 為氧原子，且 R^3 和 R^4 是彼此鍵結以形成芳族環包括後述如化學式 (II) 所示之化合物。

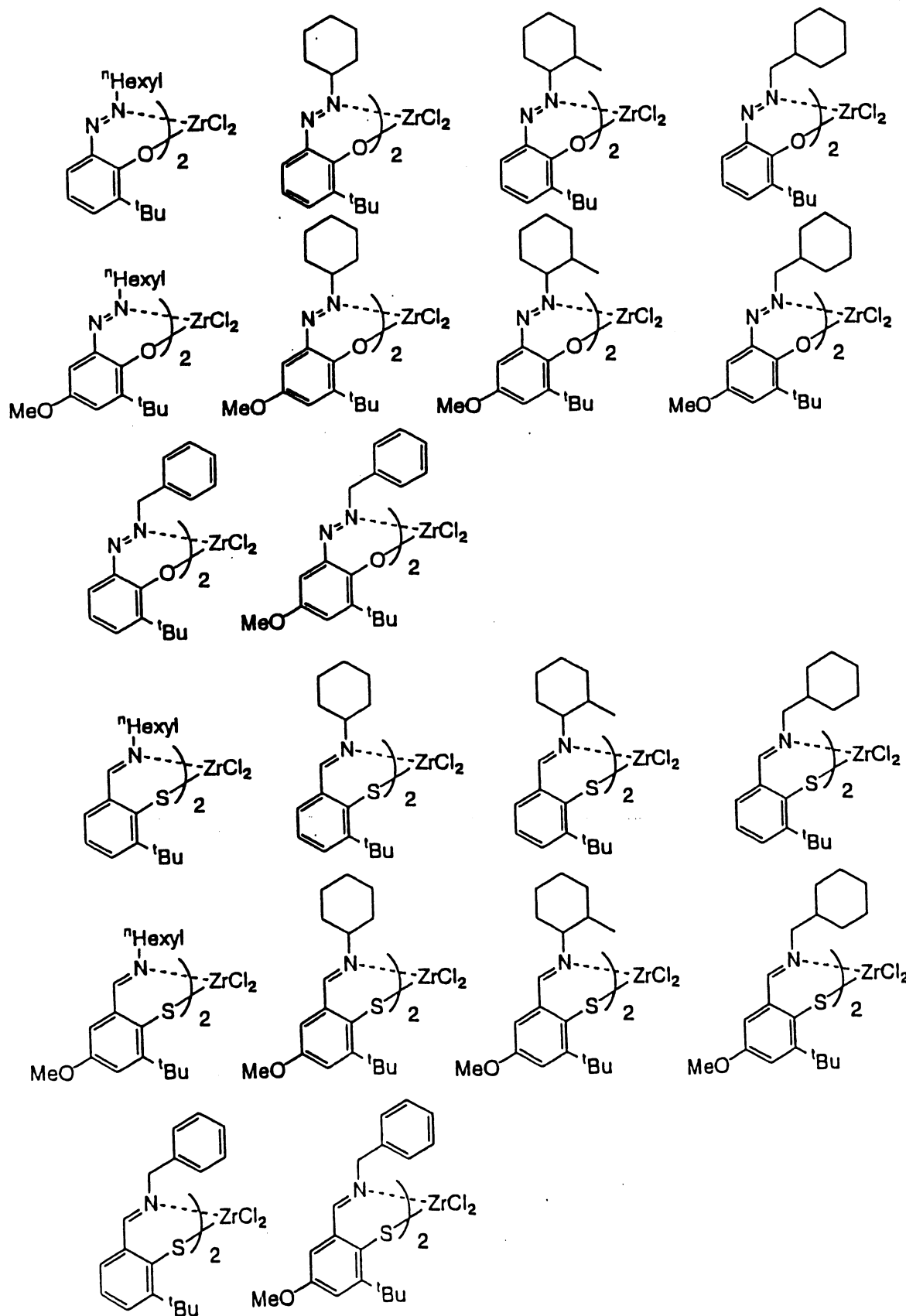
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (ㄉ)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

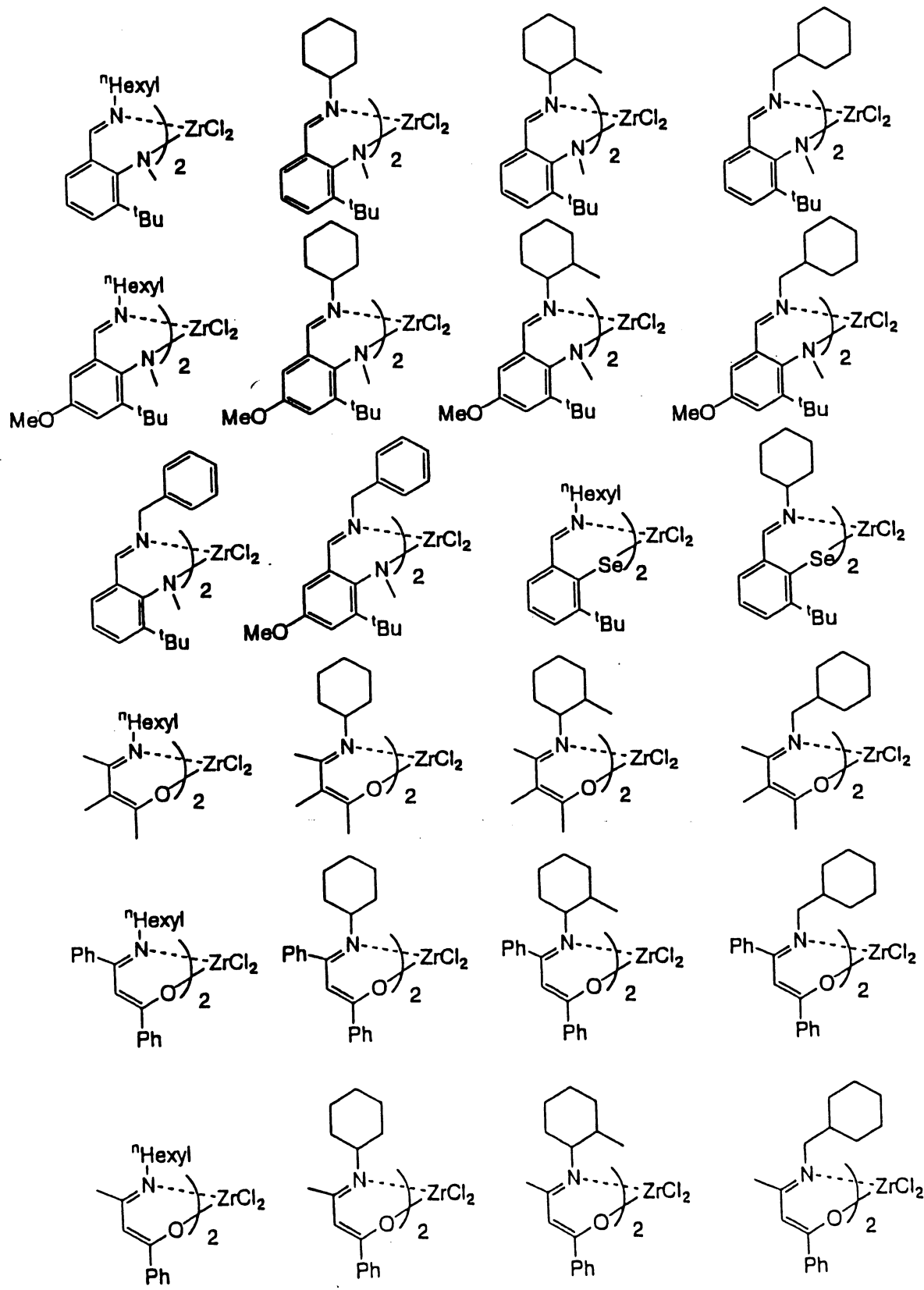
裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (>4)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

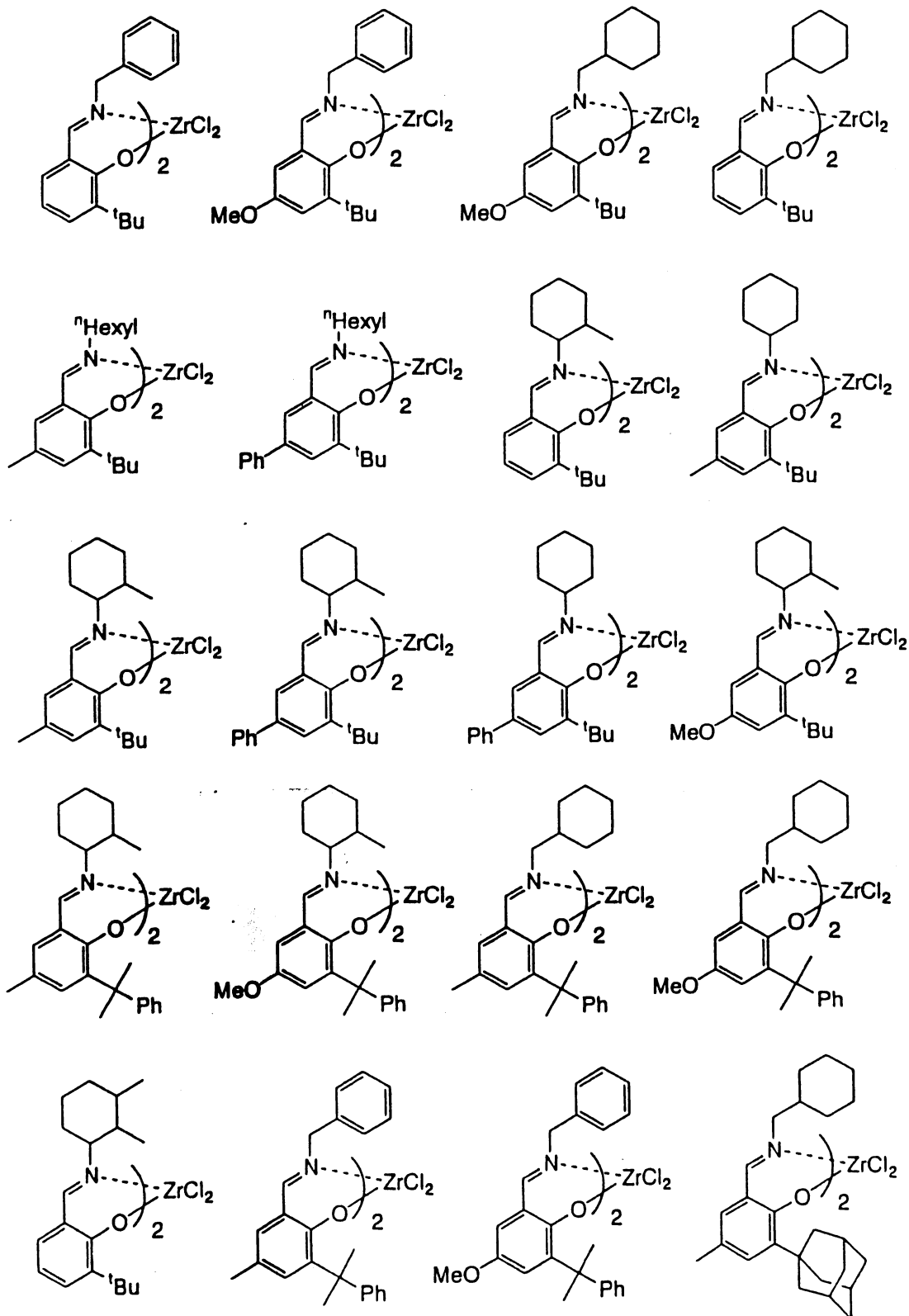
裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (ㄅ)

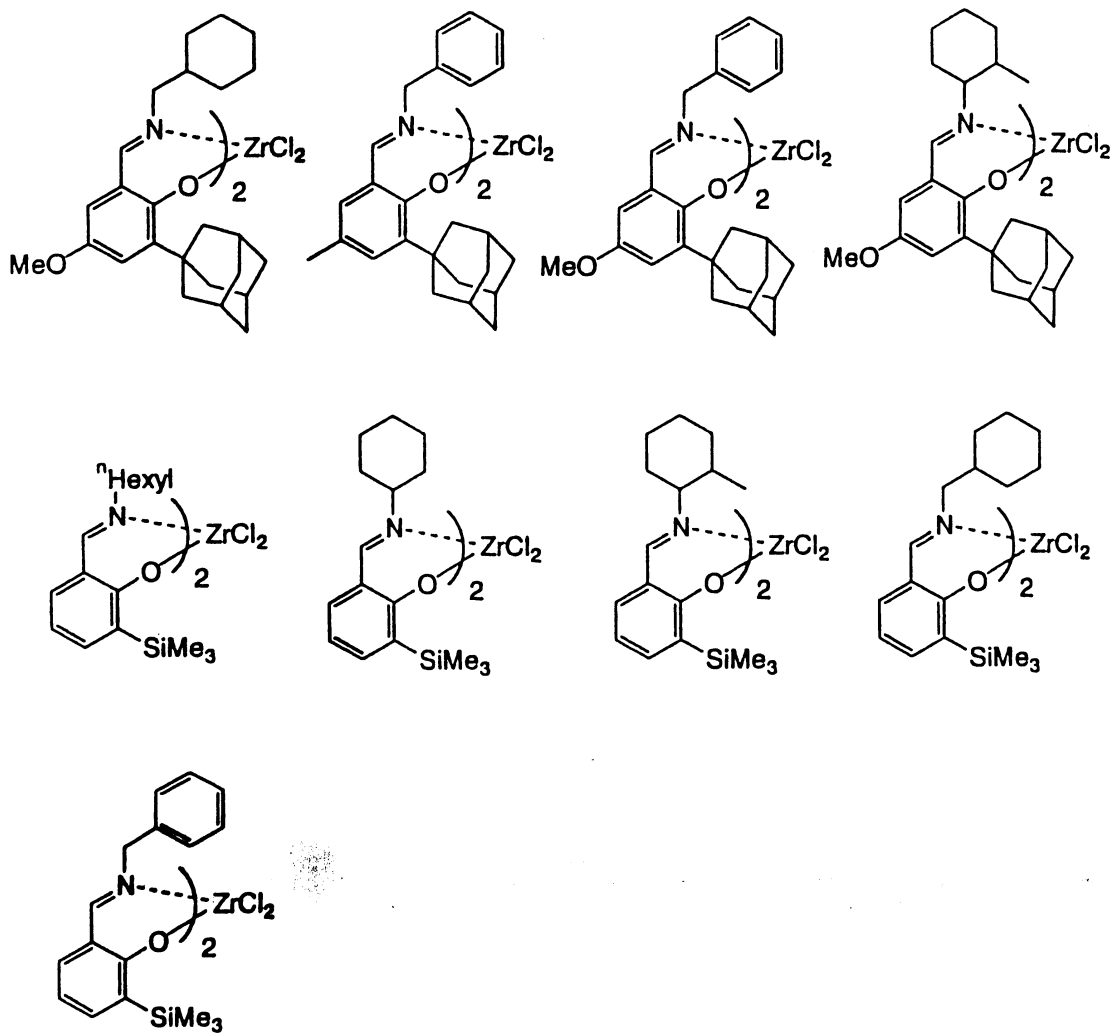


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (> b)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

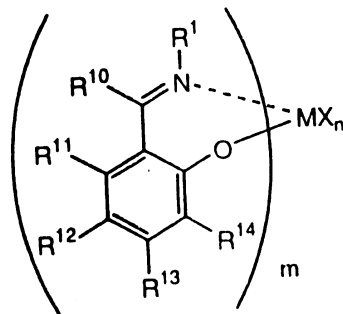
線

五、發明說明(27)

在上述實例中，Me代表甲基、Et代表乙基、ⁿPr代表正-丙基、ⁱPr代表異丙基、ⁿBu代表正-丁基、^tBu代表第三-丁基、ⁿPentyl代表正-戊基、ⁿHexyl代表正-己基、ⁿHeptyl代表正-庚基、ⁿOctyl代表正-辛基、ⁿNonyl代表正-壬基、ⁿDecyl代表正-癸基、ⁿUndecyl代表正-十一基、ⁿDodecyl代表正-十二基、ⁿOctadecyl代表正-十八基及Ph代表苯基。

在本發明中，在上述化合物中也可採用其中銻金屬是以一種除了銻以外的金屬(例如鈦或鉛)加以取代之過渡金屬化合物。

本發明之烯烴聚合觸媒之另一具體實例可以包含一種如下式(II)所示之過渡金屬化合物：



(II)

在上式中，M、R¹、n和X具有與在化學式(I)中之該等M、R¹、n和X相同之意義。

R¹是與在化學式(I)中作為R¹之可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之相同脂族烴基，或與在化學式(I)中作為R¹之可以芳族烴基或脂族烴基加以取代之相同脂環族烴基，且R¹吾所欲為一種可以芳族烴基或脂環

五、發明說明(²⁸)

族烴基加以取代之脂族烴基且較佳為具有不少於全部 5 個碳原子，更佳為全部 5 至 30 個碳原子，或吾所欲為一種可以芳族烴基或脂族烴基加以取代之脂環族烴基且較佳為具有不少於全部 7 個碳原子，更佳為全部 7 至 30 個碳原子。

脂族烴基是例如具有 1 至 30 個碳原子，較佳為具有 4 至 30 個碳原子，更佳為具有 5 至 30 個碳原子之基。

脂族烴基團之實例包括：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、第三-戊基 (tert-amyl)、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、異戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、新戊基、正-己基、1,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、正-庚基、1-乙基戊基、1-甲基己基、正-辛基、1,5-二甲基己基、2-乙基己基、1-甲基庚基、第三-辛基、正-壬基、正-癸基、正-十一基、正-十二基、正-十三基、正-十四基、正-十五基、正-十六基、正-十七基和正-十八基。

在上述基團中，較佳為正-戊基、第三-戊基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、異戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、新戊基、正-己基、1,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、正-庚基、1-乙基戊基、1-甲基己基、正-辛基、1,5-二甲基己基、2-乙基己基、1-甲基庚基、第三-辛基、正-壬基、正-癸基、正-十一基、正-十二基、正-十三基、正-十四基、正-十五基、正-十六基、正-十七基和正-十八基。

五、發明說明 (29)

脂族烴基可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代。可以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基之實例包括：具有 4 至 30 個碳原子之基團，例如苯甲基、亞甲基萘基、亞甲基萘基、亞甲基蒽基、亞甲基噻基、亞甲基環丙基、亞甲基環丁基、亞甲基環戊基、亞甲基環己基、亞甲基-2-甲基環己基、亞甲基-2,3-二甲基環己基、亞甲基-2,2-二甲基環己基、亞甲基-2,6-二甲基環己基、亞甲基-2,2,6,6-四甲基環己基、亞甲基三環癸烷基、亞甲基環丙基甲基、亞甲基環丁基甲基、亞甲基環戊基甲基、或其類似物。

在該等基團中，較佳為具有 5 至 30 個碳原子之基團，例如苯甲基、亞甲基萘基、亞甲基蒽基、亞甲基噻基、亞甲基環丁基、亞甲基環戊基、亞甲基環己基、亞甲基-2-甲基環己基、亞甲基-2,3-二甲基環己基、亞甲基-2,2-二甲基環己基、亞甲基-2,6-二甲基環己基、亞甲基-2,2,2,6-四甲基環己基、亞甲基三環癸烷基、亞甲基環丙基甲基、亞甲基環丁基甲基、亞甲基環戊基甲基、或其類似物。

脂環族烴基團之實例包括：具有 3 至 30 個碳原子，較佳為具有 7 至 30 個碳原子之基團，例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、三環癸烷基、原冰片烯基、或其類似物。

脂環族烴基可以芳族烴基或脂族烴基加以取代。

可以芳族烴基或脂族烴基加以取代之脂環族烴基之實例包括：具有 7 至 30 個碳原子之基團，例如 2-甲基環己

五、發明說明 (30)

基、2,3-二甲基環己基、2,2-二甲基環己基、2,6-二甲基環己基、2,2,6,6-四甲基環己基、環丙基甲基、環丁基甲基、環戊基甲基、環丙基苯基、環丁基苯基、環戊基苯基、環己基苯基、或其類似物。

m 是 1 或 2，較佳為 2。

R¹⁰ 和 R¹¹ 至 R¹³ 可為相同或不同且各為氫原子、烴基、以碳氫化合物取代之矽烷基、含氧基、含氮基或含硫基。此等基團之實例包括與如前所述關於在化學式 (I) 中之 R² 至 R⁵ 之相同的烴基團、相同的以碳氫化合物取代之矽烷基團、相同的含氧基團、相同的含氮基團及相同的含硫基團。

R¹² 較佳為烴基、含氧基、含氮基或含硫基，特佳為含氧基、含氮基或含硫基。

此等基團之實例包括與前述相同的烴基團、相同的含氧基團、相同的含氮基團和相同的含硫基團，且此等之中，較佳為烷氧基、烷基硫基、芳氧基、芳硫基、胺基、亞胺基、醯胺基、醯亞胺基、硝基或羥基，特佳為烷氧基。

R¹⁴ 是一種烴基或以碳氫化合物取代之矽烷基，且此等基團之實例包括如前所述關於在化學式 (I) 中之 R² 至 R⁵ 之相同的烴基團和相同的以碳氫化合物取代之矽烷基團。

上述取代基團將更詳細敘述於下。

R¹² 較佳為一種含氧基 (例如烷氧基、芳氧基、羥基或

五、發明說明 (³¹)

其類似物)、一種含氮基(例如胺基、亞胺基、醯胺基、醯亞胺基、硝基或其類似物)、或一種含硫基(例如烷基硫基、芳基硫基或其類似物),更佳為烷氧基、芳氧基或胺基,最佳為烷氧基。

R^{14} 是一種烴基或以碳氫化合物取代之矽烷基。關於 R^{14} 較佳的烴基團之實例包括:具有1至30個碳原子,較佳為具有1至20個碳原子之直鏈或分支型烷基團(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、新戊基和正-己基);具有3至30個碳原子,較佳為具有3至20個碳原子之環狀烴基團(例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基和三環癸烷基);具有6至30個碳原子,較佳為具有6至20個碳原子之芳基團(例如苯基、苯甲基、萘基、聯苯基和三苯基);及其中此等基團是進一步以取代基(例如具有1至30個碳原子,較佳為具有1至20個碳原子之烷基團、或具有6至30個碳原子,較佳為具有6至20個碳原子之芳基團)加以取代之基團。

關於 R^{14} 較佳的以碳氫化合物取代之矽烷基團之實例包括:甲基矽烷基、二甲基矽烷基、三甲基矽烷基、乙基矽烷基、三乙基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、三苯基矽烷基、二甲基苯基矽烷基、二甲基-第三丁基矽烷基和二甲基(五氟苯基)矽烷基。特佳為三甲基矽烷基、三乙基苯基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、異苯基矽烷基、二甲基苯基矽烷基、二甲基-第三丁基矽烷基和二甲基

五、發明說明 (³²)

(五氟苯基)矽烷基。

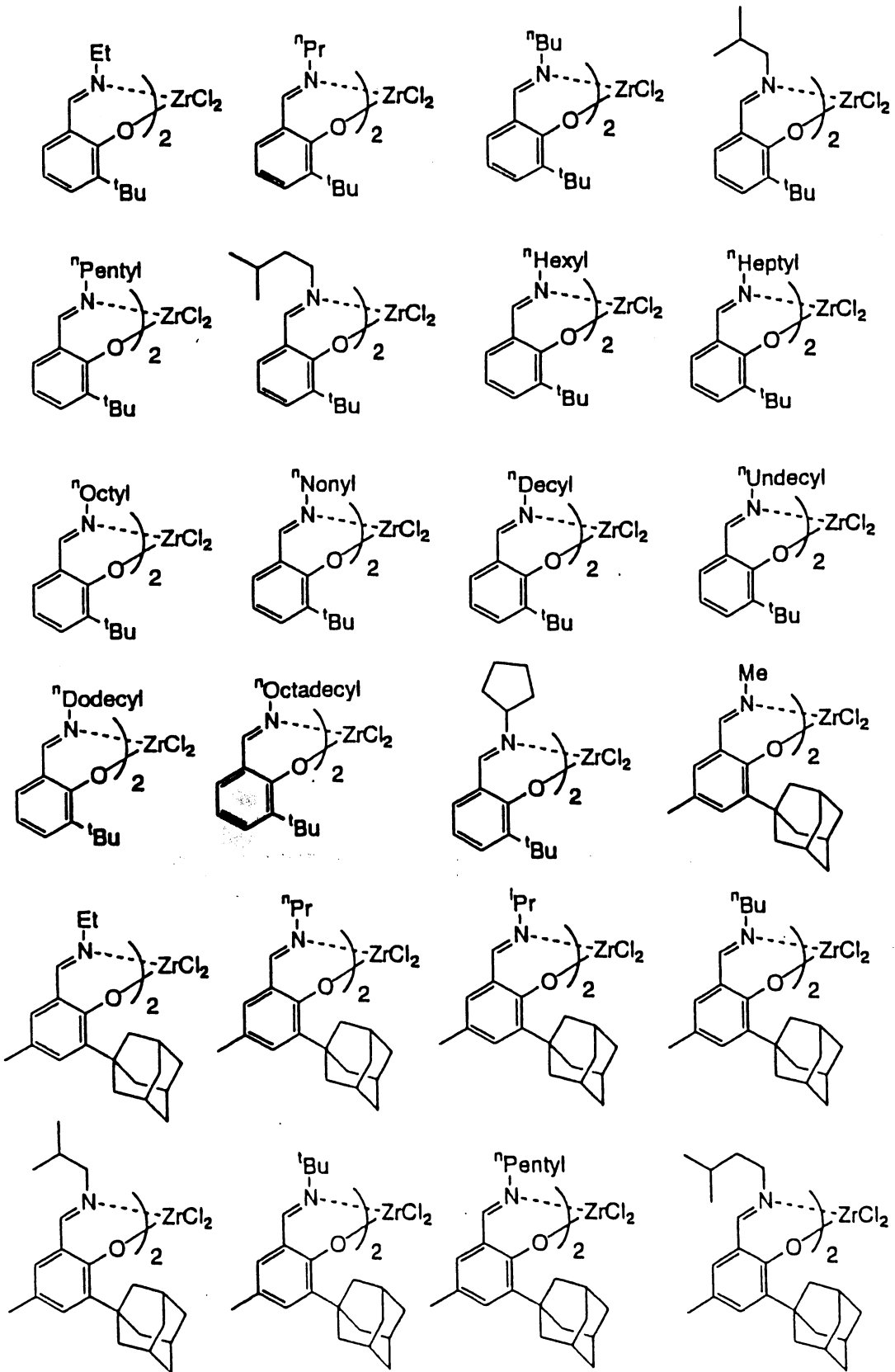
在本發明中， R^{14} 較佳為一種選自具有 3 至 30 個碳原子，較佳為具有 3 至 20 個碳原子之分支型烷基團（例如異丙基、異丁基、第二-丁基、第三-丁基和新戊基），其中此等基團之氫原子是以具有 6 至 30 個碳原子，較佳為具有 6 至 20 個碳原子之芳基團加以取代之基團（例如茴香基），及具有 3 至 30 個碳原子，較佳為具有 3 至 20 個碳原子之環狀飽和烴基團（例如三環癸烷基、環丙基、環丁基、環戊基和環己基）。也較佳的是一種具有 6 至 30 個碳原子，較佳為具有 6 至 20 個碳原子之芳基團，例如苯基、萘基、蒽基、、蒽基或菲基，或一種以碳氫化合物取代之矽烷基。

如化學式 (II) 所示之過渡金屬化合物之實例提供於下，但是並不受限於該等實例。在下列實例中，如化學式 (II) 所示之化合物是包括在內。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明(>>)



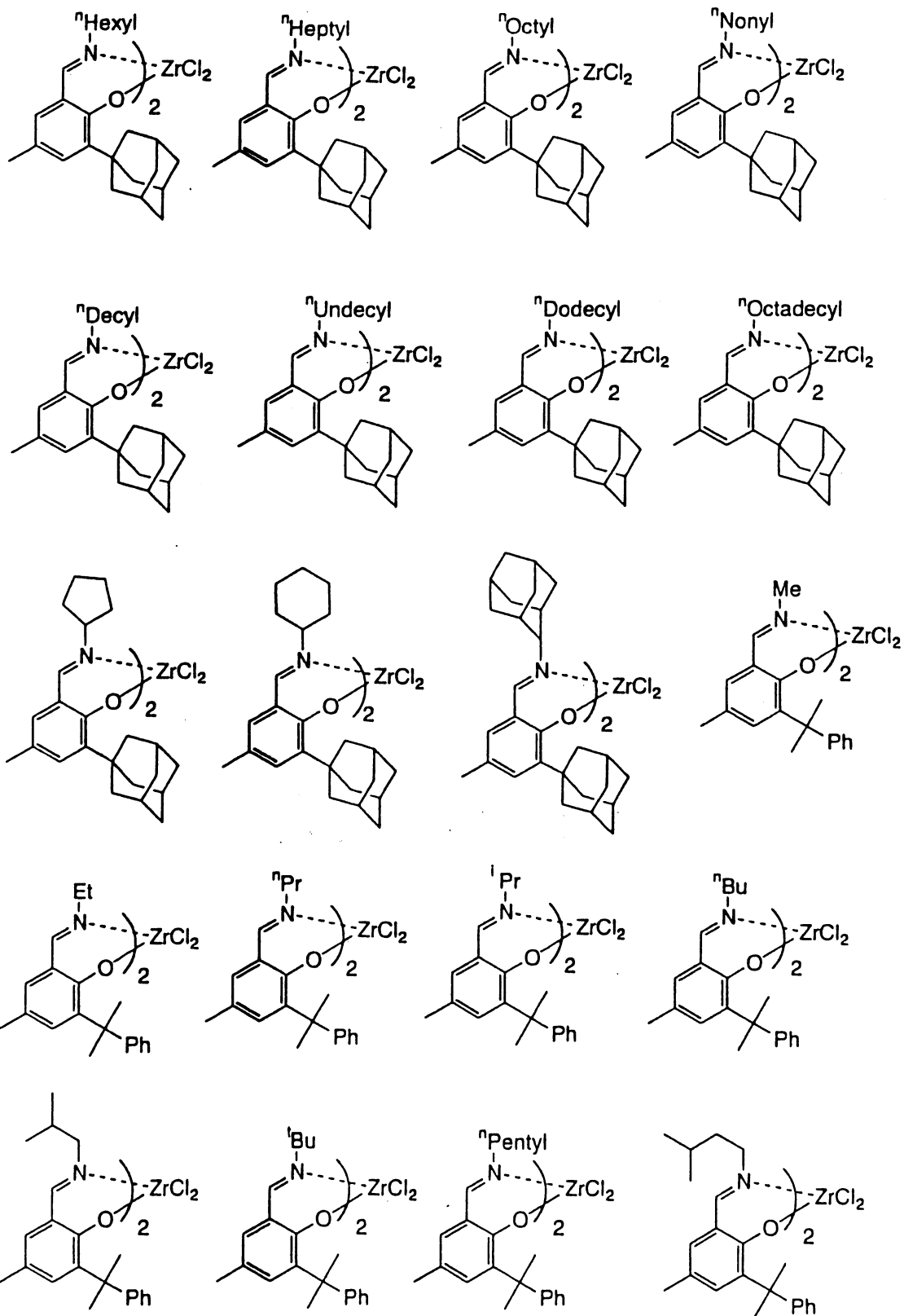
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

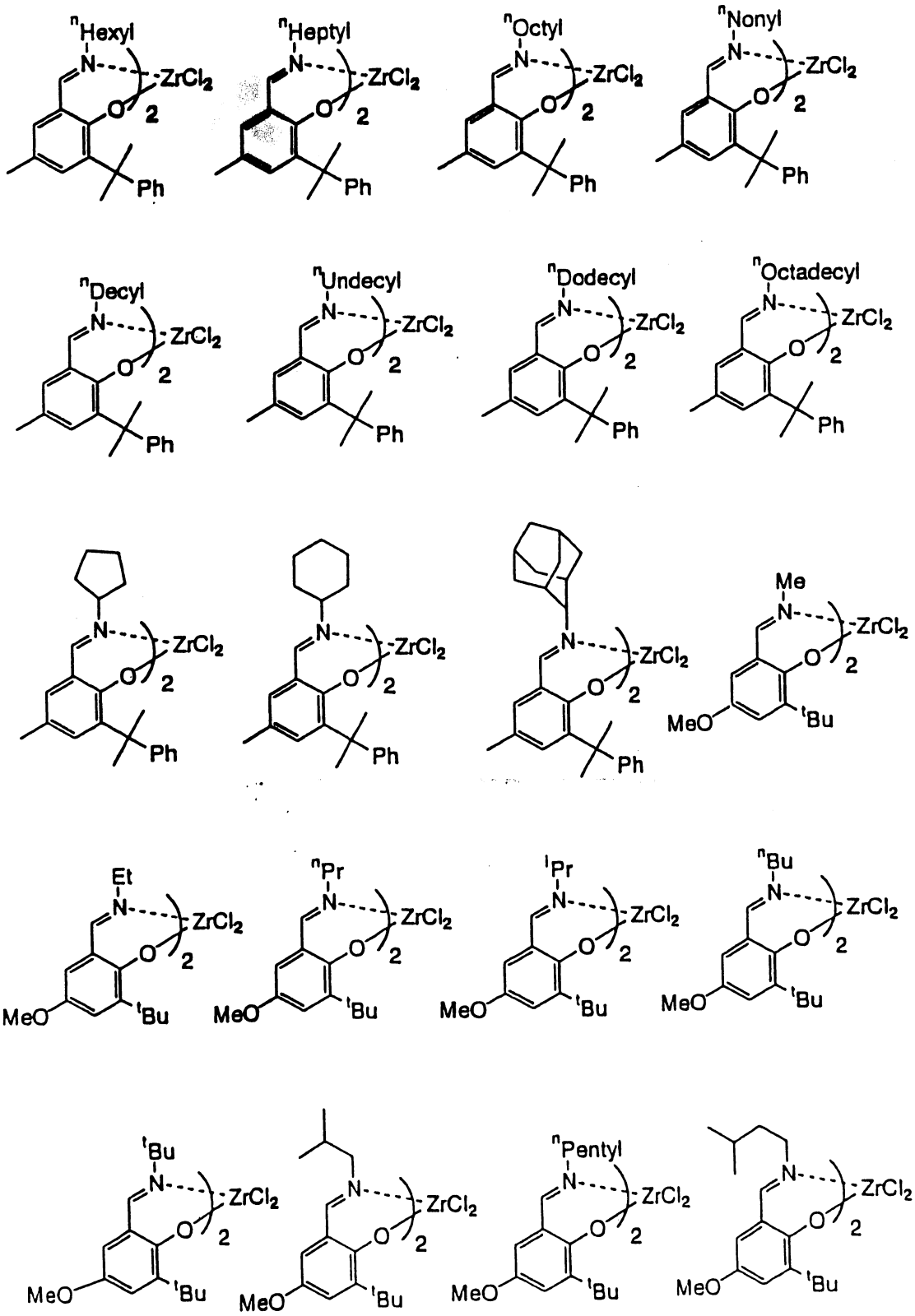
五、發明說明(>4)



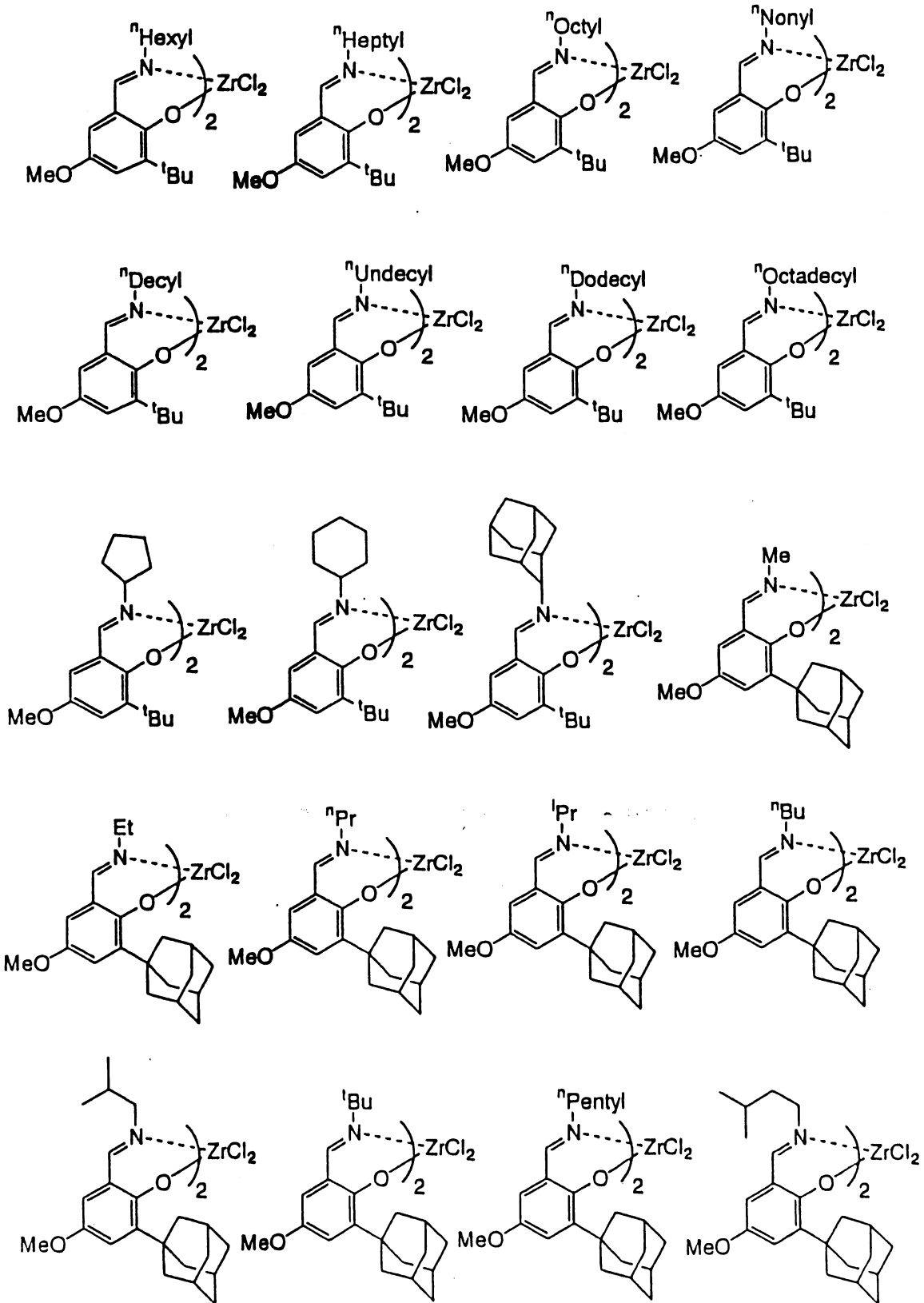
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

五、發明說明(25)



五、發明說明 (> b)



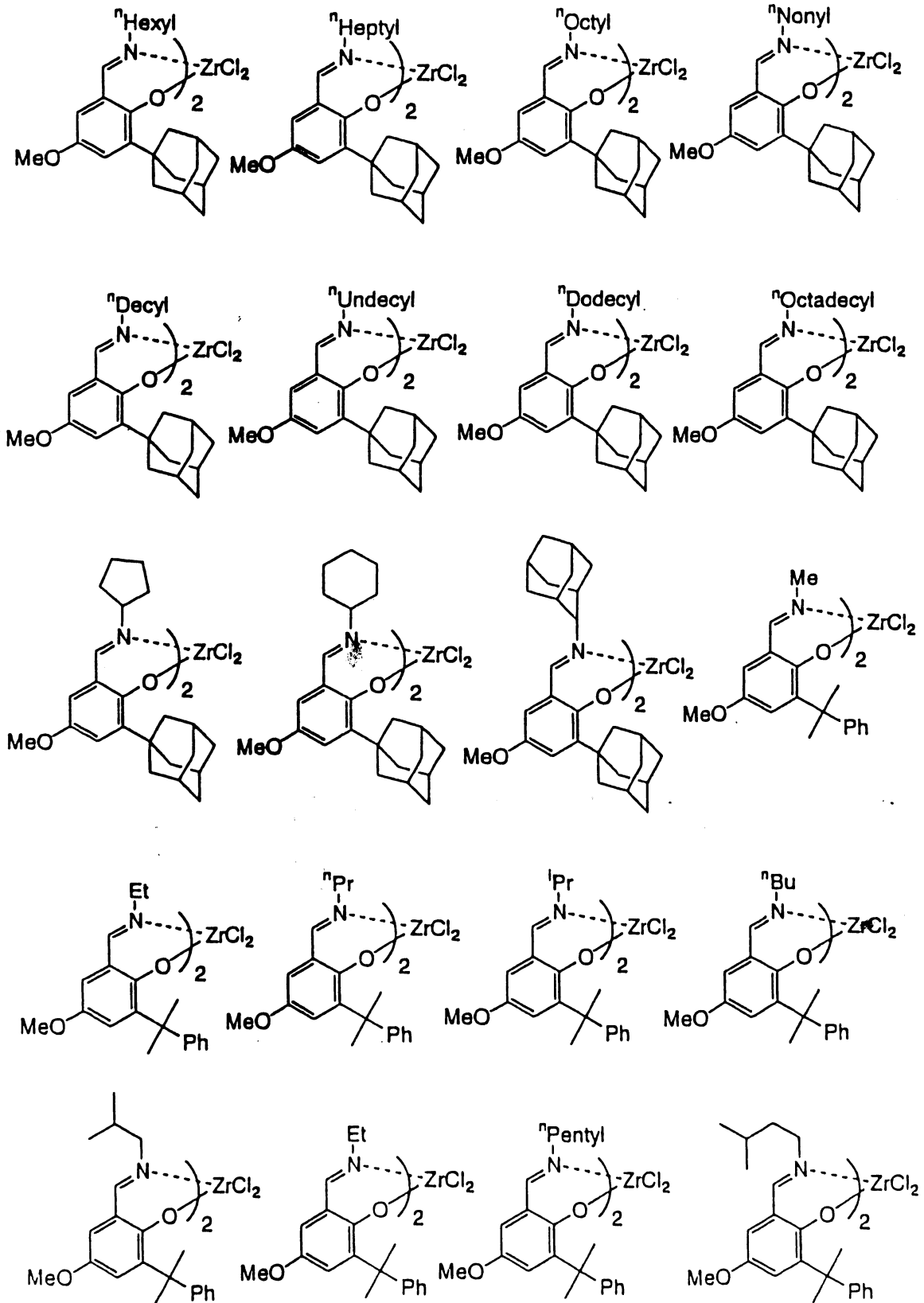
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(>>)



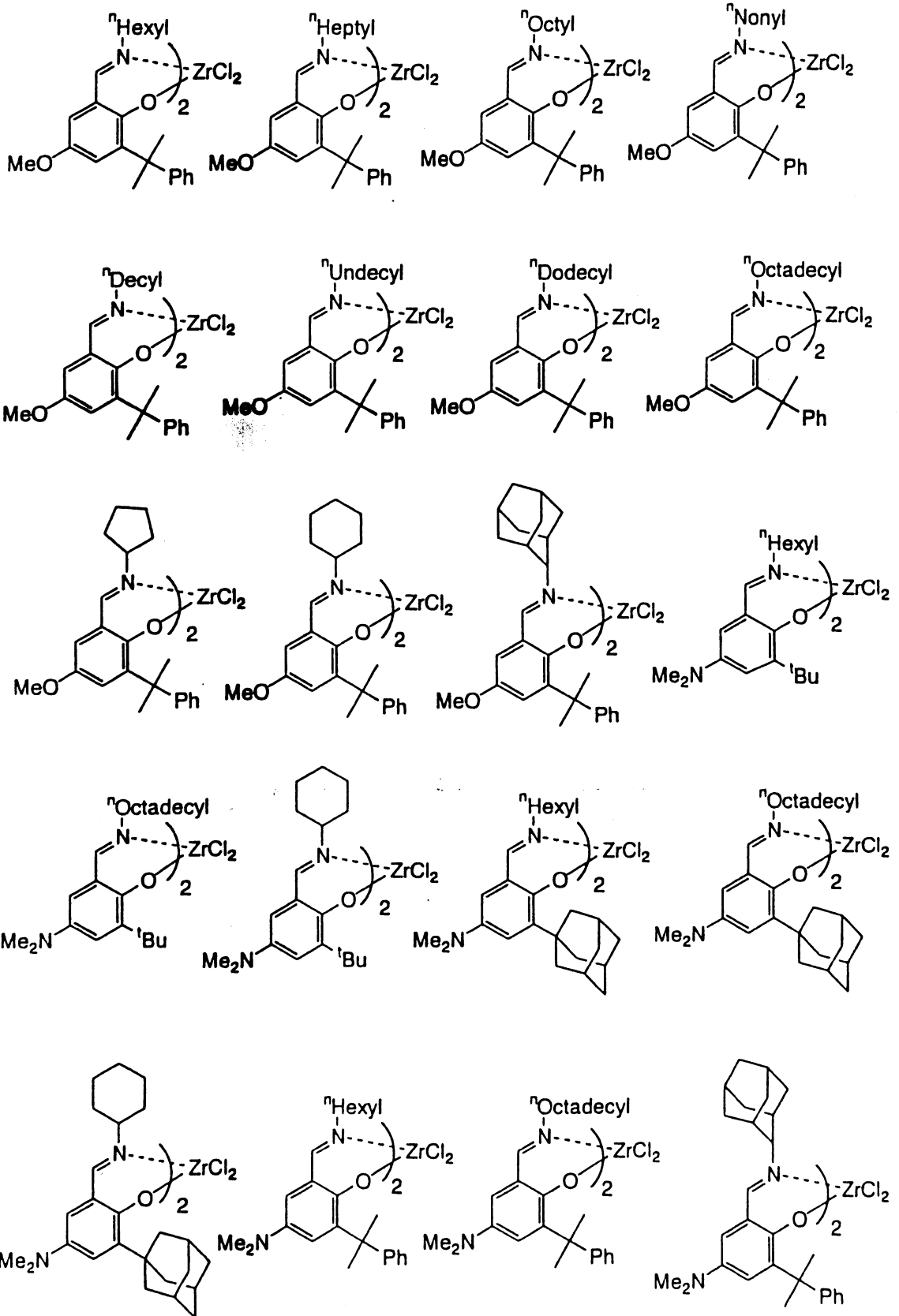
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

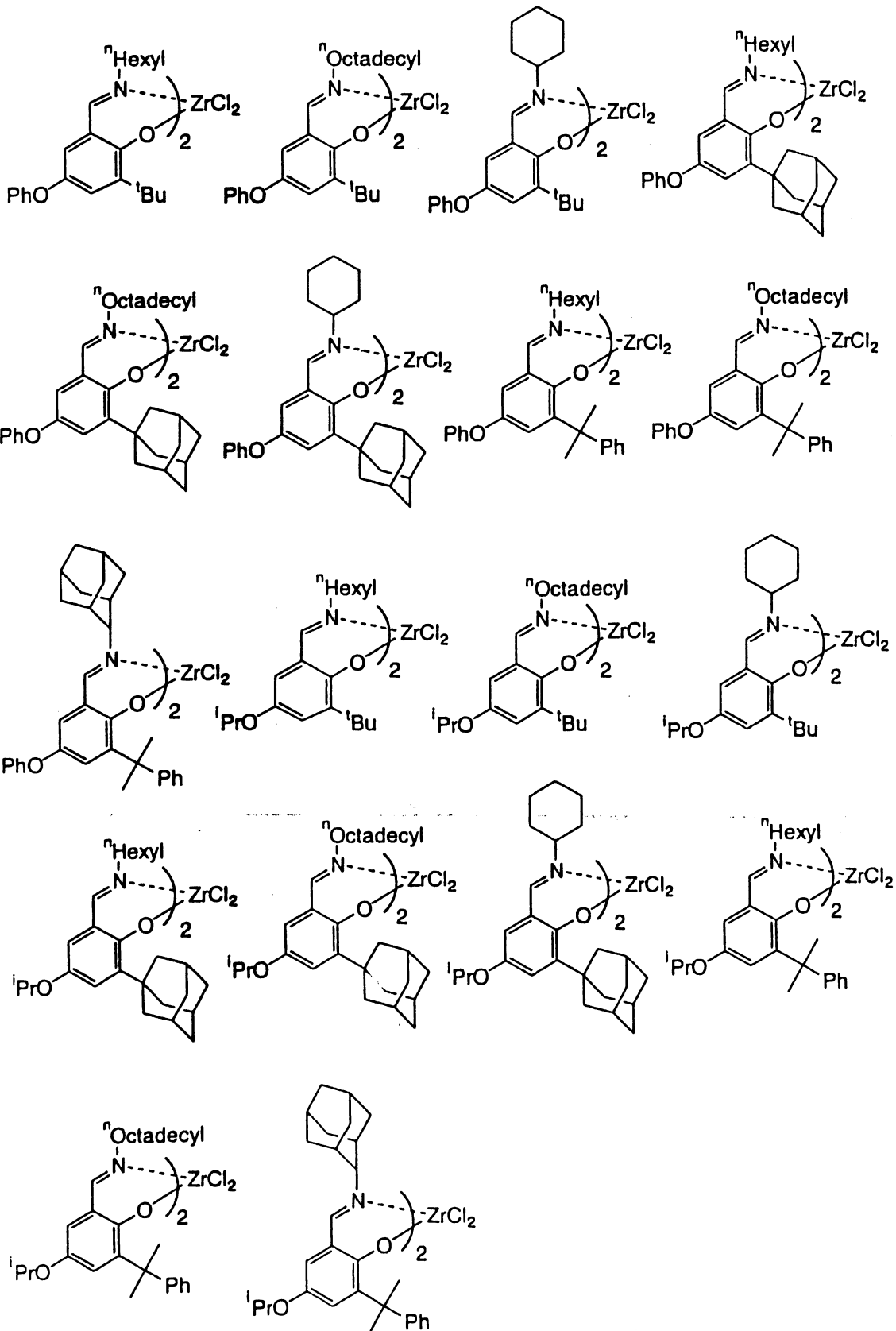


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (> 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 (40)

在上述實例中，Me代表甲基、Et代表乙基、ⁿPr代表正-丙基、ⁱPr代表異丙基、ⁿBu代表正-丁基、^tBu代表第三-丁基、ⁿPentyl代表正-戊基、ⁿHexyl代表正-己基、ⁿHeptyl代表正-庚基、ⁿOctyl代表正-辛基、ⁿNonyl代表正-壬基、ⁿDecyl代表正-癸基、ⁿUndecyl代表正-十一基、ⁿDodecyl代表正-十二基、ⁿOctadecyl代表正-十八基及Ph代表苯基。

在本發明中，在上述化合物中也可採用其中銻金屬是以一種除了銻以外的金屬（例如鈦或鉛）加以取代之過渡金屬化合物。

用於製備如化學式(I)或(II)所示之過渡金屬化合物的方式並無特別的限制，且並例如下列方法是可用的。

如化學式(I)所示之過渡金屬化合物可藉由讓一將在合成過渡金屬化合物時變成一配位體之化合物（配位體先驅體）與加MX_k所示含過渡金屬M的化合物反應來合成製得（M和X具有與在化學式(I)中之該等M和X相同的意義，且k為滿足M之價的數目）。

配位體先驅體是藉由讓一種β-二酮、β-二酮酯化合物（包括硫酮和硫酮酯）、乙醯基丙酮化合物或其類似物與一種如化學式R¹-NH₂所示之第一級胺化合物（R¹具有與在化學式(I)中之該R¹相同的意義）例如苯胺（aniline）化合物或烷基胺化合物反應所獲得。β-二酮、β-二酮酯化合物（包括硫酮和硫酮酯）、乙醯基丙酮化合物等是商品級可獲得或可藉由文獻已知的製法來獲得。

用於合成配位體先驅體時，兩起始化合物是先溶於溶

五、發明說明 (41)

劑中。然後將所獲得溶液在室溫至回流溫度之溫度下攪拌為期約 1 至 45 小時，藉此相關的配位體先驅體是在高產率下獲得。

一種通常用於此反應之溶劑是可用作為溶劑。此等之中，較佳的是一種醇溶劑（例如甲醇或乙醇）或一種碳氫化合物溶劑（例如甲苯）。

在合成配位體先驅體時，一種酸性觸媒例如甲酸、醋酸或甲苯磺酸可用作為觸媒。使用一種脫水劑（例如分子篩、硫酸鎂或硫酸鈉）或藉由 Dean 和 Stark 方法進行脫水是可有效地進行反應。

含過渡金屬 M 之化合物之較佳的實例包括： $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_3$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(benzyl)_4$ 、 $Ti(NiMe_2)_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $Zr(NiMe_2)_4$ 、 $Zr(benzyl)_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfBr_4$ 、 VCl_5 、 VBr_4 、 VBr_5 、 $Ti(acac)_3$ 及此等化合物與四氫呋喃 (THF)、乙腈或二乙基醚之錯合物。

然後讓上述所獲得配位體先驅體與含過渡金屬 M 之化合物反應，藉此可合成獲得相關的過渡金屬化合物。

更特定言之，合成之配位體先驅體是溶於溶劑中。如果需要的話，所獲得之溶液可與鹼相接觸以製得鹽。然後將溶液或具有鹽之溶液與一種金屬化合物（例如金屬鹵化物或金屬烷化物）在低溫下相混合，且在 $-78^\circ C$ 至室溫或在回流之溫度下攪拌為期約 1 至 48 小時。一種通常用於此反應之溶劑是可用作為溶劑。此等之中，較佳為使用一種極性溶劑（例如醚或四氫呋喃）或一種碳氫化

五、發明說明 (42)

物溶劑(例如甲苯)。用於製備酚鹽之鹼之較佳實例包括：金屬鹽類例如鋰鹽(譬如正-鋰)和鈉鹽類(譬如氫化鈉)及有機鹼類例如三乙基胺和吡啶。

視過渡金屬化合物之性質而定，配位體先驅體是直接與並無產生鹽之金屬化合物反應，藉此可合成製得相關的過渡金屬化合物。

此外，其也可將在所合成之過渡金屬化合物中之金屬M藉由傳統方法與另一過渡金屬交換。而且當R¹至R⁵之任何一個為H時，可將一種除了H外之取代基在合成製法之任何階段引入。

如化學式(I-a)或(I-b)所示之過渡金屬化合物可藉由讓用於形成配位體之化合物(配位體先驅體)(例如硫代亞水楊基)配位體或苯胺基配位體)與一種含過渡金屬M之化合物反應來合成製得。

用於形成硫代亞水楊基配位體之配位體先驅體是藉由例如讓硫代水楊醛化合物與苯胺或胺化合物反應所獲得。

欲能獲得配位體先驅體，可讓鄰-醯基苯硫醇與苯胺化合物或胺化合物反應。

更特定言之，係將一種硫代水楊醛化合物或鄰-醯基苯硫醇和一種苯胺化合物(其中氮部分並無取代基)或第一級胺化合物溶於溶劑中，並將溶液在室溫至回流溫度之溫度下加以攪拌為期約1至48小時，藉此獲得配位體先驅體。關於溶劑，較佳為採用一種醇溶劑(例如甲醇)或一種碳氫化合物溶劑(例如甲苯)。關於觸媒，可採用

五、發明說明 (43)

酸性觸媒例如甲酸、醋酸或甲苯磺酸。在反應時，藉由 Dean 和 Stark 方法將水從反應系統移除對反應之進展是有效的。分子篩、硫酸鎂、硫酸鈉或其類似物是可用作為脫水劑。

在此所使用之鄰-醯基苯硫醇是可藉由例如讓鄰-醯基苯之 OH 基與硫代氨基甲酸二甲酯反應以獲得硫代氨基甲酸酯，然後藉由加熱或其他方法進行氧原子和硫原子之轉化反應。

苯胺基 (Anilino) 配位體先驅體是可藉由讓鄰-甲醯苯胺化合物與苯胺化合物或胺化合物反應來獲得。欲能獲得配位體先驅體，可讓鄰-醯基苯胺與苯胺酸或胺化合物反應。

更特定言之，配位體先驅體可根據上述相同方法來加以合成製得，例如使用一種其中氮部分並不具有取代基之鄰-甲醯苯胺化合物或其中氮部分並不具有取代基之鄰-醯基苯胺及一種其中氮部分並不具有取代基之苯胺化合物或一種第一級胺化合物。

使用於此之鄰-醯基苯胺是可藉由例如將鄰-胺基苯甲酸化合物之羧酸基還原來獲得。可進行苯鄰甲內醯胺化合物之 N-烷化反應以獲得相關的 N-烷基-鄰-苯胺化合物。

讓上述所獲得之配位體先驅體與含過渡金屬 M 之化合物反應，藉此可合成製得相關的過渡金屬化合物。更特定言之，配位體先驅體是溶於溶劑中。如果需要的話，所獲得之溶液可與鹼相接觸以製備硫代芳氧基鹽或苯胺

五、發明說明 (44)

基鹽。然後將溶液或具有鹽之溶液與含過渡金屬 M 之化合物(例如金屬鹵化物或金屬烷化物)在低溫下加以混合,並在溫度為 -78°C 至室溫或在回流下加以攪拌為期約 1 至 24 小時,以獲得一種過渡金屬化合物。

使用於此較佳的溶劑之實例包括:極性溶劑(例如醚和四氫呋喃)及碳氫化合物溶劑(例如甲苯)(但是並不受限於此)。使用於此較佳的鹼之實例包括:鋰鹽(例如正-丁基鋰)、鈉鹽(例如氫化鈉)、和含氮化合物(例如吡啶和三乙基胺)(但是並不受限於此)。

視過渡金屬化合物之類型而定,配位體化合物是直接與金屬化合物反應,並未製備硫代芳氧基鹽或苯胺基鹽,藉此可合成製得相關的化合物。

如化學式(II)所示之過渡金屬化合物是可以類似於上述方法加以合成製得。

所獲得金屬化合物之結構是藉由: $270\text{MHz}^1\text{H-NMR}$ (日本電子光學實驗室 GSH-270)、FT-IR(SHIMADZU FT-IR8200D)、FD-質譜法(日本電子光學實驗室 SX-102A)、金屬含量分析(在乾燥灰分化並溶於稀硝酸之後,藉由 ICP 方法加以分析)、及碳、氫和氮含量分析(Halaus CHNO 模式)加以測定。

藉由上述方法所獲得之過渡金屬化合物通常是藉由傳統方法加以分離,然後使用於聚合。然而配位體先驅體和金屬化合物之反應溶液是可原狀使用於聚合,並未將過渡金屬化合物分離。

五、發明說明 (⁴⁵)

如化學式 (I) 所示之過渡金屬化合物是單獨使用或以兩種或以上組合併用作為烯烴聚合觸媒。

本發明之較佳的具體實例是使用過渡金屬化合物 (A-1) 或 (A-2) 連同至少一種選自：(B-1) 有機金屬化合物、(B-2) 有機鋁氧基化合物和 (B-3) 一種與過渡金屬化合物反應形成離子配對之化合物的化合物 (B)。

(B-1) 有機金屬化合物

使用於本發明之有機金屬化合物之實例可包括如下所述含有選自週期表之第 1 族、第 2 族、第 12 族和第 13 族之金屬化合物。

(B-1a) 如下式所示之有機鋁化合物：



其中 R^a 和 R^b 可為相同或不同，且各為具有 1 至 15 個碳原子，較佳為具有 1 至 4 個碳原子之烴基；X 為鹵素原子；且 m、n、p 和 q 為可滿足下列條件之數目：

$$0 < m \leq 3, 0 \leq n < 3, 0 \leq p < 3, 0 \leq q < 3 \text{ 和 } m+n+p+q = 3。$$

(B-1b) 包括週期表第 1 族之金屬和鋁之烷基錯合物，該化合物如下式所示



其中 M^2 為鋰、鈉或鉀；且 R^a 為具有 1 至 15 個碳原子，較佳為具有 1 至 4 個碳原子之烴基。

(B-1c) 含有週期表第 2 族或第 12 族之金屬的二烷基化合物，該化合物如下式所示：

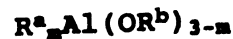


五、發明說明 (⁴⁶)

其中 R^a 和 R^b 可為相同或不同，且各為具有 1 至 15 個碳原子，較佳為具有 1 至 4 個碳原子之烴基；M^a 為鎂、鋅或鎳。

有機鋁化合物 (B-1a) 之實例包括：

一種如下式所示之有機鋁化合物：



其中 R^a 和 R^b 可為相同或不同，且各為具有 1 至 15 個碳原子，較佳為具有 1 至 4 個碳原子之烴基，且 m 較佳為可滿足下列條件之數目： $1.5 < m \leq 3$ ；

一種如下式所示之有機鋁化合物：



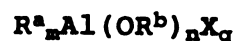
其中 R^a 為具有 1 至 15 個碳原子，較佳為具有 1 至 4 個碳原子之烴基，X 為鹵素原子，且 m 較佳為可滿足下列條件之數目： $0 < m < 3$ ；

一種如下式所示之有機鋁化合物：



其中 R^a 為具有 1 至 15 個碳原子，較佳為具有 1 至 4 個碳原子之烴基，且 m 較佳為可滿足下列條件之數目： $2 \leq m < 3$ ；及

一種如下式所示之有機鋁化合物：



其中 R^a 和 R^b 可為相同或不同，且各為具有 1 至 15 個碳原子，較佳為具有 1 至 4 個碳原子之烴基；X 為鹵素原子；且 m、n、和 p 為可滿足下列條件之數目：

五、發明說明 (⁴⁷)

$0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ 和 $m+n+q = 3$ 。

有機鋁化合物 (B-1a) 之特佳的實例包括：

三-正-烷基鋁，例如三甲基鋁、三乙基鋁、三-正丁基鋁、三丙基鋁、二戊基鋁、三己基鋁、三辛基鋁和三癸基鋁；

分支型三烷基鋁，例如三異丙基鋁、三異丁基鋁、三-第二-丁基鋁、三-第三-丁基鋁、三-2-甲基戊基鋁、三-3-甲基戊基鋁、三-4-甲基己基鋁和三-2-乙基己基鋁；

三環烷基鋁，例如三苯基鋁和三甲苯基鋁；

二烷基鋁氫化物，例如氫化二異丁基鋁；

如 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ 所示之三烯基鋁 (其中 x 、 y 和 z 各為正數，且 $z \geq 2x$)，例如三異丙烯基鋁；

烷基鋁烷氧化物，例如甲氧化異丁基鋁、乙氧化異丁基鋁和異丙氧化異丁基鋁；

二烷基鋁烷氧化物，例如甲氧化二甲基鋁、乙氧化二乙基鋁和丁氧化二丁基鋁；

烷基鋁半烷氧化物，例如半乙氧化乙基鋁和半丁氧化丁基鋁；

部分烷氧化之烷基鋁具有平均組成物如 $R_{2.5}^a Al(OR^b)_{0.5}$ 所示；

二烷基鋁芳氧化物，例如芳氧化二乙基鋁、二乙基鋁 (2,6-二-第三丁基-4-甲基芳氧化物)) 二異丁基鋁 (2,6-二-第三丁基-4-甲基芳氧化物)) 和異丁基鋁 (2,6-二-第三丁基-4-甲基芳氧化物)；

五、發明說明 (⁴⁸)

二烷基鋁鹵化物，例如氯化二甲基鋁、氯化二乙基鋁、氯化二丁基鋁、溴化二乙基鋁和氯化二異丁基鋁；

烷基鋁半鹵化物，例如半氯化乙基鋁、半氯化丁基鋁和半溴化乙基鋁；

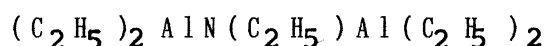
部分鹵化的烷基鋁，例如二氯化乙基鋁、二氯化丙基鋁和二溴化丁基鋁；

二烷基鋁氫化物，例如氫化二乙基鋁和氫化二丁基鋁；

部分氫化之其他烷基鋁，特定言之，烷基鋁二氫化物，例如二氫化乙基鋁和二氫化丙基鋁；及

部分烷氧化和鹵化之烷基鋁，例如乙氧基氯化乙基鋁、丁氧基氯化-B基鋁和乙氧基溴化乙基鋁。

也可採用類似於有機鋁化合物 (B-1a) 之化合物。例如彼等可提及之有機鋁化合物，其中兩種或更多鋁化合物經由氮原子結合，例如



化合物 (B1-b) 之實例包括 $LiAl(C_2H_5)_4$ 和 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 。

其他化合物，例如甲基鋰、乙基鋰、丙基鋰、丁基鋰、溴化甲基鎂、氯化甲基鎂、溴化乙基鎂、氯化乙基鎂、溴化丙基鎂、氯化丙基鎂、溴化丁基鎂、氯化丁基鎂、二甲基鎂、二乙基鎂、二丁基鎂和丁基乙基鎂也可用作為有機金屬化合物 (B-1)。

也可採用能在聚合系統中產生上述有機鋁化合物之化合物的組合，譬如鹵化鋁和烷基鋰之組合及鹵化鋁和烷基鎂之組合。

五、發明說明 (49)

在有機金屬化合物 (B-1) 之中，較佳為有機鋁化合物。

上述之有機金屬化合物 (B-1) 是單獨使用或以兩種或多種組合併用。

(B-1) 有機鋁氫基化合物

使用於本發明之有機鋁氫基化合物可為傳統的鋁氧烷或例如在日本專利公開公報第 78687 / 1990 號所例證之苯不溶性有機鋁氫基化合物。

傳統的鋁氧烷可藉由例如下列製法來製得，且通常是呈碳氫化合物溶液來獲得。

(1) 將一種有機鋁化合物 (例如三烷基鋁) 添加到一種含有吸附水之化合物或一種含有結晶水之鹽 (譬如氯化鎂水合物、硫酸銅水合物、硫酸鋁水合物、硫酸鎳水合物或氯化銻水合物) 的碳氫化合物媒質懸浮液中，致使有機鋁化合物與吸附水或結晶水反應。

(2) 讓水、冰或水蒸氣直接在有機鋁化合物 (例如三烷基鋁) 上於媒質 (例如苯、甲苯、乙基醚或四氫呋喃) 中作用。

(3) 讓有機錫 (例如氧化二甲基錫或氧化二丁基錫) 與有機鋁化合物 (例如三烷基鋁) 於媒質 (例如癸烷、苯或甲苯) 中反應。

鋁氧烷可含有少量有機金屬成份。此外，其也可將溶劑或未反應有機鋁化合物從所回收之鋁氧烷溶液中蒸餾出，且將殘餘物再溶於溶劑中或懸浮於對鋁氧烷為不良之溶劑中。

用於製備鋁氧烷之有機鋁化合物之實例包括與先前所

五、發明說明 (50)

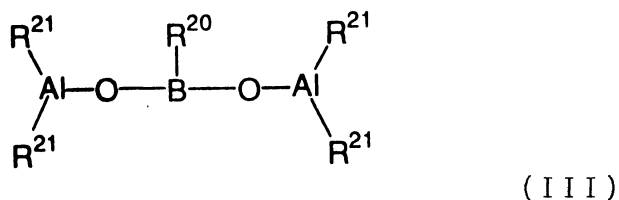
敘述關於有機鋁化合物 (B1-a) 之相同有機鋁化合物。此等之中，較佳為三烷基鋁和三環烷基鋁。特佳為三甲基鋁。

有機鋁化合物是單獨使用或以兩種或多種組合併用。

用於製備鋁氧烷之溶劑之實例包括：芳族碳-氫化合物 (例如苯、甲苯、二甲苯、異丙基苯和蒽羅煙)、脂族碳氫化合物 (例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷)、脂環族碳氫化合物 (例如環戊烷、環己烷、環辛烷和甲基環戊烷)、石油分餾物 (例如汽油、煤油和瓦斯油)、及此等芳族、脂族和脂環族碳氫化合物之鹵化產物，特別是其氯化或溴化產物。也可採用醚類例如乙基醚和四氫呋喃。此等溶劑之中，特佳為芳族碳氫化合物和脂族碳氫化合物。

使用於本發明之苯不溶性有機鋁氧基化合物較佳為一種含有鋁成份 (可溶於 60°C 苯中) 數量通常為不多於 10%，較佳為不多於 5%，特佳為不多於 2% (以鋁原子為基準) 之有機鋁氧基化合物。換句話說，苯不溶性有機鋁氧基化合物較佳為不溶於或少量可溶於苯。

使用於本發明之有機鋁氧基化合物為：例如一種含有硼且如下式 (III) 所示之有機鋁氧基化合物：



五、發明說明 (⁵¹)

其中 R²⁰ 為具有 1 至 10 個碳原子之烴基；且各 R²¹ 可為相同或不同且為氫原子、鹵素原子或具有 1 至 10 個碳原子之烴基。

含有硼且如化學式 (III) 所示之有機鋁氧基化合物是可藉由讓如下式 (IV) 所示之烷基硼酸與有機鋁化合物在惰性溶劑中且在溫度為 -80°C 至室溫之惰性氣體大氣下反應為期 1 分鐘至 24 小時：



其中 R²⁰ 為與上述相同之基。

如化學式 (IV) 所示之烷基硼酸之實例包括：甲基硼酸、乙基硼酸、異丙基硼酸、正-丙基硼酸、正-丁基硼酸、異丁基硼酸、正-己基硼酸、環己基硼酸、苯基硼酸、3,5-二氟硼酸、五氟苯基硼酸和 3,5-雙(三氟甲基)苯基硼酸。此等之中，較佳為甲基硼酸、正-丁基硼酸、異丁基硼酸、3,5-二氟苯基硼酸和五氟苯基硼酸。此等烷基硼酸類是單獨使用或以兩種或多種組合併用。

將與烷基硼酸反應之有機鋁化合物之實例包括與先前所敘述關於有機鋁化合物 (B-1a) 相同之有機鋁化合物。此等之中，較佳為三烷基鋁和三環烷基鋁。特佳為三甲基鋁、三乙基鋁和三異丁基鋁。此等有機鋁化合物是單獨使用或以兩種或多種組合併用。

上述之有機鋁氧基化合物 (B-2) 是單獨使用或以兩種或多種組合併用。

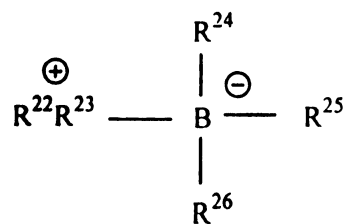
(B-3) 與過渡金屬化合物反應形成離子配對之化合物

五、發明說明 (52)

與過渡金屬化合物(A)反應形成離子配對(於此文中是指「離子化之離子化合物」)之化合物(B-3)之實例可包括：一種與如上式(I)或(II)所示過渡金屬化合物反應以形成離子配對之化合物，例如揭述於日本專利公開公報第501950/1989號、第502036/1989號、第179005/1991號、第179006/1991號、第207703/1991號和第207704/1991號及美國專利第5,321,106號之路易士酸、離子性化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物。也可使用一種雜多化合物和異相聚合物。

路易士酸是例如一種如BR₃所示之化合物(其中R為氟或其可具有取代基例如氟、甲基或三氟甲基之苯基)。此等化合物之實例包括三氟硼、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)硼和參(3,5-二甲基苯基)硼。

離子性化合物是例如一種如下式(V)所示之化合物：



(V)

在上式中，R²²是H⁺、碳鎗陽離子、氧鎗陽離子、鉍鎗陽離子、磷鎗陽離子、環庚基三烯基陽離子、含有過渡金屬之鐵鎗陽離子、或其類似物。

五、發明說明 (⁵³)

R²³ 至 R²⁶ 可為相同或不同，且各為有機基，較佳為芳基或經取代之芳基。

碳鎘陽離子之實例包括三-取代之碳鎘陽離子，例如三苯基碳鎘陽離子、三(甲基苯基)碳鎘陽離子和三(二甲基苯基)碳鎘陽離子。

鉍鎘陽離子之實例包括：三烷基鉍鎘陽離子，例如三甲基鉍鎘陽離子、三乙基鉍鎘陽離子、三丙基鉍鎘陽離子、三丁基鉍鎘陽離子和三(正-丁基)鉍鎘陽離子；N, N-二烷基鉍鎘陽離子，例如N, N-二甲基鉍鎘陽離子、N, N-二乙基鉍鎘陽離子和N, N-2, 4, 6-五甲基鉍鎘陽離子；及二烷基鉍鎘陽離子，例如二(異丙基)鉍鎘陽離子和二環己基鉍鎘陽離子。

磷鎘陽離子之實例包括：三芳基磷鎘陽離子，例如三苯基磷鎘陽離子、三(甲基苯基)磷鎘陽離子和三(二甲基苯基)磷鎘陽離子。

R²² 較佳為碳鎘陽離子、鉍鎘陽離子或其類似物，特佳為三苯基碳鎘陽離子、N, N-二甲基鉍鎘陽離子或N, N-二乙基鉍鎘陽離子。

經三烷基取代之鉍鹽、N, N-二烷基鉍鎘陽離子、二烷基鉍鹽或三芳基磷鹽也可用作為離子性化合物。

經三烷基取代之鉍鹽之實例包括：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(正-丁基)鉍四(五氟苯基)硼、三丙基鉍四

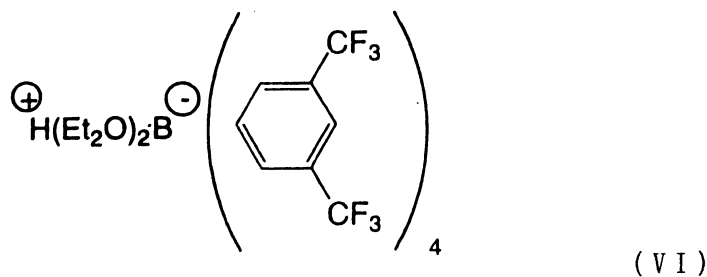
五、發明說明 (54)

(鄰、對-二甲基苯基)硼、三(正-丁基)鉍四(間、間-二甲基苯基)硼、三(正-丁基)鉍四(3,5-二-三氟甲基苯基)硼和三(正-丁基)鉍四(鄰-甲苯基)硼。

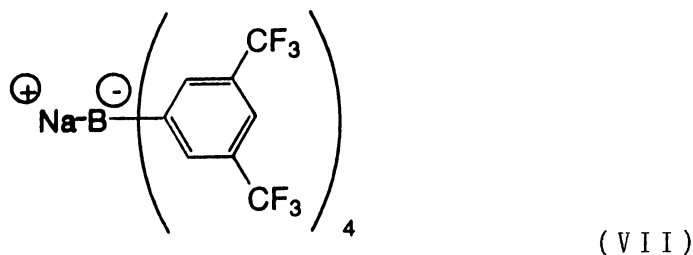
N,N-二烷基苯胺鹽類之實例包括：N,N-二甲基苯胺四(苯基)硼、N,N-二乙基苯胺四(苯基)硼和N,N-2,4,6-五甲基苯胺四(苯基)硼。

二烷基鉍鹽類之實例包括：二(1-丙基)鉍四(五氟苯基)硼和二環己基鉍四(苯基)硼。

也可進一步用作為離子性化合物是硼酸三苯基 carbenium 肆(五氟苯基)酯、硼酸N,N-二甲基苯胺肆(五氟苯基)酯、硼酸鐵鎘四(五氟苯基)酯、三苯基碳鎘五苯基環戊二烯基錯合物、N,N-二乙基苯胺五苯基環戊二烯基錯合物、或一種如下式(VI)或(VII)所示之硼化合物：



其中 Et 為乙基。



五、發明說明 (55)

硼烷化合物之實例包括：十硼烷 (decaborane) (14)；陰離子之鹽類，例如九硼酸雙 (三 (正 - 丁基) 鉍鹽、十硼酸雙 (三 (正 - 丁基) 鉍鹽、十一硼酸雙 (三 (正 - 丁基) 鉍鹽、十二硼酸雙 (三 (正 - 丁基) 鉍鹽、十氯十硼酸雙 (三 (正 - 丁基) 鉍) 鹽和十二氯十二硼酸雙 (三 (正 - 丁基) 鉍) 鹽；及

金屬硼烷陰離子之鹽類，例如三 (正 - 丁基) 鉍雙 (十二氫化十二硼酸鹽) 鈷 (III) 和雙 (三 (正 - 丁基) 鉍雙 (十二氫化十二硼酸鹽) 鎳 (III)。

碳硼烷化合物之實例包括：

陰離子之鹽類，例如 4-碳壬硼烷 (14)、1,3-二碳壬硼烷 (13)、6,9-二碳癸硼烷 (14)、十二氫 -1-苯基 -1,3-二碳硼烷、十二氫 -1-甲基 -1,3-二碳硼烷、十一氫 -1,3-二甲基 -1,3-二碳硼烷、7,8-二碳十一硼烷 (13)、2,7-二碳十一硼烷 (13)、十一氫 -7,8-二甲基 -7,8-二碳十一硼烷、十二氫 -11-甲基 -2,7-二碳十一硼烷、三 (正 - 丁基) 鉍 -1-碳十硼酸鹽、三 (正 - 丁基) 鉍 -1-碳十一硼酸鹽、三 (正 - 丁基) 鉍 -1-碳十二硼酸鹽、三 (正 - 丁基) 鉍 -1-三甲基矽烷基 -1-碳十硼酸鹽、三 (正 - 丁基) 鉍 -1-碳十二硼酸鹽、三 (正 - 丁基) 鉍 -6-碳十硼酸鹽 (14)、三 (正 - 丁基) 鉍 -6-碳十硼酸鹽 (12)、三 (正 - 丁基) 鉍 -7-碳十一硼酸鹽 (13)、三 (正 - 丁基) 鉍 -7,8-二碳十一硼酸鹽 (12)、三 (正 - 丁基) 鉍 -2,9-二碳十一硼酸鹽 (12)、三 (正 - 丁基) 鉍 -12-氫 -8-甲基 -7,9-二碳十一硼酸鹽、三

五、發明說明 (56)

(正-丁基)鉍十一氫-8-乙基-7,9-二碳十一硼酸鹽、三(正-丁基)鉍十一氫-8-丁基-7,9-二碳十一硼酸鹽、三(正-丁基)鉍十一氫-8-烯丙基-7,9-二碳十一硼酸鹽、三(正-丁基)鉍十一氫-9-三甲基矽烷基-7,8-二碳十一硼酸鹽和三(正-丁基)鉍十一氫-4,6-二溴-7-碳十一硼酸鹽；及

金屬碳硼烷陰離子之鹽類，例如三(正-丁基)鉍雙(九氫-1,3-二碳九硼酸鹽)鈷(III)、三(正-丁基)鉍雙(十一氫-7,8-二碳十一硼酸鹽)鈷(III)、三(正-丁基)鉍雙(十一氫-7,8-二碳十一硼酸鹽)鈷(III)、三(正-丁基)鉍雙(十一氫-7,8-二碳十一硼酸鹽)鎳(III)、三(正-丁基)鉍雙(十一氫-7,8-二碳十一硼酸鹽)銅(III)、三(正-丁基)鉍雙(十一氫-7,8-二碳十一硼酸鹽)金(III)、三(正-丁基)鉍雙(十一氫-7,8-二碳十一硼酸鹽)鐵(III)、三(正-丁基)鉍雙(十一氫-7,8-二碳十一硼酸鹽)鉻(III)、三(正-丁基)鉍雙(三溴八氫-7,8-二碳十一硼酸鹽)鈷(III)、參(三(正-丁基)鉍)雙(十一氫-7-碳十一硼酸鹽)鉻(III)、雙(三(正-丁基)鉍)雙(十一氫-7-碳十一硼酸鹽)鈷(III)和雙(三(正-丁基)鉍)雙(十一氫-7-碳十一硼酸鹽)鎳(IV)。

雜多化合物係包含一選自矽、磷、鈦、鎳、錳和錫之原子及一種或多種選自鈳、鋯、鉬和鎢之原子。此等化合物之實例包括：磷鈳酸、鎳鈳酸、錳鈳酸、磷鋯酸、鎳鋯酸、矽鉬酸、磷鉬酸、鈦鉬酸、鎳鉬酸、錳鉬酸

五、發明說明 (57)

、錫鉬酸、磷鎢酸、磷鉬釩酸、磷鎢釩酸、鎳鎢釩酸、磷鉬鎢釩酸、鎳鉬鎢釩酸、磷鉬鎢酸、鎳鉬鎢酸，及此等之鹽類，例如此等酸類與週期表之第1族或第2族金屬（譬如鋰、鈉、鉀、銣、銻、鍍、鎂、鈣、鋇、銀）之鹽，及有機鹽類例如此等酸類之鹽類，和三苯基乙基鹽，但是此等化合物並不受限於此等實例。

上述離子化離子性化合物 (B-3) 是單獨使用或以兩種或多種組合併用。

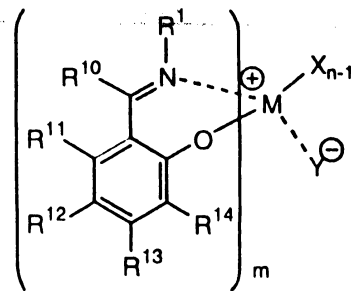
根據本發明在烯烴聚合之製法中，過渡金屬化合物 (A-1) 或 (A-2) 可以單獨使用，或過渡金屬化合物 (A-1) 或 (A-2) 可與至少一種選自下列之化合物 (B) 在一起使用：

(B-1) 一種有機金屬化合物、

(B-2) 一種有機鋁氧基化合物、和

(B-3) 一種與過渡金屬化合物反應以形成離子配對之化合物。

當如化學式 (II) 所示之化合物是用作為一種過渡金屬化合物且組合併用成份 (B)，在聚合系統中過渡金屬化合物 (A) 形成一種如下式 (II-a) 所示之化合物：



(II-a)

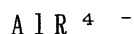
五、發明說明 (58)

其中 R^1 、 R^{10} 至 R^{14} 、 M 、 m 、 n 和 X 具有與在化學式 (II) 中之該等 R^1 、 R^{10} 至 R^{14} 、 M 、 m 、 n 和 X 相同之意義，且 Y 為一種「弱配位陰離子 (weak coordination anion)」。

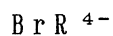
在化學式 (II-a) 中，介於金屬 M 與 Y 之間的鍵可為共價鍵或離子鍵。

Y 為實例包括敘述於化學評論第 88 卷第 1405 頁 (1988)、化學評論第 93 卷第 927 頁 (1993) 和 鎊 W0 98/30612，第 6 頁之弱配位陰離子。

更特定言之，彼等可提及者：



其中各 R 可為相同或不同，且為一種原子或一種基團選自：氧原子、氮原子、磷原子、氫原子、鹵素原子、含有任何一種此等原子之取代基、脂族烴基、芳族烴基、脂環族烴基、以氧原子、氮原子、磷原子或鹵素原子取代之脂族、芳族或脂環族烴基、及以具有氧原子、氮原子、磷原子或鹵素原子之取代基加以取代之脂族、芳族或脂環族烴基；



其中各 R 可為相同或不同，且為一種原子或一種基團選自：氧原子、氮原子、磷原子、氫原子、鹵素原子、含有任何一種此等原子之取代基、脂族烴基、芳族烴基、脂環族烴基、以氧原子、氮原子、磷原子或鹵素原子取代之脂族、芳族或脂環族烴基、及以具有氧原子、氮原子、磷原子或鹵素原子之取代基加以取代之脂族、芳族

五、發明說明 (59)

或脂環族烴基；

PF_6^-

SbR_5^-

三氟甲烷磺基；及對-甲苯磺基。

除了過渡金屬化合物 (A-1) 或 (A-2) (於此文中有時候是指「成份 (A)」) 及與過渡金屬化合物反應以形成離子配對之至少一種選自有機金屬化合物 (B-1)、有機鋁氧基化合物 (B-2) 和化合物 (B-3) 之一種化合物 (B) (於此文中有時候是指「成份 (B)」) 以外，該成份 (B) 係選擇性地使用，本發明之烯烴聚合觸媒如果需要的話是可進一步含有如下所述之載體 (C) 和 / 或後述之有機化合物 (D)。

(C) 載體

選擇性地使用於本發明之載體 (C) 為一種呈粒狀或顆粒固體之無機或有機化合物。

關於無機化合物，較佳為多孔性氧化物、無機鹵化物、黏土、礦質黏土或離子交換層化合物。

多孔性氧化物之實例包括： SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 ，及含有此等氧化物之錯合物或混合物，例如 $SiO_2 - MgO$ 、 $SiO_2 - Al_2O_3$ 、 $SiO_2 TiO_2$ 、 $SiO_2 - V_2O_5$ 、 $SiO_2 - Cr_2O_3$ 和 $SiO_2 - TiO_2 - MgO$ 。此等之中，較佳為含有 SiO_2 和 / 或 Al_2O_3 之化合物作為彼等之主成份。

無機氧化物可含有少量碳酸酯、硫酸鹽、硝酸鹽和氧化物成份，例如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、

五、發明說明 (60)

Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 和 Li_2O 。

雖然多孔性氧化物彼等之性質視其類型和製法而不同，使用於本發明較佳的載體具有粒徑為10至300微米，較佳為20至200微米，比表面積為50至 $100\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳為100至 $700\text{m}^2/\text{g}$ ，且孔隙體積為0.3至 $3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。如果需要的話，載體在使用之前先在100至 100°C ，較佳為150至 700°C 加以鍛燒。

可用於本發明之無機鹵化物之實例包括： MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 和 MnBr_2 。無機鹵化物可原狀使用，或可藉由球磨機或振動磨粉機加以研磨後來使用。無機鹵化物可藉由將無機鹵化物溶於溶劑（例如醇）中，然後使用沉澱劑進行沉澱後所獲得之微細顆粒沉澱物來使用。

可使用於本發明之黏土通常是由礦質黏土所組成者。可採用之離子交換層化合物是一種具有結晶結構之化合物，其中以離子鍵所構成之諸層是呈平行以弱鍵彼此層合在一起，且在化合物中所含有之離子是可相互交換。大多數的礦質黏土是離子交換層化合物。可採用於本發明之黏土、礦質黏土和離子交換層化合物並不受限於天然產物，但是也可包括合成產物在內。

此等黏土、礦質黏土和離子交換層化合物之實例包括：黏土、礦質黏土和具有結晶層結構（例如六角形最密堆積型、錒型、 CdCl_2 型和 CdI_2 型）之離子結晶化合物。

黏土和礦質黏土之特定實例包括：高嶺土、膨潤土、

五、發明說明 (61)

kibushi黏土、gairome黏土、水鋁英石、矽鐵土、葉蠟石、雲母、蒙脫土、蛭石、綠泥石、坡婁石、瓷土、珍珠陶土、地開石和埃洛石。離子交換層化合物之特定實例包括多價金屬之結晶質酸鹽類，例如 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 和 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

黏土、礦質黏土和離子交換層化合物較佳為具有孔隙體積（藉由水銀滲透法在具有半徑為不少於 20 埃之孔隙上所測得）為不少於 0.1 cc/g 之該等，且特佳為具有孔隙體積為 0.3 至 5 cc/g 之該等。孔隙體積是藉由水銀滲透法使用水銀孔隙計在具有半徑為 20 至 3×10^4 埃之孔隙上所測得。

若一種具有孔隙體積（具有半徑為不少於 20 埃之孔隙）為不少於 0.1 cc/g 之化合物是用作為載體，其具有不易獲得高聚合活性的傾向。

其較佳為將用於本發明之黏土和礦質黏土加以化學處理。可採用任何表面處理以移除附在表面上之雜質，及對黏土之結晶結構具有影響的處理。此等化學處理之實例包括酸性處理、鹼性處理、鹽處理和有機物質處理。酸性處理不僅有助於從表面移除雜質，而且也將存在於結晶結構之陽離子（例如鋁、鐵和鎂）洗提出，以提高表面積。鹼性處理會破壞黏土之結晶結構，致使黏土之結

五、發明說明 (62)

構改變。鹽處理和有機物質處理會產生離子錯合物、分子錯合物、有機衍生物或其類似物以改變表面積或介於諸層之間的距離。

使用於本發明之離子交換化合物可為一種層化合物，其中介於諸層之間的可交換離子已經利用離子交換性質與其他大型且龐大的離子交換，以擴展諸層之間的距離。龐大的離子扮演支柱狀棍以支撐層結構且通常稱為「支柱」。將其他物質引介到層化合物之諸層之間是稱為「嵌入」。將被引介入之附屬化合物之實例包括：陽離子性無機化合物（例如 $TiCl_4$ 和 $ZrCl_4$ ）、金屬烷氧化物（例如 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 和 $B(OR)_3$ （R為烴基或其類似物）、及金屬氫氧化物離子（例如 $Al_{13}O_4(OH_{24})^{7+}$ 、 $(Zr(OH_{14})_2)^{2+}$ 和 $(Fe_3O(OCOCH_3)_6)^+$ ）。此等化合物是單獨使用或以兩種或多種組合併用。化合物之嵌入可在藉由金屬烷氧化物（例如 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 和 $Ge(OR)_4$ ）（R為烴基或其類似物）之水解所獲得聚合物的存在下，或在膠體無機化合物（例如 SiO_2 ）的存在下來進行。支柱之實例包括藉由上述介於諸層之間的金屬氫氧化物離子之嵌入，接著藉由在加熱下脫水所製得之氧化物。

上述黏土、礦質黏土和離子交換層化合物彼等可單獨使用，或可將彼等加以球磨、篩分或類似方法處理後使用。此外，彼等可在加以水吸附或在加熱脫水後來使用。黏土、礦質黏土和離子交換層化合物可單獨使用或以

五、發明說明 (⁶³)

兩種或多種組合併用。

在上述材料之中，較佳為黏土和礦質黏土，且特佳為微晶高嶺土、蛭石、針納鈣石、帶雲母和合成雲母。

有機化合物是例如一種具有粒徑為10至300微米之粒狀或顆粒固體化合物。此等化合物之實例包括使用具有2至14個碳原子之 α -烯烴(例如乙烯、丙烯、1-丁烯或4-甲基-1-戊烯)作為主要成份所製得之(共)聚合物、使用乙烯基環己烷或苯乙烯作為主要成份所製得之(共)聚合物、及其改質產物。

(D)有機化合物成份

在本發明中，有機化合物成份(D)是選擇性地用於改善聚合能力和所獲得聚合物之性質。有機化合物之實例包括醇類、酚系化合物、羧酸類、磷化合物和磺酸類，但是有機化合物並不受限於此等實例。

關於醇類和酚系化合物，通常是採用如 $R^{20}-OH$ 所示之該等(其中 R^{20} 是具有1至50個碳原子之烴基或具有1至50個碳原子之鹵化烴基)。

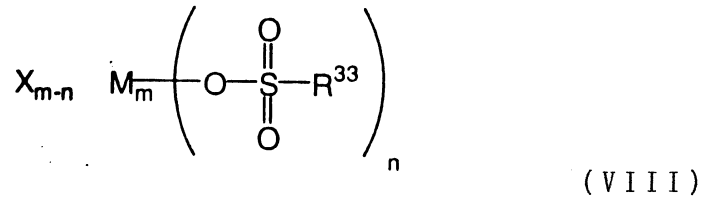
醇類較佳為上式其中 R^{20} 為一種鹵化烴基之該等。酚系化合物較佳為其中 α, α' -位置之烴基是以具有1至20個碳原子之烴基加以取代之該等。

關於羧酸類，通常是採用如 $R^{21}-COOH$ 所示之該等(其中 R^{21} 是具有1至50個碳原子之烴基或具有1至50個碳原子之鹵化烴基，較佳為具有1至50個碳原子之鹵化烴基)。

五、發明說明 (⁶⁴)

關於磷化合物，較佳為採用具有 P-O-H 鍵之磷酸類、具有 P-OR 鍵或 P=O 鍵之磷酸鹽和氧化磷化合物。

在此可採用之磺酸酯類是如下式所示 (VIII) 之該等：



其中 M 是選自週期表之第 1 族至第 14 族之原子，R³³ 為氫、具有 1 至 20 個碳原子之烴基或具有 1 至 20 個碳原子之鹵化烴基，X 是氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之烴基或具有 1 至 20 個碳原子之鹵化烴基，m 為 1 至 7 之整數，且 1 ≤ n ≤ 7。

在第 1 圖中，係展示用於製備本發明之烯烴聚合觸媒的步驟。

在聚合中，諸成份是可以任何方法和任何順序來使用。製法之一些實例是提供於下。

- (1) 將成份 (A) 和成份 (B) 以任意順序喂入聚合反應器中。
- (2) 將一種其中成份 (A) 是支撐在載體 (C) 上之觸媒成份、和成份 (B) 以順序喂入聚合反應器中。
- (3) 將一種其中成份 (B) 是支撐在載體 (C) 上之觸媒成份、和成份 (A) 以任意順序喂入聚合反應器中。
- (4) 將一種其中成份 (A) 和成份 (B) 是支撐在載體 (C) 上之觸媒成份、和成份 (B) 喂入聚合反應器中。

在上述製法 (1) 至 (4) 中，至少兩種觸媒成份可預接觸。

五、發明說明 (65)

在使用支撐型之成份(B)之製法(3)和(4)中，一種並不為支撐型之成份(B)是可以任意順序添加入。在此個例中，成份(B)可為相同或不同。

烯烴可在其中成份(A)和成份(B)是支撐在載體(C)上之固體觸媒成份上加以預聚合。在預聚合之固體觸媒成份上，可進一步支撐一種觸媒成份。

根據本發明，在用於烯烴聚合之製法中，烯烴是在上述烯烴聚合觸媒之存在下加以聚合或共聚合以獲得烯烴聚合物。

在本發明中，聚合是可呈液相聚合(例如溶液聚合或懸浮聚合)和氣相聚合之任何一種來進行。

使用於液相聚合之惰性碳氫化合物媒質的實例包括：脂族碳氫化合物(例如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油(kerosine))、脂環族碳氫化合物(例如環戊烷、環己烷和甲基環戊烷)、芳族碳氫化合物(例如苯、甲苯和二甲苯)、鹵化碳氫化合物(例如氯化乙烯、氯苯和二氯甲烷)、及此等碳氫化合物之混合物。烯烴本身可用作為溶劑。

在一種使用烯烴聚合觸媒之烯烴聚合中，成份(A)之使用量通常為 10^{-12} 至 10^{-2} 莫耳，較佳為 10^{-10} 至 10^{-3} 莫耳對每1公升之反應體積而言。

所使用之成份(B-1)的數量為使得成份(B-1)對在成份(A)中之過渡金屬原子(M)的莫耳比率((B-1)/(M))變成通常為0.01至100,000，較佳為0.01至50,000。所使用

五、發明說明 (⁶⁶)

之成份 (B-2) 的數量為使得成份 (B-2) 對在成份 (A) 中之過渡金屬原子 (M) 的莫耳比率 ((B-2)/(M)) 變成通常為 10 至 500,000, 較佳為 20 至 100,000。所使用之成份 (B-3) 的數量為使得成份 (B-3) 對在成份 (A) 中之過渡金屬原子 (M) 的莫耳比率 ((B-3)/M) 變成通常為 1 至 10, 較佳為 1 至 5。

當成份 (B-1) 是用作為成份 (B) 時, 選擇性的成份 (D) 之使用量為使得 (D)/(B-1) 莫耳比率變成通常為 0.01 至 10, 較佳為 0.1 至 5。當成份 (B-2) 是用作為成份 (B) 時, 選擇性的成份 (D) 之使用量為使得 (D)/(B-2) 莫耳比率變成通常為 0.001 至 2, 較佳為 0.005 至 1。當成份 (B-3) 是用作為成份 (B) 時, 選擇性的成份 (D) 之使用量為使得 (D)/(B-3) 莫耳比率變成通常為 0.01 至 10, 較佳為 0.1 至 5。

在使用烯烴聚合觸媒之烯烴聚合時, 聚合溫度的範圍通常為 -50 至 +250°C, 較佳為 0 至 200°C, 更佳為 60 至 170°C。聚合壓力的範圍通常為大氣壓至 100 kg/cm², 較佳為大氣壓至 50 kg/cm²。聚合反應是可藉由批式、半連續式和連續式製法之任何一種來進行。聚合可在不同反應條件下以兩段或以上之步驟來進行。

所獲得烯烴聚合物之分子量是可藉由讓氫存在於聚合系統中或藉由改變聚合溫度來加以控制。分子量也可藉由改變成份 (B) 之類型來加以控制。

五、發明說明 (67)

在本發明中，具有高分子量之烯烴聚合物是可以特優聚合活性來製得，特別是在高溫藉由使用上述烯烴聚合觸媒。

可藉由使用烯烴聚合觸媒加以聚合之烯烴的實例包括：具有 2 至 30 個碳原子，較佳為具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支型 α -烯烴類，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六烯、1-十八碳烯和 1-二十碳烯；和

具有 3 至 30 個碳原子，較佳為具有 3 至 20 個碳原子之環烯烴類，例如環戊烯、環庚烯、原冰片烯、5-甲基-2-原冰片烯、四環十二碳烯和 2-甲基-1,4,5,8-二甲醯氧基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫茱。

也可採用極性單體。極性單體之實例包括： α, β -不飽和羧酸類，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、分解烏頭酸、分解烏頭酸酐和雙環[2,2,1]-5-庚烯-2,3-二甲酸酐；金屬鹽類，例如上述酸類之鈉鹽、鉀鹽、鋰鹽、鋅鋰、鎂鹽和鈣鹽； α, β -不飽和羧酸酯類，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正-丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正-丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正-丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正-丁酯和甲基丙烯酸異丁酯；乙烯基酯類，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、己酸乙烯酯

五、發明說明 (⁶⁸)

、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯和三氟乙酸乙烯酯；不飽和縮水甘油酯類，例如丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯和分解烏頭酸單縮水甘油酯；及含鹵素之烯烴類，例如氟化乙烯、氯化乙烯、溴化乙烯和碘化乙烯。

乙烯基環己烷、二烯類和多烯類也可用作為烯烴類。在此可採用之二烯類和多烯類是環狀或鏈狀化合物具有4至30個碳原子，較佳為具有4至20個碳原子，且具有兩個或以上之雙鍵。此等化合物之實例包括：丁二烯、異戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亞乙烯原冰片烯、乙烯基原冰片烯、二環戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亞乙烯-8-甲基-1,7-壬二烯和5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯。

芳族乙烯基化合物也可用作為烯烴類。此等化合物之實例包括：單-或聚烷基苯乙烯，例如苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、鄰、對-二甲基苯乙烯、鄰-乙基苯乙烯、間-乙基苯乙烯和對-乙基苯乙烯；含官能基之苯乙烯衍生物，例如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙烯基苯甲酸酯、羥基苯乙烯、鄰-氯苯乙烯、對-氯苯乙烯和二乙烯基苯；及其他化合物，例如3-苯基丙烯、4-苯基丙烯和 α -甲基苯乙烯。

五、發明說明 (69)

上述烯烴類可單獨使用或以兩種或多種組合併用。

本發明之效果

根據本發明用於烯烴聚合之烯烴聚合觸媒和製法可在高溫下製得具有高聚合活性之聚烯烴。

實施例

本發明參考下列實施例作進一步的敘述，但是其應該解釋為本發明在任何情況下並不受限於該等實施例。

在下列實施例中，極限黏度 (η) 是在 135°C 之十氫萘中所測得。在合成例所獲得化合物之結構是藉由 270 MHz $^1\text{H-NMR}$ (日本電子光學實驗室 GSH-270) 和 FD-質譜法 (日本電子光學實驗室 SX-102A) 等所測得。

合成例 1

將 7.51 克 (50 毫莫耳) 2-第三丁基酚和 54 毫升四氫呋喃引介到以氫氣徹底乾燥和洗滌之 500 毫升反應器中。將 18.53 毫升之含有 55.6 毫莫耳溴化乙基鎂之醚溶液在 0°C 逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 1 小時。然後將 180 毫升甲苯添加入，並將系統加熱至 100°C，以蒸餾出約 40 毫升之一種醚和四氫呋喃 (THF) 之混合溶液，藉此獲得一種不透明白色漿液。將漿液冷卻至室溫後，將 3.75 克 (125 毫莫耳) 對-甲醛和 10.45 毫升 (75 毫莫耳) 三乙基胺添加入，接著在 88°C 攪拌為期 1 小時。讓反應溶液冷卻至室溫，然後以 10% 氫氯酸加以驟冷。將有機層加以濃縮並以矽凝膠管加以純化以獲得 6.22 克 (產率 70%) 之 3-

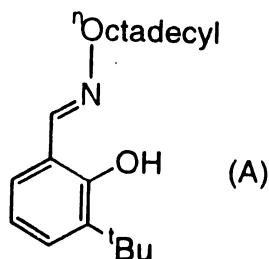
五、發明說明 (70)

第三丁基水楊醛。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.42 (s, 9H), 6.94 (t, 1H), 7.25-7.54 (m, 2H), 9.86 (s, 1H), 11.79 (s, 1H)

將 80 毫升乙醇、6.06 克 (22.5 毫莫耳) 正-十八基胺和 2.84 克 (15.0 毫莫耳) 3-第三丁基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 200 毫升反應器中。然後將少量醋酸添加入，並將混合物在室溫下攪拌為期 24 小時。將反應溶液減壓濃縮以移除溶劑，藉此獲得 4.56 克 (產率 70.7%) 如下式 (A) 所示呈黃色結晶之化合物 (A)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.89 (t, 3H), 1.26 (s, 30H), 1.44 (s, 9H), 1.53-1.75 (m, 2H), 3.57 (t, 2H), 6.79 (t, 1H), 7.08-7.11 (dd, 1H), 7.26-7.32 (dd, 1H), 8.32 (s, 1H), 14.22 (s, 1H)



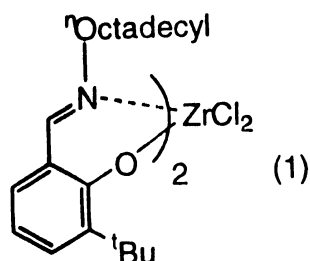
將 0.86 克 (2.0 毫莫耳) 化合物 (A) 和 20 毫升醚引介到以氮氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 加以攪拌。將 1.43 毫升之含有 2.2 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液在 10 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 4 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 20 毫升之一種含有 0.38 克 (1.0 毫莫耳) ZrCl_4

五、發明說明 (71)

(THF)₂ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體從一種含有醚和己烷之混合溶液再結晶，以獲得 0.220 克 (產率 21.6%) 如下式 (1) 所示呈明亮黃色結晶之化合物 (1)。

¹H-NMR (CDCl₃): 0.88 (t, 6H), 1.25 (s, 78H), 1.57 (s, 4H), 3.59 (t, 4H), 6.92 (t, 2H), 7.20-7.26 (dd, 2H), 7.55-7.62 (dd, 2H), 8.15 (s, 1H)

FD-質譜法: 1018

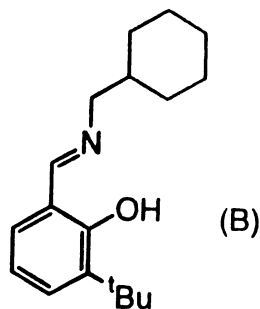


合成例 2

將 50 毫升乙醇、2.28 克 (20.14 毫莫耳) 環己烷甲基胺和 2.98 克 (16.73 毫莫耳) 3-第三丁基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等在室溫下攪拌為期 20 小時。將反應溶液減壓濃縮以移除溶劑，且將所獲得液體藉由矽凝膠管層析術加以純化，以獲得 3.38 克 (產率 74%) 如下式 (B) 所示呈黃色液體之化合物 (B)。

五、發明說明 (72)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.95-1.82 (m, 11H), 1.44 (s, 9H), 3.42 (d, 2H), 6.76-7.32 (m, 3H), 8.28 (s, 1H), 14.19 (s, 1H)

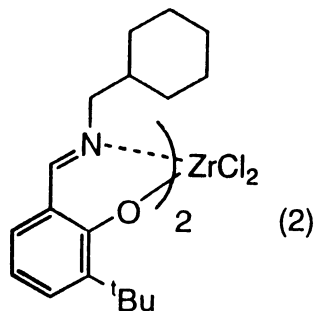


將 0.97 克 (3.55 毫莫耳) 化合物 (B) 和 20 毫升醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 2.40 毫升之含有 3.84 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液在 10 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 4 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 30 毫升之一種含有 0.66 克 (1.75 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體以 120 毫升二氯甲烷加以清洗。將濾液濃縮且再以醚清洗，以獲得 0.57 克 (產率 46%) 如下式 (2) 所示呈黃色粉末之化合物 (2)。

五、發明說明 (73)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.50-1.74 (m, 22H), 1.58 (s, 18H),
3.32 (m, 4H), 6.90-7.60 (m, 6H), 8.01 (s, 2H)

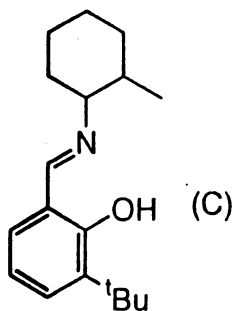
FD-質譜法 : 706



合成例 3

將 50 毫升乙醇、2.27 克 (20.05 毫莫耳) 2-甲基環己基胺和 2.89 克 (16.23 毫莫耳) 3-第三丁基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 10 毫升反應器中，並將少量醋酸添加入，且將混合物在室溫下攪拌為期 24 小時。將反應溶液減壓濃縮以移除溶劑，且將所獲得液體藉由矽凝膠管層析術加以純化，以獲得 3.65 克 (產率 82%) 如下式 (C) 所示呈黃色液體之化合物 (C)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.81-1.85 (m, 3H), 1.03-1.83 (m, 9H),
1.44 (s, 9H), 2.65-2.74 (td, 1H), 6.78-7.32 (m, 3H), 8.30,
8.33 (s, s, 1H), 14.19, 14.24 (s, s, 1H)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

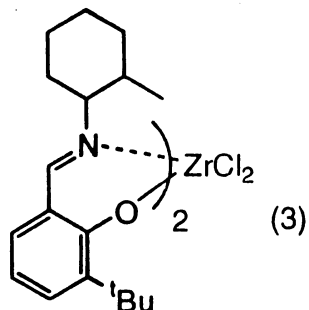
線

五、發明說明 (74)

將 0.96 克 (3.51 毫莫耳) 化合物 (C) 和 20 毫升醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 2.41 毫升之含有 3.86 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液在 10 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 2 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 20 毫升之一種含有 0.66 克 (1.75 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體以 50 毫升醚加以清洗。將濾液濃縮且從一種含有二氯甲烷和己烷之混合溶液中再結晶，以獲得 0.47 克 (產率 38%) 如下式 (3) 所示呈黃色粉末之化合物 (3)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.69-1.90 (m, 24H), 1.62 (s, 18H),
3.65-3.90 (m, 2H), 6.86-7.64 (m, 6H), 8.14-8.27 (m, 2H)

FD-質譜法: 706

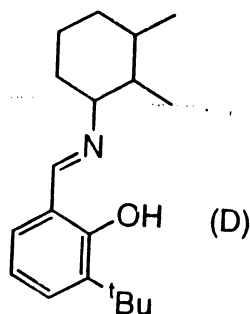


五、發明說明 (⁷⁵)

合成例 4

將 50 毫升乙醇、2.31 克 (18.16 毫莫耳) 2,3-二甲基環己基胺和 3.11 克 (17.45 毫莫耳) 3-第三丁基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等在室溫下攪拌為期 24 小時。將反應溶液減壓濃縮以移除溶劑，藉此獲得 4.97 克 (產率 99.1%) 如下式 (D) 所示呈黃色液體之化合物 (D)。

¹H-NMR (CDCl₃): 0.75-1.00 (m, 6H), 1.00-1.95 (m, 8H), 1.44 (s, 9H), 2.73-3.30 (m, 1H), 6.77-7.32 (m, 3H), 8.30-8.36 (m, 1H), 14.20-14.33 (m, 1H)



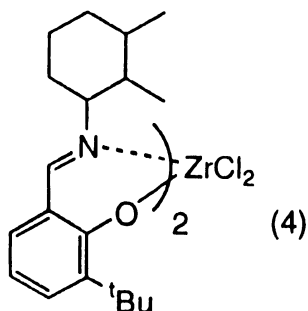
將 120 克 (4.18 毫莫耳) 化合物 (D) 和 20 毫升醚引介到以氮氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 2.70 毫升之含有 4.24 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液在 10 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 4 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 30 毫升之一種含有 0.79 克 (2.09 毫莫耳) ZrCl₄ (THF)₂ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃

五、發明說明 (76)

溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體以 30 毫升醚和 70 毫升二氯甲烷加以清洗。將濾液濃縮且再以一種含有醚和己烷之混合溶液加以清洗，以獲得 0.37 克 (產率 24%) 如下式 (4) 所示呈黃色粉末之化合物 (4)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.10-1.90 (m, 28H), 1.61 (s, 18H), 2.55-2.75 (m, 2H), 6.70-7.70 (m, 6H), 8.10-8.40 (m, 2H)

FD-質譜法: 734



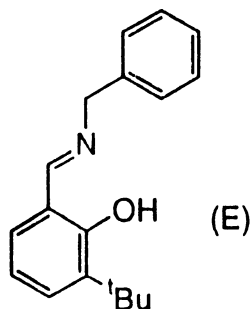
合成例 5

將 40 毫升乙醇、0.90 克 (0.84 毫莫耳) 苯甲基胺和 1.50 克 (8.42 毫莫耳) 3-第三丁基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，並在室溫攪拌下添加入少量分子篩，且將混合物在 65°C 攪拌為期 4 小時。將反應溶液加以過濾，且將濾液減壓濃縮。將 40 毫升冷甲醇 (MeOH) 添加到濃縮物中，且將混合物在攪拌下冷卻至 -78°C ，以獲得 1.80 克 (產率 80%) 如下式 (E) 所示呈黃色固體之化

五、發明說明 (77)

合物 (E)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.45 (s, 9H), 4.82 (s, 2H), 6.78-7.45 (m, 8H), 8.47 (s, 1H), 13.89 (bs, 1H)

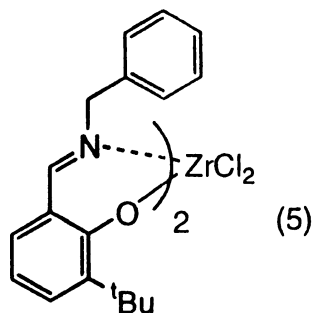


將 0.50 克 (1.87 毫莫耳) 化合物 (E) 和 40 毫升醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 1.20 毫升之含有 1.93 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液在 10 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 15 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 50 毫升之一種含有 0.352 克 (1.87 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，讓系統溫度自然地升高，並將溶液在室溫下攪拌過夜。將溶液在 60°C 額外地攪拌為期 3 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體以 100 毫升醚和 100 毫升己烷之混合溶液再製成漿液，且將漿液加以過濾。將藉由過濾所獲得固體以 100 毫升己烷加以清洗且加以減壓濃縮，以獲得 0.30 克 (產率 46%) 如下式 (5) 所示呈淡黃白色固體之化合物 (5)。

五、發明說明 (78)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.60 (s, 18H), 4.65 (d, 2H), 4.95 (d, 2H), 6.70-7.70 (m, 16H), 7.85 (s, 2H)

FD-質譜法: 694



合成例 6

將 36.6 毫升之一種含有 110 毫莫耳溴化乙基鎂和 73.4 毫升醚之醚溶液引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 1 公升反應器中。將一種含有 18.39 克 (100 毫莫耳) 2-第三丁基 4-甲氧基酚以 90 毫升四氫呋喃稀釋之溶液在 0°C 在 30 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，並將反應溶液在室溫下攪拌為期 1 小時。然後添加入 350 毫升甲苯，並將系統加熱至 100°C 以蒸餾出約 180 毫升之一種含有醚和四氫呋喃之混合溶液，藉此獲得一種不透明白色漿液。在將漿液冷卻至 50°C 後，將 4.50 克 (150 毫莫耳) 對-甲醛和 21.0 毫升 (150 毫莫耳) 三乙基胺添加入，接著在 80 至 90°C 進行攪拌為期 1.5 小時。讓反應溶液冷卻至室溫，然後以 10% 氫氯酸加以驟冷。將有機層加以濃縮，並將沉澱之固體減壓乾燥，以獲得

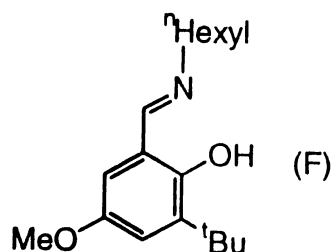
五、發明說明 (79)

11.66克 (產率 56%) 之 3-第三丁基-5-甲氧基水楊醛。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.4 (s, 9H), 3.8 (s, 1H), 6.8 (s, 1H)-7.2 (d, 1H), 9.9 (s, 1H), 11.5 (s, 1H)

將 156 毫升乙醇、2.53 克 (25 毫莫) 正-己基胺和 5.20 克 (25 毫莫耳) 3-第三丁基-5-甲氧基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 500 毫升反應器中，並在室溫攪拌為期 24 小時。將反應溶液減壓濃縮以移除溶劑，藉此獲得 6.96 克 (產率 97%) 如下式 (F) 所示呈黃色結晶之化合物 (F)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.9 (t, 3H), 1.3 (s, 6H), 1.4 (s, 9H), 1.7-1.8 (m, 2H), 3.6 (t, 2H), 3.8 (s, 3H), 6.6 (s, 1H), 7.0 (s, 1H), 8.3 (s, 1H), 13.8 (s, 1H)



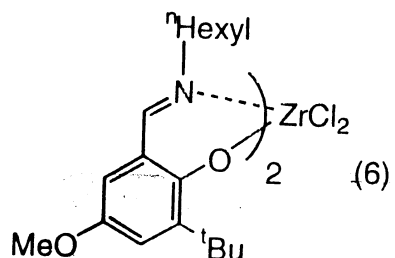
將 1.17 克 (4.0 毫莫耳) 化合物 (F) 和 40 毫升醚引介到以氮氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 2.61 毫升之含有 4.2 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液緩慢地逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 4 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 40 毫升之一種含有 0.755 克 (2.0 毫莫耳) ZrCl_4

五、發明說明 (80)

(THF)₂ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將 20 毫升醚添加到所獲得之固體以製成漿液，且將漿液加以過濾並以醚 (10 毫升兩次) 進行清洗。將濾液濃縮直到獲得 10 毫升之濃縮物為止，並讓濃縮物在 0°C 靜置一夜，以獲得 0.85 克 (產率 58%) 如下式 (6) 所示呈黃橙色結晶之化合物 (6)。

¹H-NMR (CDCl₃): 0.9 (t, 6H), 1.0-1.4 (s, 12H), 1.6 (s, 18H), 3.6 (t, 4H), 3.8 (s, 6H), 6.7 (s, 2H), 7.2 (s, 2H), 8.2 (s, 1H)

FD-質譜法: 742



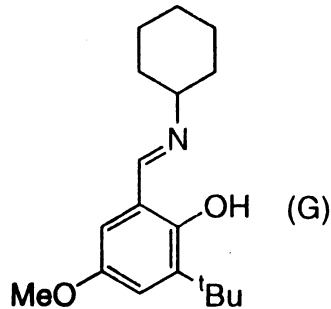
合成例 7

將 50 毫升乙醇、1.23 克 (12.4 毫莫耳) 環己基胺和 2.55 克 (12.2 毫莫耳) 3-第三丁基-5-甲氧基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 200 毫升反應器中，並將彼等在室溫攪拌為期 24 小時。將固體沉澱物過濾出，以乙醇清洗且加以減壓乾燥，以獲得 2.34 克 (產率 66%) 如下式 (G) 所示呈黃橙色結晶之化合物 (G)。

五、發明說明 (81)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.20-1.85 (m, 19H), 3.18-3.23 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 6.59-6.60 (d, 1H), 6.95-6.96 (d, 1H), 8.33 (s, 1H), 13.75 (s, 1H)

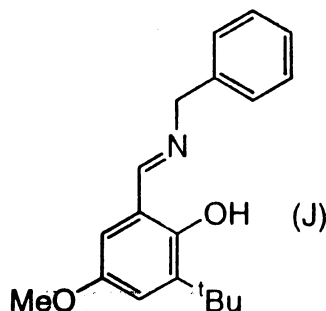
FD-質譜法 : 289



將 0.86 克 (2.99 毫莫耳) 化合物 (G) 和 20 毫升醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 2.15 毫升之含有 3.31 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液緩慢地逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 1 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 20 毫升之一種含有 0.566 克 (1.50 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體以 100 毫升醚和 90 毫升二氯甲烷清洗。將濾液濃縮以獲得 0.27 克 (產率 25%) 如下式 (7) 所示呈黃色粉末之化合物 (7)。

五、發明說明 (86)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.42 (s, 9H), 3.78 (s, 3H), 4.80 (s, 2H), 6.62-7.43 (m, 7H), 8.41 (s, 1H), 13.52 (s, 1H)

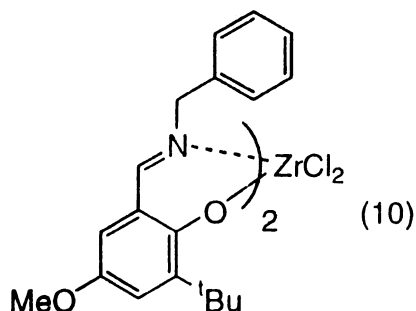


將0.89克(3.00毫莫耳)化合物(J)和30毫升醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之50毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將2.01毫升之含有3.15毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液緩慢地逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期3小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到30毫升之一種含有0.57克(1.50毫莫耳) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期15小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體以30毫升醚和20毫升二氯甲烷清洗。將濾液濃縮且再以20毫升醚清洗，以獲得0.58克(產率51%)如下式(10)所示呈黃色粉末之化合物(10)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.51 (s, 18H), 3.75 (s, 6H), 4.60-5.10 (m, 4H), 6.35-7.25 (m, 14H), 7.82 (s, 2H)

五、發明說明 (87)

FD-質譜法 : 754

合成例 11

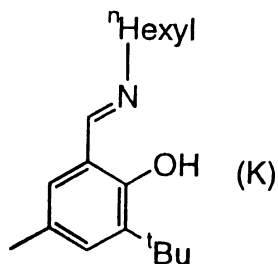
將 9.68 克 (58.93 毫莫耳) 2-第三丁基-4-甲基酚和 100 毫升四氫呋喃 (THF) 引介到以氮氣徹底乾燥和滌洗之 1 公升反應器中。將 23.00 毫升之一種含有 69.00 毫莫耳溴化乙基鎂之醚溶液在 0°C 且在 30 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，並將反應溶液在室溫下攪拌為期 1 小時。然後添加入 100 毫升甲苯，並將系統加熱至 95°C 以蒸餾出一種含有醚和四氫呋喃之混合溶液，藉此獲得一種不透明白色漿液。在將漿液冷卻至室溫後，將 100 毫升甲苯、4.50 克 (149.90 毫莫耳) 對-甲醛和 12.50 毫升 (89.93 毫莫耳) 二乙基胺添加入，接著在 95°C 進行攪拌為期 2 小時。讓反應溶液冷卻至室溫，然後以 300 毫升之 1N 氫氯酸加以驟冷。將有機層加以濃縮並藉由砂凝膠管加以純化，以獲得 7.36 克 (產率 65%) 之 3-第三丁基-5-甲氧基水楊醛。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.41 (s, 9H), 2.32 (s, 3H), 7.19 (d, 1H), 7.33 (d, 1H), 9.83 (s, 1H), 11.60 (s, 1H)

五、發明說明 (88)

將 50 毫升乙醇、1.52 克 (15.02 毫莫耳) 正 - 己基胺和 2.86 克 (14.90 毫莫耳) 3-第三丁基 -5-甲基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 200 毫升反應器中，並將彼等在室溫攪拌為期 24 小時。將反應溶液減壓濃縮以移除溶劑，藉此獲得 4.14 克 (產率 100%) 如下式 (K) 所示呈黃色液體之化合物 (K)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.89 (t, 3H), 1.25-1.43 (m, 4H), 1.43 (s, 9H), 1.60-1.77 (m, 2H), 2.28 (s, 3H), 3.56 (t, 2H), 6.89 (s, 1H), 7.11 (d, 1H), 8.27 (s, 1H), 13.94 (s, 1H)



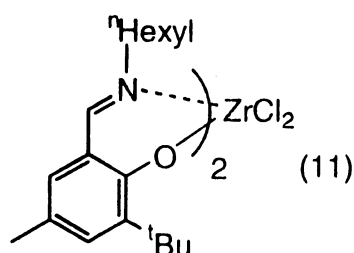
將 4.16 克 (15.10 毫莫耳) 化合物 (K) 和 70 毫升醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 300 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 9.40 毫升之含有 15.04 毫莫耳正 - 丁基鋰之正 - 己烷溶液在 30 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 4 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 80 毫升之一種含有 2.85 克 (7.56 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪

五、發明說明 (89)

拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體 50 毫升醚和 200 毫升二氯甲烷清洗。將濾液濃縮且再以 20 毫升醚加以清洗，以獲得 4.30 克 (產率 80%) 如下式 (11) 所示呈黃色粉末之化合物 (11)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.74-1.54 (m, 18H), 1.55 (s, 18H), 2.31 (s, 6H), 3.37-3.68 (m, 4H), 6.99 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 8.09 (s, 2H)

FD-質譜法: 710

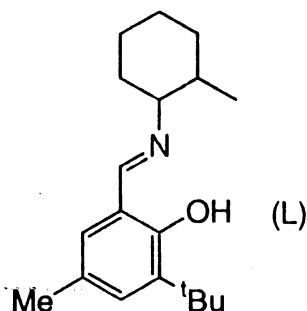


合成例 12

將 70 毫升乙醇、1.83 克 (16.17 毫莫耳) 2-甲基環己基胺和 3.06 克 (15.92 毫莫耳) 3-第三丁基-5-甲基水楊醛引入到以氮氣徹底滌洗之 200 毫升反應器中，並將彼等在室溫攪拌為期 24 小時。將所沉澱之固體過濾且加以減壓乾燥，以獲得 3.00 克 (產率 66%) 如下式 (L) 所示呈黃色結晶之化合物 (L)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.79-0.83 (m, 3H), 0.96-1.88 (m, 9H), 1.43 (s, 9H), 2.28 (s, 3H), 2.63-2.72 (td, 1H), 6.90 (d, 1H), 7.11 (d, 1H), 8.26 (s, 1H), 13.93 (s, 1H)

五、發明說明 (90)



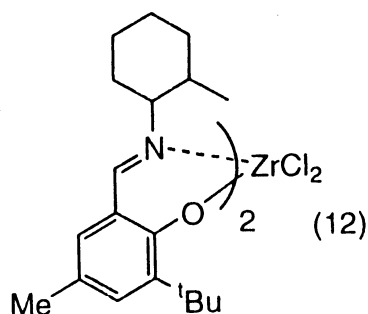
將 0.87 克 (3.03 毫莫耳) 化合物 (L) 和 20 毫升醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 300 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 1.90 毫升之含有 2.98 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液在 10 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 2 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 20 毫升之一種含有 0.57 克 (1.50 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體以 80 毫升醚加以清洗。將濾液濃縮且再從一種含有醚和己烷之混合溶液再結晶，以獲得 0.44 克 (產率 40%) 如下式 (12) 所示呈黃色粉末之化合物 (12)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.65-1.90 (m, 24H), 1.60 (s, 18H),

2.32 (s, 6H), 3.68-3.90 (m, 2H), 6.98 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 8.14-8.22 (m, 2H)

FD-質譜法: 734

五、發明說明 (91)



合成例 13

將 34.15 克 (316.0 毫莫耳) 對甲苯酚、2.50 克 Umberist-15E (商標名、可獲自 Organo Co.) 和 20 毫升甲苯引介到以氮氣徹底乾燥和滌洗之 200 毫升反應器中。將一種含有 14.40 克 (105.0 毫莫耳) 之 4-茴香基酚以 30 毫升甲苯稀釋之溶液在 80°C 逐滴添加到反應器中，接著進行攪拌為期 17 小時。在將系統冷卻至室溫後，將反應溶液過濾並以己烷加以清洗。將所獲得液體以矽凝膠管層析術加以純化，以獲得 10.52 克 (產率 44%) 之 2-茴香基-4-甲基酚。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): 1.75(\text{s}, 6\text{H}), 2.40(\text{s}, 3\text{H}), 7.10-7.30(\text{m}, 8\text{H}), 11.17(\text{s}, 1\text{H})$

將 21.0 毫升之一種含有 63.1 毫莫耳溴化乙基鎂和 40 毫升四氫呋喃之醚溶液引介到以氮氣徹底滌洗之 500 毫升反應器中。將一種含有 13.61 克 (60.1 毫莫耳) 之 2-茴香基-4-甲基酚以 20 毫升四氫呋喃稀釋之溶液在 0°C 且在 1 小時期間逐滴添加到反應器中，接著將系統溫度緩慢地提高至室溫，並將反應溶液在室溫下攪拌為期 30 分鐘。然後將 220 毫升甲苯添加入，且將系統加熱至 100°C 以蒸

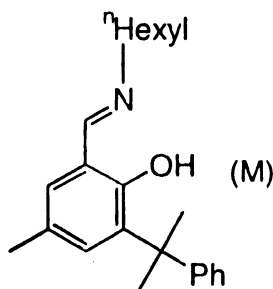
五、發明說明 (⁹²)

餾出約 50 毫升之一種含有醚和四氫呋喃之混合溶液，藉此獲得一種不透明白色漿液。將漿液冷卻至 24°C 後，將 4.37 克 (145.5 毫莫耳) 對 - 甲醛和 12.0 毫升 (8.60 毫莫耳) 二乙基胺添加入，接著在 90°C 攪拌為期 1 小時。讓反應溶液冷卻至室溫，然後以 42 毫升之 18% 氫氯酸加以驟冷。將有機層加以濃縮，且將所獲得液體以矽凝膠管層析術加以純化以獲得 14.13 克 (產率 92%) 之 3-茴香基 - 5-甲基水楊醛。

¹H-NMR (CDCl₃): 1.75 (s, 6H), 2.40 (s, 3H), 7.10-7.42 (m, 7H), 8.55 (s, 1H), 13.18 (s, 1H)

將 40 毫升乙醇、1.82 克 (18.0 毫莫耳) 正 - 己基胺和 3.81 克 (15.0 毫莫耳) 3-茴香基 - 5-甲基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，且將彼等在室溫下攪拌為期 3 小時。將反應溶液減壓濃縮以移除溶劑，且將所獲得液體以矽凝膠管層析術加以純化，以獲得 3.97 克 (產率 78%) 如下式 (M) 所示之化合物 (M)。

¹H-NMR (CDCl₃): 0.85 (t, 3H), 1.27 (s, 6H), 1.52-1.70 (m, 2H), 1.71 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 3.45 (t, 2H), 6.92-7.35 (m, 7H), 8.22 (s, 1H), 13.49 (s, 1H)



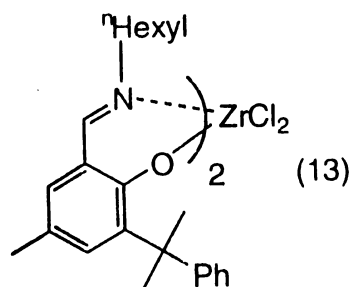
- 94 -

五、發明說明 (⁹³)

將 1.01 克 (300 毫莫耳) 化合物 (M) 和 30 毫升醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 50 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 2.20 毫升之含有 3.45 毫莫耳正丁基鋰之正己烷溶液緩慢地添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 4 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 30 毫升之一種含有 0.622 克 (1.65 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將 20 毫升醚添加到所獲得之固體中以製成漿液，並將漿液過濾且以 10 毫升醚加以清洗。將濾液濃縮且再以一種含有己烷和醚之混合溶液加以清洗，以獲得 0.53 克 (產率 42%) 如下式 (13) 所示呈淡黃色粉末之化合物 (13)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.50-2.00 (m, 34H), 2.25-2.45 (m, 6H), 2.50-2.75 (m, 4H), 6.90-7.55 (m, 14H), 8.85 (s, 2H)

FD-質譜法: 832

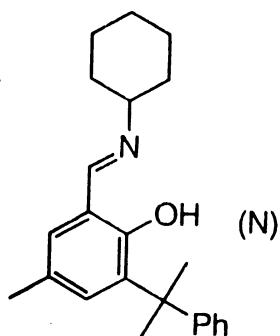


五、發明說明 (94)

合成例 14

將 40 毫升乙醇、0.99 克 (10.0 毫莫耳) 環己基胺和 2.54 克 (10.0 毫莫耳) 3-茴香基-5-甲基水楊醛引介到以氬氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，且將彼等在室溫下攪拌為期 20 小時。將所沉澱之固體過濾，以冷甲醇清洗且加以減壓乾燥，以獲得 2.85 克 (產率 85%) 如下式 (N) 所示呈淡黃色結晶之化合物 (N)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.10-1.65 (m, 6H), 1.65-1.82 (m, 4H), 1.75 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 3.12 (m, 1H), 6.95-7.33 (m, 7H), 8.28 (s, 1H), 13.42 (s, 1H)



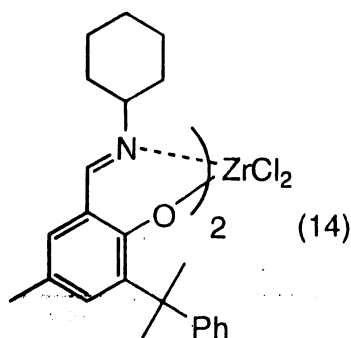
將 1.01 克 (3.00 毫莫耳) 化合物 (N) 和 30 毫升醚引介到以氬氣徹底乾燥和滌洗之 50 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 2.01 毫升之含有 3.15 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液緩慢地添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 4 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 30 毫升之一種含有 0.566 克 (1.50 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至

五、發明說明 (⁹⁵)

-78°C。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期15小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將30毫升醚添加到所獲得之固體中以製成漿液，並將漿液過濾且以醚(10毫升×2)加以清洗。將濾液濃縮且再以一種含有己烷和醚之混合溶液加以清洗，以獲得0.91克(產率73%)如下式(14)所示呈淡黃色粉末之化合物(14)。

¹H-NMR (CDCl₃): 0.85-2.10 (m, 32H), 2.28, 2.38 (s, s, 6H), 3.62 (m, 2H), 6.95-7.50 (m, 14H), 8.10 (s, 2H)

FD-質譜法: 830

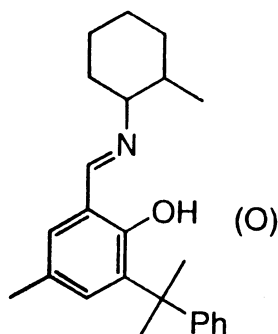


合成例 15

將30毫升乙醇、0.91克(8.04毫莫耳)2-甲基環己基胺和1.96克(7.71毫莫耳)3-茴香基-5-甲基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之100毫升反應器，且將彼等在室溫下攪拌為期15小時。將所沉澱之固體過濾且加以減壓乾燥，以獲得2.65克(產率98%)如下式(0)所示呈黃色結晶之化合物(0)。

五、發明說明 (⁹⁶)

¹H-NMR (CDCl₃): 0.70-0.80 (m, 3H), 0.85-1.90 (m, 15H), 2.33, 2.34 (s, s, 3H), 2.60, 3.23 (m, 1H), 6.95-7.30 (m, 7H), 8.20-8.30 (m, 1H), 13.35 (s, 1H)

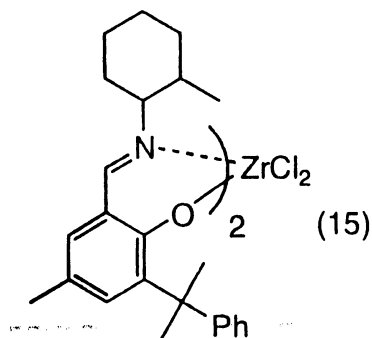


將 1.08 克 (3.08 毫莫耳) 化合物 (0) 和 20 毫升醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 2.00 毫升之含有 3.14 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液緩慢地添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 1 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 20 毫升之一種含有 0.58 克 (1.54 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 20 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將 30 毫升醚和 50 毫升二氯甲烷添加到所獲得之固體中，並將混合物加以過濾。將濾液濃縮且從醚再結晶，以獲得 0.39 克 (產率 30%) 如下式 (15) 所示呈黃色粉末之化合物 (15)。

五、發明說明 (97)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.20-2.50 (m, 42H), 3.38-3.65 (m, 2H),
6.90-7.70 (m, 14H), 8.05-8.25 (m, 2H)

FD-質譜法 : 858



合成例 16

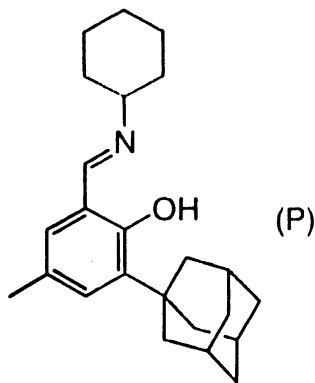
將 11.22 克 (46.30 毫莫耳) 2-(1-金剛烷基)-4-甲基酚和 100 毫升四氫呋喃引介到以氮氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中。將 16.20 毫升之含有 48.60 毫莫耳溴化乙基鎂之醚溶液在 0°C 在 30 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 2.5 小時。然後將 300 毫升甲苯添加入，並將系統加熱至 100°C ，以製成一種不透明白色漿液。將漿液冷卻至室溫後，將 3.80 克 (126.54 毫莫耳) 對-甲醛和 7.10 毫升 (70.17 毫莫耳) 三乙基胺添加入，接著在 85°C 攪拌為期 30 分鐘。讓反應溶液冷卻至室溫，然後以 10% 氫氯酸加以驟冷。將有機層加以濃縮，將所沉澱之固體加以減壓乾燥，以獲得 10.51 克 (產率 84%) 之 3-(1-金剛烷基)-5-甲基水楊醛。

五、發明說明 (98)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.2-1.8 (s, 16H), 2.3 (s, 3H), 7.5-7.0 (m, 2H), 9.8 (s, 1H), 11.6 (s, 1H)

將 30 毫乙醇、0.55 克 (5.55 毫莫耳) 環己基胺和 1.51 克 (5.57 毫莫耳) 3-(1-金剛烷基)-5-甲基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等在室溫下攪拌為期 18 小時。將所沉澱之固體過濾且加以減壓乾燥，以獲得 1.73 克 (產率 89%) 如下式 (P) 所示呈黃色結晶之化合物 (P)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.18-1.70 (m, 10H), 1.79 (t, 6H), 2.11 (s, 3H), 2.30 (s, 6H), 2.31 (s, 3H), 3.12-3.28 (m, 1H), 6.97 (d, 1H), 7.02 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 13.98 (s, 1H)



將 1.01 克 (2.88 毫莫耳) 化合物 (P) 和 20 毫升四氫呋喃引介到以氮氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 1.83 毫升之含有 2.87 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液逐滴添加到反應器中，

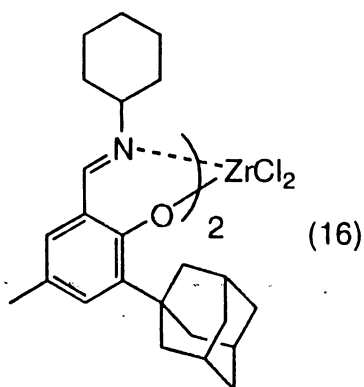
五、發明說明 (99)

然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期1小時，以製備一種鋯鹽溶液。將溶液逐滴添加到20毫升之一種含有0.54克(1.44毫莫耳)

$ZrCl_4 (THF)_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 $-78^\circ C$ 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期15小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將30毫升醚和70毫升二氯甲烷添加到所獲得之固體中以製成漿液，和將漿液加以過濾。將濾液濃縮且從一種含有己烷和醚之混合溶液再結晶，以獲得0.99克(產率79%)如下式(16)所示呈黃色粉末之化合物(16)。

$^1H-NMR (CDCl_3)$: 0.70-2.20 (m, 50H), 2.27 (s, 6H), 3.80-3.95 (m, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.04 (d, 2H), 8.31 (s, 2H)

FD-質譜法: 862



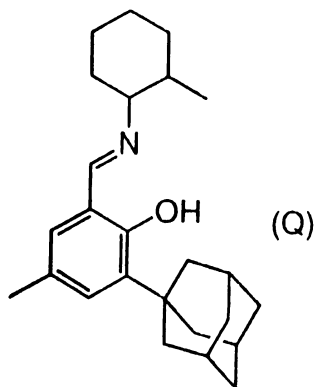
合成例 17

將30毫升乙醇、0.67克(5.92毫莫耳)2-甲基環己基胺

五、發明說明 (100)

和 1.50 克 (5.55 毫莫耳) 3-(1-金剛烷基)-5-甲基柳基醛到以氫氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等在室溫下攪拌為期 18 小時。將所沉澱之固體過濾且加以減壓乾燥，以獲得 1.67 克 (產率 82%) 如下式 (Q) 所示呈黃色粉末之化合物 (Q)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.81 (d, 3H), 0.95-1.75 (m, 9H), 1.79 (d, 6H), 2.08 (s, 3H), 2.18 (d, 6H), 2.28 (s, 3H), 2.60-2.75 (td, 1H), 6.89 (s, 1H), 7.05 (d, 1H), 8.25, 8.28 (s, s, 1H), 13.88, 13.90 (s, s, 1H)



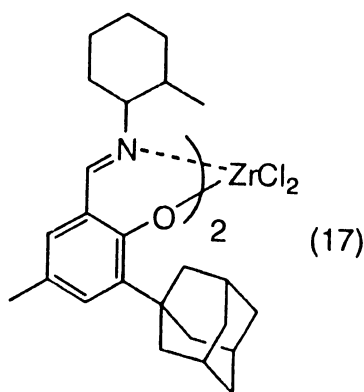
將 1.00 克 (2.74 毫莫耳) 化合物 (Q) 和 20 毫升四氫呋喃引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 1.75 毫升之含有 2.75 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 1.5 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 20 毫升之一種含有 0.52 克 (1.37 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌

五、發明說明 (101)

且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 20 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將 30 毫升醚和 70 毫升二氯甲烷添加到所獲得之固體中以製成漿液，和將漿液加以過濾。將濾液濃縮且從一種含有己烷和醚之混合溶液再結晶，以獲得 0.50 克 (產率 41%) 如下式 (17) 所示呈黃色粉末之化合物 (17)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.60-2.20 (m, 54H), 2.32 (s, 6H), 3.70-3.92 (m, 2H), 6.90-7.00 (m, 2H), 7.26, 7.31 (s, s, 2H), 8.00-8.30 (m, 2H)

FD-質譜法: 890



合成例 18

將 25.31 克 (203.90 毫莫耳) 甲氧苯、2.00 克 Umberist-15E (商標名、可獲自 Organo Co.) 和 30 毫升甲苯引介到以氮氣徹底乾燥和滌洗之 200 毫升反應器中。將一種含有 15.52 克 (101.9 毫莫耳) 之 1-金剛烷基醇以 20 毫升甲苯稀釋之溶液在 95°C 逐滴添加到反應器中，接著進行攪拌為期 5.5 小時。在將系統冷卻至室溫後，將所沉澱之結

五、發明說明 (¹⁰²)

晶以己烷加以清洗且加以減壓乾燥，以獲得 12.20 克 (產率 46%) 之 2-(1-金剛烷基)-4-甲氧醛。

¹H-NMR (CDCl₃): 1.78 (s, 6H), 2.09 (s, 3H), 2.12 (s, 6H), 3.76 (s, 3H), 4.30 (bs, 1H), 6.58 (s, 2H), 6.83 (s, 1H)

將 16.50 毫升之一種含有 49.60 毫莫耳溴化乙基鎂和 10 毫升四氫呋喃之醚溶液引介到以氮氣徹底滌洗之 500 毫升反應器中。將一種含有 12.31 克 (47.20 毫莫耳) 之 2-(1-金剛烷基)-4-甲氧酚以 50 毫升四氫呋喃稀釋之溶液在 0°C 且在 15 分鐘期間逐滴添加到反應器中。然後將 150 毫升甲苯添加入，並將系統溫度加熱至 95°C，以蒸餾出約 40 毫升之一種含有醚和四氫呋喃之混合溶液，藉此獲得一種不透明白色漿液。將漿液冷卻至 20°C 後，將 3.43 克 (114.30 毫莫耳) 對-甲醛和 9.40 毫升 (67.50 毫莫耳) 三乙基胺添加入，接著在 90°C 攪拌為期 30 分鐘。讓反應溶液冷卻至室溫，然後以 32 毫升之 18% 氫氯酸加以驟冷。將有機層以 100 毫升水、50 毫升碳酸氫鈉水溶液和 100 毫升氯化鈉水溶液進行清洗，然後加以濃縮。將所獲得固體以矽凝膠管層析術加以純化以獲得 4.95 克 (產率 37%) 之 3-(1-金剛烷基)-5-甲氧柳基醛。

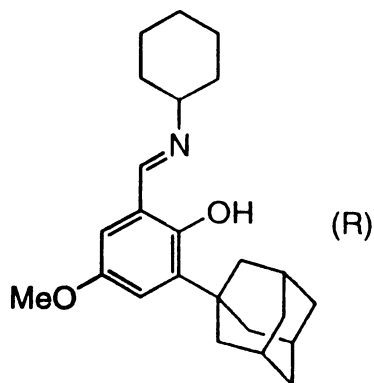
¹H-NMR (CDCl₃): 1.78 (s, 6H), 2.09 (s, 3H), 2.12 (s, 6H), 3.82 (s, 3H), 6.80 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 9.87 (s, 1H), 11.57 (s, 1H)

將 30 毫升乙醇、0.37 克 (3.73 毫莫耳) 環己基胺和 1.03

五、發明說明 (¹⁰³)

克 (3.59毫莫耳) 3-(1-金剛烷基)-5-甲氧柳基醛引介到以氫氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，且將彼等在室溫下攪拌為期 5.5 小時。將所沉澱之固體過濾且加以減壓乾燥，以獲得 1.24 克 (產率 94%) 如下式 (R) 所示之化合物 (R)。

¹H-NMR (CDCl₃): 1.20-1.80 (m, 10H), 1.80 (s, 6H), 2.08 (s, 3H), 2.15 (s, 6H), 3.15-3.30 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 6.58 (d, 1H), 6.89 (d, 1H), 8.32 (s, 1H), 13.76 (s, 1H)



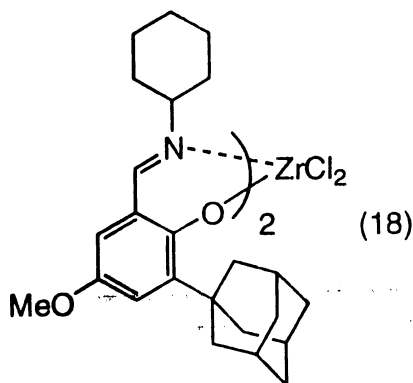
將 1.00 克 (2.72 毫莫耳) 化合物 (R) 和 10 毫升四氫呋喃引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 50 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 1.80 毫升之含有 2.83 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液緩慢地添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 1.5 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 20 毫升之一種含有 0.51 克 (1.36 毫莫耳) ZrCl₄ (THF)₂ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C。在逐滴添加完成之後，持續攪拌

五、發明說明 (¹⁰⁴)

且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 20 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將 30 毫升醚和 70 毫升二氯甲烷添加到所獲得之固體中，並將混合物加以過濾。將濾液濃縮且再以一種含有醚和己烷之混合溶液加以清洗，以獲得 0.16 克 (產率 13%) 如下式 (18) 所示呈黃色粉末之化合物 (18)。

¹H-NMR (CDCl₃): 0.50-2.40 (m, 50H), 3.80 (s, 6H), 3.80-4.00 (m, 2H), 6.62 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 8.18 (s, 2H)

FD-質譜法: 894

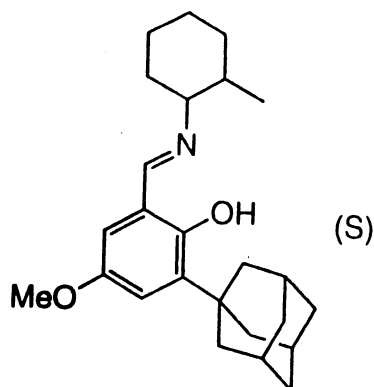


合成例 19

將 30 毫升乙醇、0.44 克 (3.89 毫莫耳) 2-甲基環己基胺和 1.06 克 (3.70 毫莫耳) 3-(1-金剛烷基)-5-甲氧柳基醛引介到以氮氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，且將彼等在室溫下攪拌為期 5 小時。將所沉澱之固體過濾且加以減壓乾燥，以獲得 1.27 克 (產率 90%) 如下式 (S) 所示之化合物 (S)。

五、發明說明 (105)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.82 (d, 3H), 1.00-1.80 (m, 9H), 1.79 (d, 6H), 2.07 (s, 3H), 2.17 (d, H), 2.65-2.75 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 6.59 (d, 1H), 6.90 (d, 1H), 8.27, 8.30 (s, s, 1H), 13.66, 13.88 (s, s, 1H)



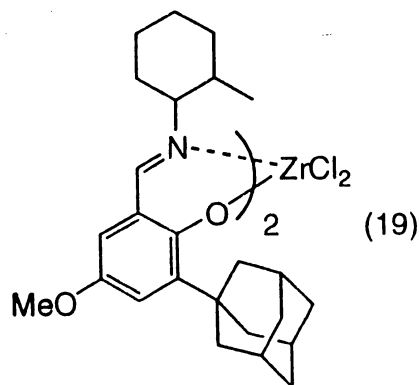
將 1.00 克 (2.63 毫莫耳) 化合物 (S) 和 20 毫升四氫呋喃引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 50 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 1.70 毫升之含有 2.67 毫莫耳正 - 丁基鋰之正 - 己烷溶液緩慢地添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 1.5 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 20 毫升之一種含有 0.50 克 (1.32 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 20 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將 30 毫升醚和 70 毫升二氯甲烷添加到所獲得之固體中，並將混合物加以過濾。將濾液濃縮且再以醚加以清洗，以獲得

五、發明說明 (¹⁰⁶)

0.65克 (產率 54%) 如下式 (19) 所示呈黃色粉末之化合物 (19)。

¹H-NMR (CDCl₃): 0.20-2.40 (m, 54H), 3.65-3.95 (m, 2H), 3.80 (s, 6H), 6.59-6.65 (m, 2H), 7.13-7.16 (m, 2H), 8.14-8.23 (m, 2H)

FD-質譜法 : 923



合成例 20

將 43.00 克 (346.4 毫莫耳) 甲氧苯、4.30 克 Umberist-15E (商標名、可獲自 Organo Co.) 和 50 毫升甲苯引介到以氮氣徹底乾燥和滌洗之 200 毫升反應器中。將一種含有 81.88 克 (692.8 毫莫耳) 之 α -甲基苯乙烯以 50 毫升甲苯稀釋之溶液在 105°C 逐滴添加到反應器中，接著進行攪拌為期 7.5 小時。在將系統冷卻至室溫後，將反應溶液過濾並以甲苯加以清洗，且將所獲得液體藉由矽凝膠管層析術加以純化，以獲得 24.28 克 (產率 28%) 之 2-茴香基-4-甲氧基酚。

五、發明說明 (¹⁰⁷)

¹H-NMR (CDCl₃): 1.67 (s, 6H), 3.82 (s, 3H), 3.96 (s, 1H), 6.72-7.38 (m, 8H)

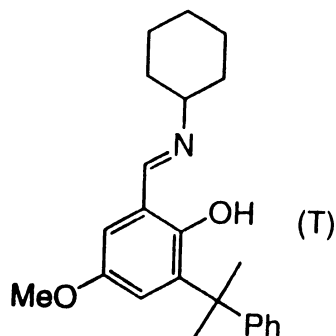
將 43.5 毫升之一種含有 130.7 毫莫耳溴化乙基鎂和 70 毫升四氫呋喃之醚溶液引介到以氮氣徹底滌洗之 1 公升反應器中。將一種含有 30.16 克 (124.5 毫莫耳) 之 2-茴香基-4-甲氧基酚以 80 毫升四氫呋喃稀釋之溶液在 0°C 且在 30 分鐘期間逐滴添加到反應器中。然後將 500 毫升甲苯添加入，並將系統溫度加熱至 100°C，以蒸餾出約 40 毫升之一種含有醚和四氫呋喃之混合溶液，藉此獲得一種不透明白色漿液。將漿液冷卻至 15°C 後，將 9.04 克 (301.3 毫莫耳) 對-甲醛和 24.8 毫升 (178.0 毫莫耳) 三乙基胺添加入，接著在 90°C 攪拌為期 15 分鐘。讓反應溶液冷卻至室溫，然後以 84 毫升之 18% 氫氯酸加以驟冷。將有機層以 400 毫升水、200 毫升碳酸氫鈉水溶液和氯化鈉水溶液 (200 毫升 × 2) 進行清洗，然後加以濃縮。將所獲得液體以矽凝膠管層析術加以純化以獲得 27.27 克 (產率 81%) 之 3-茴香基-5-甲氧基水楊醛。

¹H-NMR (CDCl₃): 1.82 (s, 6H), 3.85 (s, 3H), 7.15-7.38 (m, 7H), 9.80 (s, 1H), 11.3 (s, 1H)

將 40 毫升乙醇、1.09 克 (11.0 毫莫耳) 環己基胺和 2.85 克 (10.0 毫莫耳) 3-茴香基-5-甲氧基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，且將彼等在室溫下攪拌為期 2 小時。將所沉澱之固體過濾且加以減壓乾燥，以獲得 2.54 克 (產率 72%) 如下式 (T) 所示之化合物 (T)。

五、發明說明 (¹⁰⁸)

¹H-NMR (CDCl₃): 1.11-1.55 (m, 6H), 1.55-1.85 (m, 4H), 1.75 (s, 6H), 3.11 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 6.63-7.29 (m, 7H), 8.28 (s, 1H), 13.20 (s, 1H)

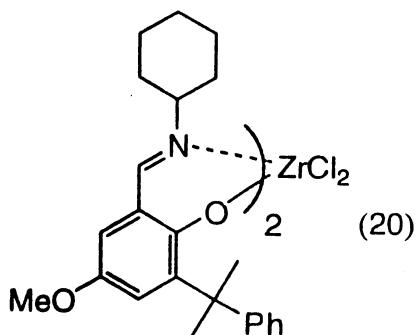


將 1.05 克 (3.00 毫莫耳) 化合物 (T) 和 30 毫升 醚 引 介 到 以 氮 氣 徹 底 乾 燥 和 滌 洗 之 50 毫 升 反 應 器 中 ， 並 將 彼 等 冷 卻 至 -78°C 且 加 以 攪 拌 。 將 2.01 毫 升 之 含 有 3.15 毫 莫 耳 正 - 丁 基 鋰 之 正 - 己 烷 溶 液 緩 慢 地 添 加 到 反 應 器 中 ， 然 後 將 系 統 溫 度 緩 慢 地 提 高 至 室 溫 ， 且 將 反 應 溶 液 在 室 溫 下 攪 拌 為 期 3 小 時 ， 以 製 備 一 種 鋰 鹽 溶 液 。 將 溶 液 逐 滴 添 加 到 30 毫 升 之 一 種 含 有 0.57 克 (1.50 毫 莫 耳) $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ 錯 合 物 之 四 氫 呋 喃 溶 液 中 ， 該 四 氫 呋 喃 溶 液 已 冷 卻 至 -78°C 。 在 逐 滴 添 加 完 成 之 後 ， 持 續 攪 拌 且 將 溫 度 緩 慢 地 提 高 至 室 溫 。 然 後 在 室 溫 下 額 外 地 攪 拌 為 期 20 小 時 ， 並 將 溶 劑 從 反 應 溶 液 中 蒸 餾 出 。 將 30 毫 升 醚 添 加 到 所 獲 得 之 固 體 中 以 製 成 漿 液 ， 並 將 漿 液 過 濾 且 以 50 毫 升 二 氯 甲 烷 加 以 清 洗 。 將 濾 液 濃 縮 且 再 以 一 種 含 有 二 氯 甲 烷 和 醚 之 混 合 溶 液 加 以 清 洗 ， 以 獲 得 0.67 克 (產 率 52%) 如 下 式 (20) 所 示 呈 黃 色 粉 末 之 化 合 物 (20)。

五、發明說明 (¹⁰⁹)

¹H-NMR (CDCl₃): 0.90-2.10 (m, 32H), 3.67 (m, 2H),
3.77, 3.85 (s, s, 6H), 6.60-7.41 (m, 14H), 8.11 (s, 2H)

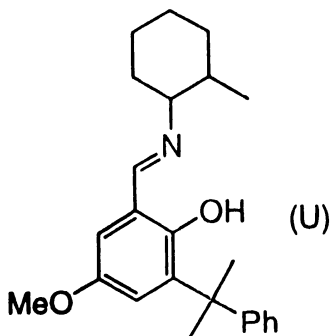
FD-質譜法: 863



合成例 21

將 40 毫升乙醇、1.25 克 (11.0 毫莫耳) 2-甲基環己基胺和 2.85 克 (10.0 毫莫耳) 3-茴香基-5-甲氧基水楊醛引入到以氮氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，且將彼等在室溫下攪拌為期 3 小時。將所沉澱之固體過濾且加以減壓乾燥，以獲得 2.73 克 (產率 75%) 如下式 (U) 所示之化合物 (U)。

¹H-NMR (CDCl₃): 0.70-0.80 (d, 3H), 0.9-1.83 (m, 9H),
1.75 (s, 6H), 2.62 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 6.68-7.31 (m,
7H), 8.23 (s, 1H), 13.13 (s, 1H)

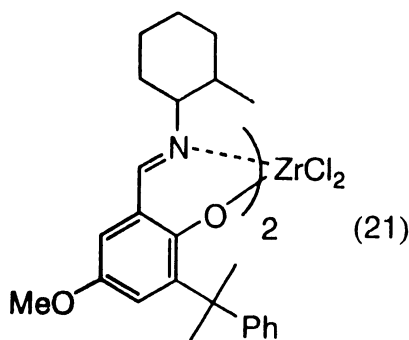


五、發明說明 (110)

將 1.10 克 (3.00 毫莫耳) 化合物 (U) 和 30 毫升 醚 引 介 到 以 氫 氣 徹 底 乾 燥 和 滌 洗 之 50 毫 升 反 應 器 中 ， 並 將 彼 等 冷 卻 至 -78°C 且 加 以 攪 拌 。 將 2.01 毫 升 之 含 有 3.15 毫 莫 耳 正 - 丁 基 鋰 之 正 - 己 烷 溶 液 緩 慢 地 添 加 到 反 應 器 中 ， 然 後 將 系 統 溫 度 緩 慢 地 提 高 至 室 溫 ， 且 將 反 應 溶 液 在 室 溫 下 攪 拌 為 期 2 小 時 ， 以 製 備 一 種 鋰 鹽 溶 液 。 將 溶 液 逐 滴 添 加 到 30 毫 升 之 一 種 含 有 0.57 克 (1.50 毫 莫 耳) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯 合 物 之 四 氫 呋 喃 溶 液 中 ， 該 四 氫 呋 喃 溶 液 已 冷 卻 至 -78°C 。 在 逐 滴 添 加 完 成 之 後 ， 持 續 攪 拌 且 將 溫 度 緩 慢 地 提 高 至 室 溫 。 然 後 在 室 溫 下 額 外 地 攪 拌 為 期 20 小 時 ， 並 將 溶 劑 從 反 應 溶 液 中 蒸 餾 出 。 將 10 毫 升 醚 和 30 毫 升 二 氯 甲 烷 添 加 到 所 獲 得 之 固 體 中 以 製 成 漿 液 ， 並 將 漿 液 過 濾 且 以 20 毫 升 二 氯 甲 烷 加 以 清 洗 。 將 濾 液 濃 縮 且 再 以 一 種 含 有 二 氯 甲 烷 和 醚 之 混 合 溶 液 加 以 清 洗 ， 以 獲 得 0.78 克 (產 率 58%) 如 下 式 (21) 所 示 呈 黃 色 粉 末 之 化 合 物 (21)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 0.60-0.80 (m, 36H), 3.52 (m, 2H),
3.77 (s, 6H), 6.50-7.60 (m, 14H), 8.12 (s, 2H)

FD-質 譜 法 : 891



五、發明說明 (111)

合成例 22

將 34.04 克 (200.0 毫莫耳) 4-苯基酚、3.40 克 Umberist-15E (商標名、可獲自 Organo Co.) 和 150 毫升甲苯引介到以氮氣徹底乾燥和滌洗之 300 毫升反應器中。將一種含有 48.20 克 (200.0 毫莫耳) 之第三丁基醇以 10 毫升甲苯稀釋之溶液在 105°C 逐滴添加到反應器中，接著進行攪拌為期 16 小時。在將系統冷卻至室溫後，將 500 毫升己烷添加到溶液中並加以過濾且以己烷清洗。在濃縮後，將所獲得液體藉由矽凝膠管層析術加以純化，以獲得 31.15 克 (產率 69%) 之 2-第三丁基-4-苯基酚。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.48 (s, 9H), 4.78 (s, 1H), 6.70-6.58 (m, 8H)

將 66.80 毫升之一種含有 200.4 毫莫耳溴化乙基鎂和 100 毫升四氫呋喃之醚溶液引介到以氮氣徹底滌洗之 1 公升反應器中。將一種含有 43.16 克 (190.7 毫莫耳) 之 2-第三丁基-4-苯基酚以 90 毫升四氫呋喃稀釋之溶液在 0°C 且在 40 分鐘期間逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，並將反應溶液在室溫下攪拌為期 30 分鐘。然後將 700 毫升甲苯添加入，並將系統溫度加熱至 100°C，以蒸餾出約 52 毫升之一種含有醚和四氫呋喃之混合溶液，藉此獲得一種不透明白色漿液。將漿液冷卻至 -20°C 後，將 13.84 克 (460.9 毫莫耳) 對-甲醛和 38.1 毫升 (273.4 毫莫耳) 三乙基胺添加入，接著在 90°C 攪拌為期 30 分鐘。在以冰冷卻後，將反應溶液以 133 毫升之 18% 氫氯酸加以

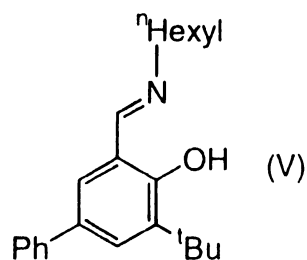
五、發明說明 (112)

驟冷。將有機層以 300 毫升水、300 毫升碳酸氫鈉水溶液和 300 毫升氯化鈉水溶液進行清洗，然後加以濃縮。將所獲得液體以矽凝膠管層析術加以純化，以獲得 37.73 克 (產率 78%) 之 3-第三丁基-5-苯基水楊醛。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.47 (s, 9H), 7.29-7.79 (m, 7H), 9.70 (s, 1H), 11.78 (s, 1H)

將 50 毫升乙醇、1.21 克 (12.0 毫莫耳) 正-己基胺和 2.54 克 (10.0 毫莫耳) 3-第三丁基-5-苯基水楊醛引介到以氫氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，且將彼等在室溫下攪拌為期 1 小時。將反應溶液加以減壓乾燥以移除溶劑，並將所獲得液體以矽凝膠管層析術加以純化，以獲得 3.38 克 (產率 94%) 之 3-第三丁基-5-苯基水楊醛如下式 (V) 所示之化合物 (V)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.90 (t, 3H), 1.20-1.50 (m, 6H), 1.48 (s, 9H), 1.72 (m, 2H), 3.61 (t, 2H), 7.27-7.56 (m, 7H), 8.40 (s, 1H), 14.29 (s, 1H)



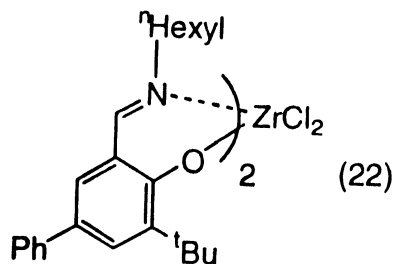
將 1.01 克 (3.00 毫莫耳) 化合物 (V) 和 30 毫升醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 50 毫升反應器中，並將彼等冷

五、發明說明 (¹¹³)

卻至 -78°C 且加以攪拌。將 1.97 毫升之含有 3.15 毫莫耳正 - 丁基鋰之正 - 己烷溶液緩慢地添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 4 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 30 毫升之一種含有 0.57 克 (1.50 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 20 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將 20 毫升醚添加到所獲得之固體中以製成漿液，並將漿液過濾且以 10 毫升二氯甲烷加以清洗。將濾液濃縮且再以 30 毫升醚加以清洗，以獲得 0.49 克 (產率 39%) 如下式 (22) 所示呈黃色粉末之化合物 (22)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.7-0.90 (m, 6H), 1.1-2.0 (s, 34H), 3.8-4.1 (m, 4H), 7.2-8.1 (m, 14H), 8.3, 8.8 (brs, s, 2H)

FD-質譜法: 834

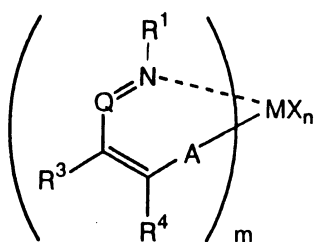


所獲得化合物之 NC 值如表 1 所示。

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

烯烴聚合觸媒及用此烯烴聚合觸媒
之烯烴聚合之方法

本發明係揭示一種在高溫下具有高聚合活性之烯烴聚合觸媒及一種使用該觸媒之烯烴聚合製法。烯烴聚合觸媒係包含一種如下式(I)所示之過渡金屬化合物，且其中心金屬M之淨電荷參數為不多於2.00：



(I)

其中M為週期表第4至5族之過渡金屬原子，m為1至5之整數，Q為 $-N=$ 或 $-C(R^2)=$ ，A為 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 或 $-N(R^5)-$ ， R^1 為一種脂族烴基或一種脂環族烴基， R^2 至 R^5 各為氫原子、烴基、含氧基或其類似基，n為滿足M之價數，且X為氫原子、鹵素原子、烴基或其類似物。

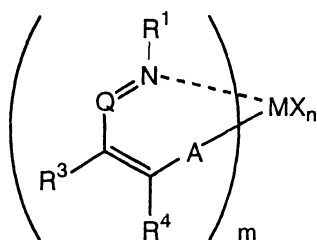
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱: OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND PROCESS FOR OLEFIN POLYMERIZATION USING THE OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST)

An olefin polymerization catalyst having a high polymerization activity at high temperatures and a process for olefin polymerization using the catalyst are disclosed. The olefin polymerization catalyst comprises a transition metal compound which is represented by the following formula (I) and in which the net charge parameter of the central metal is not more than 2.00.

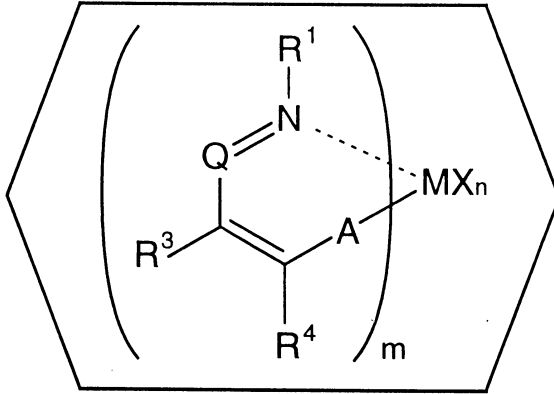


(I)

wherein M is a transition metal atom of Group 4 to Group 5 of the periodic table, m is an integer of 1 to 5, Q is $-N=$ or $-C(R^2)=$, A is $-O-$, $-S-$, $-Se-$ or $-N(R^5)-$, R^1 is an aliphatic hydrocarbon group or an alicyclic hydrocarbon group, R^2 to R^5 are each a hydrogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen-containing group or the like, n is a number satisfying a valence of M, and X is a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group or the like.

第 1 圖

過渡金屬成份



M: 周期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m: 1 至 5

Q: $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^2)=$

Q: $-\text{O}-, -\text{S}-, -\text{Se}-, -\text{N}(\text{R}^5)-$

R^1 脂族或脂環族烴基，

R^2-R^5 : 氫原子、烴基或其類似物

n: 滿足 M 之價數

X: 氫原子、烴基或其類似物

烯烴

有機金屬成份

有機金屬化合物

○ 有機鋁氧基化合物

離子化離子性化合物

第三種成份

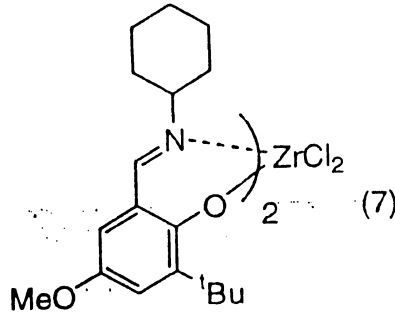
(載體)

(有機化合物成份)

五、發明說明 (82)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.98-2.12 (m, 38H), 3.46-3.87 (m, 8H),
6.63-6.64 (d, 2H), 7.19-7.20 (d, 2H), 8.20 (s, 2H)

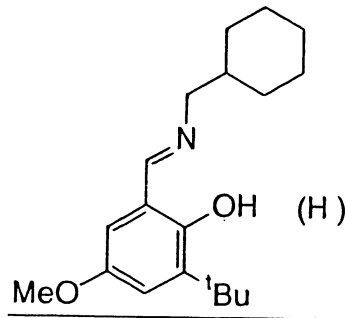
FD-質譜法: 738



合成例 8

將 30 毫升乙醇、1.05 克 (9.27 毫莫耳) 環己烷甲基胺和 1.92 克 (9.23 毫莫耳) 3-第三丁基-5-甲氧基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等在室溫攪拌為期 73 小時。將固體沉澱物過濾出，以乙醇清洗且加以減壓乾燥，以獲得 2.70 克 (產率 96%) 如下式 (H) 所示呈橙色液體之化合物 (H)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.93-1.86 (m, 11H), 1.43 (s, 9H),
3.42 (d, 2H), 3.77 (s, 3H), 6.60 (d, 1H), 6.96 (d, 1H),
8.25 (s, 1H), 13.71 (bs, 1H)



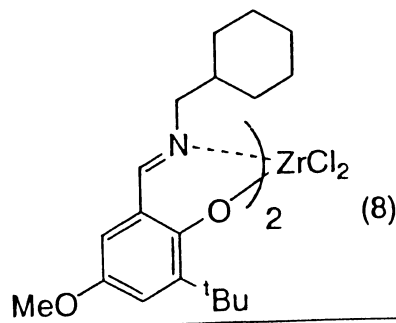
五、發明說明

修正
平 明 日
補充

將 0.84 克 (2.57 毫莫耳) 化合物 (H) 和 20 毫升 醚引介到以氫氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 1.90 毫升之含有 3.04 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液緩慢地逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 1.5 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 20 毫升之一種含有 0.52 克 (1.34 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體以 40 毫升 醚和 100 毫升 二氯甲烷清洗。將濾液濃縮以獲得 0.67 克 (產率 63%) 如下式 (8) 所示呈黃色粉末之化合物 (8)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.53-1.85 (m, 22H), 1.55 (s, 18H), 3.22-3.40 (m, 4H), 3.80 (s, 6H), 6.64-6.67 (m, 2H), 7.10-7.26 (m, 2H), 7.96 (s, 2H)

FD-質譜法: 766

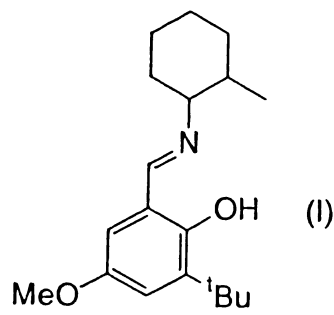


五、發明說明 (84)

合成例 9

將 30 毫升乙醇、1.72 克 (15.19 毫莫耳) 甲基環己基胺和 2.64 克 (12.68 毫莫耳) 3-第三丁基-5-甲氧基水楊醛引介到以氬氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等在室溫攪拌為期 24 小時。將固體沉澱物過濾出，以乙醇清洗且加以減壓乾燥，以獲得 2.82 克 (產率 73%) 如下式 (I) 所示呈橙色粉末之化合物 (I)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.83 (d, 3H), 1.00-1.89 (m, 9H), 1.43 (s, 9H), 2.64-2.73 (td, 1H), 3.78 (s, 3H), 6.60 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 8.27 (s, 1H), 13.7 (s, 1H)



將 0.91 克 (3.00 毫莫耳) 化合物 (I) 和 20 毫升醚引介到以氬氣徹底乾燥和滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等冷卻至 -78°C 且加以攪拌。將 2.10 毫升之含有 3.36 毫莫耳正-丁基鋰之正-己烷溶液緩慢地逐滴添加到反應器中，然後將系統溫度緩慢地提高至室溫，且將反應溶液在室溫下攪拌為期 2 小時，以製備一種鋰鹽溶液。將溶液逐滴添加到 20 毫升之一種含有 0.57 克 (1.51 毫莫耳) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯合物之四氫呋喃溶液中，該四氫呋喃

81 5-10

修正

A7

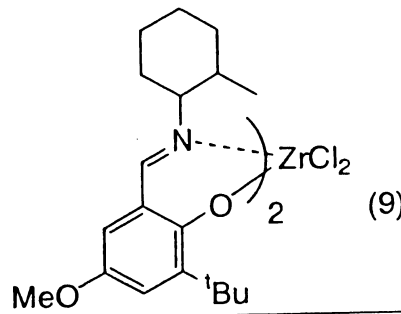
B7

五、發明說明(85)

溶液已冷卻至 -78°C 。在逐滴添加完成之後，持續攪拌且將溫度緩慢地提高至室溫。然後在室溫下額外地攪拌為期 15 小時，並將溶劑從反應溶液中蒸餾出。將所獲得固體以 10 毫升醚和 60 毫升二氯甲烷清洗。將濾液濃縮且再以一種含有醚和己烷之混合物加以清洗，以獲得 0.54 克 (產率 46%) 如下式 (9) 所示呈黃色粉末之化合物 (9)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.60-2.90 (m, 24H), 1.60 (s, 18H), 2.50-2.70 (m, 2H), 3.47 (m, 6H), 6.61-6.64 (m, 2H), 7.21, 7.22 (s, s, 2H), 8.15-8.23 (m, 2H)

FD-質譜法: 766



合成例 10

將 40 毫升乙醇、1.61 克 (15.0 毫莫耳) 苯甲基胺和 3.12 克 (15.0 毫莫耳) 3-第三丁基-5-甲氧基水楊醛引介到以氮氣徹底滌洗之 100 毫升反應器中，並將彼等在室溫攪拌為期 1.5 小時。將固體沉澱物過濾出，以甲醇清洗且加以減壓乾燥，以獲得 3.25 克 (產率 73%) 如下式 (J) 所示呈黃橙色結晶之化合物 (J)。

五、發明說明(114)

表 1

化合物編號	NC	化合物編號	NC
1	1.915	12	1.801
2	1.908	13	1.905
3	1.856	14	1.799
4	1.803	15	1.790
5	1.913	16	1.799
6	1.909	17	1.792
7	1.852	18	1.780
8	1.900	19	1.768
9	1.870	20	1.799
10	1.905	21	1.791
11	1.910	22	1.910

實施例 1-17

將 500 毫升庚烷引介到以氮氣徹底滌洗之 1 公升不銹鋼高壓釜中。高壓釜之溫度是設定為 75°C，且將液相和氣相以乙烯加以飽和。將 1.25 毫莫耳（以鋁原子所表示）甲基鋁氧烷和如表 2 所示數量之如表 2 所示之化合物添加到高壓釜中，且聚合是在乙烯壓力為 8 kg/cm² -G 下進行為期 15 分鐘。

將所獲得聚合物懸浮液引介到大量之一種含有少量氫氟酸之丙酮和甲醇混合物中（丙酮：甲醇 = 1：1），以沉澱出聚合物。將聚合物經由玻璃濾網加以過濾。在移除溶劑後，將聚合物以甲醇加以清洗。將聚合物在 80°C 減壓乾燥為期 10 分鐘以獲得聚乙烯。所獲得結果展示於表 2。

比較例 1

聚合是以與實施例 1 至 22 相同方法來進行，例外的是

五、發明說明 (115)

下列銻化合物 (23) ($NC=2.01$) 是用作為銻化合物，其數量為 0.00005 毫莫耳。結果所獲得聚乙烯數量為 2.61 克。聚合活性為 $209 \text{ kg/mmole-Zr.hr}$ ，且聚乙烯之極限黏度 (η) 為 1.95 dl/g 。所獲得結果展示於表 2。

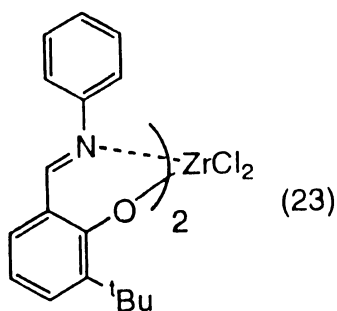


表 2

	觸媒		產率 (克)	活性 (kg/mmole-Zr.hr)	極限黏度 (η) (dl/g)
	化合物 編號	數量 (毫莫耳)			
實施例 1	1	0.0002	15.06	301	0.55
實施例 2	2	0.00005	7.17	573	0.56
實施例 3	3	0.00005	17.54	1403	6.37
實施例 4	4	0.00005	4.29	343	4.72
實施例 5	5	0.0001	14.24	569	2.52
實施例 6	6	0.00005	8.58	686	1.11
實施例 7	7	0.00005	10.62	850	1.52
實施例 8	8	0.00005	9.68	774	1.99
實施例 9	9	0.00005	9.91	793	13.8
實施例 10	10	0.00005	6.67	534	6.88
實施例 11	11	0.001	10.83	433	0.49
實施例 12	12	0.00005	6.93	554	4.70
實施例 13	13	0.00002	14.40	2881	0.34
實施例 14	14	0.00002	8.89	1778	0.46
實施例 15	16	0.0001	17.24	690	0.82
實施例 16	17	0.00005	10.84	867	5.74
實施例 17	22	0.00005	6.01	481	0.32
比較例 1	23	0.00005	2.61	209	1.95

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (116)

實施例 18-29

聚合是以與實施例 1 至 17 相同方法來進行，例外的是聚合溫度是設定在 90°C 且觸媒之數量是如表 3 所示加以變化。所獲得結果展示於表 3。

比較例 2

聚合是以與實施例 18 至 29 相同方法來進行，例外的是下列銦化合物 (23) 是用作為銦化合物，其數量為 0.00025 毫莫耳。結果所獲得聚乙烯數量為 3.87 克。聚合活性為 62 kg/mole-Zr.hr，且聚乙烯之極限黏度 (η) 為 4.19 dl/g。所獲得結果展示於表 3。

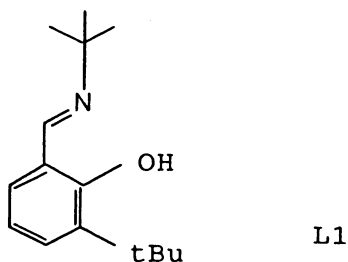
表 3

	觸 媒		產 率 (克)	活 性 (kg/mmol-Zr.hr)	極 限 黏 度 (η) (dl/g)
	化合物 編號	數量 (毫莫耳)			
實施例 18	1	0.0002	12.26	245	0.38
實施例 19	2	0.0001	6.69	267	0.55
實施例 20	3	0.00005	12.00	956	4.84
實施例 21	5	0.0001	5.03	201	1.69
實施例 22	6	0.00005	10.29	823	0.78
實施例 23	7	0.00005	14.98	1198	1.09
實施例 24	8	0.00005	10.38	831	0.90
實施例 25	9	0.00005	11.71	937	8.63
實施例 26	11	0.0001	6.52	261	0.47
實施例 27	12	0.00005	5.94	475	3.61
實施例 28	13	0.00005	10.12	810	0.36
實施例 29	22	0.0001	6.79	272	0.32
比較例 2	23	0.00025	3.87	62	4.19

五、發明說明()

配位體 (L1) 之合成

以氮氣完全沖洗 100 毫升之反應器。導入 30 毫升之乙醇、0.90 克 (12.0 毫莫耳) 之 t-丁基胺、和 1.78 克 (10.0 毫莫耳) 之 3-t 丁柳基醛。之後，再加加入 5 克之分子篩 3A；在室溫下攪拌此混合物歷 3 小時。在減壓下將此反應液予以濃縮，並以矽膠管柱純化殘餘物，而得到 2.17 克 (9.3 毫莫耳，產率為 93%) 之以下式 (L1) 所代表之發光黃油化合物。



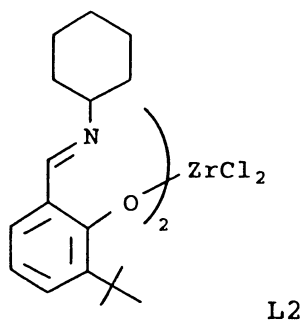
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.20 (s, 9H), 1.42 (s, 9H), 6.50-7.50 (m, 3H), 8.38 (s, 1H), 13.80 (s, 1H)

FD-氣譜儀：233

配位體 (L2) 之合成

利用和前述配位體合成實施例相類似之方法予以合成配位體 L2。

以 $^1\text{H-NMR}$ 和 FD-質譜儀來鑑別彼等之結構。

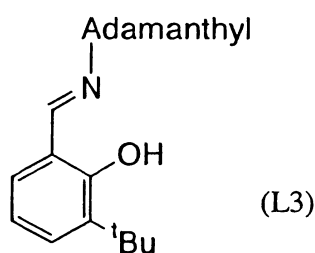


五、發明說明()

配位體 (L3) 之合成

於氮氣完全沖洗 100 毫升之反應器。導入 50 毫升之乙醇、1.52 克 (9.75 毫莫耳) 之 1-金剛烷胺、和 1.17 克 (6.50 毫莫耳) 之 3-t 丁柳基醛。之後，在室溫下攪拌此混合物歷 2 小時。在減壓下將此反應液予以濃縮，並蒸餾出溶劑。之後，利用矽膠管柱純化殘餘物，而得到 1.93 克 (產率為 93%) 之以下式 (L3) 所代表之黃色固態化合物。

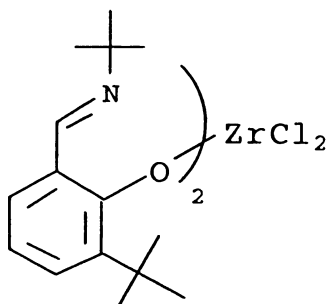
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.45 (s, 9H), 1.65-1.90 (m, 12H), 2.20 (brs, 3H), 6.78 (t, 1H), 7.11 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 8.50 (s, 1H), 14.9 (s, 1H)

化合物 X1 之合成

將 0.70 克 (3.0 毫莫耳) 之化合物 L1、和 30 毫升之四氫呋喃加入到 100 毫升之經適當乾燥、及經氫氣取代的反應器中，然後將之冷卻至 -78°C 並攪拌。然後，以超過 5 分鐘滴加 1.90 毫升之 n-丁基鋰 (1.54 毫莫耳 / 分鐘 - 己烷溶液，3.3 毫莫耳)，慢慢地將溫度提高至室溫，並在室溫下持續攪拌 4 小時，而製得鋰鹽溶液。將該溶液冷卻至 -78°C ，並加入固態四氯化鈦

五、發明說明()

(0.38 克, 1.65 毫莫耳)。完成添加之後, 繼續攪拌, 慢慢地將溫度提高至室溫。在室溫下持續攪拌 15 小時後, 從反應液中蒸餾出溶劑。所得到的固體係不溶於亞甲基氯中, 並以 50 毫升之亞甲基氯洗滌之, 以過濾方法移出該不可溶的部分。在減壓下將此過濾物予以濃縮, 並以亞甲基氯和己烷使析出沉澱, 並在減壓下乾燥之, 而得到 0.31 克 (0.50 毫莫耳, 產率為 30%) 之以下式化合物 X1 所代表之黃色粉末。



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.34 (s, 18H), 1.44 (s, 18H), 6.79 (dd, 2H), 7.11 (d, 2H), 7.27 (d, 2H), 8.34 (s, 2H)

FD-質譜儀: 626(M⁺)

元素分析: Zr: 15.0% (14.6)

C: 52.9 (57.5), H: 7.2 (7.1), N: 4.7 (4.8)

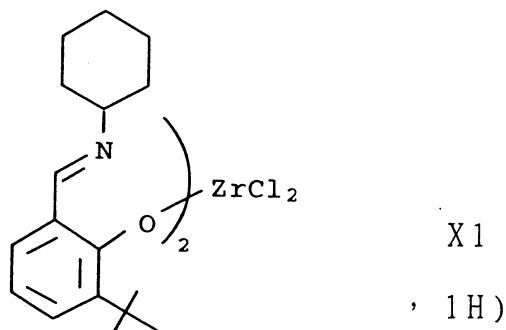
括弧內為計算值。

化合物 X2 之合成

將 0.50 克 (1.93 毫莫耳) 之化合物 L2、和 20 毫升之二乙醚加入到 100 毫升之經適當乾燥、及經氫氣取

五、發明說明()

代的反應器中，然後將之冷卻至 -78°C 並攪拌。然後，以超過 5 分鐘滴加 1.42 毫升之 n-丁基鋰 (1.55 毫莫耳 / 分鐘 - 己烷溶液，2.20 毫莫耳)，慢慢地將溫度提高至室溫，並在室溫下持續攪拌 4 小時，而製得鋰鹽溶液。將該溶液滴加到在經冷卻至 -78°C 的二乙醚內之四氯化鋯 (0.23 克，0.99 毫莫耳) 溶液中。完成添加之後，繼續攪拌，慢慢地將溫度提高至室溫。在室溫下進一步攪拌 15 小時後，以玻璃過濾器過濾該反應液，並在減壓下將此過濾物予以濃縮。以己烷洗滌所析出之固體，並在減壓下乾燥之，而得到 0.28 克 (0.41 毫莫耳，產率為 43%) 之以下式化合物 X2 所代表之黃色粉末。



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.65 (s, 18H), 0.70-2.50 (m, 20H), 3.85 (brdt, 2H), 6.70-7.70 (m, 6H), 8.25 (s, 2H)

FD-質譜儀：678(M+)

元素分析：Zr：13.3%(13.4)

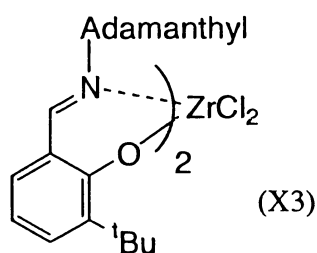
括弧內為計算值。

化合物 X3 之合成

將 0.800 克 (2.57 毫莫耳) 之化合物 L3、和 10 毫升

五、發明說明()

之醚加入到 50 毫升之經適當乾燥、及經氮氣取代的反應器中，然後將之冷卻至 -78°C 並攪拌。然後，以超過 5 分鐘滴加 1.69 毫升之 *n*-丁基鋰 (1.60 M, *n*-己烷溶液, 2.70 毫莫耳)，慢慢地將溫度提高至室溫，並在室溫下持續攪拌 4 小時，而製得鋰鹽溶液。將該溶液冷卻至 -78°C ，並加入在 15 毫升之 THF 內的四氯化鋇 (0.485 克, 1.28 毫莫耳)。完成添加之後，繼續攪拌，慢慢地將溫度提高至室溫。在室溫下持續攪拌 15 小時後，從反應液中蒸餾出溶劑。所得到的固體係不溶於亞甲基氯中，並以 20 毫升之亞甲基氯洗滌而得到漿體，在亞甲基氯 (5X2 毫升) 沖洗下以過濾方法過濾該漿體。將此過濾物予以濃縮成 5 毫升，並加入 30 毫升之醚。以醚 (5X2 毫升) 洗滌析出固體，而得到 0.39 克 (產率為 38.8%) 之以下式化合物 X3 所代表之黃色固體。



附加實施例 X1

將 500 毫升之庚烷導入到 1 升之以氮氣充分沖洗之不銹鋼製高壓釜中。將該高壓釜之溫度設定在 75°C ，並使液相和氣相均為乙烯所飽和。加入 1.25 毫莫耳

五、發明說明()

(以鋁原子計)之甲基鋁氧烷、及 0.01 毫莫耳之化合物 X1 (NC=1.806)，並在乙烯壓力為 18 公斤/平方公分·G 下，進行聚合反應歷 15 分鐘。

將所得到的聚合物懸浮液導入含有少量鹽酸之大量的丙酮和甲醇混合物(丙酮：甲醇=1：1)中，以使之析出聚合物。透過玻璃過濾器來過濾該聚合物。將溶劑移出後，以甲醇洗滌此聚合物。在 80°C 下真空乾燥該聚合物歷 10 小時，而得到聚乙烯。結果，所得到的聚乙烯量為 4.90 克。聚合活性為 1.96 公斤/毫莫耳·Zr·小時，而且聚乙烯之特性黏滯度(η)為 0.76 dl/克。結果如表 A 所示。

附加實施例 X2

除了以 0.0001 毫莫耳之上述鋁化合物 X2 (NC=1.893)做為鋁化合物以外，仍利用如附加比較例 X1 之相同方法進行聚合反應。結果，所得到的聚乙烯量為 5.27 克。聚合活性為 211 公斤/毫莫耳·Zr·小時，而且聚乙烯之特性黏滯度(η)為 0.51 dl/克。結果如表 A 所示。

附加實施例 X3

除了以 0.01 毫莫耳之上述鋁化合物 X3 (NC=1.793)做為鋁化合物以外，仍利用如附加比較例 X1 之相同方法進行聚合反應。結果，所得到的聚乙烯量為 12.17 克。聚合活性為 4.87 公斤/毫莫耳·Zr·小時，而且

五、發明說明()

聚乙烯之特性黏滯度 (η) 爲 2.25 dl/克。結果如表 A 所示。

表 A

	觸 媒		產 量 (克)	活 性 (公斤/毫莫耳·Zr·小時)	特性黏滯度 (η) (dl/克)
	化合物	量			
	編號	(毫莫耳)			
附加實施例 X1	X1	0.01	4.90	1.96	0.76
附加實施例 X2	X2	0.0001	5.27	211	0.51
附加實施例 X3	X3	0.01	12.17	4.87	2.25

利用 $^1\text{H-NMR}$ (GSH-270, 日本電子光學實驗股份有限公司製)、FD-質譜儀 (SX-102A, 日本電子光學實驗股份有限公司製)、金屬含量分析儀 (小松 ICPS-8000, ICP 方法經乾式灰化及稀硝酸解離之後)、以及碳、氫和氮含量分析儀 (CHNO 型, 赫勞斯公司製) 來決定由化合物 X1、X2、和 X3 之合成所得到的化合物構造。

更且, 以本發明說明書前述實施例中之相同方法測量特性黏滯度 (η) 和活性。

由上述實施例 X1、X2、和 X3 之實驗結果, 以及基於烯烴聚合化學之知識和經驗來看, 總結來說:

當本發明說明書中式 (I) 之 R^1 爲第三-丁基, 具有 4 個總碳原子的脂族烴時, 在 75°C 下, 烯烴聚合觸媒並

五、發明說明()

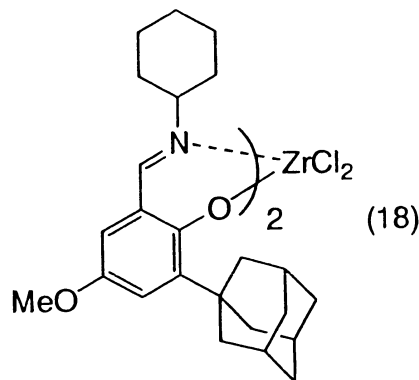
無法呈現出令人滿意的聚合活性；以及

當本發明說明書中式(I)之 R^1 為環己基、柳烴基，中心金屬銻之靜電荷超出 1.80 至 1.89 之範圍，例如 1.893 至 1.793 時，在 75°C 下，烯烴聚合觸媒並無法呈現出令人滿意的聚合活性。

附加實施例 X4

除了以 0.00002 毫莫耳的如以下所示之在上述實施例 18 所得到之銻化合物 18 ($NC=1.780$) 做為銻化合物以外，仍利用如附加比較例 X1 之相同方法進行聚合反應。結果，所得到的聚乙烯量為 15.26 克。聚合活性為 3052 公斤/毫莫耳·Zr·小時，而且聚乙烯之特性黏滯度 (η) 為 1.88 dl/克。結果如表 B 所示。

化合物 18

附加實施例 X5

除了以 0.000005 毫莫耳的如以下所示之在上述實施例 20 所得到之銻化合物 20 ($NC=1.799$) 做為銻化合物以外，仍利用如附加比較例 X1 之相同方法進行聚合反應。結果，所得到的聚乙烯量為 9.06 克。聚合活性為

五、發明說明()

7244 公斤 / 毫莫耳 · Zr · 小時，而且聚乙烯之特性黏滯度 (η) 為 2.00 dl/克。結果如表 B 所示。

化合物 20

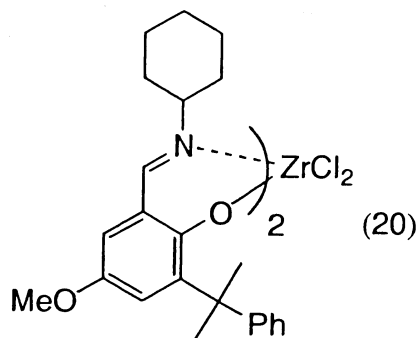


表 B

	觸 媒		產 量 (克)	活 性 (公斤/毫莫耳 · Zr · 小時)	特性黏滯度 (η) (dl/克)
	化合物	量			
	編號	(毫莫耳)			
附加實施例 X4	X4	0.00002	15.26	3052	1.88
附加實施例 X5	X5	0.000005	9.06	7244	2.00

由上述實施例 X4 和 X5 之實驗結果，以及基於烯烴聚合化學之知識和經驗來看，總結來說：

當本發明說明書中式 (II) 之 R^{14} 為丁基，例如，為柳烴基時，在 75°C 下，烯烴聚合觸媒並無法呈現出令人滿意的聚合活性。

~~91.5.-3~~

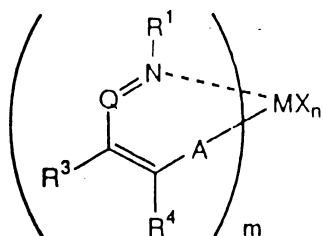
六、申請專利範圍

第 88122629 號「烯烴聚合觸媒及用此烯烴聚合觸媒之烯烴聚合之方法」專利案

(91 年 5 月 3 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種烯烴聚合觸媒，係包括如下式 (I) 所示之過渡金屬化合物，且其中心金屬 M 之淨電荷參數係在 1.70 到 2.00 之範圍：



(I)

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 為 1 至 5 之整數，

Q 為氮原子或具有取代基 R² 之碳原子，

A 為具有取代基 R⁵ 之氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

R¹ 為一種具有 18 到 30 碳原子之不被芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基，或為一種以芳環族烴加以取代之脂族烴基，

R² 至 R⁵ 係為相同或不同，彼等各為氫原子、烴

六、申請專利範圍

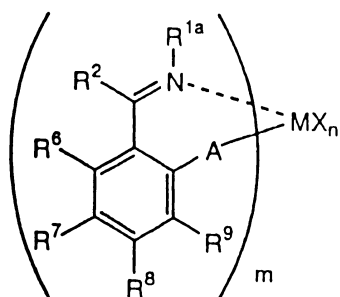
基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，且當 m 為 2 或更多時，以 R^2 至 R^5 所示包含於一配位體之至少一基與以 R^2 至 R^5 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，

當 m 為 2 或更多時， R^1s 、 R^2s 、 R^3s 、 R^4s 或 R^5s 可為相同或不同，

n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團可為相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

2. 一種烯烴聚合觸媒，係包括如下式 (I-a) 所示之過渡金屬化合物，且其中中心金屬 M 之淨電荷參數是在從 1.70 至 2.00 之範圍：



(I-a)

六、申請專利範圍

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 為 1 至 5 之整數，

A 為具有取代基 R^5 之氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

R^{1a} 為一種具有 18 到 30 碳原子之不被芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基，或為一種以芳環族烴加以取代之脂族烴基，

R^2 和 R^5 至 R^9 係相同或不同，彼等係各為氫原子、烴基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，且當 m 為 2 或更多時，以 R^2 和 R^5 至 R^9 所示包含於一配位體之至少一基與以 R^2 和 R^5 至 R^9 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，且

當 m 為 2 或更多時， $R^{1a}s$ 、 R^2s 、 R^5s 、 R^6s 、 R^7s 、 R^8s 或 R^9s 係相同或不同，

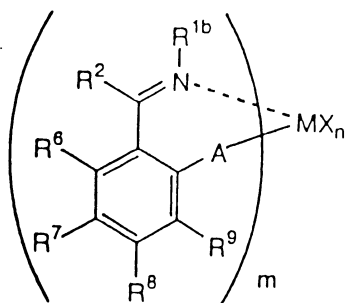
n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團係為相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形

六、申請專利範圍

成環。

3. 一種烯烴聚合觸媒，係包括如下式 (I-b) 所示之過渡金屬化合物，且其中中心金屬 M 之淨電荷參數係在從 1.80 至 1.89 之範圍：



(I-b)

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 為 1 至 5 之整數，

A 為具有取代基 R^5 之氧原子、硫原子、硒原或氮原子，

R^{1b} 為視情況地以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂環族烴基，

R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^8 和 R^9 係相同或不同，彼等係各為氫原子、烴基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，且當 m 為 2 或更多時，以 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^8 和 R^9 所示包含於一配位體之至少一

六、申請專利範圍

基與以 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^8 和 R^9 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，

R^7 為氫原子，

當 m 為 2 或更多時， $R^{1b}s$ 、 R^2s 、 R^5s 、 R^6s 、 R^7s 、 R^8s 或 R^9s 係相同或不同，

n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、

含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團係為相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之烯烴聚合觸媒，其中在化學式 (I)、(I-a) 和 (I-b) 中之每一個 A 均為氧原子。

5. 一種烯烴聚合觸媒係包含：

(A-1) 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項之任何一項之過渡金屬化合物，和

(B) 選自下列之至少一化合物：

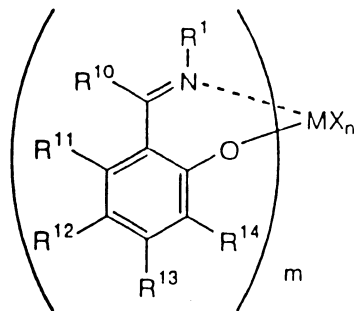
(B-1) 有機金屬化合物、

(B-2) 有機鋁氧基化合物、和

(B-3) 與過渡金屬化合物反應以形成離子配對之化合物。

六、申請專利範圍

6. 一種烯烴聚合觸媒，係包括如下式 (II) 所示之過渡金屬化合物：



(II)

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 是 1 或 2，

R¹ 為一種具有 18 到 30 碳原子之不被芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基，或為一種以芳環族烴加以取代之脂族烴基，

R¹⁰、R¹¹ 至 R¹³ 係為相同或不同，且彼等各為氫原子、烴基、以碳氫化合物取代之矽烷基、含氧基、含氮基或含硫基，且彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，

R¹⁴ 為烴基或碳氫化合物取代之矽烷基，

當 m 為 2 時，如 R¹⁰ 至 R¹⁴ 所示包含於一配位體之至少一基與 R¹⁰ 至 R¹⁴ 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，

當 m 為 2 時，R^{1a}s、R¹⁰s、R¹¹s、R¹²s、R¹³s 或

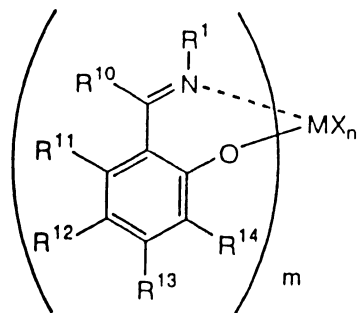
六、申請專利範圍

$R^{14}s$ 可為相同或不同，

n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團係為相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

7. 一種烯烴聚合觸媒，係包括如下式 (II) 所示之過渡金屬化合物：



(II)

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 是 1 或 2，

R^1 是一種具有 5 到 30 個碳原子之視情況地被芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基，

R^{10} 、 R^{11} 和 R^{13} 係為相同或不同，且彼等各為氫原子、烴基、以碳氫化合物取代之矽烷基、含氧基、

六、申請專利範圍

含氮基或含硫基，且彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，

R^{12} 為烴基、含氧基、含氮基或含硫基，

R^{14} 為烴基或碳氫化合物取代之矽烷基，

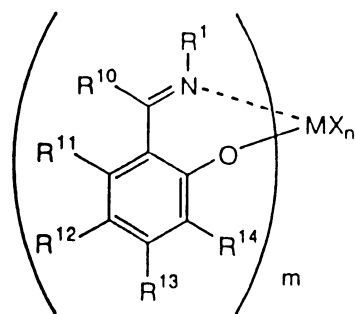
當 m 為 2 時，以 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於一配位體之至少一基與 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，

當 m 為 2 時， R^{1a_s} 、 R^{10_s} 、 R^{11_s} 、 R^{12_s} 、 R^{13_s} 或 R^{14_s} 係相同或不同，

n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍍基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團係相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

8. 一種烯烴聚合觸媒，係包括如下式 (II) 所示之過渡金屬化合物：



(II)

六、申請專利範圍

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 是 1 或 2，

R^1 為一種具有視情況地以芳族烴基或脂環族烴基加以取代且具有全部不少於 7 個碳原子之脂環族烴基，

R^{10} 、 R^{11} 和 R^{13} 係為相同或不同，且彼等各為氫原子、烴基、以碳氫化合物取代之矽烷基、含氧基、含氮基或含硫基，且彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，

R^{12} 為烴基、含氧基、含氮基或含硫基，

R^{14} 為烴基或碳氫化合物取代之矽烷基，

當 m 為 2 時，以 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於一配位體之至少一基與 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，

當 m 為 2 時， R^{1a_s} 、 R^{10_s} 、 R^{11_s} 、 R^{12_s} 、 R^{13_s} 或 R^{14_s} 係相同或不同，

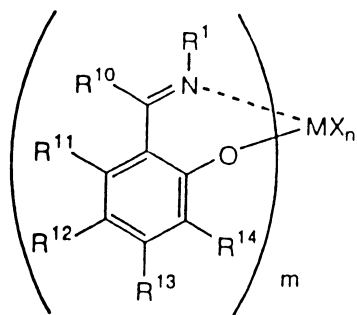
n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團係相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成

六、申請專利範圍

環。

9. 一種烯烴聚合觸媒，係包括如下式 (II) 所示之過渡金屬化合物：



(II)

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 是 1 或 2，

R¹ 係視情況地以芳族烴基或脂環族烴基取代之脂環族烴基，

R¹⁰、R¹¹ 和 R¹³ 係為相同或不同，且彼等各為氫原子、烴基、以碳氫化合物取代之矽烷基、含氧基、含氮基或含硫基，且彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，

R¹² 為烴基、含氧基、含氮基或含硫基，

R¹⁴ 係選自於具有 3 到 30 碳原子之分枝烷基，其中分枝烷基中的氫原子係為芳基、環狀飽和烴基、芳基、及烴基取代之矽烷基所取代，

當 m 為 2 時，以 R¹⁰ 至 R¹⁴ 所示包含於一配位體

六、申請專利範圍

之至少一基與 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，

當 m 為 2 時， $R^{1a}s$ 、 $R^{10}s$ 、 $R^{11}s$ 、 $R^{12}s$ 、 $R^{13}s$ 或 $R^{14}s$ 係相同或不同，

n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍍基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團係相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

10. 一種烯烴聚合觸媒，其係包括：

(A-2) 如申請專利範圍第 6 項至第 9 項之任何一項之過渡金屬化合物，和

(B) 選自下列之至少一種化合物：

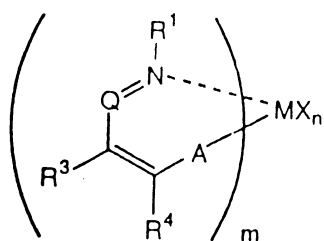
(B-1) 有機金屬化合物、

(B-2) 有機鋁氧基化合物、和

(B-3) 與過渡金屬化合物反應而形成離子配對之化合物。

11. 一種用於烯烴聚合之方法，其係包括在 60 到 250 °C 之聚合溫度範圍內，於含有以下式 (I) 所代表的過渡金屬化合物、並且中心金屬 M 的淨電荷參數係不超過 2.00 之烯烴聚合觸媒存在下進行烯烴之聚合，

六、申請專利範圍



(I)

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 為 1 至 5 之整數，

Q 為氮原子或具有取代基 R² 之碳原子，

A 為具有取代基 R⁵ 之氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

R¹ 為一種視情況地以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基，其中脂族烴基係具有 5 到 30 個碳原子，

R² 至 R⁵ 係相同或不同，彼等係各為氫原子、烴基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，且當 m 為 2 或更多時，以 R² 至 R⁵ 所示包含於一配位體之至少一基與以 R² 至 R⁵ 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，

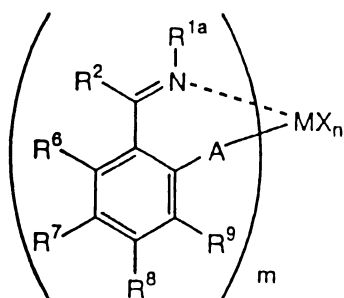
當 m 為 2 或更多時，R¹s、R²s、R³s、R⁴s 或 R⁵s 可為相同或不同，

六、申請專利範圍

n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團係相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

12. 一種用於烯烴聚合之方法，其係包括在 60 到 250 °C 之聚合溫度範圍內，於含有下式 (I-a) 所代表之過渡金屬化合物，且其中中心金屬 M 之淨電荷參數係在 1.70 至 2.00 之範圍的烯烴聚合觸媒之存在下，來進行烯烴之聚合：



(I-a)

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 為 1 至 5 之整數，

A 為具有取代基 R⁵ 之氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

R^{1a} 為一種視情況地以芳族烴基或脂環族烴基加以

六、申請專利範圍

取代之脂族烴基，其中脂族烴基係具有 5 到 30 個碳原子，

R^2 和 R^5 至 R^9 係相同或不同，彼等係各為氫原子、烴基、含氧基、含氮基、含硫基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，且當 m 為 2 或更多時，以 R^2 和 R^5 至 R^9 所示包含於一配位體之至少一基與以 R^2 和 R^5 至 R^9 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，且

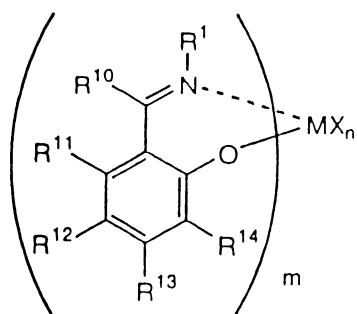
當 m 為 2 或更多時， $R^{1a}s$ 、 R^2s 、 R^5s 、 R^6s 、 R^7s 、 R^8s 或 R^9s 係相同或不同，

n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團係為相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

13. 一種用於烯烴聚合之方法，係包括在 60 到 250°C 之聚合溫度範圍內，於含有下式 (II) 所代表之過渡金屬化合物之烯烴聚合觸媒之存在下，來進行烯烴之聚合：

六、申請專利範圍



(II)

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 是 1 或 2，

R^1 為視情況地以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基，其中脂族烴基係具有不少於 5 之總碳原子，

R^{10} 和 R^{11} 至 R^{13} 係相同或不同，且彼等係各為氫原子、烴基、以碳氫化合物取代之矽烷基、含氧基、含氮基或含硫基，且彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，

R^{14} 為烴基或碳氫化合物取代之矽烷基，

當 m 為 2 時，如 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於一配位體之至少一基與 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，

當 m 為 2 時， R^1_s 、 R^{10}_s 、 R^{11}_s 、 R^{12}_s 、 R^{13}_s 或 R^{14}_s 係相同或不同，

n 為滿足 M 之價數，且

六、申請專利範圍

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團係為相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

14. 如申請專利範圍第 11 項至 13 項中任一項之用於烯烴聚合之方法，其中烯烴聚合觸媒係進一步包括：

(B) 選自下列之至少一種化合物：

(B-1) 有機金屬化合物；

(B-2) 有機鋁氧基化合物、和

(B-3) 與過渡金屬化合物反應而形成離子對之化合物。

15. 一種用於聚合烯烴之方法，其係包括在 60 到 250 °C 之聚合溫度範圍內，於含有如申請專利範圍第 3 項之烯烴聚合觸媒之存在下，進行烯烴之聚合。

16. 一種用於聚合烯烴之方法，其係包括在 60 到 250 °C 之聚合溫度範圍內，於含有如申請專利範圍第 4 項之烯烴聚合觸媒之存在下，進行烯烴之聚合。

17. 如申請專利範圍第 15 項或第 16 項之用於烯烴聚合之方法，其中聚合烯烴之觸媒係進一步包括：

(B) 選自下列之至少一種化合物：

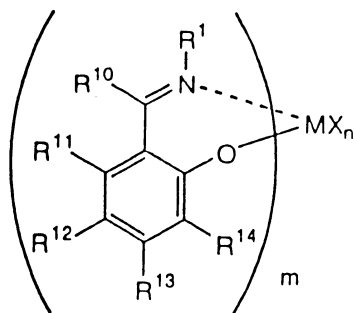
(B-1) 有機金屬化合物、

六、申請專利範圍

(B-2)有機鋁氧基化合物、和

(B-3)與過渡金屬化合物反應而形成離子配對之化合物。

18.一種用於烯烴聚合之方法，其係包括在 60 到 250 °C 之聚合溫度範圍內，於含有下式 (II) 所代表的過渡金屬化合物之烯烴聚合觸媒的存在下，進行烯烴之聚合，



(II)

其中

M 為週期表第 4 至 5 族之過渡金屬原子，

m 是 1 至 5 之整數，

R¹ 為視情況地以芳族烴基或脂環族烴基加以取代之脂族烴基，其中脂族烴基係具有不少於 5 之總碳原子，

R¹⁰、R¹¹ 至 R¹³ 係為相同或不同，且彼等各為氫原子、烴基、以碳氫化合物取代之矽烷基、含氧基、含氮基或含硫基，且彼等之兩種或多種可彼此鍵結形成環，

六、申請專利範圍

R^{14} 為烴基或碳氫化合物取代之矽烷基，

當 m 為 2 時，如 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於一配位體之至少一基與 R^{10} 至 R^{14} 所示包含於另一配位體之至少一基可彼此鍵結，

當 m 為 2 時， $R^{1a}s$ 、 $R^{10}s$ 、 $R^{11}s$ 、 $R^{12}s$ 、 $R^{13}s$ 或 $R^{14}s$ 可為相同或不同，

n 為滿足 M 之價數，且

X 為氫原子、鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘基、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更多時，以 X 所示之許多基團係為相同或不同，且以 X 所示之許多基團彼此可鍵結形成環。

19. 如申請專利範圍第 18 項之烯烴聚合觸媒，其中烯烴聚合觸媒係進一步包括：

(B) 選自下列之至少一種化合物：

(B-1) 有機金屬化合物，

(B-2) 有機鋁氧基化合物，和

(B-3) 與過渡金屬化合物反應而形成離子配對之化合物。