

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93123928

※ 申請日期：93.8.10

※IPC 分類：

C08F 4/70, 22/12, 32/68, 22/12, 23/28
C07F 15/04, 19/00

一、發明名稱：(中文/英文)

催化劑組合物及其製備以及其自乙烯系不飽和單體製備聚合物之用途

A CATALYTIC COMPOSITION AND ITS PREPARATION AND USE FOR
PREPARING POLYMERS FROM ETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMERS

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：(中文/英文) 愛德樂 馬可 S / ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·賓州 19106-2399·費城·獨立大道西區 100 號

100 Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania

19106-2399, U. S. A.

國 籍：(中文/英文) 美國 / U. S. A.

三、發明人：(共3人)

姓 名：(中文/英文)

1. 固島 布萊恩 萊斯里 / GOODALL, BRIAN LESLIE

2. 佩托夫 珍妮佛 琳 / PETOFF, JENNIFER LYNN

3. 沈瀚 / SHEN, HAN

國 籍：(中文/英文)

1. 英國 / U. K. 2. 美國 / U. S. A. 3. 中國大陸 / P. R. C.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003 年 08 月 21 日；60/496,873（主張優先權）
2. 美國；2004 年 04 月 02 日；60/559,243（主張優先權）
3. 美國；2004 年 05 月 28 日；10/857,330（主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

本專利申請案係衍生來自以下之優先權：2003年8月21日提出申請之美國專利申請案序號60/496,873；與2004年4月2日提出申請之美國專利申請案序號60/559,243。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於催化劑組合物，及製備該催化劑組合物之方法。本發明進一步關於一種在催化劑組合物存在下使烯系不飽和單體包括非極性烯烴單體、極性烯烴單體及其組合聚合之方法，以及藉以製成之聚合物。

【先前技術】

聚烯烴與聚丙烯酸酯兩者係於1930代發現其起源。在其初始，兩種聚合物族群係使用自由基化學製成，且於七十年後，丙烯酸系聚合物係持續主要使用自由基化學製成，主要以批次模式進行。另一方面，乙烯聚合作用已享有多項突破，以致現今被製成之聚乙烯係優先(>80%)藉由連續製程，使用過渡金屬催化劑製成。過渡金屬催化劑之利用，具有顯著地經改良之經濟效益(低能量、低壓製程)，經大為改良之產物性質(例如超薄塑膠袋之強度)，造成新產物(新等級之聚乙烯、彈性體、醫藥包裝)及甚至是品牌新聚合物(例如聚丙烯)，此係由於藉由此等催化劑所賦與聚合物構造之分子級次控制所致。

自1953年KarlZiegler關於乙烯之過渡金屬催化聚合之發現而獲得諾貝爾獎起，烯烴聚合催化作用之進展已涉及聚合物科學與有機金屬化學之豐富結合。成功事項包括

對抗酵素活性之催化劑之發展，及會產生具有受控分子量與有規立構度之聚烯烴之系統之發展。在十足對比下，儘管幾乎 50 年來，受到所預測與將變得易於取得之新穎商品有關聯之巨大利益所激勵之密集活動與進展，仍然沒有商業上可用之催化劑，用於丙烯酸酯之聚合作用或單純烯烴與極性官能性單體之受控共聚合作用。

目前，乙烯與極性單體譬如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及醋酸乙烯酯之共聚合作用之商業化製程，係採用自由基製程，其中極性官能基之併入係為相對較無規則。自由基引發劑橫越整個丙烯酸系聚合物市場之利用，係於聚合物構造(有規立構度或結晶度、阻斷性、分子量及分子量分佈)上獲得極少或無控制，且因此限制材料性能特質之可達到範圍。由於此等自由基製程需要極端壓力，故其係伴隨著高資本投資與製造成本，及當然是增加之安全性危害。

於整體工業上，仍需要能夠以受控方式使極性單體聚合之新穎分子催化劑，且使該相同單體與烯烴(例如乙烯、丙烯、苯乙烯、辛烯、降冰片烯)於溫和反應條件下，及以立體規則("有規立構")型式共聚合。在改變聚合物性質而可採用之許多途徑中，併入官能基至其他情況下為非極性之材料中，係最為重要。極性基團係行使對於重要聚合物性質之控制，譬如韌度、黏著性、障壁性質及表面性質。此等聚合物性質係顯現在摻有該聚合物之材料性質上，譬如耐溶劑性、與其他聚合物之溶混性及流變性質，導致產物性能，譬如塗刷性、適印性、光澤、硬度及耐損傷性。

藉由併入極性基團至烴聚合物中，譬如聚乙烯、聚丙烯及聚苯乙烯，則不僅與結晶度有關聯之重要性質(模數、強度、耐溶劑性等)被保持著，而且新穎性質亦被表現。

於近年來，晚期過渡金屬催化劑已吸引注意，不僅是關於 α -烯烴之聚合作用，而且更重要的是，關於烴單體與易於取得之極性單體譬如丙烯酸酯與醋酸乙烯酯之共聚合作用。只在極最近，提供過渡金屬催化併入丙烯酸酯單體至直鏈聚乙烯中之真正第一個實例之此等單金屬為中心之催化劑，才被証實。很不幸地，所有此等報告均描述催化劑具有不良性能；低生產率，低分子量共聚物，及低含量之極性單體併入。

對於單金屬為中心催化劑之總體焦點，係顯見於此領域之無數論文與回顧。例如，Rolf Muelhaupt 在"發現齊格勒催化劑後五十年之催化聚合與後聚合催化作用"，*Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 289-327 中，絕妙地且全面性地回顧五十年發展，而再一次吾人指出最重要事件是，唯有單一金屬或單金屬催化劑被描述與回顧-而不管催化劑是否以早期過渡金屬譬如鈦或鋯，或晚期過渡金屬譬如鎳與鈮為基料，或無論此等催化劑係在 1950 年代、60 年代、70 年代、80 年代、90 年代或現代被研究。於 Muelhaupt 參考資料(見上文)第 298 頁上之圖 12 與 13，係明白地摘述此種專注於單金屬中心之情況，而非本發明含有金屬原子對之錯合物。

專利案號 US6303724 揭示利用特定單金屬陽離子性 Pd

錯合物，使降冰片烯與丙烯酸酯單體之混合物聚合，以製造降冰片烯/丙烯酸酯組合物。很不幸地，專利案號 US6303724 之方法係產生混合物，其中共聚物含量很低(參閱本文之比較實例)，事實上太低，以致此等聚合物混合物無益於純共聚物可以有利結果採用之用途上。事實上，於降冰片烯與丙烯酸酯兩種單體存在下，此等單金屬陽離子性 Pd 錯合物僅獲得降冰片烯之均聚物，未具有丙烯酸酯併入，或至多為具有單一丙烯酸酯單體被併入作為末端基之均聚物。

【發明內容】

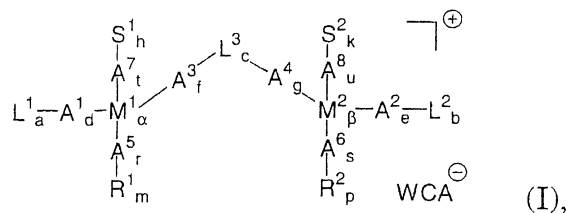
吾人已驚訝地發現一種催化劑組合物，其包含新穎族群之陽離子性金屬對錯合物，其在烯系不飽和單體之均-與共聚合作用中極具活性。可使用本發明催化劑組合物藉由催化作用聚合之烯系不飽和單體，包括非極性烯烴單體、極性烯烴單體及其組合。此新穎族群之催化劑組合物包含陽離子性金屬對錯合物，其中陽離子性金屬對錯合物包含至少一種金屬原子對，且金屬原子對之各金屬具有四(4)個被佔據之配位位置。

本發明之一方面係針對催化劑組合物，其包含至少一種陽離子性金屬對錯合物，其中：

該陽離子性金屬對錯合物包含至少一種金屬原子對，該對係包含第一金屬原子 M^1 ，與第二金屬原子 M^2 ；

該對之該第一金屬原子與該第二金屬原子具有經過空間核間距離為至少 1.5 埃，而不超過 20 埃；且

該陽離子性金屬對錯合物係為根據式 I 之錯合物



其中：

M^1 表示第一金屬原子，選自包括：鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；

M^2 表示第二金屬原子，選自包括：鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；

L^1 表示一組第一配位體；

L^2 表示一組第二配位體；

L^3 表示一組第三配位體；

R^1 表示一組第一含陰離子性烴基之基團；

R^2 表示一組第二含陰離子性烴基之基團；

S^1 表示一組第一不安定配位體；

S^2 表示一組第二不安定配位體；

$A^1 - A^8$ 各表示一組配位鍵；

WCA 表示微弱配位陰離子；

a 、 b 、 h 、 k 、 m 及 p 係選自 0 或 1；

α 、 β 及 c 各等於 1；

d 、 e 、 r 、 s 、 t 及 u 係選自 0、1、2 或 3；且

f 與 g 係選自 1、2、3 或 4；及

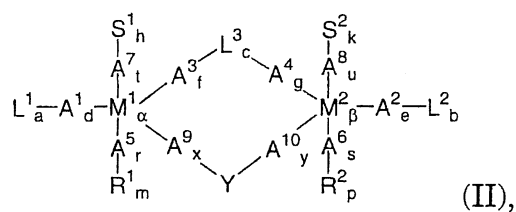
其中： $0 \leq d+e \leq 5$ ； $1 \leq m+p \leq 2$ ； $1 \leq r+s \leq 5$ ； $0 \leq t+u \leq 5$ ；2

$\leq f+g \leq 7$ ；總和 $d+f+r+t=4$ ；及總和 $e+g+s+u=4$ 。

本發明之第二方面係針對一種聚合系統，其包含如請求項 1 之催化劑組合物，與至少一種烯系不飽和單體，其中該第一金屬原子與該第二金屬原子在烯系不飽和單體聚合之催化作用期間，顯示合作性。

本發明之第三方面係針對一種製備該請求項 1 催化劑組合物之方法，其包括以下步驟：

(i) 提供至少一種根據式 II 之先質錯合物



其中：

M^1 表示第一金屬原子，選自包括：鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；

M^2 表示第二金屬原子，選自包括：鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；

L^1 表示一組第一配位體；

L^2 表示一組第二配位體；

L^3 表示一組第三配位體；

R^1 表示一組第一含陰離子性烴基之基團；

R^2 表示一組第二含陰離子性烴基之基團；

S^1 表示一組第一不安定配位體；

S^2 表示一組第二不安定配位體；

A^1-A^{10} 各表示一組配位鍵；及

Y 表示脫離基；

(ii) 將該先質錯合物與至少一種活化劑成份合併；

(iii) 自該先質錯合物移除該脫離基 Y；及

(iv) 以至少一種置換部份基團置換該脫離基 Y。

第四方面為製備至少一種加成聚合物之方法，其包括以下步驟：

(a) 合併：

(i) 至少一種根據請求項 1 之催化劑組合物；與

(ii) 至少一種烯系不飽和單體；與

(b) 於該催化劑組合物存在下，使該烯系不飽和單體聚合，以形成加成聚合物。

於本文中使用的下列術語具有以下定義：

"範圍" 於本文中，範圍之揭示內容係採用下限與上限形式。可能有一或多個下限，與獨立之一或多個上限。特定範圍係藉由選擇一個下限與一個上限而被界定。於是，經選擇之下限與上限係界定特定範圍之邊界。可依此方式界定之所有範圍係為內含且可合併，意謂任何下限可與任何上限合併，以描繪一範圍。

"催化劑組合物" 為一種組合物，其包含至少一種"陽離子性金屬對錯合物"，其中陽離子性金屬對錯合物包含至少一種"金屬原子對"。各金屬原子對包含單一"第一金屬原子"，以符號" M^1 " ("金屬原子 M^1 ") 表示，與單一"第二金屬原子"，以符號" M^2 " ("金屬原子 M^2 ") 表示。

關於陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對之"經過空間核間金屬原子對距離"(於本文中可交換地指稱為"經過空間核間距離")係為在金屬原子對之第一金屬原子 M^1 核與該對之第二金屬原子 M^2 核間之距離。此經過空間核間距離係等於或小於"經過鍵結核間距離"，其係為沿著連接鍵結軌跡之距離。例如，若金屬-金屬鍵結存在於金屬原子對之 M^1 與 M^2 之間，則經過空間核間距離與金屬-金屬經過鍵結距離係為相同。若此金屬原子對亦具有第三配位體作為橋接部份基團，在 M^1 與 M^2 之間，則沿著該第三配位體之鍵結，從 M^1 至 M^2 之距離，係大於經過空間距離。

關於陽離子性金屬對錯合物之金屬對之"經過空間核間金屬原子對距離"，可使用一般熟諳計算化學技藝者已知之量子化學計算方法測定。例如，適合與本發明一起使用之量子化學計算方法，包括密度功能性方法，譬如 Jaguar™ 軟體 5.0 版。對特定陽離子性金屬對錯合物，一般熟諳計算化學技藝者可利用已被接受之化學連接規則，"LACVP 基礎組合"與"B3LYP 功能性"，以計算關於該陽離子性金屬對錯合物之金屬對之原子間金屬-金屬距離(意即經過空間核間金屬原子對距離)。使用 Jaguar™ 軟體 5.0 版，陽離子性金屬對錯合物之結構係經幾何最佳化，使用具有適當原子連接性之結構作為起始點。於是，關於該錯合物之金屬對之金屬-金屬原子間距離(意即"經過空間核間金屬對距離")可自幾何最佳化結構之原子笛卡兒座標測得。Jaguar™ 軟體 5.0 版與 Jaguar5.0 操作手冊，2003 年 1 月，可得自

Schrodinger, L. L. C., 120 West 45th Street, 32nd Floor, New York, NY 10036。

金屬原子對之第一金屬原子與第二金屬原子可在烯系不飽和單體之聚合作用期間進一步顯示"合作性"，其中合作性係意謂第一金屬原子將正面地影響第二金屬原子使烯系不飽和單體聚合之能力，或第二金屬原子將正面地影響第一金屬原子使烯系不飽和單體聚合之能力，或兩者。在此種具體實施例中，因此係包括一種聚合系統，其包含本發明之催化劑組合物，與至少一種烯系不飽和單體，其中第一金屬原子與第二金屬原子在烯系不飽和單體聚合之催化作用期間，係顯示合作性。不希望被任何特定理論所束縛，一般認為當金屬原子對之兩種金屬顯示合作性時，該合作性可例如採用以下形式，其中該對之一種金屬係有利地修改該對之另一種金屬，或插入之烯系不飽和單體，或生長自該金屬原子對或者與其締合之任何聚合物鏈部份之電子、立體或其他空間環境。在某些具體實施例中，單一烯系不飽和單體可變成連接至金屬原子對之各成員，或者與其締合，無論是相繼地或同時地，在其藉由被該金屬原子對所催化之插入聚合作用而併入聚合物期間。

"配位鍵"可為在第一金屬原子 M^1 之"配位位置"，與下列任一個間之鍵結：第一配位體；橋接部份基團；第一陰離子性烴基；第一不安定配位體；或金屬原子 M^2 。"配位鍵"亦可為在第二金屬原子 M^2 之"配位位置"與下列任一個間之鍵結：第二配位體；橋接部份基團；第二陰離子性烴

基；第二不安定配位體；或金屬原子 M^1 。一組配位鍵係以符號 "A" 表示，具有上標表示該鍵結在 "陽離子性金屬對錯合物化學式" 中之位置 (見下文)，及下標表示配位鍵之數目。

"配位體" 一詞具有其在有機金屬化學中之一般意義。"配位體" 為帶有一或多個 "供體位置" 之部份基團，其中 "供體位置" 為富含電子位置 (例如未共用電子對)，能夠與金屬原子形成 "配位鍵"，其方式是供給電子密度至該金屬原子上之未被佔用 (意即缺電子) "配位位置"。配位體係被稱為 "佔據該金屬原子上之配位位置"。或者，配位體係被稱為 "配位地結合" 至金屬原子。當一或多個配位鍵存在於配位體與金屬原子之間時，該配位體與該金屬原子兩者係被稱為 "參與" 各此等配位鍵。

"中性電子供體配位體" 係為任何配位體，當以其閉殼層電子組態自金屬原子移除 (意即一或多個配位鍵被斷裂) 時，具有中性電荷。例如，三苯膦係為中性電子供體配位體。

"單齒合配位體" 為帶有單一 "供體位置" 之配位體。例如，三苯膦為單齒合配位體，其中磷未共用電子對係為能夠配位至金屬原子 (意即佔據其配位位置) 之供體位置。

"二齒合配位體" 為帶有兩個供體位置之配位體。例如，1,2-雙 (二苯基膦基) 乙烷為二齒合配位體。二齒合配位體之兩個供體位置之每一個，能夠對相同金屬原子形成一個配位鍵。或者，二齒合配位體之一個供體位置可對一

個金屬原子形成配位鍵，同時相同二齒合配位體之另一個供體位置可對不同金屬原子形成配位鍵。

"多齒合配位體"帶有兩個或多個供體位置，其每一個係能夠配位至金屬原子。例如，五甲基二乙三胺係為具有三個此種供體位置之多齒合配位體。假若一些考量譬如立體與電子因素允許，則多齒合配位體之各供體位置能夠形成對相同金屬原子之配位鍵。或者，多齒合配位體之至少一個供體位置可形成對一個金屬原子之配位鍵，同時相同多齒合配位體之至少一個其他供體位置可形成對不同金屬原子之配位鍵，且此兩個金屬原子之每一個可在相同金屬原子對中，或在含有一或多個金屬原子對之錯合物之兩個不同金屬原子對中。"二齒合配位體"係為"多齒合配位體"之特殊情況。

進一步可能的是，比配位體之所有供體位置少之位置可實際上參與配位鍵。因此，對任何配位體，該配位體之"有效供體位置數目"係等於實際上參與配位鍵之供體位置數目。其結果是，"有效地單齒合之配位體"係為具有總共一個供體位置參與配位鍵之配位體。同樣地，例如，"有效地二齒合"、"有效地三齒合"、"有效地四齒合"、"有效地五齒合"及"有效地六齒合"配位體，係個別具有二、三、四、五及六個供體位置參與配位鍵。作為進一步實例，五甲基二乙三胺具有三個胺末共用電子對，作為供體位置，且因此是三齒合配位體。若此三胺之胺末共用電子對中只有兩個參與和金屬原子對之一個金屬或兩個金屬之配位鍵，則

此三胺關於該金屬原子對係為有效地二齒合。若此等電子對中只有一個參與和金屬之配位鍵，則此三胺係為有效地單齒合。作為進一步實例，烯丙基陰離子係為有效地單齒合，呈其 η^1 -烯丙基形式，但有效地二齒合，呈其 η^3 -烯丙基形式。

"第一配位體"可為能夠參與和金屬原子對之金屬原子 M^1 之一或多個配位鍵，然而不同時參與和該相同金屬原子對之金屬原子 M^2 之配位鍵之任何配位體。

"第二配位體"可為能夠參與和金屬原子對之金屬原子 M^2 之一或多個配位鍵，然而不同時參與和該相同金屬原子對之金屬原子 M^1 之配位鍵之任何配位體。

本發明之"第三配位體"可為能夠同時參與和相同金屬原子對之各金屬原子 M^1 與金屬原子 M^2 之至少一個配位鍵之任何配位體。

"不安定中性電子供體配位體"係為不會強烈地結合至金屬原子(例如 M^1 或 M^2)且容易地自其被置換之任何中性電子供體配位體。"不安定中性電子供體配位體"與"不安定配位體"之術語，可於本文中交換使用。

"第一不安定配位體"係為能夠參與和金屬原子 M^1 之配位鍵，然而不同時參與和金屬原子 M^2 之配位鍵之不安定配位體。

"第二不安定配位體"係為能夠參與和金屬原子 M^2 之配位鍵，然而不同時參與和金屬原子 M^1 之配位鍵之不安定配位體。

陰離子性配位體係為任何配位體，當以其閉殼層電子組態自金屬原子(例如 M^1 或 M^2)移除時，係具有陰電荷。

於本文中可交換地被稱為"對-偶合部份基團"之"多(金屬對)偶合部份基團"係為能夠同時參與和單一錯合物之至少兩個金屬原子對之每一個之至少一個配位鍵之任何多齒合配位體部份基團。"對-偶合部份基團"包含多重供體位置，具有限制(例如立體限制、電子限制或兩者)，允許一或多個此等供體位置參與和一個金屬對之配位鍵，而同時一或多個其中之其他供體位置係參與和另一個金屬對之配位鍵。雖然不希望被任何特定理論所束縛，但咸認可同時參與和相同對-偶合部份基團之一或多個配位鍵之金屬對數目，係受一些考量所支配，例如：對-偶合部份基團之立體限制；對-偶合部份基團之供體位置之電子限制；在金屬原子對之內及其中有多重金屬原子對在相同錯合物中，介於金屬原子對間之金屬原子 M^1 與 M^2 之電子與空間特性；同時參與和各金屬原子對之任一個金屬原子 M^1 或 M^2 之一或多個配位鍵之任何其他第一配位體、第二配位體、橋接部份基團、第一含陰離子性烴基之基團、第二含陰離子性烴基之基團、第一不安定配位體、第二不安定配位體或脫離基之立體與電子特性；對-偶合部份基團對金屬對之莫耳比；及供體位置之易進入性(例如對-偶合部份基團可為多孔性聚合物結構，其中一些供體位置可能不易接受金屬原子對)。再者，可能配位地結合至單一對-偶合部份基團之金屬原子對之最大數目，係等於在該對-偶合部份基團上之

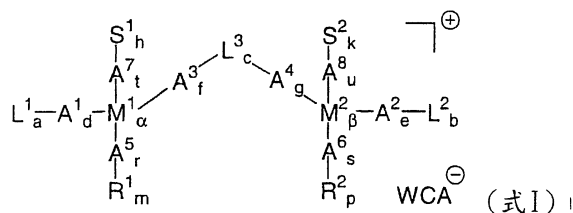
供體位置數目。但是，一或多個前文所列示之限制可能介入，而限制實際上結合至單一對-偶合部份基團之金屬原子對數目，至低於最大值之數目。亦可能情況是，單一對-偶合部份基團可參與和單一金屬對之金屬原子 M^1 與 M^2 之一或兩者之多重配位鍵。對於對-偶合部份基團之大小，沒有特定限制。例如，對-偶合部份基團可為帶有供體位置之大網狀樹脂（見下文）、冠狀醚或其他帶有多重供體位置之巨觀結構。

"對-偶合部份基團"係為能夠參與和本發明錯合物之兩個或多個金屬原子對之配位鍵之部份基團，當然其條件是該錯合物具有至少兩個金屬原子對，且一些限制，譬如剛才所列舉者，係允許對於多重金屬原子對之配位鍵。下列本發明之錯合物可含有一或多個對-偶合部份基團：陽離子性金屬對錯合物；與先質錯合物，包括完全-(金屬對)先質錯合物；第一個半-(金屬對)先質錯合物；及第二個半-(金屬對)先質錯合物。當兩個或多個金屬原子對存在於本發明之錯合物中時：所有金屬原子 M^1 可為相同（例如，全部可為 Ni）；所有金屬原子 M^2 可為相同；金屬原子 M^1 可每對不同（例如一個可為 Ni，而另一個為 Pd）；且金屬原子 M^2 可每對不同。在第一個與第二個半-(金屬對)錯合物之情況中，無論是金屬原子 M^1 或 M^2 ，但非兩者，將存在於半-(金屬對)錯合物之各對中。"對-偶合部份基團"可為下列之任一個：第一配位體、第二配位體、第三配位體、第一不安定配位體、第二不安定配位體、第一烴基、第二烴基或其

組合。

"微弱配位陰離子" ("WCA") 為僅微弱地與陽離子性金屬對錯合物締合之陰離子。WCA 係足夠不安定，以被中性路易士鹼、溶劑或單體置換。更明確言之，WCA 係充作對於陽離子性金屬對錯合物之安定化陰離子，且不會轉移足夠電子密度至陽離子性金屬對錯合物，以形成中性產物。WCA 為相對較惰性，因其係為非氧化性、非還原性及非親核性。

"陽離子性金屬對錯合物" 為以下列 "陽離子性金屬對錯合物化學式" ("式 I") 表示之錯合物：



且下述符號與下標，在陽離子性金屬對錯合物化學式中，均具有以下意義：

符號 " M^1 " 與 " M^2 " 個別表示金屬原子對之第一金屬原子，與金屬原子對之第二金屬原子。在符號 " M^1_{α} " 上之陽離子性金屬對化學式下標 " α "，係指示金屬原子 M^1 是否存在 ($\alpha=1$) 或不存在 ($\alpha=0$) 於陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對中。在符號 " M^2_{β} " 上之陽離子性金屬對化學式下標 " β "，係指示金屬原子 M^2 是否存在 ($\beta=1$) 或不存在 ($\beta=0$) 於陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對中。由於金屬原子 M^1 與 M^2 兩者必須存在於陽離子性金屬對錯合物之任何金屬原子對中，故有下列關係式存在： $\alpha = \beta = 1$ 。

符號 " L^1 " 表示 "一組第一配位體"，其中 "第一配位體" 為配位地結合至金屬原子 M^1 ，但不配位地結合至金屬原子 M^2 之配位體。此組第一配位體可交換地被稱為 "組合 L^1 "。" L_a^1 " 之陽離子性金屬對-錯合物化學式下標 " a "，係等於整數 0 或 1 之任一個。當 " a "=1 時，組合 L^1 包含一或多個第一配位體。當 " a "=0 時，組合 L^1 為 "空的"。當配位體組為空的時，該配位體組未含有配位體。例如，當 " a "=0 時，組合 L^1 未含有第一配位體。

符號 " L^2 " 表示 "一組第二配位體"，其中 "第二配位體" 為配位地結合至金屬原子 M^2 ，但不配位地結合至金屬原子 M^1 之配位體。此組第二配位體可交換地被稱為 "組合 L^2 "。" L_b^2 " 之陽離子性金屬對-錯合物化學式下標 " b "，係等於 0 或 1 之任一個。當 " b "=1 時，組合 L^2 包含一或多個第二配位體。當 " b "=0 時，組合 L^2 為空的。

符號 " L^3 " 表示 "一組橋接部份基團"。"橋接部份基團" 為配位地結合至相同金屬原子對之金屬原子 M^1 與金屬原子 M^2 兩者之部份基團。金屬-金屬鍵結為橋接部份基團之一種特殊情況，其中部份基團為鍵結本身，且除了金屬-金屬鍵結之兩個金屬原子以外，未涉及其他原子。此組橋接部份基團可交換地被稱為 "組合 L^3 "。" L_c^3 " 之陽離子性金屬對-錯合物化學式下標 " c "，在陽離子性金屬對錯合物化學式中等於 1，顯示組合 L^3 包含一或多個橋接部份基團。

符號 " R^1 " 表示 "一組第一含陰離子性烴基之基團"，配位地結合至金屬原子 M^1 ，但不結合至金屬原子 M^2 。此組第

一含陰離子性烴基之基團可交換地被稱為"組合 R^1 "。此處，"第一烴基"一詞可與"第一含陰離子性烴基之基團"一詞交換使用。" R^1_m "之陽離子性金屬對-錯合物化學式下標" m "，係等於 0 或 1 之任一個。當" m "=1 時，組合 R^1 包含一或多個第一烴基。當" m "=0 時，組合 R^1 為空的。

符號" R^2 "表示"一組第二含陰離子性烴基之基團"，配位地結合至金屬原子 M^2 ，但不結合至金屬原子 M^1 。此組第二含陰離子性烴基之基團可交換地被稱為"組合 R^2 "。此處，"第二烴基"一詞可與"第二含陰離子性烴基之基團"一詞交換使用。" R^2_p "之下標" p "係等於整數 0 或 1 之任一個。當下標" p "=1 時，組合 R^2 包含一或多個第二烴基。當下標" p "=0 時，組合 R^2 為空的。若組合 R^1 與 R^2 之一為空的，則另一個組合必須含有至少一個烴基之關係，係以下列關係式表示： $1 \leq m+p \leq 2$ 。

烴基亦可同時參與相同金屬原子對之各第一金屬原子 M^1 與第二金屬原子 M^2 之至少一個配位鍵。此情況係於本文中被描述為"第三含陰離子性烴基之基團"，或者"第三烴基"。"第三烴基"係為"橋接部份基團" L^3 之特殊情況。

"含陰離子性烴基之基團"(可交換地稱為"烴基")係為任何烴基，當以其閉殼層電子組態自金屬原子(例如 M^1 或 M^2)移除時，具有陰電荷。在本發明之任何錯合物中，其中第一烴基與第二烴基均存在下，其可為相同或不同。當一組 R^1 含有一個以上第一烴基時，此等第一烴基可全部相同，或一或多個可與該組合 R^1 之至少一個其他第一烴基不

同。當一組 R^2 含有一個以上之第二烴基時，此等第二烴基可全部相同，或一或多個可與該組合 R^2 之至少一個其他第二烴基不同。

符號 " S^1 " 表示 "一組第一不安定配位體"，其中 "第一不安定配位體" 係為配位地結合至金屬原子 M^1 ，但不配位地結合至金屬原子 M^2 之不安定配位體。此組第一不安定配位體可交換地被稱為 "組合 S^1 "。" S^1_h " 之陽離子性金屬對-錯合物化學式下標 " h "，係等於 0 或 1 之任一個。當 " h "=1 時，組合 S^1 係包含一或多個第一不安定配位體。當 " h "=0 時，組合 S^1 為 "空的"。當不安定配位體組為空的時，該不安定配位體組未含有配位體。例如，當 " h "=0 時，組合 S^1 為空的。當組合 S^1 含有一個以上之第一不安定配位體時，此等第一不安定配位體可全部相同，或一或多個可與該組 S^1 之至少一個其他第一不安定配位體不同。

符號 " S^2 " 表示 "一組第二不安定配位體"，其中 "第二不安定配位體" 係為配位地結合至金屬原子 M^2 ，但不配位地結合至金屬原子 M^1 之不安定配位體。此組第二不安定配位體可交換地被稱為 "組合 S^2 "。" S^2_k " 之陽離子性金屬對-錯合物化學式下標 " k "，係等於 0 或 1 之任一個。當 " k "=1 時，組合 S^2 包含一或多個第二不安定配位體。當 " k "=0 時，組合 S^2 為空的。當一組 S^2 含有一個以上之第二不安定配位體時，此等第二不安定配位體可全部相同，或一或多個可與該組 S^2 之至少一個其他第二個不安定配位體不同。在本發明之任何陽離子性金屬對錯合物中，其中第一不安定配位

體與第二個不安定配位體均存在下，其可為相同或不同。

不安定配位體亦可同時參與相同金屬原子對之各第一金屬原子 M^2 與第二金屬原子 M^2 之至少一個配位鍵。此情況係於本文中被描述為"第三不安定配位體"。"第三不安定配位體"係為"橋接部份基團" L^3 之特殊情況。

符號" A^1 "表示一組配位鍵，介於組合 L^1 之任何第一配位體與陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對之第一金屬原子 M^1 之間。

符號" A^2 "表示一組配位鍵，介於組合 L^2 之任何第二配位體與陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對之第二金屬原子 M^2 之間。

符號" A^3 "表示一組配位鍵，介於組合 L^3 之任何橋接部份基團與陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對之第一金屬原子 M^1 之間。

符號" A^4 "表示一組配位鍵，介於組合 L^3 之任何橋接部份基團與陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對之第二金屬原子 M^2 之間。

符號" A^5 "表示一組配位鍵，介於組合 R^1 之任何第一烴基與陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對之第一金屬原子 M^1 之間。

符號" A^6 "表示一組配位鍵，介於組合 R^2 之任何第二烴基與陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對之第二金屬原子 M^2 之間。

符號" A^7 "表示一組配位鍵，介於組合 S^1 之任何第一不

安定配位體與陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對之第一金屬原子 M^1 之間。

符號 " A^8 " 表示一組配位鍵，介於組合 S^2 之任何第二不安定配位體與陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對之第二金屬原子 M^2 之間。

任何以符號 " A " 表示之配位鍵組，可交換地被稱為 "組合 A "。例如，以符號 " A^1 " 表示之配位鍵組可交換地被稱為 "組合 A^1 "。

若任何組合 L^1 、 L^2 、 R^1 、 R^2 、 S^1 及 S^2 為空的，則表示直接與該組合締合之任何配位鍵之任何符號 " A " 之陽離子化學式下標係等於 0。例如，若組合 L^1 為空的，則 " L_a^1 " 之 " a " 等於 0，且 " A_d^1 " 之 " d " 亦等於 0。其結果是，若任何陽離子性金屬對-錯合物化學式下標 " a "、" b "、" h "、" k "、" m " 及 " p " 等於 0，則其相應之陽離子性金屬對-錯合物化學式下標 " d "、" e "、" t "、" u "、" r " 及 " s " 係個別等於 0。此等關係亦存在於 "先質錯合物化學式" 之先質化學式下標 (見下文) 中。

若任何組合 L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 、 R^2 、 S^1 及 S^2 係被佔據，意即含有至少一個其組合之成員，則表示直接與該組合之成員締合之任何配位鍵之任何符號 " A " 之陽離子性金屬對-錯合物化學式下標，係等於至少 1。意即，對被佔據之任何組合 L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 、 R^2 、 S^1 及 S^2 而言，其相應之陽離子性金屬對-錯合物化學式下標 d 、 e 、 f 、 g 、 r 、 s 、 t 或 u 將個別等於至少 1。例如，若 "陽離子性金屬對錯合物" 之組合

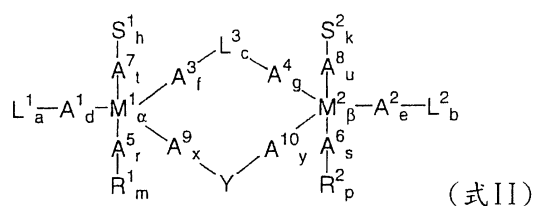
L^1 係被佔據，則 " L_a^1 " 之 " a " 等於 1，與 " A_d^1 " 之 " d " 等於至少 1。再者，若任何組合 L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 、 R^2 、 S^1 及 S^2 係被佔據，且表示直接與該組合之一或多個成員締合之配位鍵之符號 " A " 之陽離子性金屬對-錯合物化學式下標，係等於至少 2，藉由該下標顯示之多個配位鍵可全部出自該組合之單一成員，或者，出自該組合之一個以上成員。例如，若 " A_e^2 " 之 " e " 等於整數 3，則組合 L^2 可含有一、二或三個第二配位體。在此實例中，組合 L^2 可含有任何此等組合：三個有效地單齒合第二配位體（見上文）；一個有效地單齒合第二配位體與一個有效地二齒合第二配位體；或一個有效地三齒合第二配位體。

當 "金屬-金屬鍵結" 存在於陽離子性金屬對錯合物之金屬原子對之第一金屬原子 M^1 與第二金屬原子 M^2 之間時，該金屬-金屬鍵結之存在係顯示於陽離子性金屬對錯合物化學式中，其方式是使下標 " f " 與 " g " 兩者增量達 1。在金屬-金屬鍵結之此特殊情況中， A^3 鍵結與 A^4 鍵結之組合係表示一個單鍵，因為沒有原子存在於橋接部份基團中，意即，在金屬原子 M^1 與金屬原子 M^2 間之鍵結之電子雲，係為橋接部份基團。此相同形式論，其中下標 " f " 與 " g " 兩者係被增量達 1 以顯示金屬-金屬鍵結，係適用於當金屬-金屬鍵結存在於本發明 "先質錯合物" 之第一金屬原子 M^1 與第二金屬原子 M^2 之間時（意即當先質錯合物為完全-(金屬對)先質錯合物時）。

"陽離子性金屬對-錯合物化學式下標" 具有無論是正

整數或零之數值： a 、 b 、 h 、 k 、 m 及 p 係選自 0 或 1； α 、 β 及 c 各等於 1； d 、 e 、 r 、 s 、 t 及 u 係選自 0、1、2 或 3； f 與 g 係選自 1、2、3 或 4； $0 \leq d+e \leq 5$ ； $1 \leq m+p \leq 2$ ； $1 \leq r+s \leq 5$ ； $0 \leq t+u \leq 5$ ； $2 \leq f+g \leq 7$ ；總和 $d+f+r+t=4$ ；及總和 $e+g+s+u=4$ 。

"先質錯合物"為根據下列"先質錯合物化學式"("式 II")之錯合物：



"先質錯合物化學式"之符號" M^1 "、" M^2 "、" R^1 "、" R^2 "、" L^1 "、" L^2 "、" L^3 "、" S^1 "及" S^2 "個別具有與"陽離子性金屬對錯合物化學式"之符號 M^1 、 M^2 、 R^1 、 R^2 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 S^1 及 S^2 之相同意義。

"先質錯合物化學式"之符號" A^1 "、" A^2 "、" A^3 "、" A^4 "、" A^5 "、" A^6 "、" A^7 "及" A^8 "個別具有與"陽離子性金屬對錯合物化學式"之符號 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 及 A^8 之相同意義。

雖然"陽離子性金屬對錯合物"之至少一個金屬原子對之 M^1 與 M^2 兩者係總是存在於"陽離子性金屬對錯合物"中，但"先質錯合物"之至少一個金屬原子對之一個成員可以不存在。因此，先質化學式下標" α "與" β "已個別被加入"先質錯合物化學式"中之" M^1 "與" M^2 "。在符號" M^1_α "上之先質化學式下標" α "，係表示金屬原子 M^1 是否存在($\alpha=1$)或不

存在 ($\alpha = 0$) 於先質錯合物之金屬原子對中。在符號 " M^2_β " 上之先質化學式下標 " β " 係表示金屬原子 M^2 是否存在 ($\beta = 1$) 或不存在 ($\beta = 0$) 於先質錯合物之金屬原子對中。由於金屬原子 M^1 與 M^2 之任一個或兩者必須存在於先質錯合物之任何金屬原子對中，故下列關係式存在： $1 \leq \alpha + \beta \leq 2$ 。

符號 "Y" 表示先質錯合物之脫離基。

"脫離基" 係為能夠藉由 "活化劑成份" 之作用，自本發明先質錯合物移除之部份基團。

符號 " A^9 " 表示一組配位鍵，介於脫離基 Y 與先質錯合物之金屬原子對之第一金屬原子 M^1 之間。

符號 " A^{10} " 表示一組配位鍵，介於脫離基 Y 與先質錯合物之金屬原子對之第二金屬原子 M^2 之間。

"活化劑成份" 係為能夠自以下 "配位位置" 移離脫離基 Y 之部份基團：先質錯合物之金屬原子 M^1 ；先質錯合物之金屬原子 M^2 ；或先質錯合物之各金屬原子 M^1 與金屬原子 M^2 。

"完全-(金屬對)先質錯合物" 係為根據先質錯合物化學式 (式 II) 之先質錯合物，其中先質化學式下標具有以下數值： a 、 b 、 h 、 k 、 x 及 y 係選自 0 或 1； α 、 β 及 c 各等於 1； d 、 e 、 r 、 s 、 t 及 u 係選自 0、1、2 或 3； f 與 g 係選自 1、2、3 或 4； $1 \leq m+p \leq 2$ ； $0 \leq d+e \leq 4$ ； $1 \leq r+s \leq 5$ ； $0 \leq t+u \leq 4$ ； $1 \leq x+y \leq 2$ ； $2 \leq f+g \leq 6$ ；總和 $d+f+r+t+x=4$ ，及總和 $e+g+s+u+y=4$ 。

"第一個半-(金屬對)先質錯合物" 係為根據先質錯合物化學式 (式 II) 之先質錯合物，其中先質化學式下標具有

以下數值： α 與 x 各等於 1； β 、 b 、 c 、 k 、 p 、 e 、 f 、 g 、 s 、 u 及 y 各等於 0； a 、 h 及 m 係選自 0 或 1； d 、 r 及 t 係選自 0、1、2 或 3；及總和 $d+f+r+t+x=4$ 。

"第二個半-(金屬對)先質錯合物"係為根據先質錯合物化學式(式 II)之先質錯合物，其中先質化學式下標具有以下數值： β 等於 1； α 、 a 、 c 、 h 、 m 、 d 、 f 、 g 、 r 、 t 、 x 及 y 各等於 0； b 、 k 及 p 係選自 0 或 1； e 係選自 0、1、2、3 或 4； s 與 u 係選自 0、1、2 或 3；及總和 $e+g+s+u+y=4$ 。

當使用第一個半-(金屬對)先質錯合物與第二個半-(金屬對)先質錯合物，以在本發明陽離子性金屬對錯合物之製備方法中製備陽離子性金屬對錯合物時，該第一個半-(金屬對)先質錯合物與第二個半-(金屬對)先質錯合物係以下列方式相關：

該第一個半-(金屬對)錯合物之" m " + 該第二個半-(金屬對)錯合物之" p "之總和係選自 1 或 2；

第一個半-(金屬對)錯合物之至少一個該第一配位體或該第二個半-(金屬對)先質錯合物之至少一個第二配位體，具有至少一個藉由該第一個半-(金屬對)先質錯合物之脫離基 Y 所排空而可用以充填金屬配位位置之供體位置。

"置換部份基團"係為能夠轉化成任何下列之任何部份基團：第一配位體、第二配位體、第一含烴基之基團、第二含烴基之基團、第一不安定配位體、第二不安定配位體及橋接部份基團。"置換部份基團"係能夠於該脫離基自完全-(金屬對)先質錯合物或第一個半-(金屬對)先質錯合物

移除期間或之後，置換脫離基。

組合 L^3 之"橋接部份基團"可為第三配位體、橋接不安定配位體、橋接含陰離子性烴基之基團、橋接半不安定配位體或金屬-金屬鍵結。

"烯系不飽和單體"一詞係指具有一或多個碳-碳雙鍵且能夠插入性加成聚合之分子。"單烯系不飽和單體"一詞係指具有一個碳-碳雙鍵而能夠插入加成聚合之烯系不飽和單體。"多烯系不飽和單體"一詞係指具有兩個或多個碳-碳雙鍵而能夠插入性加成聚合之烯系不飽和單體。

"非極性烯烴單體"(或者"非極性烯烴")一詞係指唯有以氫與碳原子所組成之烯系不飽和單體。本發明之非極性烯烴單體係為能夠使用本發明陽離子性金屬對錯合物聚合，以形成"聚(非極性烯烴)"或"聚[(極性烯烴)-共-(非極性烯烴)]"之任何非極性烯烴單體。

"極性烯烴單體"(或者"極性烯烴")一詞係指包含至少一個碳或氫以外之原子之烯系不飽和單體。本發明之極性烯烴單體係為能夠使用本發明陽離子性金屬對錯合物聚合，以形成"聚(極性烯烴)"或"聚[(極性烯烴)-共-(非極性烯烴)]"之任何極性烯烴單體。

"(甲基)丙烯醯基"一詞係指"丙烯醯基"與"甲基丙烯醯基"。例如，"(甲基)丙烯酸丁酯"係指"丙烯酸丁酯"與"甲基丙烯酸丁酯"。"(甲基)丙烯醯基"類型單體係為本發明之"極性烯烴單體"之實例。

"加成聚合物"係為能夠藉由加成聚合製成之聚合物，

且選自包括聚(非極性烯烴)、聚(極性烯烴)、聚[(極性烯烴)-共-(非極性烯烴)]及其組合。

"聚(非極性烯烴)"為包含一或多種非極性烯烴單體作為經聚合單位之聚合物。因此"聚(非極性烯烴)"可為均聚物或共聚物，且共聚物可為例如無規則、交替或嵌段共聚物。

"聚(極性烯烴)"係為包含一或多種極性烯烴單體作為經聚合單位之聚合物。因此，"聚(極性烯烴)"可為均聚物或共聚物，且共聚物可為例如無規則、交替或嵌段共聚物。"聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]"係為包含一或多種非極性烯烴單體與一或多種極性烯烴單體作為經聚合單位之共聚物，且共聚物可為例如無規則、交替或嵌段共聚物。本發明之加成聚合物係為選自包括以下之聚合物：聚(非極性烯烴)、聚(極性烯烴)、聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]及其組合。

下列表示式係描述聚合物鏈聚集之分子量，"重量平均分子量"，" M_w "，與"數目平均分子量"，" M_n "。其係被定義如下：

$$M_w = \sum (W_i M_i) / \sum W_i = \sum (N_i M_i^2) / \sum N_i M_i$$

$$M_n = \sum W_i / \sum (W_i / M_i) = \sum (N_i M_i) / \sum N_i$$

其中：

M_i = 分佈之第 i 個成份之莫耳質量

W_i = 分佈之第 i 個成份之重量

N_i = 第 i 個成份之鏈數

且此等總和係涵蓋分佈中之所有成份。 M_w 與 M_n 典型上係計算自如藉由凝膠滲透層析所度量之 MWD(參閱實驗段落)。關於 " M_w/M_n " 之數值係被稱為 "MWD 多分散性"。

關於聚合物粒子聚集所測得之 "平均粒子大小" 會稍微根據測定方法(例如藉由如下述之 DCP 或 BI-90)而改變，但大約或相同地為 "重量平均粒子大小"，" d_w "，其亦描述於下文。

此處，"粒子大小分佈" 一詞，與頭字語 "PSD"，係可交換地使用。於本文中使用的 " PSD 多分散性" 係為本發明多重聚合物粒子之粒子大小分佈之描述。 PSD 多分散性係計算自重量平均粒子大小 d_w ，與數目平均粒子大小 d_n ，根據以下表示式：

$$PSD \text{ 多分散性} = (d_w) / (d_n),$$

$$\text{其中 } d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$$

$$d_w = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i, \text{ 且}$$

其中 n_i 為具有粒子大小 d_i 之粒子數

"單分散性" 分佈(此處 MWD 或 PSD)係指具有多分散性剛好 1 之分佈。

"超臨界流體" (" SCF ") 係為高於其臨界溫度與臨界壓力(意即其 "臨界點") 之物質。對於二氧化碳，臨界溫度為 31°C ，而臨界壓力為 1070psi 。高於流體之臨界點，進一步壓縮不會造成液體形成(參閱 *Chem. Rev.*, 1999, 99, 第 565-602 頁)。

本發明陽離子性金屬對錯合物之各金屬原子對，係包

括單一"第一金屬原子"，以符號" M^1 "("金屬原子 M^1 ")表示，與單一"第二金屬原子"，以符號" M^2 "("金屬原子 M^2 ")表示。第一金屬原子具有四(4)個被佔據之配位位置，且係為金屬原子，選自：包括鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；包括鎳、鈮、銅、鐵及鈷；或包括鎳與鈮。第二金屬原子亦具有四(4)個被佔據之配位位置，且係為金屬原子，選自：包括鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；包括鎳、鈮、銅、鐵及鈷；或包括鎳與鈮。第一金屬原子與第二金屬原子可為相同元素或不同元素。

由於本發明之陽離子性金屬對錯合物係製自本發明之先質錯合物，故其結果是陽離子性金屬對錯合物之金屬原子 M^1 與 M^2 ，將別與用以製成陽離子性金屬對錯合物之先質錯合物之金屬原子 M^1 與 M^2 相同。因此，先質錯合物之第一金屬原子具有四(4)個被佔據之配位位置，且係為金屬原子，選自：包括鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；包括鎳、鈮、銅、鐵及鈷；或包括鎳與鈮。先質錯合物之第二金屬原子亦具有四(4)個被佔據之配位位置，且係為金屬原子，選自：包括鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；包括鎳、鈮、銅、鐵及鈷；或包括鎳與鈮。第一金屬原子與第二金屬原子可為相同元素或不同元素。先質錯合物可為完全-(金屬對)先質錯合物、第一個半-(金屬對)先質錯合物或第二個半-(金屬對)先質錯合物。第一金屬原子 M^1 與第二金屬原子 M^2 ，均存在於完

全-(金屬對)先質錯合物中。對照上而言，只有第一金屬原子 M^1 存在於第一個半-(金屬對)先質錯合物中，而只有第二金屬原子 M^2 存在於第二個半-(金屬對)先質錯合物中。

存在於本發明陽離子性金屬對錯合物中之第一金屬原子 M^1 與第二金屬原子 M^2 之合併莫耳百分比，以存在於本發明催化劑組合物之任何催化劑錯合物中之所有 M^1 型金屬原子與 M^2 型金屬原子之總計為基準，係為：至少 25、至少 50、至少 75、至少 90 或至少 95；且不超過 100；不超過 99；或不超過 97，以 M^1 與 M^2 之總莫耳數為基準。

關於本發明金屬原子對之"經過空間核間距離"係為：至少 1.5 埃 ($1 \text{ \AA} = 0.0001 \text{ 微米} = 1 \times 10^{-10} \text{ 米}$)，至少 2 $\text{\AA}$ ，至少 3 $\text{\AA}$ ，或至少 4 $\text{\AA}$ ；且不超過 20 $\text{\AA}$ ，不超過 15 $\text{\AA}$ ，不超過 10 $\text{\AA}$ ，或不超過 6 $\text{\AA}$ 。

任何單齒合或多齒合配位體可為本發明組合 L^1 之第一配位體或組合 L^2 之第二配位體，其條件是對於任何特定陽離子性金屬對錯合物或先質錯合物中之配位體所存在之限制(例如電子、立體及其他空間限制)，允許單齒合或多齒合配位體參與至少一個和金屬原子對之相應金屬原子(對配位體組 L^1 為 M^1 ；而對配位體組 L^2 為 M^2)之配位鍵。

當組合 L^1 與組合 L^2 均存在於相同陽離子性金屬對錯合物中或於相同先質錯合物中時，個別為此等組合成員之第一與第二配位體，可為在一特定組合(意即 L^1 、 L^2)內之相同或不同配位體，且組合 L^1 之配位體可與組合 L^2 之配位體相同或不同。第一配位體與第二配位體可獨立選自下述配

位體類型之非毫無遺漏清單，其中至少一個選自第 14、15、16 及 17 族之原子係參與本發明之至少一個配位鍵。

任何多齒合配位體亦可為本發明組合 L^3 之第三配位體，其條件是對任何特定陽離子性金屬對錯合物或完全-(金屬對)先質錯合物之配位體所獲得之限制(例如電子、立體及其他空間限制)，係允許多齒合配位體同時參與至少一個和該錯合物之金屬原子對之各金屬之配位鍵。

同樣地，本文中所提供之不安定配位體、半不安定配位體、含陰離子性烴基之基團、活化劑、微弱配位陰離子、稀釋劑及單體類型之清單，以及特殊實例，係意欲為說明性，而非無遺漏。再者，特定不安定配位體、半不安定配位體或含陰離子性烴基之基團，與本發明特定陽離子性金屬對錯合物或先質錯合物之金屬原子對之一或兩個金屬原子形成配位鍵之能力，係依對於該不安定配位體、半不安定配位體或含陰離子性烴基之基團所存在之限制(例如電子、立體及其他空間限制)而定。

當單-與多齒合配位體係以結構方式或藉由化學名稱顯示於本文中時，使用法可為將配位體上之一或多個取代基指稱為 "R-基團"，藉由大寫 "R" 顯示，使用或未使用上標。雖然此種常用於有機金屬化學與一般化學之技藝中之符號表示法，係於本文中保持用以描述配位體之取代基，但此處應明瞭的是，此等 "R-基團" 符號表示法並未指稱本發明陽離子性錯合物或先質錯合物之組合 R^1 與組合 R^2 個別之第一或第二含陰離子性烴基之基團。同樣地，應明瞭的

是，於本文中用以描述例如不安定配位體之取代基，或半不安定配位體之取代基，或活化劑之取代基，或微弱配位陰離子之取代基，或烯系不飽和單體之取代基之任何 R-基團符號表示法，並未指稱本發明之組合 R^1 與組合 R^2 個別之第一或第二含陰離子性烴基之基團。

代表性中性電子供體配位體包括胺類、吡啶類、含有機磷之化合物，及化學式： $E(R_3)_3$ 之胂類與銻類，其中 E 為砷或銻，且 R_3 係獨立選自氫、直鏈與分枝狀 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 環烷基、直鏈與分枝狀 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、直鏈與分枝狀 C_2-C_{10} 烯基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_6-C_{12} 芳基硫化物(例如 PhS)、 C_7-C_{18} 芳烷基、環狀醚類與硫醚類、三(直鏈與分枝狀 C_1-C_{10} 烷基)矽烷基、三(C_6-C_{12} 芳基)矽烷基、三(直鏈與分枝狀 C_1-C_{10} 烷氧基)矽烷基、三芳基氧基矽烷基、三(直鏈與分枝狀 C_1-C_{10} 烷基)矽烷氧基及三(C_6-C_{12} 芳基)矽烷氧基，各前述取代基可視情況被直鏈或分枝狀 C_1-C_5 烷基、直鏈或分枝狀 C_1-C_5 鹵烷基、 C_1-C_5 烷氧基、鹵素及其組合取代。

代表性吡啶類包括吡啶、二甲基吡啶(包括 2, 3-；2, 4-；2, 5-；2, 6-；3, 4-；及 3, 5-取代)、甲基吡啶(包括 2-, 3-或 4-取代)、2, 6-二-第三-丁基吡啶及 2, 4-二-第三-丁基吡啶。

代表性胂類包括三苯胂、三乙胂及三乙氧基矽烷基胂。

代表性銻類包括三苯基銻與三硫苯基銻。

適當胺配位體可選自式 $N(R^4)_3$ 胺類，其中 R^4 係獨立表

示氫、直鏈與分枝狀 C_1-C_{20} 烷基、直鏈與分枝狀 C_1-C_{20} 鹵烷基、經取代與未經取代之 C_3-C_{20} 環烷基、經取代與未經取代之 C_6-C_{18} 芳基及經取代與未經取代之 C_7-C_{18} 芳烷基。當經取代時，環烷基、芳基及芳烷基可為單取代或多取代，其中取代基係獨立選自氫、直鏈與分枝狀 C_1-C_{12} 烷基、直鏈與分枝狀 C_1-C_5 鹵烷基、直鏈與分枝狀 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基，及鹵素，選自氯、溴及氟。代表性胺類包括但不限於乙胺、三乙胺、二異丙基胺、三丁胺、N,N-二甲苯胺、N,N-二甲基-4-第三-丁基苯胺、N,N-二甲基-4-第三-辛基苯胺及 N,N-二甲基-4-十六基苯胺。

含有機磷之配位體包括膦、亞磷酸酯、亞膦酸酯、亞次膦酸酯，及式： $P(R_3)_g[X'(R_3)_h]_{3-g}$ 之含磷化合物，其中 X' 為氧、氮或矽， R_3 係如上文定義，且各 R_3 取代基係與其他無關， g 為 0、1、2 或 3，且 h 為 1、2 或 3，其附帶條件是，當 X' 為矽原子時， h 為 3，當 X' 為氧原子時， h 為 1，而當 X' 為氮原子時， h 為 2。當 g 為 0 且 X 為氧時，任兩個或 3 個 R_3 可與彼等所連接之氧原子一起採用，以形成環狀部份基團。當 g 為 3 時，任兩個 R_3 可與彼等所連接之磷原子一起採用，以表示磷環。

說明性膦配位體包括但不限於三甲膦、三苯膦、三(三氟甲基苯基)膦、烯丙基二苯膦、參(三甲基矽烷基)膦及參(五氟苯基)膦。

膦配位體亦可選自膦化合物，其係為水溶性，於是賦予所形成之陽離子性金屬對錯合物，具有在水性媒質中之

溶解度。說明性此類型磷包括但不限於離子性或可離子化之經取代磷，譬如 4-(二苯磷)苯甲酸、2-(二環己基磷基)乙烷磺酸鈉及碘化 2-(二環己基磷基)-N, N, N-三甲基乙銨。

說明性亞磷酸酯配位體包括亞磷酸三乙酯、亞磷酸二環己酯及亞磷酸三(六氟異丙基)酯。

說明性亞次磷酸酯配位體包括二苯基亞次磷酸甲酯與二苯基亞次磷酸乙酯。

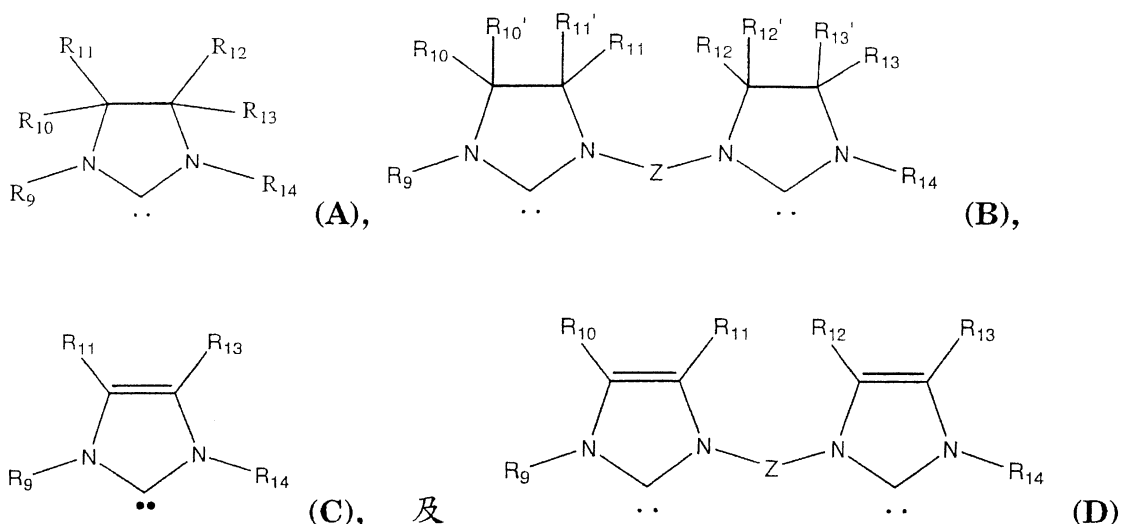
說明性亞磷酸酯配位體包括苯基亞磷酸二苯酯與苯基亞磷酸二乙酯。

本發明之多齒合配位體包括含有選自第 14、15、16 及 17 族原子之相同或不同供體原子之多齒合配位體。經共價結合至選自第 14、15、16 及 17 族原子之供體原子之取代基，可為任何結合至本發明單齒合配位體之第 14、15、16 及 17 族原子者。

本發明之說明性二齒合磷配位體，包括 (R)-(+) -2, 2'-雙(二苯基磷基)-1, 1'-聯萘與 1, 2-雙(二苯基磷基)乙烷。

可用於本發明之其他中性電子配位體係揭示於美國專利 6, 455, 650 中。

適合與本發明一起使用之 N-雜環族碳烯配位體，包括飽和與不飽和經取代與未經取代之四氫咪唑，其具有根據結構(A)-(D)之一之結構：



其中 R₉、R₁₀、R_{10'}、R₁₁、R_{11'}、R₁₂、R_{12'}、R₁₃、R_{13'} 及 R₁₄ 係各獨立為氫或經取代或未經取代之取代基，選自 C1-C20 烷基、C2-C20 烯基、C2-C20 炔基、芳基、C1-C20 羧酸酯、C1-C20 烷氧基、C2-C20 烯氧基、C2-C20 炔氧基、芳氧基、C2-C20 烷氧羰基、C1-C20 烷硫基、C1-C20 烷基磺基、C1-C20 烷基亞磺基及矽烷基；且連接基 Z 可選自 C1-C20 烷基、芳基、C1-C20 羧酸酯、C1-C20 烷氧基、C2-C20 烯氧基、C2-C20 炔氧基、芳氧基、C2-C20 烷氧羰基、C1-C20 烷硫基、C1-C20 烷基磺基、C1-C20 烷基亞磺基及矽烷基。

於一方面，R₉、R₁₀、R_{10'}、R₁₁、R_{11'}、R₁₂、R_{12'}、R₁₃、R_{13'} 及 R₁₄ 取代基之至少一個，係被至少一個選自 C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基及芳基之部份基團取代，該部份基團可依次各進一步被至少一個選自鹵素、C1-C₅ 烷基、C1-C₅ 烷氧基及苯基之基團取代。

於另一方面，R₉、R₁₀、R_{10'}、R₁₁、R_{11'}、R₁₂、R_{12'}、R₁₃、R_{13'} 及 R₁₄ 取代基之至少一個，係進一步包含至少一

個官能基。適用於此等取代基之官能基包括例如羥基、硫醇、醇、磺酸、膦、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、醯亞胺、醯亞胺基、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳化二亞胺、烷氧羰基、胺基甲酸酯、縮醛、縮酮、二羥基硼烷化物、氰基、氰醇、肼、肟、醯肼、烯胺、𬞟、硫化物、硫基及鹵素。

於另一方面，R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13及R13'係各獨立選自氫、甲基、芳烷基及芳基，且R9與R14各獨立選自經取代或未經取代之C1-C10烷基、C1-C10環烷基、C2-C10烯基、芳烷基及芳基。

於另一方面，R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13及R13'係各為氫，且R9與R14取代基各獨立為經取代或未經取代，且係選自苯基、乙烯基、甲基、異丙基、第三-丁基、新戊基及苄基。

於另一方面，R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13及R13'係各為氫，且R9與R14取代基各獨立為經取代或未經取代，且係選自苯基、乙烯基、甲基、異丙基、第三-丁基、新戊基及苄基；且其中至少一個取代基R9與R14係被至少一個選自C1-C5烷基、C1-C5烷氧基、苯基之部份基團，及一個官能基取代。適合與本發明此方面一起使用之官能基，包括例如羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳化二亞胺、烷氧羰基、胺基甲酸酯及鹵素。

於另一方面，R9與R14各獨立為經取代或未經取代之

芳基。

於另一方面，R9、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13、R13'及R14係連接而形成經取代或未經取代之飽和或不飽和環結構。

於另一方面，R9、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13、R13'及R14係連接而形成經取代或未經取代之飽和或不飽和環結構，其中環結構含有取代基，選自氫、甲基，及經取代或未經取代之芳基、芳烷基、C2-C10烯基、C1-C10環烷基及C1-C10烷基。

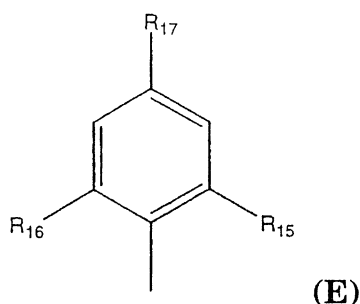
於另一方面，R9、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13、R13'及R14係連接而形成經取代或未經取代之飽和或不飽和環結構，其中環結構含有取代基，選自烷氧基、芳氧基，及官能基，選自羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳化二亞胺、烷氧羰基、胺基甲酸酯及鹵素。

於另一方面，R10、R10'、R13及R13'各獨立為氫、苯基，或一起形成環烷基或芳基，視情況被至少一個選自C1-C10烷基、C1-C10烷氧基、芳基之部份基團，及選自羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳化二亞胺、烷氧羰基、胺基甲酸酯及鹵素之官能基取代；且R9與R14各獨立為C1-C10烷基或芳基，視情況被C1-C5烷基、C1-C5烷氧基、芳基，或選自羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、

異氰酸酯、碳化二亞胺、烷氧羰基、胺基甲酸酯及鹵素之官能基取代。

於另一方面，R10、R10'、R14 及 R14' 均為氫或苯基，或一起形成環烷基；若存在時，R11、R11'、R12 及 R12' 係各為氫；且 R9 與 R14 係各選自經取代或未經取代之芳基。

於另一方面，R9 與 R14 係獨立為結構(E)：



其中 R15、R16 及 R17 各獨立為氫、C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基、芳基，或官能基，選自羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、鹽胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳化二亞胺、烷氧羰基、胺基甲酸酯及鹵素。

於另一方面，R9 與 R14 係獨立為結構(E)，其中 R15、R16 及 R17 各獨立選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、羥基及鹵素。

於另一方面，R9 與 R14 係獨立為結構(E)，其中 R15、R16 及 R17 各為甲基。

於另一方面，連接基 Z 可被一或多個選自 C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基及芳基之部份基團取代；其依次可各進一步被一或多個選自鹵素、C1-C5 烷基、C1-C5 烷氧基及苯基之基團取代。

於另一方面，連接基 Z 可進一步包含一或多個官能基。適用於連接基 Z 之官能基，包括例如羥基、硫醇、醇、磺酸、膦、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、醯亞胺、醯亞胺基、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳化二亞胺、烷氧羰基、胺基甲酸酯、縮醛、縮酮、二羥基硼烷化物、氰基、氰醇、肼、肟、醯肼、烯胺、砜、硫化物、硫基及鹵素。

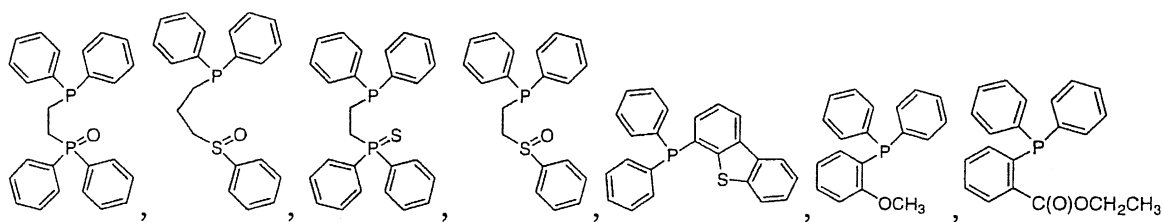
其他適合作為橋接配位體之部份基團，包括亞甲基、次烷基、鹵化物及擬鹵化物。亞甲基(意即 CR_2)與次烷基(意即 $(\text{CR}_2)_n$, $n=1-24$)，可具有 R-基團，其獨立地可為 C1-C20 烷基或分枝狀烷基、單與多環芳基。再者，此等亞甲基與次烷基之任何碳，可進一步被官能基取代。鹵化物與擬鹵化物可為第一配位體、第二配位體或橋接部份基團。適當鹵化物包括例如氟化物、氯化物、溴化物及碘化物。適當擬鹵化物包括例如氰化物、異氰化物、烷氧化物、硫代烷氧化物、胺類及磷化物。氫化物可進一步為橋接部份基團。

半不安定配位體含有至少兩個不同類型之供體位置，其中至少一個供體位置係能夠充作"非不安定供體位置"，譬如本發明之第一、第二及第三配位體之供體位置，及至少一個供體位置係能夠充作"不安定供體位置"，譬如本發明之第一與第二不安定配位體之供體位置。典型上，不安定供體位置係容易地自與金屬之配位鍵，被例如不安定配位體(例如溶劑分子)之供體位置及被烯系不飽和單體置換。因此，其結果是，半不安定配位體之不安定供體位置

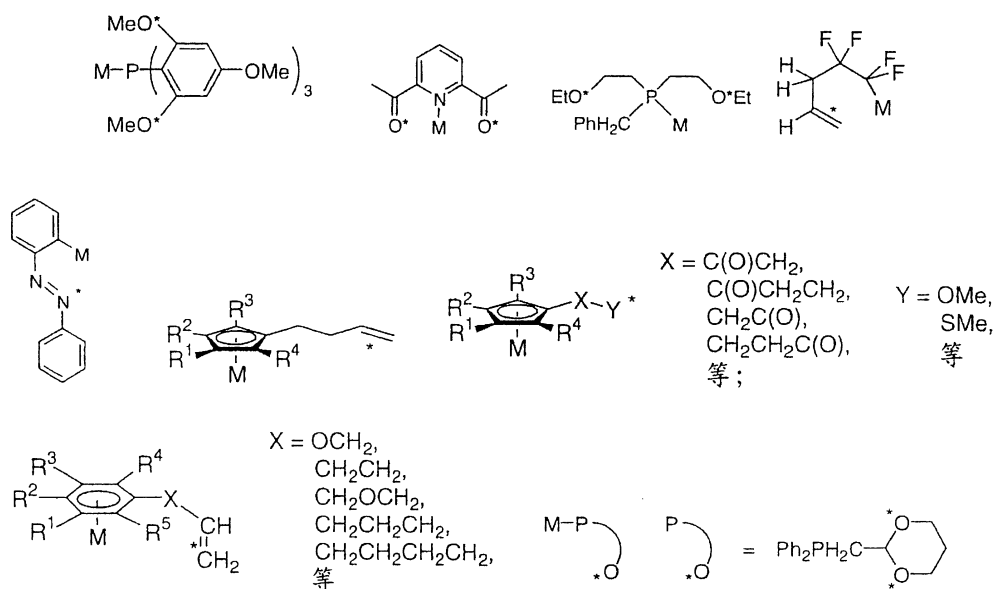
係容易地被強烈配位配位體譬如本發明之第一、第二及第三配位體置換。對照上而言，非不安定供體位置係難以自與金屬之配位鍵置換。因此，當半不安定配位體係連接至本發明之陽離子性金屬對錯合物或先質錯合物之金屬對時，對任何陽離子性金屬對錯合物化學式或先質錯合物化學式指定下標之形式，係如下述：當半不安定配位體係結合至金屬原子對之單金屬原子時，藉由該半不安定配位體之任何供體位置(不安定或非不安定)所形成之任何配位鍵，將被視為第一或第二配位體之配位鍵；當半不安定配位體係結合至金屬原子對之兩個金屬原子時，藉由半不安定配位體之任何供體位置(不安定或非不安定)所形成之任何配位鍵，將被視為橋接部份基團之配位鍵。半不安定配位體之進一步說明可參閱：Braunstein, P.; Naud F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 680；Slone, C. S.；Weinberger, D. A.；Mirkin, C. A. *Prog. Inorg. Chem.* 1999, 48, 233.，而本發明之半不安定配位體係包括其中所述者。

熟諳有機金屬化學技藝者，將明瞭本發明之半不安定配位體可為任何半不安定配位體。為達說明目的，故描述半不安定磷配位體之非毫無遺漏清單。對於含有其他第14、15、16及17族原子之配位體，有類似清單存在。所謂半不安定磷配位體係指磷配位體含有另一個雜原子取代基(例如氧或硫)，其能夠微弱地錯合金屬原子。被包含在本發明之半不安定磷配位體中者，係為以式 $P(R^{24})_2Q$ 表示之半不安定磷配位體，其中 R^{24} 係獨立表示直鏈與分枝狀

(C₁-C₁₂)烷基、環烷基與(C₆-C₁₄)芳基及經取代之芳基，且Q表示有機部份基團，含有雜原子，選自磷、氧及硫，以及其組合。Q取代基之實例包括但不限於-二苯并噻吩、鄰-烷氧基苯基-、鄰-烷氧羰基苯基-，其中烷氧基係為直鏈或分枝狀(C₁-C₅)烷氧基；-(CH₂)_qS(=O)C₆H₅、-(CH₂)_qSC₆H₅、-(CH₂)_qP(=O)(C₆H₅)₂、-(CH₂)_qP(=S)(C₆H₅)₂，其中q為2或3。被排除在此種半配位體外之配位體實例係為強力螯合配位體，例如二膦類，譬如二苯基膦基乙烷與二苯基膦基丙烷。適當半不安定膦配位體之特殊實例，係示於下文：

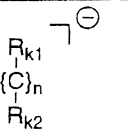
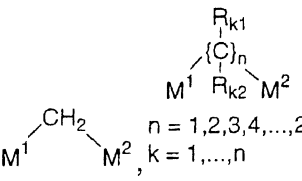
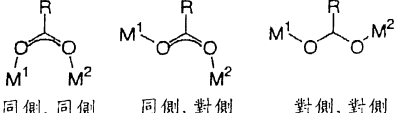
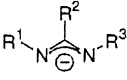
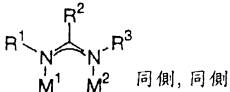
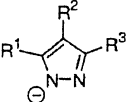
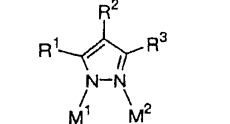
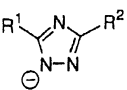
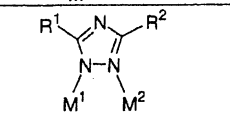
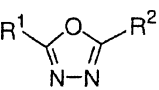
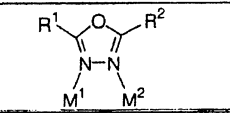
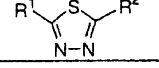
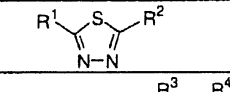
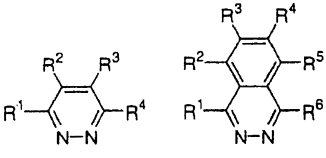
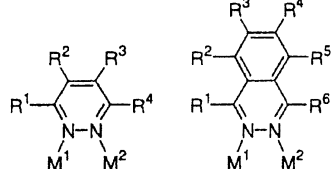
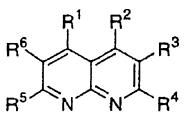
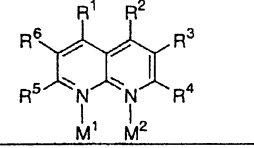
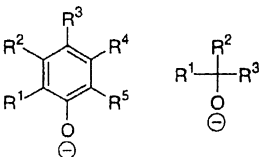
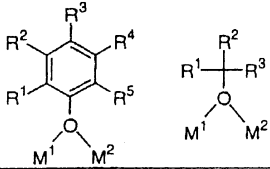
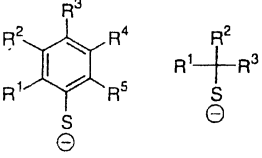
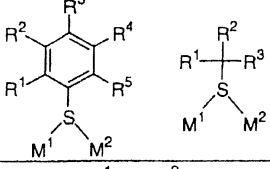
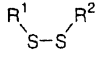
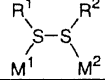
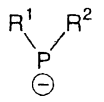
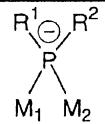


下列半不安定配位體係顯示經過非不安定供體位置，配位至金屬原子 M。可用於弱鍵結至相同金屬原子或另一個金屬原子之不安定供體位置，係藉由星號顯示。

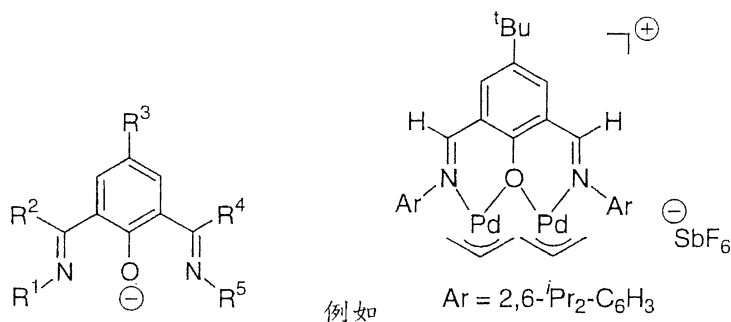


進一步說明本發明橋接部份基團之配位體之非毫無遺漏清單，可參閱表 I。表 I 之一部份橋接部份基團係揭示於 Gavrilova, A.L. ; Bosnich, B. *Chem. Rev.* 2004, 104, 349 中，其中係揭示又再進一步適當之橋接部份基團。

表 I. 本發明橋接部份基團之實例

橋接單位名稱	橋接單位	金屬結合模式
鹵化物, 擬鹵化物	$\ominus$ X X = F, Cl, Br, I, NCO, NCS, N ₃ , 等	 X = F, Cl, Br, I, NCO, NCS, N ₃ , 等
亞甲基, (亞甲基) _n	 $\ominus$ n = 1, 2, 3, 4, ..., 24 CH ₂ , k = 1, ..., n	 n = 1, 2, 3, 4, ..., 24 k = 1, ..., n
羧酸鹽		 同側, 同側 同側, 對側 對側, 對側
甲脒化物		 同側, 同側
吡唑化物		
三唑化物		
噁二唑		
噻二唑		
嗒咁與吡咁		
1,8-喹啉		
酚鹽, 烷氧化物		
硫酚鹽, 硫代烷氧化物		
二硫化物		
磷化物		

橋接部份基團之另一個說明例為 "NON"：



於此處被描繪在陽離子性金屬對錯合物中，其中 M^1 與 M^2 兩者均為鈀。

任何單齒合或多齒合不安定配位體可為本發明組合 S^1 之第一不安定配位體或組合 S^2 之第二配位體，其條件是對於任何特定陽離子性金屬對錯合物或先質錯合物中之不安定配位體所存在之限制(例如電子、立體及其他空間限制)，係允許單齒合或多齒合配位體參與至少一個和金屬原子對之相應金屬原子(對不安定配位體組合 S^1 為 M^1 ；而對不安定配位體組合 S_2 為 M^2)之配位鍵。再者，任何多齒合不安定配位體可同時參與金屬原子對中各金屬原子之至少一個配位鍵。在此種情況中，不安定配位體係充作橋接部份基團，因此對任何陽離子性金屬對錯合物化學式或先質錯合物化學式指定下標之形式，係如下述：當不安定配位體係結合至金屬原子對之兩個金屬原子時，藉由該不安定配位體之不安定供體位置所形成之任何配位鍵，將被視為橋接部份基團(意即組合 L^3)之配位鍵。

本發明不安定中性電子供體配位體之非毫無遺漏清單，包括溶劑，譬如二氯甲烷、CHCl₃、ClCH₂CH₂Cl、丙烯

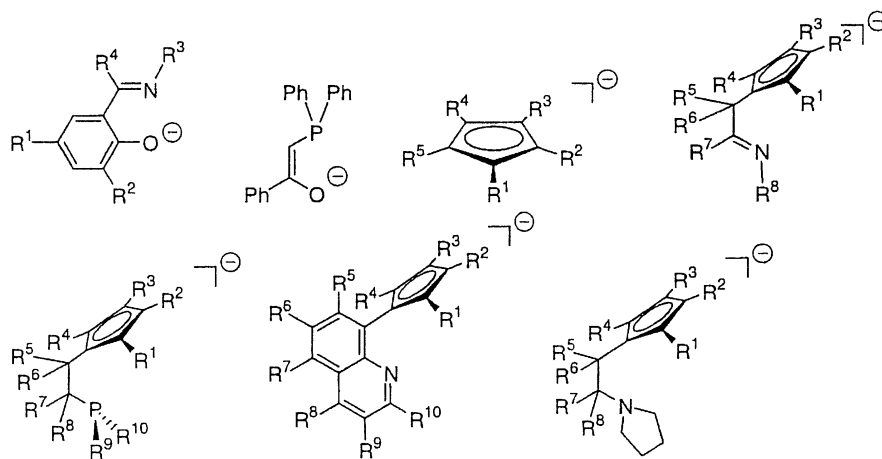
腓、四氫呋喃、甲苯、苯、氯苯及極性單體，以及藉由此處稀釋劑清單中所發現者作為代表之任何其他稀釋劑，其能夠供給電子密度至金屬原子配位位置，以形成配位鍵。再者，例如二氧陸園、冠狀醚類、其他聚醚類及環糊精之分子，係代表能夠在金屬原子對之金屬原子之間橋接之不安定配位體，且其中電子、立體及特殊限制係允許介於金屬原子對之間或其中。熟諳有機金屬化學技藝者將明瞭不安定配位體可參與和金屬原子對之一或兩個金屬原子之配位鍵。或者，不安定配位體可較鬆散地締合，作為溶劑化合球體之一部份，其可在一些情況中圍繞本發明之任何陽離子性金屬對錯合物或先質錯合物。根據此項技藝中之一般實務，溶劑化合球體之此等較鬆散地締合分子並未明確地顯示在陽離子性金屬對錯合物化學式或先質錯合物化學式中。

R^1 為含陰離子性烴基之基團，其係出現在關於本發明之先質錯合物、第一個半-(金屬對)及陽離子性金屬對錯合物之化學式中。 R^2 為含陰離子性烴基之基團，其係出現在關於本發明之第二個半-(金屬對)、陽離子性金屬對錯合物及視情況關於先質錯合物之化學式中。當 R^1 與 R^2 兩者係存在於相同先質錯合物中，或於相同陽離子性金屬對錯合物中時，其可為相同或不同實體。 R^1 與 R^2 可獨立選自下述含陰離子性烴基之基團之類型及含陰離子性烴基之基團之特殊實例之非毫無遺漏清單。

含第一與第二含陰離子性烴基之基團，包括但不限於

氫、直鏈與分枝狀 C1-C20 烷基、C5-C10 環烷基、直鏈與分枝狀 C2-C20 烯基、C6-C15 環烯基、烯丙基及甲基烯丙基配位體、巴豆基配位體或其正則形式、C6-C30 芳基、含有 C6-C30 雜原子之芳基及 C7-C30 芳烷基，各前述基團可視情況被含有烴基及/或雜原子取代基取代，較佳係選自直鏈或分枝狀 C1-C5 烷基、直鏈或分枝狀 C1-C5 鹵烷基、直鏈或分枝狀 C2-C5 烯基與鹵烯基、鹵素、硫、氧、氮、磷，及苯基，視情況被直鏈或分枝狀 C1-C5 烷基、直鏈或分枝狀 C1-C5 鹵烷基及鹵素取代。R¹ 與 R² 亦表示式 R"¹C(O)O、R"¹C(O)CHC(O)R"²、R"¹C(O)S、R"¹C(S)O、R"¹C(S)S、R"¹O 及 R"²N 之含陰離子配位體。

陰離子性配位體之其他代表性實例：



其中各種 R-基團可為：C1-C12 直鏈、分枝狀或環狀及多環狀烷基；芳基或多環狀芳基；或官能基；及烷基與芳基可進一步被官能基取代。

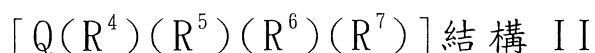
"脫離基" ("Y") 係能夠藉由活化劑成份之作用，自本發明之先質錯合物移除。脫離基(例如鹵化物或擬鹵化物)可

結合至完全-(金屬對)先質錯合物金屬對之兩個金屬或單一金屬，或結合至半-(金屬對)先質錯合物之單一金屬原子。

含陰離子性烴基之配位體之其他實例，係揭示於美國專利 6,455,650；R. G. Guy 與 B. L. Shaw，無機化學與放射化學上之進展，第 4 卷，大學出版公司，New York, 1962；J. Birmingham, E. de Boer, M. L. H. Green, R. B. King, R. Koster, P. L. I. Nagy, G. N. Schrauzer，有機金屬化學上之進展，第 2 卷，大學出版公司，New York, 1964；W. T. Dent, R. Long 與 A. J. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1964)1585；及 H. C. Volger, Rec. Trav. Chim. PayBas, 88(1969)225 中。

"WCA" 為 "微弱配位陰離子"。此微弱配位陰離子係為僅微弱地配位至陽離子性金屬對錯合物之陰離子。WCA 係足夠不安定，以被中性路易士鹼、溶劑或單體置換。更明確言之，WCA 係充作陽離子性金屬對錯合物之安定化陰離子，且不會轉移至陽離子性金屬對錯合物，以形成中性產物。WCA 係相對較惰性，因其係為非氧化性、非還原性及非親核性。

微弱配位陰離子可例如選自硼酸鹽與鋁酸鹽、硼酸基苯陰離子、碳硼烷鹵碳硼烷陰離子、銻鹵陰離子(例如 SbF_6)、磷鹵陰離子(例如 PF_6)及硼鹵陰離子(例如 BF_4)。硼酸鹽與鋁酸鹽微弱配位陰離子係以下文結構 II 與 III 表示：





其中，在結構 II 中，Q 為硼或鋁，且 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 係獨立表示氟、直鏈與分枝狀 C1-C10 烷基、直鏈與分枝狀 C1-C10 烷氧基、直鏈與分枝狀 C3-C5 鹵烯基、直鏈與分枝狀 C3-C12 三烷基矽烷氧基、C18-C36 三芳基矽烷氧基、經取代與未經取代之 C6-C30 芳基及經取代與未經取代之 C6-C30 芳氧基，其中 R^4 至 R^7 不能夠全部同時表示烷氧基或芳氧基。當經取代時，芳基可為單取代或多取代，其中取代基係獨立選自直鏈與分枝狀 C1-C5 烷基、直鏈與分枝狀 C1-C5 鹵烷基、直鏈與分枝狀 C1-C5 烷氧基、直鏈與分枝狀 C1-C5 鹵烷氧基、直鏈與分枝狀 C1-C12 三烷基矽烷基、C6-C18 三芳基矽烷基，及鹵素，選自氯、溴及氟，較佳為氟。於結構 II 中之代表性硼酸根陰離子，包括但不限於肆(五氟苯基)硼酸根、肆(3,5-雙(三氟甲基)苯基)硼酸根、肆(2-氟苯基)硼酸根、肆(3-氟苯基)硼酸根、肆(4-氟苯基)硼酸根、肆(3,5-二氟苯基)硼酸根、肆(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸根、肆(3,4,5,6-四氟苯基)硼酸根、肆(3,4,5-三氟苯基)硼酸根、甲基參(全氟苯基)硼酸根、乙基參(全氟苯基)硼酸根、苯基參(全氟苯基)硼酸根、肆(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸根、肆(4-三-異-丙基矽烷基四氟苯基)硼酸根、肆(4-二甲基-第三-丁基矽烷基四氟苯基)硼酸根、(三苯基矽烷氧基)參(五氟苯基)硼酸根、(辛氧基)參(五氟苯基)硼酸根、肆[3,5-雙[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸根、肆[3-[1-甲氧基

-2, 2, 2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸根及肆[3-[2, 2, 2-三氟-1-(2, 2, 2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸根。

於結構 II 中之代表性鋁酸根陰離子，包括但不限於肆(五氟苯基)鋁酸根、參(全氟聯苯基)氟基鋁酸根、(辛氧基)參(五氟苯基)鋁酸根、肆(3, 5-雙(三氟甲基)苯基)鋁酸根及甲基參(五氟苯基)鋁酸根。

於結構 III 中，Q 為硼或鋁， R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 係獨立表示直鏈與分枝狀 C1-C10 烷基、直鏈與分枝狀 C1-C10 鹵烷基、C2-C10 鹵烯基、經取代與未經取代之 C6-C30 芳基及經取代與未經取代之 C7-C30 芳烷基，其所受到之附帶條件是， R^8 至 R^{11} 之至少三個必須含有一個含鹵素取代基。當經取代時，芳基與芳烷基可為單取代或多取代，其中取代基係獨立選自直鏈與分枝狀 C1-C5 烷基、直鏈與分枝狀 C1-C5 鹵烷基、直鏈與分枝狀 C1-C5 烷氧基、直鏈與分枝狀 C1-C10 鹵烷氧基，及鹵素，選自氯、溴及氟，較佳為氟。基團 OR^8 與 OR^9 可一起採用以形成螯合取代基，以 $--O--RR^{12}--O--$ 表示，其中氧原子係結合至 Q，且 R^{12} 為二價基團，選自經取代與未經取代之 C6-C30 芳基，及經取代與未經取代之 C7-C30 芳烷基。較佳情況是，氧原子係無論是直接或經過烷基結合至芳族環，在鄰位或間位上。當經取代時，芳基與芳烷基可為單取代或多取代，其中取代基係獨立選自直鏈與分枝狀 C1-C5 烷基、直鏈與分枝狀 C1-C5 鹵烷基、直鏈與分枝狀 C1-C5 烷氧基、直鏈與分枝狀 C1-C10

鹵烷氧基，及鹵素，選自氯、溴及氟，較佳為氟。

於結構 III 中之代表性硼酸根與鋁酸根陰離子，係包括但不限於 $[B(OC(CF_3)_3)_4]^-$, $[B(OC(CF_3)_2(CH_3))_4]^-$, $[B(OC(CF_3)_2H)_4]^-$, $[B(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2Ph)_4]^-$, $[B(OCH_2(CF_3)_2)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-i-Pr)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-第三-丁基)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-SiMe_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-Si-i-Pr_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,6-(CF_3)_2-4-Si-i-Pr_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,4,6-(CF_3)_3)_4]^-$ 及 $[Al(OC(CF_3)_2C_6F_5)_4]^-$ 。

代表性硼酸基苯陰離子包括但不限於 $[1,4-二氫-4-甲基-1-(五氟苯基)]-2-硼酸$ 、 $4-(1,1-二甲基)-1,2-二氫-1-(五氟苯基)-2-硼酸根$ 、 $1-氟基-1,2-二氫-4-(五氟苯基)-2-硼酸根$ 及 $1-[3,5-雙(三氟甲基)苯基]-1,2-二氫-4-(五氟苯基)-2-硼酸根$ 。

可作為微弱配位陰離子使用之碳硼烷與鹵碳硼烷陰離子，包括但不限於 $CB_{11}(CH_3)_{12}^-$, $CB_{11}H_{12}^-$ 、 $1-C_2H_5CB_{11}H_{11}$, $1-Ph_3SiCB_{11}H_{11}^-$, $1-CF_3CB_{11}H_{11}^-$, $12-BrCB_{11}H_{11}^-$, $12-BrCB_{11}H_{11}^-$, $7,12-Br_2CB_{11}H_{10}^-$, $12-ClCB_{11}H_{11}^-$, $7,12-Cl_2CB_{11}H_{10}^-$, $1-H-CB_{11}F_{11}^-$, $1-CH_3-CB_{11}F_{11}^-$, $1-CF_3-CB_{11}F_{11}^-$, $12-CB_{11}H_{11}F^-$, $7,12-CB_{11}H_{11}F_{12}^-$, $7,9,12-CB_{11}H_{11}F_3^-$, $CB_{11}H_6Br_6^-$, $6-CB_9H_9F^-$, $6,8-CB_9H_8F_2^-$, $6,7,8-CB_9H_7F_3^-$, $6,7,8,9-CB_9H_6F_4^-$, $2,6,7,8,9-CB_9H_5F_5^-$, $CB_9H_5Br_5^-$, $CB_{11}H_6Cl_6^-$, $CB_{11}H_6F_6^-$, $CB_{11}H_6F_6^-$, $CB_{11}H_6I_6^-$,

$\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}^{6-}$, 6, 7, 9, 10, 11, 12- $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6^-$, 2, 6, 7, 8, 9, 10- $\text{CB}_9\text{H}_5\text{F}_5^-$, 1-H- CB_9F_9^- , 12- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5)^-$, 1- C_6F_5 - $\text{CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}^-$, $\text{CO}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^-$, $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{C}_4\text{H}_9)_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{C}_6\text{H}_{13})_{12}^-$, $\text{CO}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2^-$, $\text{CO}(\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2^-$ 及十二氫-1-碳十二硼酸根。本發明之微弱配位陰離子係進一步包括任何在美國專利 6,455,650 中所揭示者。

本發明"活化劑成份"之說明性但非限制性實例，係揭示於刊物中，Chen 與 Marks, 譬如 Chem. Rev., 100, 1391-1434, 2000, Coates, 譬如 Chem. Rev., 100, 1223-1252, 2000, Resconi 等人，譬如 Chem. Rev., 100, 1253-1346, 2000, Fink 等人，譬如 Chem. Rev., 100, 1377-1390, 2000, Alt 與 Koeppl, 譬如 Chem. Rev., 100, 1205-1222, 2000, 及 Hlatky, Chem. Rev., 100, 1347-1376, 2000 中，其內容係有用地根據本發明被採用。可使用於製備本發明陽離子性金屬對錯合物之方法中之活化劑成份，例如包括：烷基鋁，譬如 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}((\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ 、 AlCl_3 ；鋁氧烷類，譬如甲基鋁氧烷(MAO)、經改質之甲基鋁氧烷(MMAO)、異丁基鋁氧烷、丁基鋁氧烷、庚基鋁氧烷及甲基丁基鋁氧烷；及其組合。活化劑成份之化學計量與非化學計量之數量兩者，係有用地被採用於本發明中。化學上與結構上之鋁化合物以及第 13 族元素之其他活化劑成份，係為熟諳此藝者所明瞭，基於其個別化學結構及在製備陽離子性金屬對錯合物上之活性。

活化劑成份進一步包括羥基鋁氧烷類。羥基鋁氧烷類與製備彼等之方法，係揭示於 US-A-6,160,145 中。羥基鋁氧烷具有一個羥基，經結合至其鋁原子之至少一個。

用於形成羥基鋁氧烷反應物之烷基鋁化合物，可為三甲基鋁以外之任何適當烷基鋁化合物。因此，至少一個烷基具有兩個或多個碳原子。在烷基鋁化合物中之各烷基，較佳係具有至少兩個碳原子。更佳為各烷基具有在 2 至約 24 個之範圍內，且又更佳為在 2 至約 16 個範圍內之碳原子。最佳為各具有 2 至約 9 個範圍內之碳原子之烷基。烷基可為環狀（例如環烷基、烷基取代之環烷基或環烷基取代之烷基）或非環狀直鏈或分枝鏈烷基。烷基鋁化合物較佳係於分子中含有至少一個，期望上為至少兩個，而最佳為三個分枝鏈烷基。鋁烷基之各烷基最佳為一級烷基，意即各烷基之 α -碳原子帶有兩個氫原子。

可用以形成羥基鋁氧烷反應物之適當鋁烷基化合物，包括氫化二烷基鋁與三烷基鋁。氫化二烷基鋁之實例包括氫化二乙基鋁、氫化二丙基鋁、氫化二異丁基鋁、氫化二(2,4,4-三甲基戊基)鋁、氫化二(2-乙基己基)鋁、氫化二(2-丁基辛基)鋁、氫化二(2,4,4,6,6-五甲基庚基)鋁、氫化二(2-己基癸基)鋁、氫化二環丙基甲醇基鋁、氫化二環己基鋁、氫化二環戊基甲醇基鋁及類似氫化二烷基鋁。可用以形成羥基鋁氧烷之三烷基鋁化合物之實例包括三乙基鋁、三丙基鋁、三丁基鋁、三戊基鋁、三己基鋁、三庚基鋁、三辛基鋁及其高碳直鏈同系物；三異丁基鋁、參(2,4,4-

三甲基戊基)鋁、三-2-乙基己基鋁、參(2, 4, 4, 6, 6-五甲基庚基)鋁、參(2-丁基辛基)鋁、參(2-己基癸基)鋁、參(2-庚基十一基)鋁及其高碳分枝鏈同系物；三(環己基甲醇基)鋁、三(2-環己基乙基)鋁及類似環脂族三烷基鋁；以及三(五氟基)鋁。三異丁基鋁已証實係為特別令人滿意之用於產生羥基鋁氧烷之烷基鋁化合物。羥基異丁基鋁氧烷(HOIBA0)為較佳羥基鋁氧烷。羥基異丁基鋁氧烷基本上係無未反應之三異丁基鋁。

可使用之活化劑成份進一步包括鋁氧烷鹽組合物(鋁氧酸鹽)，如在美國專利 5, 922, 631 中所揭示者。可使用之活化劑成份又進一步包括美國專利 5670682 中所揭示之任何液體籠合物鋁氧烷類。

可使用於本發明之活化劑成份係進一步包括有機硼烷化合物、無機硼烷化合物及硼酸根陰離子。被採用於製備本發明陽離子性金屬對錯合物方法中之含硼活化劑成份之較佳實例，係為三氟硼烷、三苯基硼烷、參(4-氟苯基)硼烷、參(3, 5-二氟苯基)硼烷、參(4-氟基甲基苯基)硼烷、參(五氟苯基)硼烷、參(甲苯基)硼烷、參(3, 5-二甲基苯基)硼烷、參(3, 5-二氟苯基)硼烷、參(3, 4, 5-三氟苯基)硼烷、(五氟苯基)硼酸二甲基苯銨、 $[B\{3, 5-(CF_3)_2C_6F_3\}_4]$ 鈉、 $[H(OEt)_2][B\{3, 5-(CF_3)_2C_6F_3\}_4]$ 。化學計量與非化學計量兩種數量之活化劑，係有用地被採用，使用四芳基硼酸三芳基碳烯離子，N, N-二烷基苯銨鹽，譬如四(五氟苯基)硼酸 N, N-二甲基苯銨、四(苯基)硼酸 N, N-二乙基苯銨、四苯基

硼酸 N,N-2,4,6-五甲基苯銨，及化學上相關之第 13 族化合物；二烷基銨鹽，譬如四(五氟苯基)硼酸二(異-丙基)銨、四(苯基)硼二環己基銨及化學上相關之第 13 族化合物；三芳基鎘鹽，譬如四苯基硼酸三苯基鎘、四(苯基)硼酸三(甲基苯基)鎘、四(苯基)硼酸三(二甲基苯基)鎘及化學上相關之第 13 族化合物。顯示擷取與活化金屬化合物能力之任何錯合物陰離子或可形成此種陰離子之化合物，係在本發明"活化劑成份"之範圍內。化學上與結構上可使用之硼化合物係為熟諳此藝者所明瞭，基於其個別化學結構及在烯烴聚合作用上之活性。

在本發明之方法中，活化劑成份之存在量為：至少 0.1 莫耳當量、至少 0.3 莫耳當量、至少 0.7 莫耳當量或至少 1.0 莫耳當量，以脫離基 Y 為基準；而不超過 5,000 莫耳當量、不超過 500 莫耳當量、不超過 5 莫耳當量或不超過 2 莫耳當量，以脫離基 Y 為基準。

本發明之非極性烯烴單體包括例如具有 2 至 12 個碳原子之未分枝脂族烯烴，具有 4 至 12 個碳原子之分枝狀脂族烯烴，具有 2 至 12 個碳原子之未分枝與分枝狀脂族 α -烯烴，具有 4 至 12 個碳原子之共軛烯烴，具有 8 至 20 個碳之芳族烯烴，具有 3 至 12 個碳原子之未分枝與分枝狀環烯烴，具有 2 至 12 個碳原子之未分枝與分枝狀乙炔，及其組合。本發明非極性烯烴單體實例之非毫無遺漏清單包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、丁二烯、1,5-己二烯、異戊二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、環戊烯、環己烯、環己二

烯、降冰片烯、降冰片二烯、環辛二烯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、乙炔、丁二炔、炔基苯、二炔基苯、乙烯/1-丁烯、乙烯/異丙烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯、乙烯/環戊烯、乙烯/環己烯、乙烯/丁二烯、乙烯/1,5-己二烯、乙烯/苯乙烯、乙烯/乙炔、丙烯/1-丁烯、丙烯/苯乙烯、丙烯/丁二烯、丙烯/1-己烯、丙烯/乙炔、乙烯/丙烯/1-丁烯、乙烯/丙烯/1-己烯、乙烯/丙烯/1-辛烯及其各種組合。

本發明之極性烯烴單體包括烯系不飽和單體，具有 2 至 60 個碳原子，與至少一個原子，譬如 O、N、B、Al、S、P、Si、F、Cl、Br 及其組合。此等極性烯烴單體包括例如： C_1 - C_{22} 直鏈或分枝鏈(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸苧基酯及(甲基)丙烯酸異苧基酯；(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯；(甲基)丙烯酸鹽胺或經取代之(甲基)丙烯酸鹽胺；含有環氧基之(甲基)丙烯酸酯，譬如(甲基)丙烯酸縮水甘油酯；苯乙烯或經取代之苯乙烯；丁二烯；醋酸乙烯酯或其他乙烯酯；氯乙烯；二氯亞乙烯；二氟亞乙烯；(甲基)丙烯酸 N-丁基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二(甲基)胺基乙酯；含有 α , β -不飽和羰基官能基之單體，譬如反丁烯二酸酯、順丁烯二酸酯、桂皮酸酯及巴豆酸酯；以及(甲基)丙烯腈。酸官能性甲基丙烯酸系單體，包括例如(甲基)丙烯酸、分解烏頭酸、巴豆酸、(甲基)丙烯酸磷鹽基乙酯、(甲基)丙烯酸磺酸基乙酯、2-丙烯鹽胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、反丁烯二酸、順丁烯二酐、順丁烯二酸單甲酯及順

丁烯二酸。

本發明之極性烯烴單體係進一步包括：丙烯酸 5-酮基-四氫-呋喃-3-基酯、丙烯酸 1,1,2-三甲基-丙酯、丙烯酸 2-乙基-1,3,3-三甲基-雙環并[2.2.1]庚-2-基酯、丙烯酸 2-乙基-金剛烷-2-基酯、丙烯酸 2-甲基-金剛烷-2-基酯、丙烯酸 4-羥基-金剛烷-1-基酯、丙烯酸 3-羥基-金剛烷-1-基酯、丙烯酸 5-羥基-2-甲基-金剛烷-2-基酯、5H-呋喃-2-酮、3-亞甲基-二氫-呋喃-2-酮、丙烯酸 1,7,7-三甲基-雙環并[2.2.1]庚-2-基酯、丙烯酸 1-甲基-環戊基酯、丙烯酸 5-酮基-4-氧-三環并[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基酯、丙烯酸 1,2,3,3-四甲基-雙環并[2.2.1]庚-2-基酯、丙烯酸第三-丁酯、丙烯酸 1-乙基-環戊酯、丙烯酸 3-酮基-4-氧-三環并[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基酯及丙烯酸 1-(2-酮基-四氫-呋喃-3-基)-乙酯。

可用於本發明之適當氟化(甲基)丙烯酸系單體，包括但不限於：(甲基)丙烯酸氟烷酯；(甲基)丙烯酸氟烷基磺醯胺基乙酯；(甲基)丙烯酸氟烷基磺醯胺基乙酯；氟烷基(甲基)丙烯酸磺醯胺；(甲基)丙烯酸氟烷基丙酯；聚(氧化烯)(甲基)丙烯酸氟烷基乙酯；(甲基)丙烯酸氟烷基磺酸基乙酯；氟烷基乙基乙烯基醚；氟烷基乙基聚(環氧乙烷)乙烯基醚；五氟基苯乙烯；氟烷基苯乙烯；二氟亞乙烯；氟化 α -烯烴；全氟丁二烯；1-氟烷基全氟丁二烯；二(甲基)丙烯酸 ω -H-全氟烷二醇酯；及(甲基)丙烯酸 β -取代之氟烷酯。作為取代基使用之氟烷基，具有 1 至 20 個碳原子，且

氟烷基可被單-、二、三或四-氟化，或含有任何數目之氟原子，至高達且包含全氟化組成。

可用於本發明之含矽極性烯烴單體，包括例如(甲基)丙烯酸三甲氧基矽烷基乙酯與(甲基)丙烯酸三甲氧基矽烷基丙酯。

於本文中使用的術語"環狀烯烴"、"多環狀"、"多環狀烯烴"及"降冰片烯型"單體，係可交換且意謂單體含有至少一個降冰片烯部份基團，如下述：



其中 W''' 係選自包括但絕非受限於氧，具有氫連接至其上之氮，具有直鏈 C_1 至 C_{10} 烷基族群連接至其上之氮，具有分枝狀 C_1 至 C_{10} 烷基族群連接至其上之氮，硫及具有式 $-(CH_2)_{n'}$ 之亞甲基，其中 n' 為整數 1 至 5。

本發明之多環狀單體包括非極性單體之多環狀單體，與極性單體之多環狀單體。

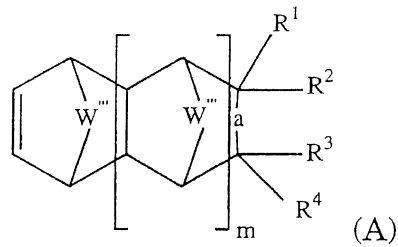
適合與本發明一起使用之多環狀單體包括雙環狀單體，例如雙環并[2.2.1]庚-2-烯，亦被稱為降冰片烯。

於本文及隨文所附請求項中使用之"降冰片烯型單體"一詞，係意欲涵蓋降冰片烯、經取代之降冰片烯以及其任何經取代與未經取代之高碳環狀衍生物，其條件是主題單體含有至少一個降冰片烯型部份基團或經取代之降冰片烯型部份基團。

適合與本發明一起使用之降冰片烯型單體包括經取代

之降冰片烯型單體及其高碳環狀衍生物，其含有懸垂烴基或懸垂官能性取代基，含有氧原子。

適合與本發明一起使用之降冰片烯型單體可包括降冰片烯型，或多環烯烴單體係以下文結構表示：



其中各 W'' 係獨立如上文定義；"a" 為單或雙鍵； R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各獨立表示氫、烴基或官能性取代基；m 為整數 0 至 5，其附帶條件是，當 "a" 為雙鍵時，(i) R^1 與 R^2 之一係不存在，且 (ii) R^3 與 R^4 之一係不存在。

於本文及隨文所附請求項中使用之"烴基"一詞，係涵蓋氫、烴基、鹵烴基、全鹵烴基及全鹵烴基。於一項具體實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 / 或 R^4 可獨立表示氫、直鏈或分枝狀 C_1 - C_{10} 烷基、直鏈或分枝狀 C_2 - C_{10} 烯基、直鏈或分枝狀 C_2 - C_{10} 炔基、 C_4 - C_{12} 環烷基、 C_4 - C_{12} 環烯基、 C_6 - C_{12} 芳基及 C_7 - C_{24} 芳烷基。於一項具體實施例中， R^1 與 R^2 或 R^3 與 R^4 可共同地表示 C_1 - C_{10} 亞烷基。代表性烷基包括但絕非受限於甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二-丁基、第三-丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基及癸基。代表性烯基包括但絕非受限於乙烯基、烯丙基、丁烯基及環己烯基。代表性炔基包括但絕非受限於乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基及 2-丁炔基。代表性環烷基包括

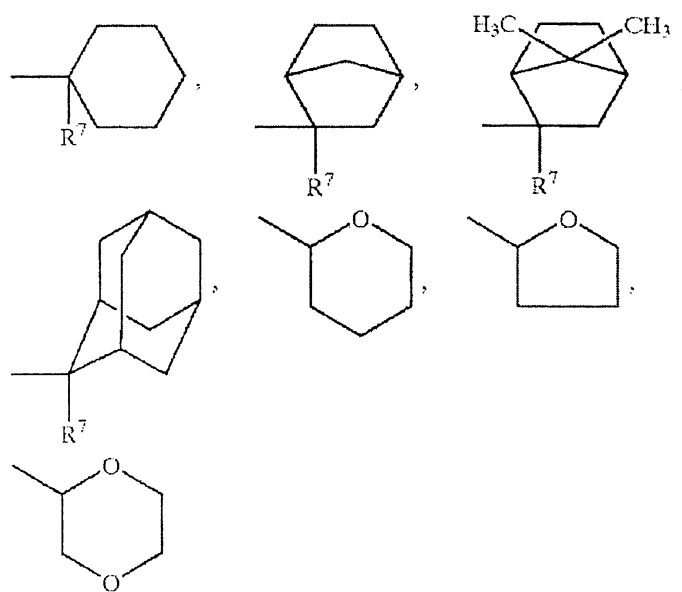
但絕非受限於環戊基、環己基及環辛基取代基。代表性芳基包括但絕非受限於苯基、萘基及蒽基。代表性芳烷基包括但絕非受限於苄基及苯乙基。代表性亞烷基包括但絕非受限於亞甲基與亞乙基。

於一項具體實施例中，全鹵烴基可包括全鹵化苯基與烷基。可用於本發明之鹵化烷基係經部份或完全鹵化，且為直鏈或分枝狀，並具有式 C_zW^{2z+1} ，其中 W 係獨立選自鹵素與氫，且 z 為整數 1 至 20。於另一項具體實施例中，各 W 係獨立選自氫、氯、氟及溴。於另一項具體實施例中，各 W 係獨立選自氫與氟。

於一項具體實施例中，全氟化取代基包括全氟苯基、全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基及全氟己基。除了鹵素取代基以外，本發明之環烷基、芳基及芳烷基可進一步被直鏈或分枝狀 C_1-C_5 烷基與鹵烷基、芳基及環烷基取代。

當懸垂基團為官能性取代基時， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 可獨立表示選自 $(CH_2)_n--CH(CF_3)_2--O--Si(Me)_3$ 、
 $--(CH_2)_n--CH(CF_3)_2--O--CH_2--O--CH_3$ 、 $--(CH_2)_n--CH(CF_3)_2--O--C(O)--O--C(CH_3)_3$ 、 $--(CH_2)_n--C(CF_3)_2--OH$ 、
 $--(CH_2)_nC(O)NH_2$ 、 $--(CH_2)_nC(O)Cl$ 、 $--(CH_2)_nC(O)OR^5$ 、
 $--(CH_2)_n--OR^5$ 、 $--(CH_2)_n-OC(O)R^5$ 、 $--(CH_2)_n-C(O)R^5$ 、
 $--(CH_2)_n--OC(O)OR^5$ 、 $--(CH_2)_nSi(R^5)_3$ 、 $--(CH_2)_nSi(OR^5)_3$ 、
 $--(CH_2)_n--O--Si(R^5)_3$ 及 $--(CH_2)_nC(O)OR^6$ 之基團，其中 n 係獨立表示整數 0 至 10，且 R^5 係獨立表示氫、直鏈或分枝

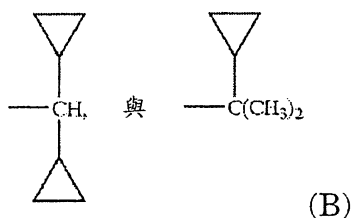
狀 C_1-C_{20} 烷基、直鏈或分枝狀 C_1-C_{20} 鹵化或全鹵化烷基、直鏈或分枝狀 C_2-C_{10} 烯基、直鏈或分枝狀 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_6-C_{14} 鹵化或全鹵化芳基及 C_7-C_{24} 芳烷基。於 R^5 定義下所敘述之代表性烴基，係與上文 R^1 至 R^4 定義下所確認者相同。如上文在 R^1 至 R^4 下所敘述，於 R^5 下所定義之烴基可經鹵化與全鹵化。例如，當 R^5 為 C_1-C_{20} 鹵化或全鹵化烷基時， R^5 可以式 $C_zW''_{2z+1}$ 表示，其中 z 與 W'' 均如上文定義，且在烷基上之至少一個 W'' 係為鹵素。應明瞭的是，當烷基被全鹵化時，所有 W'' 取代基均被鹵化。全鹵化烷基之實例包括但絕非受限於三氟甲基、三氯甲基、 $--C_7F_{15}$ 及 $--C_{11}F_{23}$ 。全鹵化芳基之實例包括但絕非受限於五氯苯基與五氟苯基。 R^6 基團表示酸不安定性部份基團，選自 $--C(CH_3)_3$ 、 $--Si(CH_3)_3$ 、 $--CH(R^7)OCH_2CH_3$ 、 $--CH(R^7)OC(CH_3)_3$ 或下列環狀基團：



其中 R^7 表示氫或直鏈或分枝狀 (C_1-C_5) 烷基。烷基可包括甲基、乙基、丙基、異-丙基、丁基、1-丁基、第三-丁基、

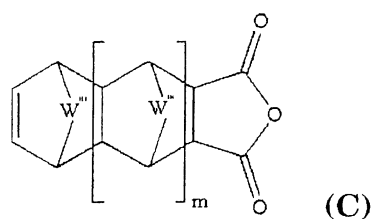
戊基、第三-戊基及新戊基。在上述結構中，自環狀基團凸出之單鍵線條係表示其中環狀保護基結合至酸取代基之位置。 R^6 基團之實例包括 1-甲基-1-環己基、異苈基、2-甲基-2-異苈基、2-甲基-2-金剛烷基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、3-酮基環己酮基、甲羥戊酸內酯基、1-乙氧基乙基及 1-第三-丁氧基乙基。

R^6 基團亦可表示二環丙基甲基(Dcpm)與二甲基環丙基甲基(Dmcp)，其係以下列結構表示：



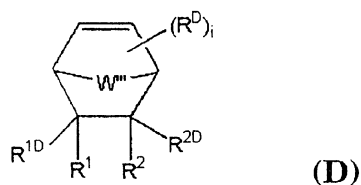
在上文結構(B)中， R^1 與 R^4 和彼等所連接之兩個環碳原子一起，可表示含有 4 至 30 個環碳原子之經取代或未經取代環脂族，含有 6 至 18 個環碳原子之經取代或未經取代芳基，或其組合。環脂族可為單環狀或多環狀。當不飽和時，環狀基團可含有單不飽和性或多不飽和性。於一項具體實施例中，不飽和環狀基團可為單不飽和環狀基團。當經取代時，此等環可含有單取代或多取代，其中取代基可獨立選自氫、直鏈或分枝狀 C_1-C_5 烷基、直鏈或分枝狀 C_1-C_5 鹵烷基、直鏈或分枝狀 C_1-C_5 烷氧基鹵素及其組合。 R^1 與 R^4 可一起採用而形成二價橋接基團 $--C(O)--Q--(O)C--$ ，其當和彼等所連接之兩個環碳原子一起採用時，係形成五核環，其中 Q 表示氧原子或基團 $N(R^8)$ ，且 R^8 可選自氫、鹵

素、直鏈或分枝狀 C_1-C_{10} 烷基及 C_6-C_{18} 芳基。代表性結構係於下文顯示為結構(C)：



其中各 W'' 係獨立如上文定義，且 m 為整數 0 至 5。

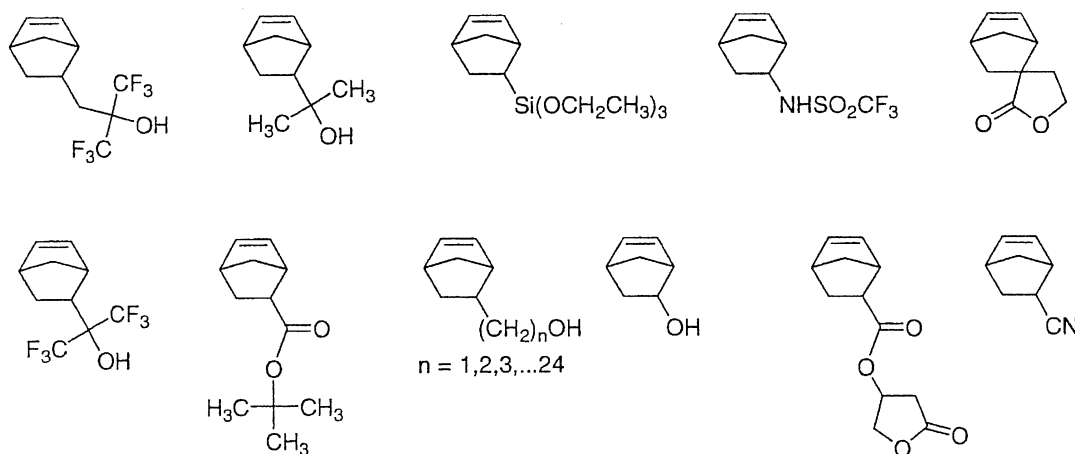
富含氙之降冰片烯型單體，其中在降冰片烯型部份基團上之至少一個氫原子及/或在 R^1 至 R^4 中所述懸垂烴基上之至少一個氫原子已被氙原子取代，係意欲被涵蓋在本發明範圍內。於一項具體實施例中，在降冰片烯型部份基團及/或烴基上之至少 40 百分比之氫原子，係被氙置換。於另一項具體實施例中，在降冰片烯型部份基團及/或烴基上之至少約 50 百分比之氫原子，係被氙置換。於又另一項具體實施例中，在冰片烯型部份基團及/或烴基上之至少約 60 百分比之氫原子，係被氙置換。於一項具體實施例中，經氙化之單體係以下文結構(D)表示：



其中 W''' 係如上文定義， R^D 為氙，" i " 為整數 0 至 6， R^1 與 R^2 係獨立表示烴基或如上文定義之官能性取代基，且 R^{1D} 與 R^{2D} 可以或可以不存在，且獨立表示氙原子或富含氙之烴基，含有至少一個氙原子；其附帶條件是，當 " i " 為 0 時，

R^{1D} 與 R^{2D} 之至少一個必須存在。於一項具體實施例中，經氙化之烴基係選自直鏈或分枝狀 C_1-C_{10} 烷基，其中在碳主鏈上之至少 40 百分比之氫原子係被氙置換。於另一項具體實施例中，經氙化之烴基係選自直鏈或分枝狀 C_1-C_{10} ，其中在碳主鏈上之至少 50 百分比之氫原子係被氙置換。於又另一項具體實施例中，經氙化之烴基係選自直鏈或分枝狀 C_1-C_{10} 烷基，其中在碳主鏈上之至少 60 百分比之氫原子係被氙置換。

降冰片烯型單體之進一步說明性清單係示於下文：



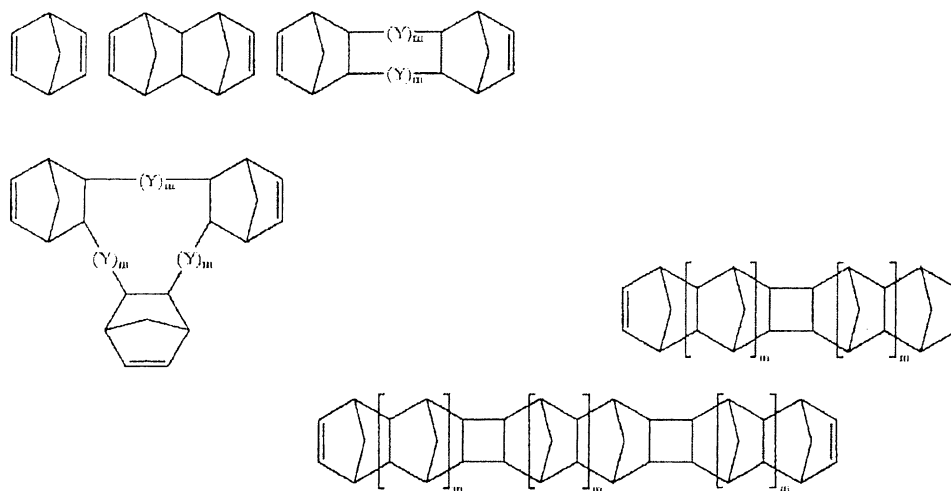
本發明降冰片烯型單體之又進一步說明性清單包括：
 雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸 5-酮基-4-氧-三環并
 [4.2.1.03,7]壬-2-基酯、雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸
 2-甲氧基-乙酯、雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸、雙環并
 [2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸 2-酮基-四氫-呋喃-3-基酯、4-氧
 -三環并[5.2.1.02,6]癸-8-烯-3,5-二酮、4-氧-三環并
 [5.2.1.02,6]癸-8-烯-3-酮、1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氫
 -1,4-甲烷基-萘-5-醇、2-雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-基-

丙-2-醇、2-雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基-1,1,1,3,3,3-六氟-丙-2-醇、2-雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸1,1,2-三甲基-丙酯、2-雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸第三-丁酯、2-雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸2-乙基-金剛烷-2-基酯、2-雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸2-甲基-金剛烷-2-基酯、2-雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸1,2,3,3-四甲基-雙環并[2.2.1]庚-2-基酯及2-雙環并[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸2-羥基-乙酯。

本發明之多烯系不飽和單體可被併入本發明之加成聚合物中，以提供交聯作用，無論是在聚合期間或於聚合之後或兩者。多烯系不飽和單體可為極性烯烴或非極性烯烴單體，且烯系不飽和基團可為相同或不同。可使用之(甲基)丙烯酸多烯系不飽和單體包括但不限於(甲基)丙烯酸烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯及三(甲基)丙烯酸1,1,1-三羥甲基丙烷酯。

經交聯聚合物可經由使上文結構(B)敘述之降冰片烯型單體與多官能性降冰片烯型交聯單體共聚合而製成。所謂多官能性降冰片烯型交聯單體係指交聯單體含有至少兩個降冰片烯型部份基團(降冰片烯型雙鍵)，各官能基係可於本發明催化劑系統存在下聚合。可交聯單體包括經稠合多環狀環系統與經連結多環狀環系統，經稠合交聯劑之實例係示於下文結構中。簡略言之，降冰片二烯係被包含作為經稠合多環狀交聯劑，且被認為是包含兩個可聚合降冰

片烯型雙鍵。



其中 Y 表示亞甲基 ($--CH_2--$)，且 m 係獨立表示整數 0 至 5，而當 m 為 0 時，Y 表示單鍵。在前文化學式中之代表性單體，係由例如 Bell 等人揭示於美國專利 6,350,832 中。

烴基 R 係包括例如氫、直鏈與分枝狀 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_{10} 環烷基、直鏈與分枝狀 C_2-C_{20} 烯基、 C_6-C_{15} 環烯基、烯丙基配位體或其正則形式、 C_6-C_{30} 芳基、含有芳基之 C_6-C_{30} 雜原子及 C_7-C_{30} 芳烷基；各前述基團可視情況被烴基及/或雜原子取代基取代，取代基選自直鏈或分枝狀 C_1-C_5 烷基、直鏈或分枝狀 C_1-C_5 鹵烷基、直鏈或分枝狀 C_2-C_5 烯基與鹵烯基、鹵素、硫、氧、氮、磷，及苯基，視情況被直鏈或分枝狀 C_1-C_5 烷基、直鏈或分枝狀 C_1-C_5 鹵烷基及鹵素取代；其中環烷基與環烯基可為單環狀或多環狀；其中芳基可為單環（例如苯基）或稠合環系統（例如萘基）；其中環烷基、環烯基及芳基可一起採用以形成稠合環系統；且其中各單環狀、多環狀及芳基環系統可視情況被取代基單取代或多取代，取代基獨立選自氫、直鏈與分枝狀 C_1-C_5 烷基、直鏈

與分枝狀 C_1-C_5 鹵烷基、直鏈與分枝狀 C_1-C_5 烷氧基、氯、氟、碘、溴、 C_5-C_{10} 環烷基、 C_6-C_{15} 環烯基及 C_6-C_{30} 芳基。

在本發明之聚合方法中，陽離子性金屬對錯合物可用以聚合：一或多種"非極性烯烴單體"；一或多種"極性烯烴單體"；或一或多種非極性烯烴單體與一或多種極性烯烴單體之組合以形成本發明之加成聚合物。本發明加成聚合物之數目平均分子量 M_n 為：至少 500、至少 1,000、至少 10,000 或至少 20,000；而不超過 5,000,000、不超過 1,000,000、不超過 500,000 或不超過 200,000。本發明加成聚合物之多分散性 MWD 為：至少 1.000、至少 1.001、至少 1.01 或至少 1.05；而不超過 10、不超過 2.5、不超過 1.5 或不超過 1.1。本發明加成聚合物之 MWD 可為單峰或多峰，其中多峰包括雙峰與三峰，以及較高度形態，且其中各形態之多分散性 MWD 可具有前文定義之上限與下限。

本發明之"聚(非極性烯烴)"係為可製自本發明任何非極性烯烴單體之任何聚合物。下述為聚(非極性烯烴)說明例之簡短非毫無遺漏清單，其可為均聚物或共聚物：聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-(非共軛二烯單體)("EPDM")共聚物、LLDPE、聚苯乙烯均與共聚物、聚丁二烯均與共聚物及聚降冰片烯。事實上，聚(非極性烯烴)可包括能夠於本發明陽離子性金屬對錯合物存在下插入加成聚合中之任何非極性烯烴。

本發明之"聚(極性烯烴)"係為可製自本發明極性烯烴單體之任何聚合物。下述為聚(極性烯烴)說明例之簡短非

毫無遺漏清單，其可為均聚物或共聚物：聚[(甲基)丙烯酸酯]類，譬如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚[二鹵亞乙烯]、聚(醋酸乙烯酯)及聚(乙基醚)。事實上，聚(極性烯烴)可包括能夠於本發明陽離子性金屬對錯合物存在下插入加成聚合中之任何極性烯烴。

本發明之"聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]"係為可製自本發明之至少一種非極性烯烴單體與至少一種極性烯烴單體之任何聚合物。下述為聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]共聚物說明例之簡短非毫無遺漏清單：聚[乙烯-共-(甲基)丙烯酸甲酯]、聚[辛烯-共-(甲基)丙烯酸甲酯]、聚[丙烯-共-(甲基)丙烯酸酯]、聚[降冰片烯-共-(甲基)丙烯酸酯]。事實上，聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]可包括能夠於本發明陽離子性金屬對錯合物存在下插入加成聚合中之任何極性烯烴與任何非極性烯烴。於本發明聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]中以經聚合單位存在之極性烯烴單體對非極性烯烴單體之莫耳比係為：至少 0.05：99.95、至少 0.5：99.5、至少 10：90、至少 20：80 或至少 40：60；或不超過 99.95：0.05、不超過 99.5：0.5、不超過 90：10、不超過 80：20 或不超過 60：40。

當本發明之加成聚合物為共聚物時，該共聚物可以經聚合單位，包含二、三、四或大於四種不同單體，對不同單體數目未有特定限制。例如，在本發明之一項具體實施例中，聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]為三元聚合物，以經

聚合單位包含降冰片烯、1-辛烯及丙烯酸甲酯。

當藉由本發明方法聚合以形成"聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]"之至少一種極性單體為(甲基)丙烯酸酯單體時，以經聚合單位存在於本發明聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]中之(甲基)丙烯酸酯單體對非極性烯烴單體之莫耳比係為：至少 0.05：99.95、至少 0.5：99.5、至少 10：90、至少 20：80 或至少 40：60；或不超過 99.95：0.05、不超過 99.5：0.5、不超過 90：10、不超過 80：20 或不超過 60：40。

再者，當極性烯烴單體與非極性烯烴單體兩者一起在本發明聚合方法中聚合時，被併入聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]中之單體莫耳百分比，以被併入聚合作用中所製成之所有聚合物內之單體總莫耳數為基準，係為：至少 70、至少 80、至少 90 或至少 95；不超過 100、不超過 99、不超過 97。

特定言之，當極性烯烴單體與非極性烯烴單體兩者一起在本發明聚合方法中聚合，且至少一種極性烯烴單體為(甲基)丙烯酸酯單體時，被併入聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]中之單體莫耳百分比，以被併入聚合作用中所製成之所有聚合物內之單體總莫耳數為基準，係為：至少 70、至少 80、至少 90 或至少 95；不超過 100、不超過 99、不超過 97。

又再者，當本發明之加成聚合物為聚(極性烯烴)，且以經聚合單位被併入之至少一種極性烯烴單體為(甲基)丙

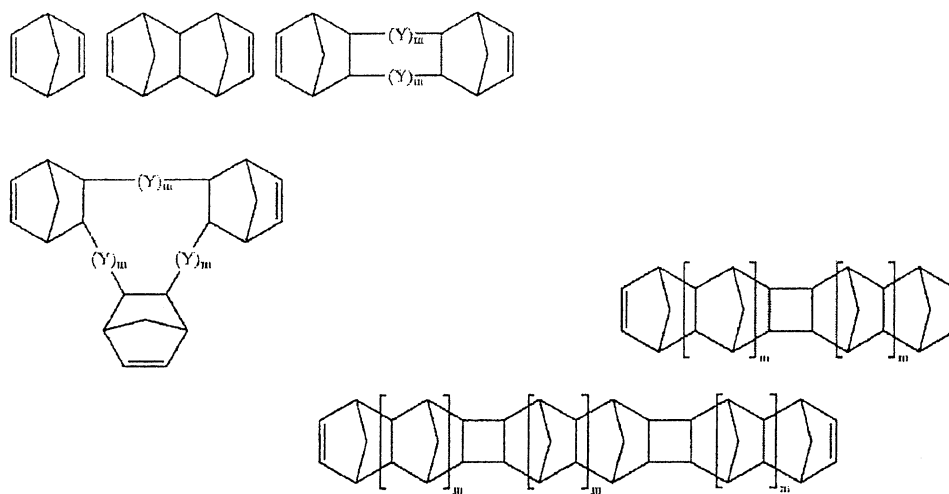
烯酸酯單體時，以經聚合單位存在之所有(甲基)丙烯酸酯單體對以經聚合單位存在之所有非(甲基)丙烯酸酯單體之莫耳比係為：至少 0.05：99.95、至少 0.5：99.5、至少 10：90、至少 20：80 或至少 40：60；或不超過 100：0、不超過 99.5：0.5、不超過 90：10、不超過 80：20 或不超過 60：40。

同樣地，當本發明之加成聚合物為聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]，且以經聚合單位併入之至少一種極性烯烴單體為(甲基)丙烯酸酯單體時，以經聚合單位存在之所有(甲基)丙烯酸酯單體對以經聚合單位存在之所有非(甲基)丙烯酸酯單體之莫耳比係為：至少 0.05：99.95、至少 0.5：99.5、至少 10：90、至少 20：80 或至少 40：60；或不超過 99.95：0.05、不超過 99.5：0.5、不超過 90：10、不超過 80：20 或不超過 60：40。

當本發明之加成聚合物以經聚合單位包含至少一種以經聚合單位併入之環狀烯烴時，以經聚合單位存在之所有環狀烯烴單體對以經聚合單位存在之所有非(環狀烯烴)單體之莫耳比係為：至少 0.05：99.95、至少 0.5：99.5、至少 10：90、至少 20：80 或至少 40：60；或不超過 100：0、不超過 99.5：0.5、不超過 90：10、不超過 80：20 或不超過 60：40。

經交聯之聚合物可經由使上文結構(B)中敘述之降冰片烯型單體與多官能性降冰片烯型交聯單體共聚合而製成。所謂多官能性冰片烯型交聯單體係指交聯單體含有至

少兩個降冰片烯型部份基團(降冰片烯型雙鍵)，各官能基係可於本發明催化劑系統存在下聚合。可交聯單體包括經稠合多環狀環系統與經連結多環狀環系統。經稠合交聯劑之實例係示於下文結構中。簡略言之，降冰片烯二烯係被包含為經稠合多環狀交聯劑，且係被認為包含兩種可聚合降冰片烯型雙鍵。



其中 Y 表示亞甲基(--CH₂--)，且 m 係獨立表示整數 0 至 5，而當 m 為 0 時，Y 表示單鍵。於前述化學式中之代表性單體，係由例如 Bell 等人揭示於美國專利 6,350,832 中。

適合與本發明一起使用之烴基 R，係包括例如氫、直鏈與分枝狀 C1-C20 烷基、C5-C10 環烷基、直鏈與分枝狀 C2-C20 烯基、C6-C15 環烯基、烯丙基配位體或其正則形式、C6-C30 芳基、含有芳基之 C6-C30 雜原子及 C7-C30 芳烷基；各前述基團可視情況被烴基及/或雜原子取代基取代，取代基選自直鏈或分枝狀 C1-C5 烷基、直鏈或分枝狀 C1-C5 鹵烷基、直鏈或分枝狀 C2-C5 烯基與鹵烯基、鹵素、硫、氧、氮、磷，及苯基，視情況被直鏈或分枝狀 C1-C5

烷基、直鏈或分枝狀 C1-C5 鹵烷基與鹵素取代；其中環烷基與環烯基可為單環狀或多環狀；其中芳基可為單環（例如苯基）或稠合環系統（例如萘基）；其中環烷基、環烯基及芳基可一起採用以形成稠合環系統；且其中各單環狀、多環狀及芳基環系統可視情況被取代基單取代或多取代，取代基獨立選自氫、直鏈與分枝狀 C1-C5 烷基、直鏈與分枝狀 C1-C5 鹵烷基、直鏈與分枝狀 C1-C5 烷氧基、氯、氟、碘、溴、C5-C10 環烷基、C6-C15 環烯基及 C6-C30 芳基。

製備本發明加成聚合物之方法可在下列反應溫度(°C)下進行：至少 -100°C、至少 -50°C、至少 0°C 或至少 20°C；而不超過 200°C、不超過 160°C、不超過 140°C 或不超過 120°C。此方法可在下列壓力(以大氣壓表示，意即對於 1.0 之數值，反應器內部之壓力為 1.0 大氣壓)下進行：至少 0.01、至少 0.1、至少 0.5 或至少 1.0，而不超過 1,000、不超過 100、不超過 10 或不超過 5。再者，烯系不飽和單體對本發明之陽離子性金屬對錯合物之莫耳比係為：至少 50:1、至少 200:1、至少 250:1 或至少 1,000:1，而不超過 5,000,000:1、不超過 2,000,000:1 或不超過 500,000:1、不超過 250,000:1 或不超過 100,000:1。對於在高壓下之氣態單體，特別是恒定高壓，例如等於或大於 400psi 下，烯系不飽和單體對本發明陽離子性金屬對錯合物之莫耳比，可為甚至高於 5,000,000:1，例如不超過 6,000,000:1、不超過 8,000,000:1 或甚至更高。在本發明之聚合方法中，稀釋劑之量，以每毫莫耳本發明之

陽離子性金屬對錯合物之稀釋劑體積(毫升)表示，係為：
至少 0.0、至少 10、至少 50 或至少 100；而不超過
10,000,000、不超過 1,000,000、不超過 100,000、不超過
10,000 或不超過 5,000。

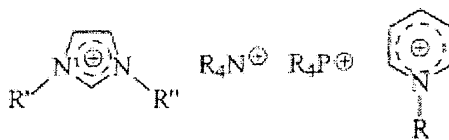
當加成聚合物之粒子係藉由製備本發明加成聚合物之方法製成時，依該方法之特定細節而定，聚合物粒子具有以微米表示之平均粒子直徑(意即平均粒子大小)為：至少 0.002、至少 0.04、至少 0.1 或至少 0.8；而不超過 500、不超過 20、不超過 10、不超過 5 或不超過 3。粒子之 PSD 多分散性為：至少 1、至少 1.001、至少 1.01 或至少 1.05；而不超過 10、不超過 5、不超過 1、不超過 1.3 或不超過 1.1。本發明加成聚合物之 PSD 可為單峰或多峰，其中多峰包括雙峰與三峰、四峰以及較高度形態，且其中各粒子大小形態之多分散性 PSD 可具有前文定義之上限與下限。熟諳催化聚合技藝者將進一步明瞭甚至能夠製備具有平均粒子直徑大於 1000 微米(1 毫米)之粒子。這可由於例如溶液或總體聚合或涉及聚合物沉澱之聚合作用期間或其後之蒸發之結果而發生。依此方式，甚至可形成較大單塊聚合物結構。

製備本發明加成聚合物之方法可以總體或在稀釋劑中進行。若催化劑組合物可溶於一或多種欲被聚合之烯系不飽和單體中，則其可合宜地以總體進行聚合作用。此種總體聚合作用可例如以批次或連續模式，或藉由反應射出成型或其他以模具為基礎之技術進行。於本發明之另一項具

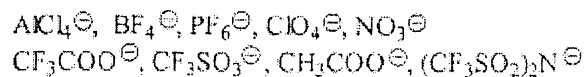
體實施例中，聚合作用係在稀釋劑中進行。不會不利地干擾催化劑組合物且係為單體之溶劑之任何有機或含水稀釋劑，均可採用。有機溶劑之說明例為：脂族(非極性)烴類，例如己烷與庚烷；脂環族烴類，例如環己烷；芳族烴類，例如甲苯；鹵化(極性)烴類，例如二氯甲烷與氯苯。對於其中催化劑組合物不會被降解之聚合系統而言，稀釋劑可為水、可與水溶混之溶劑及其組合。稀釋劑可進一步包括例如揭示於美國專利申請案 2002/0110690 中之任何逃脫物質，例如 2,2-二甲基丙烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷丙烷(-42.1°C)、二氧化碳及四氟化碳(-130°C)。

本發明之稀釋劑亦可為"離子性液體"。離子性液體係為無論是有機鹽或鹽之混合物，其在室溫或接近室溫下為流體(參閱：Dupont, *J. Chem. Rev.* 2002, 102, 3667; Kabisa, *P. Prog. Poly. Sci.* 2004, 29, 3)。離子性液體之一種性質為其零蒸氣壓，使其成為零-(揮發性有機)化學製程之潛在溶劑，且為超臨界 CO₂ 之可能替代物。離子性液體係例如由龐大 1,3-二烷基咪鎰、烷基銨、烷基鎘或烷基吡啶有機陽離子及無機陰離子，譬如最常見之 AlCl₄⁻、BF₄⁻ 或 PF₆⁻，但亦為 NO₃⁻、ClO₄⁻、CF₃CO₂⁻、CF₃SO₃⁻ 或 CH₃CO₂⁻，及其他陰離子所組成。最常用中性離子性液體包括六氟磷酸或四氟硼酸之 1-丁基-3-甲基咪鎰，相應地縮寫成 [bmim][PF₆] 與 [bmim][BF₄]。

離子性液體之
典型陽離子性
成份：



離子性液體之
典型陰離子性
成份：



當被使用於製備本發明之加成聚合物時，本發明之單體及/或催化劑組合物可不完全可溶，或甚至可不溶於稀釋劑中。此狀況可能例如發生在非均相系統中，其中聚合位點必須藉由催化劑組合物與烯系不飽和單體進入。在此種情況中，可有利地採用一或多種輸送劑，以輸送單體或催化劑組合物之錯合物至所要之聚合位點。例如輸送劑，譬如環糊精，可有利地被採用以在水性乳化聚合期間輸送具有低或極低水溶解度之烯系不飽和單體，越過水相至聚合物粒子。

除了以總體與溶液聚合進行以外，本發明反應之聚合作用可於氣相中，在例如流體化床或攪拌式槽桶反應器中進行，視情況於預聚合物存在下，以控制所形成聚合物之大小與形狀。聚乙烯、聚丁烯、聚己烯及相關共聚物，包括含有例如甲基丙烯酸甲酯之共聚物，可藉由氣相聚合製成。

用於製造本發明加成聚合物之又另一方法，可為此項技藝中已知之任何適當方法，包括但不限於乳化聚合、懸浮聚合、微乳化聚合、微小乳化及淤漿聚合。乳化聚合方法之描述係揭示於 Blackley, D. C. 乳化聚合；應用科學出版社：London, 1975；Odian, G. 聚合反應原理；John Wiley

& Sons : New York, 1991 ; 丙烯酸系單體之乳化聚合 ; Rohm & Haas, 1967。本發明之方法進一步包括揭示於已公告美國專利申請案 US2003/0007990 中之方法。

本發明之陽離子性金屬對錯合物係適當地被採用作為無擔體物質。或者，本發明之任何錯合物可被承載於"無機固態載體"("無機載體")或"有機聚合固態催化劑載體"("有機載體")，其在正常情況下，於反應條件下為固體，且為非均相，意即係實質上不溶於反應媒質中。於本文中使用的"載體"與"擔體"術語可交換使用。適當無機載體之說明例為無機酸性氧化物，譬如氧化鋁，與被稱為耐火氧化物之無機材料。適當耐火氧化物包括合成成份，以及經酸處理之黏土，及類似材料，譬如矽藻土或結晶性大網狀鋁矽酸鹽，在此項技藝中被稱為分子篩。一般而言，合成催化劑載體係優於天然生成材料或分子篩。舉例之合成催化劑載體包括氧化鋁、矽石-氧化鋁、矽石-氧化鎂、矽石-氧化鋁-二氧化鈦、矽石-氧化鋁-氧化鋇、矽石-二氧化鈦-氧化鋇、矽石-氧化鎂-氧化鋁、氯化鎂等。有機載體包括例如大網狀樹脂，其可以或可以不帶有極性官能基或個碳-碳雙鍵。

一般而言，本發明陽離子性金屬對錯合物或先質錯合物之比例，以重量百分比表示，以催化劑載體之重量為基準，係為：至少 0.001%、至少 0.01%、至少 0.1%或至少 1.0%；而不超過 500%、不超過 100%、不超過 70%、不超過 20%或不超過 5%。陽離子性金屬對錯合物係以任何適當方式被引

進至載體上。在一項修正中，有擔體陽離子性金屬對錯合物係經由密切地使預成形陽離子性金屬對錯合物與載體，在惰性稀釋劑中接觸而製成，其可以或可以不與被採用於製備陽離子性金屬對錯合物之惰性稀釋劑相同。在另一項修正中，陽離子性金屬對錯合物可直接在催化劑載體擔體表面上，經由使陽離子性金屬對錯合物先質於催化劑載體存在下，在適當惰性稀釋劑中接觸而製成。除了前文所列舉之擔體以外，本發明陽離子性金屬對錯合物可被承載於已公告美國專利申請案 US2002/60226997、US2002/0052536，美國專利申請案 US60/383650 與 US60/440142，及 Chen 與 Marks, *Chem. Rev.*, 100, 1391-1434, 2000 中所揭示之任何擔體或基質上。

熟諳此藝者將明瞭的是，當水性乳化聚合與微乳化聚合被使用以製備本發明之加成聚合物時，界面活性劑將視情況存在於反應媒質中。習用界面活性劑可在單體聚合之前、期間及之後，用以使乳化聚合系統安定化。對乳化聚合物而言，此等習用界面活性劑經常係以 0.1 至 6 重量百分比之含量存在，以總單體之重量為基準，然而微乳化聚合可能需要高達 30 重量%之含量。可使用之界面活性劑包括：陰離子性界面活性劑，例如月桂基硫酸鈉與十二基苯磺酸鈉；非離子性界面活性劑，例如甘油脂族酯類與聚氧化乙烯脂族酯類；及兩性界面活性劑，例如胺基羧酸類、二氫咪唑衍生物及甜菜鹼。

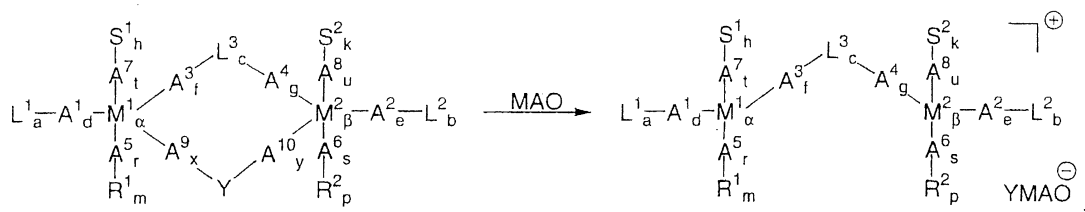
經由以化學計量(意即，每金屬原子一當量)或過量活

化劑成份處理其中性先質，以產生陽離子性單金屬錯合物之方法，係揭示於 Chen, E. Y. -X. ; Marks, T. J. *Chem. Rev.* 2000, 100, 1391 與 Mecking, S. *Coord. Chem. Rev.* 2000, 203, 325。

在製備本發明催化劑組合物之方法中，陽離子性金屬對錯合物係經由使用適合移除脫離基 Y 之活化劑成份量，處理先質錯合物而產生。脫離基 Y 係被至少一種置換部份基團置換，其量足以至少充填藉由移除該脫離基 Y 而被排空之金屬原子 M^1 與 M^2 之任何配位位置，以形成該陽離子性金屬對錯合物。

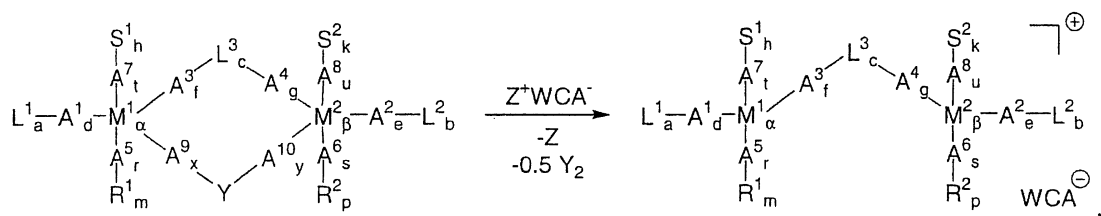
自其移除脫離基 Y 之先質錯合物，可為完全-(金屬對)錯合物或第一個半-(金屬對)錯合物。當先質為第一個半-(金屬對)錯合物時，脫離基 Y 係被第二個半-(金屬對)錯合物置換。產生陽離子性金屬對錯合物之反應溫度($^{\circ}\text{C}$)係為：至少 -100°C 、至少 -50°C 、至少 0°C 或至少 20°C ；而不超過 200°C 、不超過 160°C 、不超過 140°C 或不超過 120°C 。在製備本發明陽離子性金屬對錯合物之方法中，以每毫莫耳陽離子性金屬對錯合物之體積(毫升)表示之稀釋劑量係為：至少 0.0、至少 2、至少 5 或至少 10；而不超過 1,000、不超過 500、不超過 200 或不超過 100。可使用之稀釋劑包括可用於進行本發明烯系不飽和單體聚合作用之任何非水性稀釋劑(見上文)。在其中先質錯合物或陽離子性金屬對錯合物皆不會不利地被影響之情況中，亦可利用水或水可溶混稀釋劑。

在從完全-(金屬對)先質錯合物製備陽離子性金屬對錯合物之本發明方法之一項具體實施例中，脫離基 Y 之移除係以下列反應圖式表示：



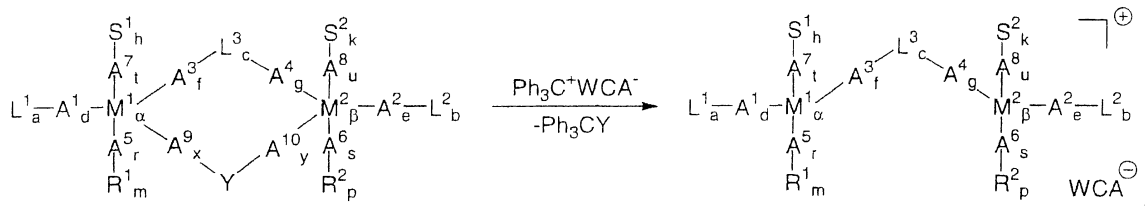
其中活化劑成份為 MAO 或經改質之 MAO。

在本發明方法之另一項具體實施例中，陽離子性金屬對錯合物係藉由以下方式形成：介於完全-(金屬對)先質錯合物之第一金屬原子 M^1 與脫離基 Y 間之鍵結，及介於第二金屬原子 M^2 與脫離基 Y 間之鍵結之氧化性分裂。此項具體實施例係以下列反應圖式表示：



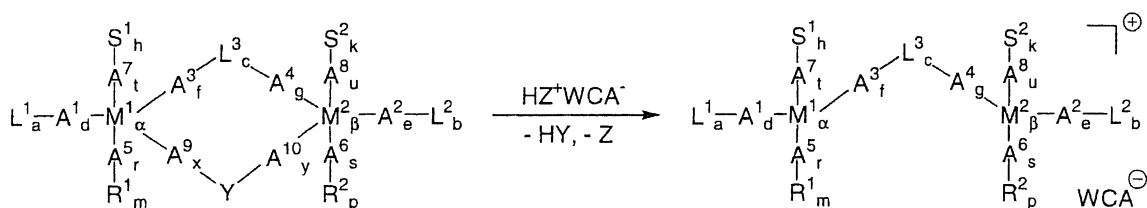
其中活化劑成份為 Z^+WCA^- ，且 Z^+ 可為例如 Ag^+ 或 Cp_2Fe^+ 。於本文中使用的 "Cp" 表示 "環戊二烯基"，且 Cp_2Fe^+ 表示 "環戊二烯鐵離子"。

於本發明方法之進一步具體實施例中，陽離子性金屬對錯合物係藉由以下方式形成：介於完全-(金屬對)先質錯合物之第一金屬原子 M^1 與脫離基 Y 間之鍵結，及介於第二金屬原子 M^2 與脫離基 Y 間之鍵結之擷取分裂。此項具體實施例係以下列反應圖式表示：



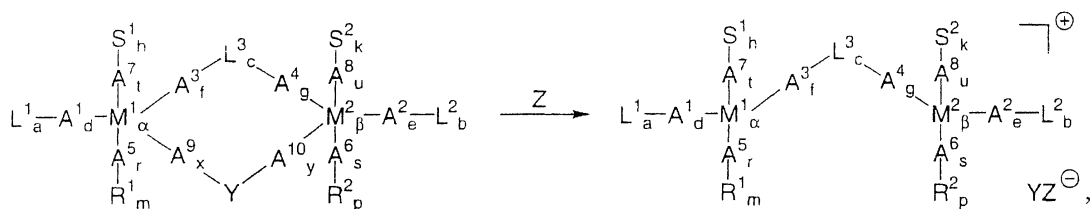
其中活化劑成份為例如 $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{WCA}^-$ 。於本文中使用的 Ph_3C^+ 為"三苯甲基陽離子"，亦表示"三苯基碳陽離子"。

在本發明方法之又進一步具體實施例中，陽離子性金屬對錯合物係藉由介於完全-(金屬對)先質錯合物之第一金屬原子 M^1 與脫離基 Y 間之鍵結，及介於第二金屬原子 M^2 與脫離基 Y 間之鍵結之質子分解而形成。此項具體實施例係以下列反應圖式表示：



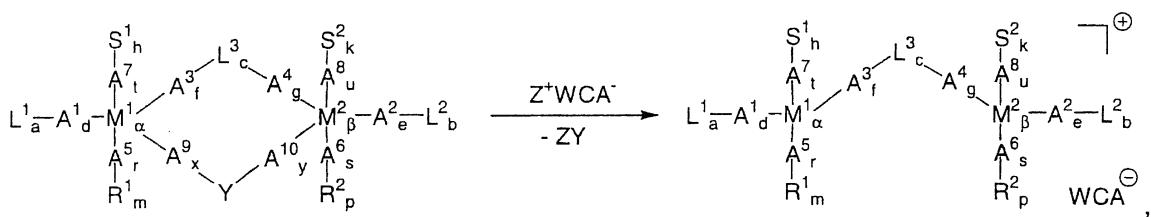
其中例如 Z 為： NR_jAr_k (其中 R 為甲基或其他烷基；Ar 為苯基或其他芳基)； $(\text{OEt}_2)_2$ ；第一或第二不安定配位體；某種其他不安定中性電子供體配位體存在，但不會變成陽離子性金屬對錯合物之一部份。

於本發明方法之又另一項具體實施例中，陽離子性金屬對錯合物係經由以中性路易士酸抽取完全-(金屬對)先質錯合物之脫離基 Y 而形成。此項具體實施例係以下列反應圖式表示：



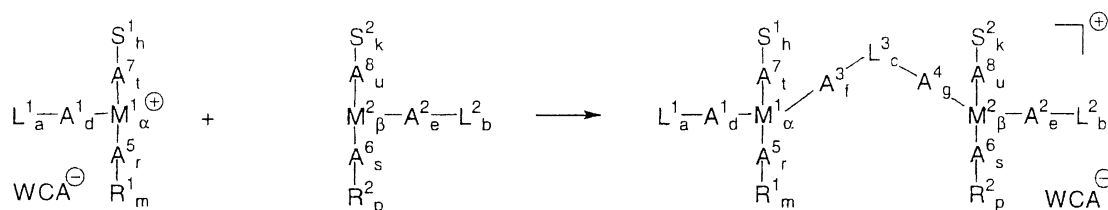
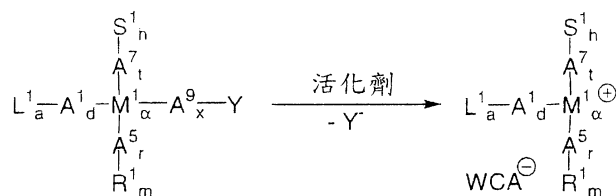
其中 Z 為路易士酸，且例如， $Z = B(C_6F_5)_3$ 或其他 $B(Ar^F)_3$ 化合物。 Ar^F 表示"氟基芳基"，且 YZ^- 係充作微弱配位陰離子 WCA^- 。

在本發明方法之另一項具體實施例中，陽離子性金屬對錯合物係經由以銀、鉈或鹼金屬鹽抽取完全-(金屬對)先質錯合物之脫離基 Y 而形成。此項具體實施例係以下列反應圖式表示：

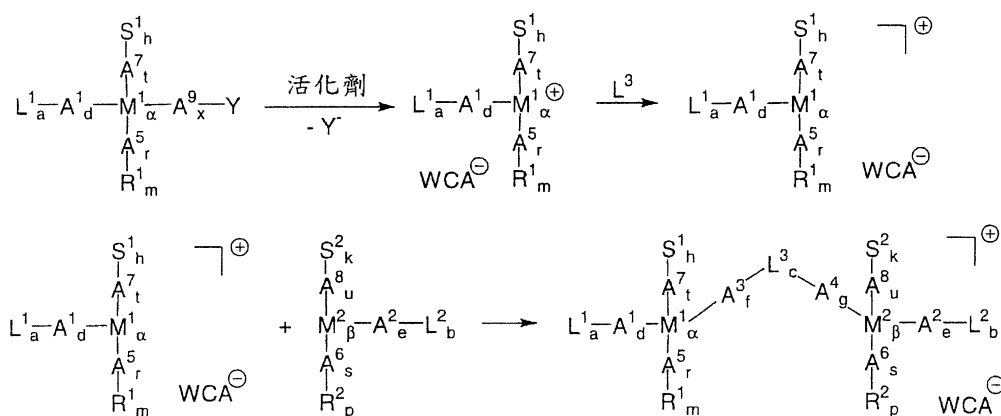
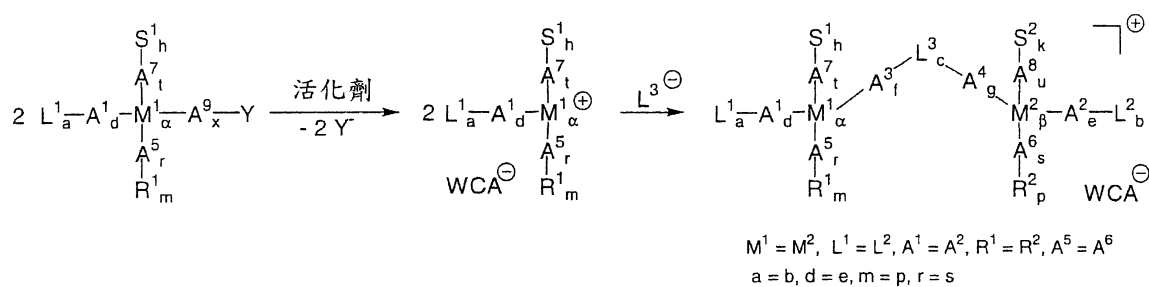


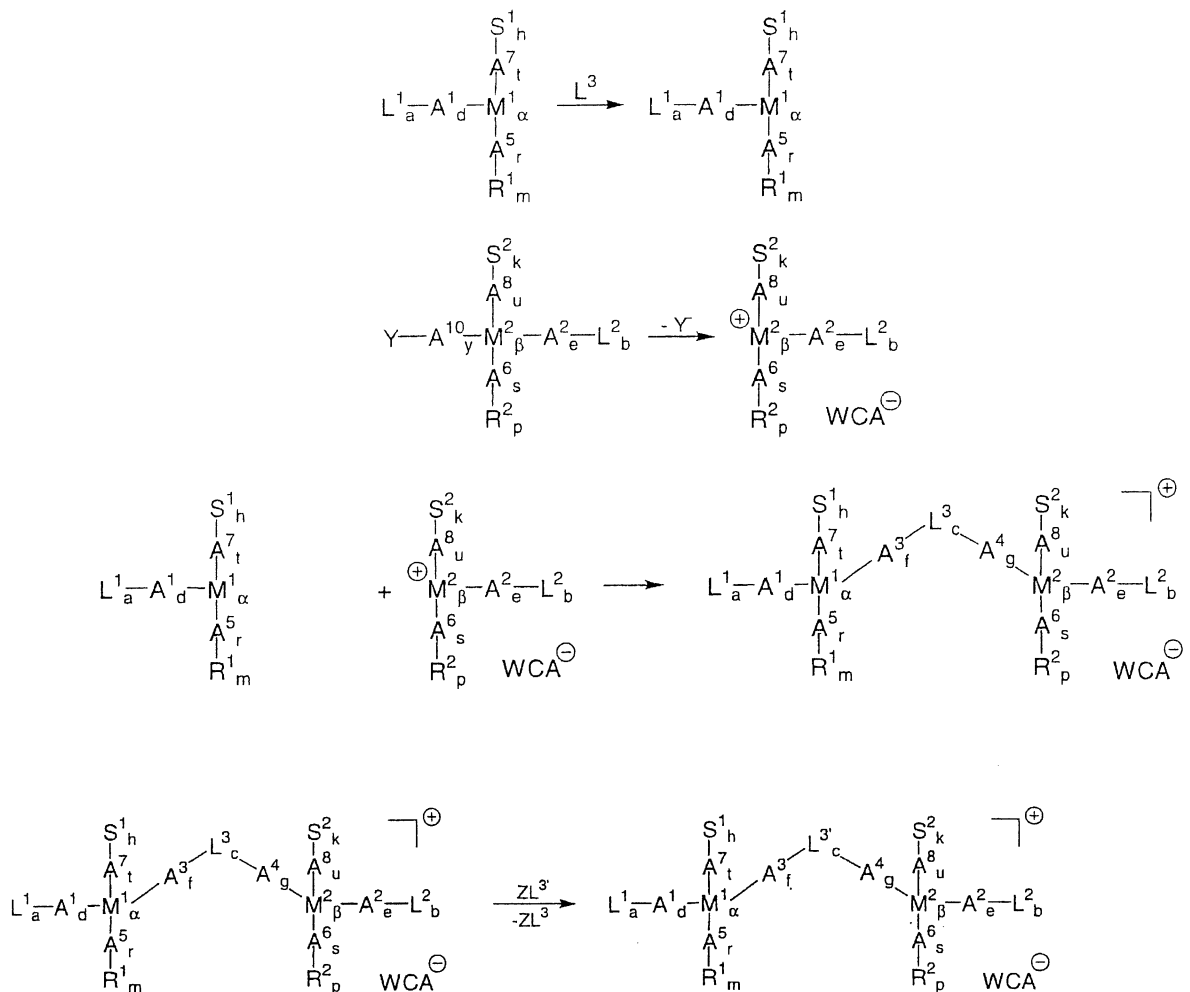
其中，例如 $Z = Ag, Tl, Li, Na, K$ 或 Cs 。

在本發明方法之另一項具體實施例中，第一個半-(金屬對)先質錯合物係與任何上述活化劑成份(例如銀鹽)合併，以移除脫離基 Y ，且脫離基 Y 係在自第一個半-(金屬對)錯合物移除脫離基 Y 期間或之後，被第二個半-(金屬對)先質錯合物置換。應明瞭的是，下文圖式中之橋接部份基團 L^3 係衍生自先質錯合物之第一配位體或第一含陰離子性烴基之基團。

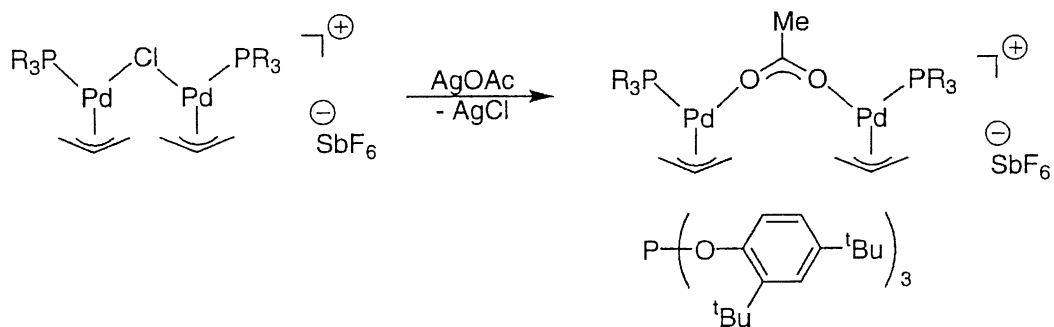


產生本發明陽離子性金屬對錯合物之其他圖式之非毫無遺漏清單包括：





下述為使用 $ZL^{3'}$ (緊接於上文) 之反應實例：



在製備本發明陽離子性金屬對錯合物方法之另一項具體實施例中，任何前述反應圖式可於無機擔體、有機聚合擔體、偶合對部份基團或其組合存在下進行。在此項具體實施例中，其中可利用擔體或偶合對部份基團之方式之非毫無遺漏清單，包括：與先質錯合物結合，接著添加活化

劑成份；與活化劑成份結合，接著添加先質成份；當涉及第一個半-(金屬對)先質錯合物，且第一個半-(金屬對)先質錯合物並非已經與擔體締合時，使第一個半-(金屬對)先質錯合物與擔體結合，然後使其與第二個半-(金屬對)先質錯合物反應，或使第一個半-(金屬對)先質錯合物與有擔體之第二個半-(金屬對)先質錯合物結合；或使陽離子性金屬對錯合物與擔體結合。

使用本發明催化劑組合物製成之加成聚合物，係提供許多目前未能達成之新穎產物與銷售機會。關於此等聚合物之應用包括可用於製備光阻之聚合物、可用於電子工業之聚合物、可用於電腦組件與微組件之聚合物、可作為塑膠添加劑使用之聚合物(例如熱變形溫度改質劑、衝擊改質劑及加工助劑)、UV 安定熱塑性彈性體、可著色(包括可染色)聚烯烴塑膠及其他聚合物，以及新穎低成本、高熔點、光學聚合物。本發明之聚合物包括以下聚合物，其雖然具有聚烯烴類型之特質，但亦為可塗漆，或者可塗覆而無需依賴預處理，其會增加費用且經常產生環境危害。應用進一步包括油漆黏合劑，其可於聚結劑不存在下進行薄膜形成，而仍然提供耐久性且抗污性之油漆，使得能夠產生例如具有降低或零濃度揮發性有機化合物(VOC)而不會犧牲油漆性質之水性與粉末配方。選自本發明之聚合物可為塗料之主要、單獨或較少成份(油漆、著色料、清漆、黏著劑及乳香脂)，供基本上任何基材使用，包括非極性與極性熱塑性塑膠、熱固性塑膠、其他有機與無機聚合物、玻璃、

石材、陶瓷、木材、碎料板、紙、皮革、混凝土、瀝青、水泥及金屬。無論本發明聚合物係被包含在塗料、基材或兩者之中，所形成之經塗覆基材可為例如具裝飾性及/或增強耐用性之特質，其係為在例如車輛、器具、建築、家庭、裝置罩殼(包括電子)、裝飾設計及裝飾品應用上所高度期望的。

本發明聚合物係進一步可作為離子鍵聚合物使用於需要極端韌性(例如高爾夫球覆蓋層)或優越密封性質(例如醃肉包裝)之應用。其發現進一步利用性作為熱塑性塑膠，作為熱固性材料，及作為相容劑，提供非極性與極性聚合物之可相容摻合物，與成份聚合物比較，具有經加強之性質。其發現又進一步利用性作為熱塑性與熱固性樹脂之衝擊與加工處理增強添加劑。當經適當地官能基化時，此等聚合物表現得有如著色劑、UV及其他輻射吸收劑，以及光敏化劑。當與各種類型之活性成份合併時，其可使得此等成份能夠傳輸至作為標的之位點。此種活性成份包括醫藥、殺蟲劑、其他生物活性物質、著色劑及其他光學活性物質，以及分析標記。

本發明聚合物特別可用於電子與光學應用。其可作為被使用於製造積體電路(IC)之光阻材料中之成份使用。IC之構圖係根據此項技藝中已知之各種微影技術進行。含有自主鏈懸垂之酸不安定基團之本發明聚合物，可用於輻射敏感性光阻組合物(J.V.Crivello等人,以化學方式放大之電子束光阻, Chem. Mater., 1996, 8, 376-381)。電子應用

係進一步包括但不限於介電薄膜(意即多晶片模組與可撓性電路)、晶片貼附黏著劑、底部充填黏著劑、晶片封裝物、球頭、接近密封板及晶片保護性塗層、嵌入被動元件、層合黏著劑、電容器介電材料、高頻絕緣體/連接器、高電壓絕緣體、高溫導線塗層、導電性黏著劑、可再操作黏著劑、光敏性黏著劑與介電薄膜、電阻器、感應體、電容器、天線及印刷電路板基材。在光學應用中，用途係包括但不限於光學薄膜、眼用鏡片、波導管、光學纖維、光敏性光學薄膜、特用鏡片、窗戶、高折射率薄膜、雷射光學裝置、濾色鏡、光學黏著劑及光學連接器。

【實施方式】

現在將於下述實例中詳細描述本發明之一些具體實施例。一些使用於實例中之化學品係列示於表 II 中。

表 II. 用於實例製備中之化學品

化學品(純度)	來源	CAS #
(三環己基膦)氯化(烯丙基)鈾：	(a)	
1,3-雙(3,5-二-第三-丁基吡啶基-1-羰基)苯	(b)	
氯化烯丙基鈾二聚體(99%)	Strem, Newburyport, MA A01950-4098	12012-95-2
4-第三-丁基-2,6-乙二醛酚(96%)	Aldrich, Milwaukee, WI I53201	84501-28-0
氯苯	Aldrich	108-90-7
二氯甲烷(99+%)	Aldrich	75-09-2
乙醚(99+)	Aldrich	60-29-7
2,6-二異丙基苯胺(97%)	Aldrich	24544-04-5
己烷(98+)	Aldrich	73513-42-5
六氟異丙醇降冰片烯, 5-R-NB (R=CH ₂ C(CF ₃) ₂ OH)		196314-61-1
肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物	BoulderScientific, Boulder, CO BSC-353	
甲基烯丙基二氯化鎳二聚體	Strem	12145-60-7
甲基鋁氧烷(30 重量%, 在甲苯中)	Albemarle, Baton Rouge, LA	
戊烷(99+%)	Aldrich	109-66-0
Q-5 氧清除劑	Engelhard, Iselin, NJ 08830	
六氟銻酸銀(98%)	Aldrich	12005-82-2
六氟磷酸銀(99.99%)	Aldrich ; AcrosOrganics, 比利時	26042-63-7
氫化鈉(60%分散液, 在礦油中)	Aldrich	7646-69-7
肆[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸鈉(98+)	Aldrich	79060-88-1
四氫呋喃(99+)	Aldrich	109-99-9
對-甲苯磺酸單水合物(98%)	Aldrich	55415-4
三環己基膦(97%)	Strem	2622-14-2
亞磷酸參(2,4-二-第三-丁基苯基)酯(98+)	Strem	31570-04-4
1-辛烯(99+%)	Acros	111-66-0

(a)根據 DiRenzo, G. M. ; White, P. S. ; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6225 之文獻方法製成；(b)根據 Guzei, I. A. 等人, *S. F. Dalton Trans.*, **2003**, 715-722 之文獻方法製成。

一般程序 將比較實例 1-5 與實例 1-19 之聚合反應，於氮大氣下，設立在乾燥箱中。於設立反應後，將玻璃容器密封，自乾燥箱移除，並在煙霧通風櫥中，使用水浴加熱。

藉由通過含有活性分子篩與 Q-5 氧清除劑之管柱，使氮純化。藉由通過活性分子篩(4 Å)/氧化鋁/O₂ 移除劑(例如 Q-5)管柱，使甲苯純化，並藉由通過活性氧化鋁管柱，使二氯甲烷純化。肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物係購自 Boulder Scientific，烯丙基氯化鈹二聚體(99%)與三環己基膦(97%)係購自 Strem，六氟磷酸銀(98%)係購自 Acros，且全部均被使用而無需進一步純化。丙烯酸甲酯(99%)係購自 Aldrich，並藉由通過 MEHQ 抑制劑移除劑與活性分子篩(4 Å)之管柱而被純化，並以氮滌氣 0.5 小時。降冰片烯(99%)係購自 Acros，並使用下列兩種方法之一純化：1)於 60°C 下，使其以氫化鈣乾燥過夜，藉由冷凍泵解凍脫氣兩次，並在 50°C 下，真空轉移至乾燥玻璃接受器；2)使其溶於少量甲苯中，產生透明無色溶液，使其通過活性分子篩(4 Å)之管柱，並以氮滌氣 0.5 小時。此降冰片烯甲苯溶液之濃度係藉由 ¹H NMR 分析測得。將六氟異丙醇降冰片烯與氯苯各以氮噴射 0.5 小時，然後藉由通過含有氧化鋁與

分子篩(3 Å)之管柱上方而被純化。將 1-辛烯以氮噴射 0.5 小時，接著藉由通過含有氧化鋁與分子篩(4 Å)之管柱而被純化。

核磁共振(NMR)光譜學 NMR 光譜係於 23°C 下，被記錄在 Varian 600、Bruker DMX-400 或 DRX-500 光譜儀上，除非另有指出。¹H 與 ¹³C 化學位移係對 SiMe₄ 作報告，並參考殘留 ¹H 與 ¹³C 溶劑信號測得。

使用凝膠滲透層析(GPC)之分子量測定 凝膠滲透層析，另稱為尺寸排阻層析，實際上係根據聚合物鏈在溶液中之流體動力學大小，而非其莫耳質量，將聚合物鏈分佈之成員分離。然後，將此系統以已知分子量與組成之標準物校準，以使溶離時間與分子量產生關聯。GPC 技術係詳細討論於現代尺寸排阻層析, W.W.Yau, J.J.Kirkland, D.D.Bly; Wiley-Interscience, 1979，與材料特徵鑒定與化學分析之導引, J.P.Sibilia; VCH, 1988, 第 81-84 頁中。

所有試樣均在 2 毫克/毫升濃度下，於 THF 或氯仿(HPLC 級)中製備，且溫和攪拌以完全溶解聚合物試樣。將所有聚合物溶液使用 1 微米 PTFE 濾器過濾。GPC 分離係使用 2PL 凝膠混合 B 管柱與蒸發性光散射偵測器(ELSD)進行。典型層析條件：2PL 凝膠混合 B 管柱，粒子大小 5 微米；溶離劑：THF 或 CHCl₃(HPLC 級)，1.0 毫升/分鐘；試樣溶液之注射體積：50 微升；使用具有分子量範圍 580 至 2560000 克/莫耳(0.5 毫克/毫升，在 THF 或 CHCl₃ 中)之 PS 標準物，以構成校準曲線；ELS 偵測(TN=40°C，TECH=80°C，

Fnitrogen=1 升/分鐘)。

液相層析法-NMR 典型 LC-NMR 實驗條件：使試樣溶於 CDCl_3 中，以形成溶液(約 1%)，並經過 0.2 微米濾器過濾。聚合物分離係在 SUPLECOSIL 逆相 C-18 管柱(25 公分 $\times$ 4.6 毫米)上進行，使用 1 毫升/分鐘之流率。採用蒸發性光散射偵測(ELSD)與 UV 偵測器，於 24 分鐘內，使用乙腈/水/THF 從 95/5/0 至 0/0/100 之溶劑梯度液。LC- ^1H NMR 光譜係在 Varian UNITYINOVA 600 MHz NMR 光譜儀上獲得。

示差掃描卡計法(DSC)： 經調制之示差掃描卡計法度量係在由 TA 儀器製造之 Q-1000 系列 DSC 上進行。使試樣在氮之惰性大氣下，於 25 毫升/分鐘之流率下進行。將試樣於 7°C /分鐘之速率下，伴隨著 1°C 之調制幅度與 40 秒期間，從 -90°C 加熱至 $+380^\circ\text{C}$ 。

比較實例 1. 使用專利案號 US6303724 之催化劑先質作為單體丙烯酸甲酯與降冰片烯聚合之催化劑 下文利用該催化劑先質所製成之聚合物混合物，並非丙烯酸甲酯與降冰片烯之共聚物，而是兩種成份之混合物，如藉由此比較實例 1 中所使用之較深度分析所清楚地解釋者。

將 2 毫升小玻瓶裝填烯丙基氯化鈹二聚體(9.6 毫克，0.026 毫莫耳)。添加甲苯(1 毫升)，產生透明黃色溶液。將第二個 2 毫升小玻瓶裝填三環己基磷(14.6 毫克，0.052 毫莫耳)。將甲苯(1 毫升)添加至第二個小玻瓶中，產生透明無色溶液。將第三個 2 毫升小玻瓶裝填肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(43.4 毫克，0.052 毫莫耳)。將甲苯(1 毫升)

添加至第三個小玻瓶中，產生無色漿液。將此三種催化劑先質在 5 毫升小玻瓶中混合，同時產生褐黃色溶液。然後，將褐黃色溶液添加至含有降冰片烯(1.13 克，12 毫莫耳)、丙烯酸甲酯(1.0 克，12 毫莫耳)及甲苯(17 毫升)之 100 毫升血清瓶中，形成透明黃色溶液。將瓶子密封，並於 50°C 下攪拌 17.5 小時，接著將反應混合物倒入經酸化之甲醇(250 毫升；HCl, 1M)中，產生黃色溶液，伴隨著微細白色固體。將混合物過濾，產生黃色固體，使其在真空及 50°C 下乾燥過夜。收集黃色固體(0.134 克)。¹H NMR 分析顯示產物具有 44(降冰片烯)：56(丙烯酸甲酯)之整體莫耳比。GPC 分析顯示雙峰圖樣：吸收峰 1, Mw25000, Mn20000, Mw/Mn1.25；吸收峰 2, Mw1300, Mn1000, Mw/Mn 1.30。在吸收峰 1 與 2 下之面積比例為約略 1：1。

比較實例 2. 使用專利案號 US6303724 之催化劑先質作為單體丙烯酸甲酯與降冰片烯聚合之催化劑 下文利用該催化劑先質所製成之聚合物混合物係為兩種成份之混合物，如藉由此比較實例 2 中使用之較深度分析所清楚地解釋者。

將 2 毫升小玻瓶裝填烯丙基氯化鈹二聚體(9.6 毫克，0.026 毫莫耳)。添加甲苯(1 毫升)，產生透明黃色溶液。將第二個 2 毫升小玻瓶裝填三環己基磷(14.6 毫克，0.052 毫莫耳)。添加甲苯(1 毫升)，產生透明無色溶液。將第三個 2 毫升小玻瓶裝填肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(43.4 毫克，0.052 毫莫耳)。添加 CH₂Cl₂(2 毫升)，產生透明無色

溶液。將此三種催化劑先質在 5 毫升小玻瓶中混合，同時產生褐黃色溶液，然後將其添加至含有降冰片烯(1.13 克，12 毫莫耳)、丙烯酸甲酯(1.0 克，12 毫莫耳)及甲苯(16 毫升)之 100 毫升血清瓶中，形成透明黃色溶液。將瓶子密封，並於 50°C 下攪拌 20 小時，接著將反應混合物倒入經酸化之甲醇(250 毫升；HCl，1M)中，產生黃色溶液，伴隨著微細白色固體。將混合物過濾，產生黃色固體與無色濾液。使固體在真空及 60°C 下乾燥過夜。收集黃色固體(0.247 克)。¹H NMR 分析顯示產物具有 37(降冰片烯):63(丙烯酸甲酯)之整體莫耳比。GPC 顯示雙峰圖樣：吸收峰 1, Mw26500, Mn20000, Mw/Mn1.33；吸收峰 2, Mw1300, Mn900, Mw/Mn1.44。在吸收峰 1 與 2 下之面積比例為約略 1:1。將兩種成份以預備規模藉 GPC 分離。¹H NMR 分析顯示高 MW 離份具有 89:11 丙烯酸甲酯:降冰片烯之莫耳比，且低 MW 離份基本上為降冰片烯之均聚物。在 HPLC 層析圖上，各離份保持單一吸收峰。

比較實例 3. 使用專利案號 US6303724 之催化劑先質作為單體丙烯酸甲酯與降冰片烯聚合之催化劑 此比較實例係利用專利案號 US6303724 實例中 8 所述之催化劑預備方法與催化劑先質，意即首先將烯丙基氯化鈣二聚體與三環己基磷合併，然後添加肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物。下文利用該催化劑先質所製成之聚合物混合物係為兩種成份之混合物，如藉由此比較實例 3 中使用之較深度分析所清楚地解釋者。

烯丙基氯化鈮二聚體(9.6 毫克/毫升)、三環己基膦(14.6 毫克/毫升)及肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(43.4 毫克/毫升)之儲備溶液，係對各個別催化劑先質，使用 CH_2Cl_2 製成。將烯丙基氯化鈮二聚體(4 毫升)與三環己基膦(4 毫升)之溶液，於 -35°C 下預先冷卻，然後混合，產生透明黃色溶液，將其添加至肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物溶液(4 毫升)中，形成白色漿液，在黃色溶液中。將 3 毫升混合物添加至含有降冰片烯(2.26 克，24 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%)、丙烯酸甲酯(2.0 克，24 毫莫耳)及甲苯(15 毫升)之 100 毫升血清瓶中，形成透明黃色溶液。將瓶子密封，並於 60°C 下攪拌 18 小時，接著將反應混合物倒入甲醇(250 毫升)中，產生黃色漿液，在無色溶液中。將混合物過濾，產生黃色固體與微黃色濾液。使固體在真空及 60°C 下乾燥過夜。收集黃色固體(0.565 克)。GPC 分析顯示雙峰圖樣：吸收峰 1, $M_w 38000$, $M_n 27000$, $M_w/M_n 1.41$ ；吸收峰 2, $M_w 1280$, $M_n 860$, $M_w/M_n 1.48$ 。

比較實例 4. 使用專利案號 US6303724 之催化劑先質作為單體丙烯酸甲酯與降冰片烯聚合之催化劑 此比較實例係利用專利案號 US6303724 實例 8 中所述之催化劑預備方法與催化劑先質，意即首先將烯丙基氯化鈮二聚體與三環己基膦合併，然後添加肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物。下文利用該催化劑先質所製成之聚合物混合物係為兩種成份之混合物，如藉由此比較實例 4 中使用之較深度分析所清楚地解釋者。

將 5 毫升小玻璃瓶裝填烯丙基氯化鈹二聚體(9.6 毫克，0.026 毫莫耳)與三環己基磷(14.6 毫克，0.052 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (於 -35°C 下預先冷卻，2 毫升)，並使混合物溫和漩渦打轉，形成透明黃色溶液。添加肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物溶液(CH_2Cl_2 ，1 毫升，43.4 毫克/毫升)，形成黃色溶液，其並非透明，但無可見之粒子可被發現。添加另外之 CH_2Cl_2 (1 毫升)。將催化劑溶液添加至含有甲苯(15 毫升)、降冰片烯(2.03 克，21.6 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%)及丙烯酸甲酯(1.0 克，12 毫莫耳)之血清瓶中，形成黃色溶液，將其在 50°C 下攪拌。於 17 小時後，將反應混合物倒入甲醇(200 毫升)中，立即形成淡黃色漿液，在黃色溶液中。將此懸浮液過濾。收集固體，並在真空及 60°C 下乾燥過夜，產生黃色固體(0.129 克)。 ^1H NMR 分析顯示產物具有 64(降冰片烯):36(丙烯酸甲酯)之整體莫耳比。GPC 實驗顯示雙峰圖樣：吸收峰 1, M_w 24800, M_n 19300, M_w/M_n 1.28；吸收峰 2, M_w 1600, M_n 1100, M_w/M_n 1.45。

實例 1. 根據本發明之方法，催化劑組合物之製備，及該催化劑組合物製備丙烯酸甲酯與降冰片烯共聚物之用途

與比較實例 4 對照，此實驗顯示製備丙烯酸甲酯與降冰片烯共聚物之關鍵，是首先將完全-(金屬對)先質錯合物，此處為二聚體，其中 M^1 與 M^2 均為鈹，與活化劑成份(在此例中為 Li 鹽)合併，接著將磷配位體添加至活化鈹物種中。

將 5 毫升小玻璃瓶裝填烯丙基氯化鈹二聚體(9.6 毫克，

0.026 毫莫耳)與肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(43.4 毫克, 0.052 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (在 -35°C 下預先冷卻, 2 毫升), 並使混合物溫和漩渦打轉, 形成淡黃色漿液。添加三環己基磷溶液(CH_2Cl_2 , 1 毫升, 14.6 毫克/毫升), 形成淡黃色漿液。添加另外之 CH_2Cl_2 (1 毫升)。將催化劑組合物溶液添加至含有甲苯(15 毫升)、降冰片烯(2.03 克, 21.6 毫莫耳, 預先溶於甲苯中, 86 重量%)及丙烯酸甲酯(1.0 克, 12 毫莫耳)之血清瓶中, 形成淡黃色溶液, 將其在 50°C 水浴中攪拌。於 17 小時後, 將反應混合物倒入甲醇(200 毫升)中, 立即形成淡黃色漿液, 在黃色溶液中。將此懸浮液過濾。收集固體, 並在真空及 60°C 下乾燥過夜, 產生淡黃色固體(0.716 克)。 ^1H NMR 分析顯示產物具有 84(降冰片烯): 16(丙烯酸甲酯)之莫耳比。GPC 分析顯示單峰圖樣: $M_w 11700$, $M_n 6100$, $M_w/M_n 1.92$ 。

實例 2. 根據本發明之方法, 催化劑組合物之製備, 及該催化劑組合物製備丙烯酸甲酯與降冰片烯共聚物之用途

與比較實例 4 對照, 此實驗顯示製備丙烯酸甲酯與降冰片烯共聚物之關鍵, 是首先將完全-(金屬對)先質錯合物, 此處為二聚體, 其中 M^1 與 M^2 均為鈮, 與活化劑成份(在此例中為 Li 鹽)合併, 接著將磷配位體添加至活化鈮物種中, 意即使用本發明催化劑組合物製備之方法。此實驗係按照前文實例 1 中所述之程序, 伴隨著單體量與反應時間之變異。

將 5 毫升小玻瓶裝填烯丙基氯化鈮二聚體(9.6 毫克,

0.026 毫莫耳)與肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(43.4 毫克，0.052 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (在 -35°C 下預先冷卻，1 毫升)，並使混合物溫和漩渦打轉，形成淡黃色溶液，伴隨著微細粒子。添加環己基膦溶液三(CH_2Cl_2 ，1 毫升，14.6 毫克/毫升)，形成淡黃色漿液。將催化劑組合物溶液添加至含有甲苯(10 毫升)、降冰片烯(2.26 克，24 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%)及丙烯酸甲酯(2.0 克，24 毫莫耳)之血清瓶中，形成淡黃色溶液，請其在 50°C 下攪拌。於 1 小時後，將反應混合物倒入甲醇(150 毫升)中，立即形成淡黃色漿液，在黃色溶液中。藉過濾分離固體，並在真空及 60°C 下乾燥過夜，產生黃色固體(0.281 克)。 ^1H NMR 實驗顯示產物具有 19(降冰片烯)：81(丙烯酸甲酯)之莫耳比。GPC 分析顯示單峰圖樣： $M_w 57500$, $M_n 41000$, $M_w/M_n 1.4$ 。

實例 3. 根據本發明之方法，催化劑組合物之製備，及該催化劑組合物製備丙烯酸甲酯與降冰片烯共聚物之用途

此實驗係類似實例 1 與 2(見上文)，伴隨著單體比與應時間上之差異。再一次顯示降冰片烯與丙烯酸甲酯真實共聚物之製備可經由根據本發明催化劑組合物產生與使用之方法達成。

將 2 毫升小玻璃瓶裝填烯丙基氯化鈹二聚體(9.6 毫克，0.026 毫莫耳)與肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(43.4 毫克，0.052 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (在 -35°C 下預先冷卻，1 毫升)，並使混合物溫和漩渦打轉，形成淡黃色溶液，伴隨著微細粒子。添加三環己基膦溶液(CH_2Cl_2 ，1 毫升，14.6 毫克/

毫升)，同時形成褐黃色漿液。將催化劑組合物溶液添加至含有甲苯(10 毫升)、降冰片烯(1.70 克，18 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%)及丙烯酸甲酯(1.0 克，12 毫莫耳)之血清瓶中，形成黃色溶液，將其在 50°C 下攪拌。於 19 小時後，將反應混合物倒入新的甲醇(200 毫升)中，同時形成黃色漿液。藉過濾分離固體，並在真空及 60°C 下乾燥過夜，產生淡黃色固體(0.778 克)。¹H NMR 分析顯示產物具有 67(降冰片烯)：33(丙烯酸甲酯)之莫耳比。GPC 分析顯示單峰圖樣：Mw15000, Mn8500, Mw/Mn1.76。

實例 4. 根據本發明之方法，催化劑組合物之製備，及該催化劑組合物製備降冰片烯與丙烯酸第三-丁酯共聚物之用途 在此實驗中，降冰片烯與丙烯酸第三-丁酯之共聚物係利用根據本發明方法產生之催化劑組合物製成。顯示降冰片烯與丙烯酸第三-丁酯共聚物之製備，可經由本發明催化劑組合物產生與使用之方法達成。

將 2 毫升小玻璃瓶裝填烯丙基氯化鈹二聚體(19.2 毫克，0.052 毫莫耳)與肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(86.8 毫克，0.104 毫莫耳)。添加 CH₂Cl₂(在 -35°C 下預先冷卻，1 毫升)，並使混合物溫和漩渦打轉，形成淡黃色溶液，伴隨著微細粒子。添加三環己基磷溶液(CH₂Cl₂，1 毫升，29.2 毫克/毫升)，同時形成褐黃色漿液。將催化劑組合物溶液添加至含有甲苯(10 毫升)、降冰片烯(3.40 克，36 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%)及丙烯酸第三-丁酯(3.08 克，24 毫莫耳)之血清瓶中，形成黃色溶液，將其在 50°C

下攪拌。於 3 小時後，將反應混合物倒入新的甲醇(200 毫升)中，同時形成黃色漿液。將固體分離，並在真空及 60 °C 下乾燥過夜，產生黃色固體(0.938 克)。¹³C NMR 分析顯示產物具有 28(降冰片烯): 72(丙烯酸第三-丁酯)之莫耳比。GPC 與 LC-NMR 分析顯示單峰圖樣: Mw57500, Mn42000, Mw/Mn1.37。

實例 5. 根據本發明之方法，催化劑組合物之製備，及該催化劑組合物製備丙烯酸酯、降冰片烯及經取代降冰片烯三元聚合物之用途 在此實驗中，降冰片烯、丙烯酸第三-丁酯及 5-R-降冰片烯[R=-CH₂C(CF₃)₂(OH)]之三元聚合物係利用根據本發明方法產生之催化劑組合物製成。顯示降冰片烯、丙烯酸第三-丁酯及第三單體(於此例中為 5-R-降冰片烯[R=-CH₂C(CF₃)₂(OH)])之三元聚合物之製備，可經由本發明催化劑組合物產生與使用之方法達成。

將 2 毫升小玻璃瓶裝填烯丙基氯化鈹二聚體(19.2 毫克，0.052 毫莫耳)與肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(86.8 毫克，0.104 毫莫耳)。添加 CH₂Cl₂(在 -35 °C 下預先冷卻，1 毫升)，並使混合物溫和漩渦打轉，形成淡黃色溶液，伴隨著微細粒子。添加三環己基膦溶液(CH₂Cl₂，1 毫升，29.2 毫克/毫升)，形成褐黃色漿液。將催化劑組合物溶液添加至含有甲苯(10 毫升)、降冰片烯(3.40 克，36 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%)、丙烯酸第三-丁酯(3.08 克，24 毫莫耳)及 5-R-降冰片烯(R=-CH₂C(CF₃)₂(OH)，3.28 克，12 毫莫耳)之血清瓶中，形成黃色溶液，將其在 50 °C 下攪

拌。於 3 小時後，將反應混合物倒入新的甲醇(200 毫升)中，形成黃色漿液。藉過濾分離固體，並在真空及 60°C 下乾燥過夜，產生黃色固體(0.692 克)。¹³C NMR 分析顯示產物具有 43(降冰片烯): 55(丙烯酸第三-丁酯): 2(5-R-冰片烯)之莫耳比。GPC 實驗顯示主要吸收峰在 Mw48500, Mn35500, Mw/Mn1.37, 及較小吸收峰(小於 10 面積%, 以兩吸收峰之總面積為基準)在 Mw2000, Mn1300, Mw/Mn 1.54。

實例 6. 根據本發明之方法，催化劑組合物之製備，及該催化劑組合物製備丙烯酸酯、降冰片烯及經取代降冰片烯之三元聚合物之用途 在此實驗中，降冰片烯、丙烯酸第三-丁酯及 5-R-降冰片烯[R=-CH₂C(CF₃)₂(OH)]之三元聚合物，係利用根據本發明方法產生之陽離子性金屬對錯合物製成。使用銀鹽以取代鋰鹽。顯示降冰片烯、丙烯酸第三-丁酯及第三單體(於此例中為 5-R-降冰片烯[R=-CH₂C(CF₃)₂(OH)])之三元聚合物之製備，可經由本發明催化劑組合物產生與使用之方法達成。

將 10 毫升小玻瓶裝填烯丙基氯化鈹二聚體(40.0 毫克，0.109 毫莫耳)。添加 CH₂Cl₂(1 毫升)，產生透明黃色溶液。將 5 毫升小玻瓶裝填三環己基磷(61.2 毫克，0.218 毫莫耳)。添加 CH₂Cl₂(1 毫升)，產生透明無色溶液。將 1 毫升小玻瓶裝填六氟磷酸銀(27.6 毫克，0.109 毫莫耳)。將六氟磷酸銀溶液添加至烯丙基氯化鈹二聚體溶液中，使其漩渦打轉約 1 分鐘，形成黃白色漿液。添加三環己基磷

溶液，形成褐黃色溶液，伴隨著白色漿液。添加另外之 CH_2Cl_2 (1 毫升)。將催化劑組合物溶液 (1 毫升) 添加至含有甲苯 (10 毫升)、降冰片烯 (2.26 克，24 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%)、丙烯酸第三-丁酯 (3.08 克，24 毫莫耳) 及 5-R-降冰片烯 ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OH})$)，1.64 克，6 毫莫耳) 之血清瓶中，形成黃色溶液，將其在 50°C 下攪拌。於 3.5 小時後，以甲醇 (25 毫升) 使反應混合物淬滅，產生黃色漿液。藉過濾分離固體，並在真空及 60°C 下乾燥過夜，產生黃色固體 (1.729 克)。 ^{13}C NMR 分析顯示產物具有 87(降冰片烯) : 9(丙烯酸第三-丁酯) : 4(5-R-降冰片烯) 之莫耳比。GPC 分析顯示單峰圖樣： $\text{Mw}66000$, $\text{Mn}47000$, $\text{Mw/Mn}1.40$ 。

實例 7. 根據本發明之方法，催化劑組合物之製備，及該催化劑組合物製備降冰片烯均聚物之用途 在此實驗中，降冰片烯均聚物係使用類似實例 6 中所述之程序製成。經由 NMR 光譜學顯示聚合物具有微結構，不同於使用本發明以外之鈮或鎳催化劑製成之均聚物聚(降冰片烯)(參閱 Goodall, B. L. 在晚期過渡金屬聚合催化作用中經由晚期過渡金屬催化劑之環脂族聚合物；Rieger, B. ; Baugh, L. S. ; Kacker S. ; Striegler, S. 編著；WILEY-VCH: Weinheim, 2003, 第 101-192 頁)。

將 10 毫升小玻瓶裝填烯丙基氯化鈮二聚體 (20.0 毫克，0.0546 毫莫耳) 與六氟磷酸銀 (13.8 毫克，0.0546 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升)，同時形成黃色漿液。將 5 毫

升小玻瓶裝填三環己基膦(30.6 毫克, 0.109 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升), 形成透明無色溶液, 將其添加至烯丙基氯化鈹二聚體與六氟磷酸銀溶液中。使混合物漩渦打轉約 1 分鐘, 形成淡黃色漿液。將催化劑組合物溶液(1 毫升)添加至含有甲苯(20 毫升)與降冰片烯(1.13 克, 12 毫莫耳, 已預先溶於甲苯中, 86 重量%)之 50 毫升血清瓶中, 然後將其在 50°C 下攪拌。於 2 小時後, 以甲醇(50 毫升)使反應混合物淬滅, 產生灰白色漿液。藉過濾分離固體, 並在真空及 60°C 下乾燥過夜, 產生灰白色固體(0.900 克)。 ^1H 與 ^{13}C NMR 實驗顯示此聚合物具有與藉由不為本發明催化劑組合物之其他鈹或鎳催化劑製成之均聚(降冰片烯)不同之微結構。使產物溶於 CHCl_3 中, 且 GPC 分析顯示單峰圖樣: $M_w 39000$, $M_n 32000$, $M_w/M_n 1.22$ 。

實例 8. 根據本發明之方法, 使用 1.0 當量銀鹽, 以烯丙基氯化鈹二聚體為基料, 製備催化劑組合物, 並利用該催化劑組合物, 以製備降冰片烯與丙烯酸第三-丁酯之共聚物。在此實驗中, 降冰片烯與丙烯酸第三-丁酯之共聚物係使用類似實例 6 中所述之程序製成。

將小玻瓶 #1 裝填烯丙基氯化鈹二聚體(20.0 毫克, 0.0546 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升), 形成透明黃色溶液。將小玻瓶 #2 裝填三環己基膦(30.6 毫克, 0.109 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 , 形成透明無色溶液。將小玻瓶 #3 裝填六氟磷酸銀(13.8 毫克, 0.0546 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 , 形成透明無色溶液。將六氟磷酸銀溶液添加至烯丙基氯化鈹二聚

體溶液中。於室溫下，使混合物漩渦打轉約 1 分鐘，形成黃白色漿液。添加三環己基膦溶液，形成白色漿液，在淡黃色溶液中。將在 CH_2Cl_2 (3 毫升) 中之催化劑組合物添加至含有甲苯 (30 毫升)、降冰片烯 (3.39 克，36 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%) 及丙烯酸第三-丁酯 (4.61 克，36 毫莫耳) 之 100 毫升血清瓶中，形成黃色溶液，具有少量固體，將其在 50°C 下攪拌。於 3 小時後，以甲醇 (約 450 毫升) 使反應混合物淬滅，形成黃色懸浮液。藉過濾分離固體，並在真空及 60°C 下乾燥過夜，產生淡黃色固體 (2.402 克)。 ^{13}C NMR 分析顯示產物具有 84 (降冰片烯) : 16 (丙烯酸第三-丁酯) 之莫耳比。GPC 實驗顯示單峰圖樣：

$M_w 56000$, $M_n 41000$, $M_w/M_n 1.37$ 。

實例 9. 根據本發明之方法，使用 0.5 當量之銀鹽，以 (三環己基膦) 氯化 (烯丙基) 鈰為基料，製備催化劑組合物，並利用該催化劑組合物，以製備降冰片烯與丙烯酸甲酯之共聚物。在此實驗中，降冰片烯與丙烯酸甲酯之共聚物係使用其中陽離子性金屬對錯合物係藉由將 (三環己基膦) 氯化 (烯丙基) 鈰與六氟磷酸銀 (0.5 當量) 合併而產生之程序製成。

將小玻璃瓶 #1 裝填 (三環己基膦) 氯化 (烯丙基) 鈰 (10 毫克，0.0216 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升)，形成透明淡黃色溶液。將小玻璃瓶 #2 裝填六氟磷酸銀 (2.7 毫克，0.0108 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (2 毫升)，形成透明無色溶液。將六氟磷酸銀溶液添加至 (甲基) 氯化 (烯丙基) 鈰溶液中。使混

合物於室溫下漩渦打轉約 1 分鐘，形成淡黃色漿液。將催化劑組合物在 CH_2Cl_2 (1 毫升) 中添加至含有甲苯 (10 毫升)、降冰片烯 (1.13 克，12 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%) 及丙烯酸甲酯 (1.03 克，12 毫莫耳) 之 100 毫升血清瓶中，形成淡黃色溶液，然後將其在 50°C 下攪拌。於 3 小時後，以甲醇 (200 毫升) 使反應混合物淬滅，產生灰白色固體之團塊，在無色溶液中。藉過濾分離固體，並在真空及 60°C 下乾燥過夜，產生白色固體 (0.692 克)。 ^1H NMR 實驗顯示產物具有 85(降冰片烯):15(丙烯酸甲酯) 之莫耳比。GPC 與 LC 分析顯示單峰圖樣： $M_w 121000$, $M_n 91000$, $M_w/M_n 1.33$ 。

比較實例 5. 使用 1.0 當量銀鹽，以(三環己基膦)氯化(烯丙基)鈰為基料，製備錯合物，並利用此錯合物，以使降冰片烯與丙烯酸甲酯聚合 與實例 9 對照，將(三環己基膦)氯化(烯丙基)鈰與六氟磷酸銀 (1.0 當量，代替實例 9 之 0.5 當量) 合併之此方法，並未產生可製造降冰片烯與丙烯酸第三-丁酯共聚物之催化劑。

將 2 毫升小玻瓶裝填(三環己基膦)氯化(烯丙基)鈰 (5.0 毫克，0.011 毫莫耳) 與六氟磷酸銀 (2.7 毫克，0.011 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升)，並使混合物溫和漩渦打轉，形成淡黃色溶液，伴隨著微細白色粒子。將催化劑溶液添加至含有甲苯 (10 毫升)、降冰片烯 (3.40 克，36 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%) 及丙烯酸第三-丁酯 (3.08 克，24 毫莫耳) 之血清瓶中，將其在 22°C 下攪拌。於 3.5

小時後，以甲醇(100 毫升)使反應混合物淬滅，形成黃色漿液。藉過濾分離固體，並在真空及 60°C 下乾燥過夜，產生黃色固體(1.618 克)。IR 分析顯示只有微小羰基吸收峰來自丙烯酸第三-丁酯。¹H PFG 與 HETCOR NMR 分析顯示聚合物為均聚(降冰片烯)，且丙烯酸第三-丁酯顯示係為殘餘單體，而非聚合物之一部份。

實例 10. 藉催化劑組合物所催化之降冰片烯與甲基丙烯酸甲酯之聚合作用以製備降冰片烯與甲基丙烯酸甲酯之共聚物

在此實驗中，降冰片烯與甲基丙烯酸甲酯之共聚物係使用其中陽離子性金屬對錯合物係首先藉由將(烯丙基)氯化鈮二聚體與六氟磷酸銀(0.5 當量，以二聚體之兩個鈮原子為基準)合併，然後添加二當量三環己基膦而產生之程序製成。

將小玻璃瓶 #1 裝填烯丙基氯化鈮二聚體(10.0 毫克，0.0273 毫莫耳)。添加 CH₂Cl₂(2 毫升)，形成透明淡黃色溶液。將小玻璃瓶 #2 裝填六氟磷酸銀(6.9 毫克，0.0273 毫莫耳)。添加 CH₂Cl₂(2 毫升)，形成透明無色溶液。將小玻璃瓶 #3 裝填三環己基膦(15.3 毫克，0.0546 毫莫耳)。添加 CH₂Cl₂(2 毫升)，形成透明無色溶液。將六氟磷酸銀溶液添加至烯丙基氯化鈮二聚體溶液中，接著於室溫下漩渦打轉約 1 分鐘，形成黃白色漿液。於此混合物中添加三環己基膦溶液，形成白色漿液，在淡黃色溶液中。將 CH₂Cl₂(1 毫升)中之催化劑組合物添加至含有甲苯(10 毫升)、降冰片

烯(1.13 克, 12 毫莫耳, 已預先溶於甲苯中, 86 重量%)及甲基丙烯酸甲酯(1.20 克, 12 毫莫耳)之 100 毫升血清瓶中。形成透明淡黃色溶液, 將其在 50°C 下攪拌。於 5 小時後, 反應混合物變成黃色漿液, 在黃色溶液中, 並以甲醇(150 毫升)使反應淬滅, 形成白色漿液, 在淡黃色溶液中。將混合物過濾。收集固體, 並在真空及 70°C 下乾燥過夜, 產生白色固體(1.313 克)。¹H NMR 實驗顯示產物具有 84(降冰片烯): 16(甲基丙烯酸甲酯)之莫耳比。GPC 實驗顯示單峰圖樣: Mw130000, Mn100000, Mw/Mn1.30。

實例 11. 本發明陽離子性金屬對錯合物之製備, 其中第一金屬原子與第二金屬原子均為鈹, 第一配位體與第二配位體均為三環己基膦, 第一烴基與第二烴基均為烯丙基, 橋接部份基團為氯化物, 及 WCA-為六氟磷酸根

在實例 11 與 12 之製備程序中, 所有操作係於含氮手套箱中進行, 在大氣中具有低於 5ppm 氧與低於 2ppm 水。於 3 Å 分子篩上使戊烷脫水乾燥, 並在使用之前以氮脫氣。於氮氣下, 藉由使二氯甲烷通過氧化鋁管柱而被純化。使矽藻土在真空(<50 毫托)及 125°C 下乾燥 2 小時。

使烯丙基氯化鈹二聚體(0.300 克, 0.819 毫莫耳)溶於 5 毫升二氯甲烷中, 產生黃色溶液。個別地, 使六氟磷酸銀(0.208 克, 0.819 毫莫耳)溶於 5 毫升二氯甲烷中, 而得透明溶液。將銀鹽溶液添加至含鈹溶液中, 且立即形成沉澱物。將黃色漿液在乾燥箱中攪拌 15 分鐘。同時, 使三環己基膦("PCy3", 0.459 克, 1.638 毫莫耳)溶於二氯甲烷(5

毫升)中。將透明磷溶液添加至仍然保持黃色之反應混合物中。將反應混合物再攪拌 15 分鐘後，使漿液經過矽藻土真空過濾，進入 Schlenk 燒瓶中。使淡黃色濾液在真空管線上濃縮至乾涸，而得檸檬黃色粉末，將其收集，並儲存於乾燥箱中。X-射線品質之結晶係在室溫下，經由使一層戊烷擴散至產物之二氯甲烷溶液中而生長。下列 NMR 吸收峰之組合係與所要之結構一致。 ^1H NMR(d6-丙酮, 500MHz): δ 1.30-2.28 (m, 66H, Cy), 3.03(brs, 2H, 烯丙基), 3.79 (brs, 2H, 烯丙基), 3.89 (dd, 2H, 烯丙基), 4.82(dd, 2H, 烯丙基), 5.83(m, 2H, 烯丙基)ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ NMR: δ -140 (七重峰, PF_6^-), 42(s, PCy)ppm.

實例 12. 本發明陽離子性金屬對錯合物之製備，其中第一與第二金屬原子均為鈹，第一與第二配位體均不存在(意即下標 $a=b=0$)，第一與第二烴基均為烯丙基，WCA-為六氟銻酸根，及橋接部份基團為 1,3-雙(3,5-二-第三-丁基吡啶基-1-羰基)苯與氯化物

使烯丙基氯化鈹二聚體(0.100 克, 0.273 毫莫耳)溶於 5 毫升二氯甲烷中，產生黃色溶液。個別地，使六氟銻酸銀(0.0939 克, 0.273 毫莫耳)溶於 5 毫升二氯甲烷中，而得透明溶液。將銀鹽溶液添加至含鈹溶液中，且立即形成沉澱物。將黃色漿液在乾燥箱中攪拌 15 分鐘。同時，使 1,3-雙(3,5-二-第三-丁基吡啶基-1-羰基)苯(0.134 克, 0.273 毫莫耳)溶於二氯甲烷(5 毫升)中。將所形成之透明溶液添加至仍然保持黃色之反應混合物中。將反應混合物

再攪拌 15 分鐘後，使漿液經過矽藻土真空過濾，進入 Schlenk 燒瓶中。使黃色濾液在真空管線上濃縮至乾涸，而得淡黃色粉末，將其收集，並儲存於乾燥箱中。X-射線品質之結晶係於 -35°C 下，自 d-氯仿生長。下列 NMR 吸收峰之組合係與所要之結構一致。 ^1H NMR(CDCl_3 , 500MHz): δ 1.30(寬廣, 9H, 第三-丁基), 1.41(寬廣, 9H, 第三-丁基), 2.96(寬廣 s, 4H, 烯丙基), 3.94(寬廣 s, 4H, 烯丙基), 5.47(寬廣 s, 2H, 烯丙基), 6.31(s, 2H, 吡唑基), 8-8.8(寬廣, 4H, 芳基)ppm. 1, 3-雙(3, 5-二-第三-丁基吡唑基-1-羰基)苯係根據 Guzei, I. A. 等人, S. F. Dalton Trans., 2003, 715-722 之文獻方法製成。

實例 13. 根據本發明之方法，藉由將 1 當量六氟銻酸銀溶液與 2 當量三環己基膦溶液連續添加至烯丙基氯化鈰二聚體溶液中，製備陽離子性金屬對錯合物，並利用該催化劑組合物，以製備極高分子量與狹窄 MWD 多分散性之降冰片烯均聚物 將小玻瓶 #1 裝填烯丙基氯化鈰二聚體(40.0 毫克，0.109 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升)，形成透明黃色溶液。將小玻瓶 #2 裝填活化劑六氟銻酸銀(37.6 毫克，0.109 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升)，形成透明無色溶液。將小玻瓶 #3 裝填三環己基膦(61.2 毫克，0.218 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升)，形成透明無色溶液。將六氟銻酸銀溶液添加至烯丙基氯化鈰二聚體溶液中。使混合物於室溫下漩渦打轉約 1 分鐘，形成白色漿液，在黃色溶液中。然後，將三環己基膦溶液添加至烯丙基氯化鈰二聚體與六氟

銻酸銀之混合物中，形成褐色漿液，在黃色溶液中。添加新的 CH_2Cl_2 (5 毫升) (催化劑溶液 A, 8 毫升)。使用注射器，將催化劑溶液 A 之 0.2 毫升上層清液轉移至另一個乾淨小玻瓶中，將其以 CH_2Cl_2 稀釋至 2 毫升。將 0.2 毫升經稀釋之溶液再一次轉移至第三個乾淨小玻瓶中，將其以 CH_2Cl_2 稀釋至 2 毫升。將含有降冰片烯 (12 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%) 與另外之甲苯 (10 毫升) 之溶液，添加至已稀釋之催化劑溶液 (1 毫升，含有 1.25% 催化劑組合物，在催化劑溶液 A 中) 內，產生透明無色溶液。使反應混合物在室溫下保持約 5 分鐘，接著將血清瓶密封，並轉出手套箱，及在 50°C 水浴與煙霧通風櫥中攪拌。於 21.5 小時後，反應混合物變成黏稠淡黃色漿液，以甲醇 (300 毫升) 使反應淬滅，產生白色漿液，在無色溶液中。藉過濾分離固體，並在真空及 60°C 下乾燥過夜，產生白色固體 (0.966 克，85%)。GPC 實驗顯示單峰圖樣： $M_w 1435000$ ， $M_n 1040000$ ， $M_w/M_n 1.38$ 。

實例 14. 根據本發明之方法，於大量水存在下，利用陽離子性金屬對錯合物，以製備極狹窄多分散性之降冰片烯均聚物 將小玻瓶裝填實例 11 之催化劑組合物 (10 毫克，0.0089 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (2 毫升)，形成透明淡黃色溶液。將催化劑溶液 (1 毫升) 添加至含有降冰片烯 (12 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%) 與另外之甲苯 (10 毫升) 之 100 毫升血清瓶中，形成透明淡黃色溶液。將反應混合物以中隔密封，並移動至煙霧通風櫥中。將 H_2O (5 毫升，

經由以氮滌氣 1 小時脫氧)添加至反應混合物中，形成兩個獨特液相。將反應混合物在 50°C (水浴)下攪拌 2 小時。於 2 小時後，使反應混合物冷卻至室溫，並終止攪拌；然後變成黃色溶液，在底部具有白色液層。將反應混合物倒入甲醇(300 毫升)中，形成淡黃色漿液，在幾乎無色溶液中，將其過濾，產生淡黃色固體與幾乎無色溶液。收集固體，並在真空及 65°C 下乾燥 2 小時，產生淡黃色固體(113 毫克，10%)。 ^1H NMR 實驗顯示產物為降冰片烯均聚物。GPC 實驗顯示單峰圖樣：Mw39000, Mn37000, Mw/Mn1.05。

實例 15. 根據本發明之方法，利用陽離子性金屬對錯合物，於大量水存在下，以製備極狹窄多分散性之降冰片烯與丙烯酸甲酯共聚物 將小玻璃瓶裝填實例 11 催化劑組合物(10 毫克，0.0089 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (2 毫升)，形成透明淡黃色溶液。將催化劑溶液(1 毫升)添加至含有降冰片烯(12 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，86 重量%)與另外之甲苯(10 毫升)之 100 毫升血清瓶中，形成透明淡黃色溶液。將反應混合物以中隔密封，並移動至煙霧通風櫥中。將 H_2O (5 毫升，經由以氮滌氣 1 小時脫氧)添加至反應混合物中，形成兩個獨特液相。將反應混合物在 50°C (水浴)下攪拌 2 小時。於 2 小時後，使反應混合物冷卻至室溫，並終止攪拌；然後變成黃色溶液，在底部具有白色液層。將反應混合物倒入甲醇(300 毫升)中，形成淡黃色漿液，在幾乎無色溶液中，將其過濾，產生淡黃色固體與幾乎無色溶液。收集固體，並在真空及 65°C 下乾燥 2 小時，產生黃

色固體(234 毫克, 10%)。 ^1H NMR 實驗顯示產物具有 51(降冰片烯): 49(丙烯酸甲酯)之莫耳比。GPC 實驗顯示單峰圖樣: $M_w 40000$, $M_n 33000$, $M_w/M_n 1.21$ 。

實例 16. 根據本發明之方法, 利用陽離子性金屬對錯合物, 以製備降冰片烯與 5-R-降冰片烯($R=\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, 三乙氧基矽烷基)之共聚物 將小玻璃瓶 A 裝填實例 11 催化劑組合物(7.0 毫克, 0.0062 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (4 毫升), 形成透明淡黃色溶液。使混合物在室溫下漩渦打轉 0.5 分鐘, 其係被標識為催化劑溶液 A。將催化劑溶液 A 在 -35°C 下儲存。約 5 分鐘後, 將催化劑溶液 A(1 毫升)添加至反應混合物中, 在含有降冰片烯(24 毫莫耳, 已預先溶於甲苯中, 79%)、5-R-降冰片烯及甲苯(10 毫升)之 100 毫升血清瓶內, 形成透明淡黃色溶液。將反應混合物以橡膠隔片密封, 並轉移至煙霧通風櫥中。於添加催化劑組合物 10 分鐘後, 將反應混合物在 50°C 下, 於煙霧通風櫥中, 使用水浴攪拌。於半小時後, 反應混合物仍然保持為透明淡黃色溶液。於 3 小時後, 以甲醇(約 150 毫升)使反應混合物淬滅, 形成淡黃色聚合聚集物, 在無色溶液中。傾析此溶液, 並將其餘聚合物以甲醇(100 毫升)沖洗 4 次。使產物在真空下乾燥, 於室溫下過夜, 產生白色固體(1.61 克, 19%)。 ^1H NMR 實驗顯示產物具有 42(降冰片烯): 58(5-R-降冰片烯)之莫耳比。GPC 實驗顯示單峰圖樣:

$M_w 500000$, $M_n 400000$, $M_w/M_n 1.3$ 。TGA 實驗顯示在不同加熱階段期間中, 於氮氣下之重量損失: 4.079%(300°C , 60 分

鐘)、3.830%(350°C, 60 分鐘)、86.99%(425°C)。

實例 17. 根據本發明之方法，利用陽離子性金屬對錯合物，藉由採用鏈轉移劑，以製備低分子量均聚物 將小玻璃瓶 A 裝填實例 24 催化劑組合物(見下文)(5.3 毫克, 0.0028 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (2.5 毫升)，形成透明無色溶液。使混合物在室溫下漩渦打轉 0.5 分鐘，其係被標識為催化劑溶液 A，並於環境溫度下儲存約 1 分鐘。將催化劑溶液 A(0.5 毫升)添加至含有降冰片烯(6 毫莫耳，已預先溶於甲苯中，79 重量%)、1-辛烯(60 毫莫耳)及另外之甲苯(15 毫升)之 100 毫升血清瓶中，於環境溫度下，形成透明無色溶液。將血清瓶以橡膠隔片密封，並轉移至煙霧通風櫥中。於添加催化劑組合物 5 分鐘後，將反應混合物在 50°C 下，於煙霧通風櫥中，使用水浴攪拌。於 20.5 小時後，反應混合物仍然保持為透明無色溶液，以甲醇(約 100 毫升)使反應淬滅，形成白色漿液，在無色溶液中。藉過濾分離固體，並在真空及 65°C 下乾燥過夜，產生白色固體(463 毫克，82%)。產物係可溶於氘化氯仿中，且 ^1H NMR 實驗顯示其係為降冰片烯均聚物，具有乙烯基末端基。GPC 實驗顯示單峰圖樣：Mw3000, Mn1600, Mw/Mn1.9。

實例 18. 根據本發明之方法，利用催化用陽離子性金屬對錯合物，以製備降冰片烯與 5-R-降冰片烯(R= $\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OH})$)之共聚物 將小玻璃瓶 A 裝填烯丙基氯化鈹二聚體(19.2 毫克，0.052 毫莫耳)。添加 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (1 毫升)，形成幾乎無色溶液，伴隨著黃色固體。將小玻璃瓶 B

裝填肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(86.8 毫克, 0.104 毫莫耳)。添加 C_6H_5Cl (1 毫升), 形成褐黃色溶液。將小玻璃瓶 C 裝填亞磷酸三(2,4-二-第三-丁基苯基)酯(67.3 毫克, 0.104 毫莫耳)。添加 C_6H_5Cl (1 毫升), 形成透明無色溶液。將小玻璃瓶 B 中之溶液與小玻璃瓶 A 中者混合, 形成透明褐黃色溶液, 將其儲存於小玻璃瓶 A 中。將小玻璃瓶 B 以 C_6H_5Cl (1 毫升)沖洗, 並將溶液添加至小玻璃瓶 A 中。使混合物在室溫下漩渦打轉 1 分鐘。將在小玻璃瓶 C 中之溶液添加至小玻璃瓶 A 中, 形成透明褐黃色溶液。將小玻璃瓶 C 以 C_6H_5Cl (1 毫升)沖洗, 並將溶液添加至小玻璃瓶 A 中。使混合物在室溫下漩渦打轉, 其係被標識為催化劑溶液 A。將 15-毫升血清瓶裝填降冰片烯(3 毫莫耳, 預先溶於甲苯中)與氯苯(2 毫升), 形成透明無色溶液, 將其以橡膠隔片密封, 並轉移至煙霧通風櫥中。將 5-R-降冰片烯(3 毫莫耳, 以剛收到時之情況使用)經由注射器注入瓶中。將催化劑溶液 A(0.5 毫升)添加至單體溶液中, 形成透明淡黃色溶液。於添加催化劑 1 分鐘後, 反應混合物變成橘黃色凝膠, 將其以甲醇(約 100 毫升)洗滌, 藉過濾分離, 及在真空下乾燥過夜。

實例 19. 根據本發明之方法, 利用陽離子性金屬對錯合物, 以製備 5-R-降冰片烯($R=CH_2C(CF_3)_2(OH)$)之均聚物

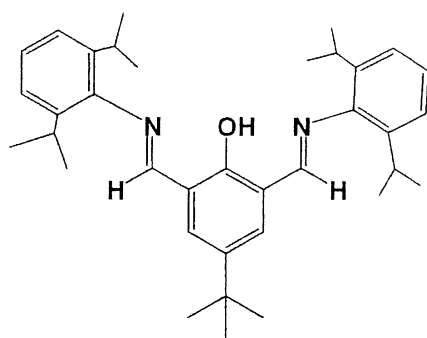
將小玻璃瓶 A 裝填烯丙基氯化鈹二聚體(19.2 毫克, 0.052 毫莫耳)。添加 C_6H_5Cl (1 毫升), 形成幾乎無色溶液, 伴隨著黃色固體。將小玻璃瓶 B 裝填肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(86.8 毫克, 0.104 毫莫耳)。添加 C_6H_5Cl (1 毫升),

形成褐黃色溶液。將小玻瓶 C 裝填亞磷酸三(2,4-二-第三-丁基苯基)酯(67.3 毫克, 0.104 毫莫耳)。添加 C_6H_5Cl (1 毫升), 形成透明無色溶液。將小玻瓶 B 中之溶液與小玻瓶 A 中者混合, 形成透明褐黃色溶液, 將其儲存於小玻瓶 A 中。將小玻瓶 B 以 C_6H_5Cl (1 毫升) 沖洗, 並將溶液添加至小玻瓶 A 中。使混合物在室溫下漩渦打轉 1 分鐘。將小玻瓶 C 中之溶液添加至小玻瓶 A 中, 形成透明褐黃色溶液。將小玻瓶 C 以 C_6H_5Cl (1 毫升) 沖洗, 並將溶液添加至小玻瓶 A 中。使混合物在室溫下漩渦打轉, 其係被標識為催化劑溶液 A。將 15-毫升血清瓶裝填氯苯(2 毫升), 將其以橡膠隔片密封, 並轉移至煙霧通風櫥中。將 5-R-降冰片烯(3 毫莫耳, 以剛收到時之情況使用)經由注射器注入瓶中。將催化劑溶液 A(0.5 毫升)添加至單體溶液中, 形成透明淡黃色溶液。將反應混合物在 $90^{\circ}C$ 下加熱 15 分鐘, 且其變成黃色固體, 將其以甲醇(約.100 毫升)洗滌, 藉過濾分離, 及在真空下乾燥過夜。

除非在實例 20-30 中另有指明, 否則所有操作係於含氮手套箱中進行, 在大氣中具有低於 5ppm O_2 與低於 2ppm H_2O 。使戊烷、己烷、乙醚及四氫呋喃(THF)以 3 Å 分子篩脫水乾燥, 並在使用之前以氮噴射。於氮氣下, 使二氯甲烷經過氧化鋁管柱純化。使矽藻土在 $125^{\circ}C$ 下乾燥過夜。將氫化鈉以己烷洗滌, 以移除礦油, 並在使用之前於真空下乾燥。在使用之前, 於真空下, 自甲基鋁氧烷移除甲苯, 而得白色粉末。

實例 20.4-第三-丁基-2,6-雙-[(2,6-二異丙基-苯亞胺基)-甲基]-酚之製備

4-第三-丁基-2,6-雙-[(2,6-二異丙基-苯亞胺基)-甲基]-酚具有下列化學結構：

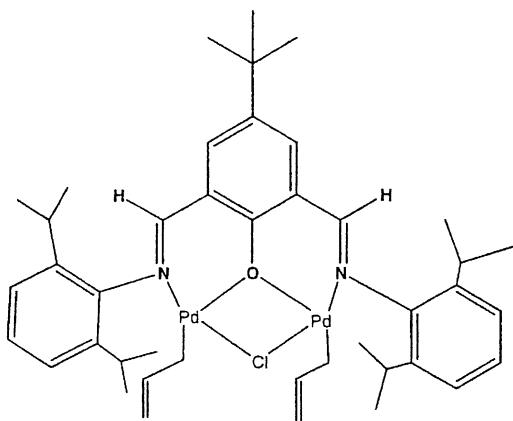


將 4-第三-丁基-2,6-乙二醛酚(5 克, 24.2 毫莫耳)度量至含有鐵弗龍塗覆磁攪拌棒並裝有冷凝器與 Dean Stark 集氣瓶之 250 毫升圓底燒瓶中。將甲苯(50 毫升)添加至燒瓶中, 接著是 2,6-二異丙基苯胺(10 克, 56.4 毫莫耳)。將另外 50 毫升甲苯添加至反應混合物中, 接著是對-甲苯磺酸單水合物(0.046 克, 0.24 毫莫耳)。使反應混合物以氮短暫噴射, 然後將氮之靜壓力施加在冷凝器上方。使反應物回流 40 小時。使被捕獲於 Dean Stark 裝置中之潮濕甲苯排乾, 接著使反應物再回流 8 小時。自反應混合物, 藉蒸餾移除約 50 毫升甲苯, 留下深橘色溶液。將其餘部份之溶劑在真空下移除, 而得濃稠鮮明黃色油, 其係慢慢結晶, 獲得明亮黃色結晶。經由使約 4 克粗產物溶解於 200 毫升熱乙醇中, 使產物再結晶。將溶液經由套管過濾至另一個燒瓶中, 並使其在氮氣下冷卻至室溫。將所形成之鮮明黃色針狀物, 以兩液份 5 毫升冷乙醇洗滌, 然後在真空

下乾燥。結晶之 ^1H NMR 光譜係與所要之產物一致。 ^1H NMR(d -氯仿, 500MHz): δ 1.2(d, 24H, CH_3), 1.42(s, 9H, 第三-丁基), 3.02(七重峰, 4H, CH), 7.2-8.7(m, 10H, 芳基+亞胺), 13.3 (s, 1H, OH), ppm.

實例 21. 本發明先質錯合物之製備，其中 M^1 與 M^2 均為鈀， L^1 與 L^2 均不存在(意即下標 a, b=0)， R^1 與 R^2 均為烯丙基，Y 為氯化物， WCA^- 為六氟磷酸根，及 L^3 為 4-第三-丁基-2,6-雙-[(2,6-二異丙基-苯亞胺基)-甲基]-苯氧化物

實例 21 先質錯合物之化學結構為：

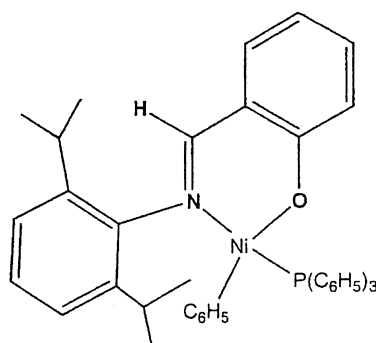


使 4-第三-丁基-2,6-雙-[(2,6-二異丙基-苯亞胺基)-甲基]-酚(0.2 克, 0.381 毫莫耳)在 50 毫升廣口瓶中，溶於 THF(10 毫升)內。個別地，將氫化鈉(0.0114 克, 0.476 毫莫耳)在 THF(10 毫升)中配成漿液。將配位體溶液添加至氫化鈉漿液中。立即發現氣體釋出。於 20 分鐘後，將混合物經過矽藻土真空過濾。將矽藻土以 10 毫升 THF 沖洗。使合併之濾液在真空下濃縮至乾涸。使殘留物溶於 10 毫升乙醚中。將烯丙基氯化鈀二聚體懸浮液(0.130 克, 0.355 毫莫耳)在 5 毫升乙醚中個別製成。將此鈉鹽溶液添加至含鈀

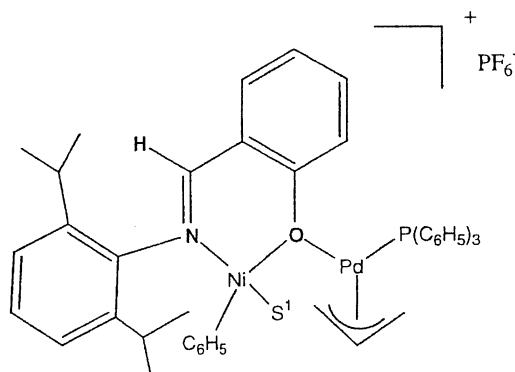
漿液中。將反應物在室溫下攪拌 4 小時。使物質經過矽藻土過濾。將矽藻土以乙醚沖洗，直到溶劑變成透明為止。使濾液在真空下濃縮。添加戊烷(10 毫升)，然後在真空下移除，而得鮮明黃色粉末，其中 ^1H NMR 光譜係與所要之產物一致。

實例 22. 本發明陽離子性錯合物之製備，其中 M^1 為鎳，且 M^2 為鈀， L^1 不存在(意即下標 $a=0$)， L^2 為三苯膦， R^1 為苯基， R^2 為烯丙基， WCA^- 為六氟磷酸根，及 L^3 為 2-[(2,6-二異丙基-苯亞胺基)-甲基]-苯氧化物

(Sal)Ni(C₆H₅)(P(C₆H₅)₃)之化學結構為：



實例 22 陽離子性錯合物之化學結構(S^1 表示不安定配位體)為：



2-[(2,6-二異丙基-苯亞胺基)-甲基]-酚("Sal-H")與 (Sal)Ni(C₆H₅)(P(C₆H₅)₃)係根據 Wang, C. 等人, 有機金屬,

1998, 17, 3149-3151 之文獻方法製成。將 $(\text{Sal})\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ (0.100 克, 0.15 毫莫耳) 稱重置於經烘箱乾燥而裝有鐵弗龍塗覆攪拌棒之 1 盎司小玻瓶中。將錯合物以 5 毫升冷二氯甲烷 (-35°C) 稀釋, 而得紅/黑色溶液。使烯丙基氯化鈹二聚體 (0.027 克, 0.07 毫莫耳) 在經烘箱乾燥之 1 盎司小玻瓶中, 個別溶於約 2 毫升冷二氯甲烷內, 而得鮮明黃色溶液。在第三個小玻瓶中, 使六氟磷酸銀 (0.037 克, 0.15 毫莫耳) 溶於 2 毫升冷二氯甲烷中。將烯丙基氯化鈹二聚體溶液添加至 $(\text{Sal})\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ 溶液中, 並將小玻瓶以 2 毫升二氯甲烷沖洗。然後添加銀鹽溶液, 並將小玻瓶以 2 毫升二氯甲烷沖洗。暗色沉澱物立即自溶液落下。於約 5 分鐘後, 將反應小玻瓶放置在 -35°C 冷凍庫中。於約 15 分鐘後, 使反應混合物經過矽藻土過濾, 並在真空下使紅褐色濾液濃縮至乾涸。將產物以戊烷洗滌, 並於中等玻料上真空過濾, 而得紅褐色粉末與鮮明黃色濾液。使粉末在真空下, 於乾燥箱中乾燥 4 小時。在 1 盎司經烘箱乾燥之小玻瓶中收集紅褐色物質。此紅/褐色粉末基本上係不溶於甲苯中。對照上而言, $(\text{Sal})\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ 係立即可溶於甲苯中, 並獲得鮮明黃色溶液。在 d_6 -丙酮中取得之紅/褐色物質之 ^1H 與 ^{31}P NMR 光譜, 係與所要之產物一致。

實例 23. 經由使實例 21 之先質錯合物活化所催化之乙烯聚合作用以製備乙烯均聚物 將甲基鋁氧烷 (117 毫克) 與甲苯 (4 毫升) 添加至裝有機械攪拌器之鋼製壓力容器 (8 毫

升容量)之玻璃內襯中。將壓力容器密封，並加熱至 80°C 。引進乙烯壓力(350psig)。將實例 21 之先質錯合物(8 微莫耳，在 0.25 毫升甲苯中)使用經烘箱乾燥之氣密注射器，注射至壓力容器中。經由注射器添加 0.75 毫升甲苯，以沖洗注射口。於此等反應條件下，使聚合作用進行 2 小時。在此段時間後，使反應器通氣，並將玻璃內襯之內容物添加至已使用鹽酸酸化之甲醇中。於攪拌過夜後，藉真空過濾收集已沉澱之聚合物，並以甲醇洗滌。使聚合物在加熱至 60°C 之真空烘箱中乾燥過夜。在 1 盎司小玻瓶中收集已乾燥之聚合物(0.11 克)。藉由示差掃描卡計法(DSC)分析此物質之小試樣。對此試樣度量熔化轉變(T_m)= 132°C 與熔化熱(ΔH_f)=147 焦耳/克。

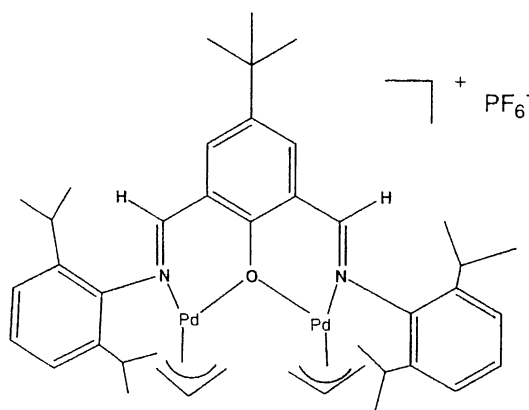
實例 24. 本發明陽離子性錯合物之製備，其中 M^1 與 M^2 均為鈹， L^1 與 L^2 均為亞磷酸參(2,4-二-第三-丁基苯基)酯， R^1 與 R^2 均為烯丙基，WCA 為六氟鎂酸根，及 L^3 為氯化物。

使烯丙基氯化鈹二聚體(0.5 克，1.37 毫莫耳)在經烘箱乾燥之 1 盎司小玻瓶中，溶於 5 毫升二氯甲烷內。使六氟鎂酸銀(0.469 克，1.367 毫莫耳)個別溶於 5 毫升二氯甲烷中。將含有銀鹽之溶液添加至含有鮮明黃色鈹之溶液中，而得檸檬黃色漿液。將已含有銀鹽溶液之小玻瓶以 3 毫升二氯甲烷沖洗。將沖洗液添加至反應混合物中。將反應物在室溫下攪拌 15 分鐘。同時，使亞磷酸參(2,4-二-第三-丁基苯基)酯(1.77 克，2.73 毫莫耳)溶於 5 毫升二氯甲烷中，然後添加至反應混合物中。將小玻瓶以 3 毫升二

氯甲烷沖洗，並將沖洗液添加至反應物中。當添加配位體時，許多濃厚沉澱物在溶液中消失。將反應物攪拌 15 分鐘。接著將反應混合物經過中等玻料真空過濾。使均勻黃色濾液在真空下濃縮至乾涸，而得黏性黃色固體。將戊烷 (5 毫升) 添加至殘留物中，而得深黃色溶液。在 15 分鐘內形成濃厚白色沉澱物。將白色固體以戊烷稀釋，並經過中等玻料真空過濾。使固體在真空下乾燥一小時 (產量 = 2.24 克 = 88%)。 ^1H NMR (d_6 -丙酮, 500MHz): δ 1.27(s, 54H, 第三-丁基), 1.53(s, 54H, 第三-丁基), 3.12(brs, 2H, 烯丙基), 3.51(t, 2H, 烯丙基), 4.10(brs, 2H, 烯丙基), 4.18 (brs, 2H, 烯丙基), 5.67(m, 2H, 烯丙基), 7.25(d, 6H, 芳基), 7.5 (s, 6H, 芳基), 7.65(d, 6H, 芳基) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ NMR: δ 118 (s) ppm.

實例 25. 本發明陽離子性錯合物之製備，其中 M^1 與 M^2 均為鈀， L^1 與 L^2 均不存在 (意即下標 a, b=0)， R^1 與 R^2 均為烯丙基， WCA^- 為六氟磷酸根，及 L^3 為 4-第三-丁基-2,6-雙-[(2,6-二異丙基-苯亞胺基)-甲基]-苯氧化物

實例 24 先質錯合物之化學結構為：



使 4-第三-丁基-2,6-雙-[(2,6-二異丙基-苯亞胺基)-甲基]-酚(0.300 克, 0.572 毫莫耳)在 50 毫升廣口瓶中, 溶於 THF(10 毫升)內。將氫化鈉(0.0172 克, 0.715 毫莫耳)在 THF(10 毫升)中個別配成漿液。將配位體溶液慢慢添加至氫化鈉漿液中。立即發現氣體釋出。於 20 分鐘後, 使混合物經過矽藻土真空過濾。將矽藻土以 10 毫升 THF 沖洗。使合併之濾液在真空下濃縮至乾涸。使殘留物溶於 10 毫升二氯甲烷中。烯丙基氯化鈰二聚體溶液(0.200 克, 0.547 毫莫耳)與六氟磷酸銀(0.138 克, 0.547 毫莫耳)係於 5 毫升二氯甲烷中個別製成。將銀鹽溶液添加至含鈰溶液中, 而得黃色漿液。於 10 分鐘後, 將漿液添加至含有 4-第三-丁基-2,6-雙-[(2,6-二異丙基-苯亞胺基)-甲基]-酚鈉鹽之溶液中。於 15 分鐘後, 將所形成之橘色漿液經過矽藻土過濾, 並在真空下濃縮至乾涸, 而得鮮明橘色粉末。在 d_6 -苯中取得之 ^1H 與 ^{31}P NMR 光譜係與所要之產物一致。

實例 26. 經由實例 25 陽離子性錯合物所催化之降冰片烯聚合作用以製備降冰片烯均聚物 度量甲苯中之 4.6 克降冰片烯(49 重量%)加入裝有鐵弗龍塗覆磁攪拌棒之經烘箱乾燥 50 毫升卷曲頂部小玻瓶中。將甲苯(10 毫升)添加至容器中。將小玻瓶以中隔蓋密封, 並帶出乾燥箱。將小玻瓶放置在 50°C 溫度調節水浴中。經由注射器添加 1 毫升二氯甲烷中之 7.2 微莫耳實例 25 之陽離子性錯合物。於 4 小時後, 將小玻瓶內容物添加至甲醇中, 並攪拌過夜。藉真空過濾收集聚合物, 並在 60°C 真空烘箱中乾燥過夜(產

量=1.35 克)。於環境溫度下，聚合物基本上係不溶於氯仿中。

實例 27. 經由使實例 21 之先質錯合物活化所催化之降冰片烯聚合作用以製備降冰片烯均聚物

將肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(2 毫克，2.9 微莫耳)添加至裝有鐵弗龍塗覆磁攪拌棒之經烘箱乾燥 50 毫升卷曲頂部小玻璃瓶中。添加甲苯中之 2.81 克降冰片烯(79 重量%)，接著是甲苯(10 毫升)。將小玻璃瓶以中隔蓋密封，並帶出乾燥箱。將小玻璃瓶放置在 50°C 溫度調節水浴中。經由注射器添加 0.25 毫升甲苯中之 1.2 微莫耳實例 21 之陽離子性錯合物。於 15 小時後，將小玻璃瓶內容物添加至甲醇中，並攪拌過夜。藉真空過濾收集聚合物，並在 60°C 真空烘箱中乾燥過夜(產量=2.47 克)。於環境溫度下，聚合物基本上係不溶於氯仿中。

實例 28. 經由使實例 21 之先質錯合物活化所催化之降冰片烯與乙烯聚合作用以製備降冰片烯與乙烯共聚物

將肆[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸鈉(14.2 毫克，16 微莫耳)與甲苯(1 毫升)添加至裝有機械攪拌器之鋼製壓力容器(8 毫升容量)之玻璃內襯中。將壓力容器密封，並加熱至 80°C。使用經烘箱乾燥之氣密注射器，添加甲苯中之 1 毫升降冰片烯(79 重量%)。使用甲苯(3.25 毫升)以沖洗注射口至反應器中。引進乙烯壓力(350psig)。使用經烘箱乾燥之氣密注射器，將實例 21 之先質錯合物(8 微莫耳，在 0.25 毫升甲苯中)注射至壓力容器中。經由注射器添加

0.75 毫升甲苯，以沖洗注射口。在此等反應條件下，使聚合作用進行 2 小時。在此段時間後，使反應器通氣，並將玻璃內襯之內容物添加至已使用鹽酸酸化之甲醇中。於攪拌過夜後，藉真空過濾收集已沉澱之聚合物，並以甲醇洗滌。使聚合物在加熱至 60°C 之真空烘箱中乾燥過夜。在 1 盎司小玻璃瓶中收集已乾燥之聚合物(0.39 克)。藉由示差掃描卡計法(DSC)分析此物質之小試樣。對此試樣度量出玻璃轉移(T_g)=76°C。於環境溫度下，聚合物係完全可溶於氯仿中。聚合物之 ^1H NMR 光譜分析顯示 55 莫耳%降冰片烯與 45 莫耳%乙烯之組成。

實例 29. 經由實例 24 之陽離子性錯合物所催化之降冰片烯聚合作用以製備降冰片烯均聚物

將甲苯中之 2.81 克降冰片烯(79 重量%)度量至裝有鐵弗龍塗覆磁攪拌棒之經烘箱乾燥 30 毫升卷曲頂部小玻璃瓶中。將甲苯(10 毫升)添加至小玻璃瓶中，然後將其以中隔蓋密封，並帶出乾燥箱。將小玻璃瓶放置在 50°C 溫度調節水浴中。經由注射器添加實例 24 之陽離子性錯合物(5 微莫耳，在 1 毫升二氯甲烷中)。於 2 小時後，將小玻璃瓶之內容物添加至甲醇中。藉真空過濾收集聚合物，並在 65°C 真空烘箱中乾燥過夜(產量=2.43 克)。於環境溫度下，聚合物基本上係不溶於氯仿中。

實例 30. 於乙烯存在下，經由實例 24 之陽離子性錯合物所催化之降冰片烯聚合作用以製備降冰片烯聚合物

將甲苯中之 2 毫升降冰片烯(49 重量%)與甲苯(1 毫升)

添加至裝有機械攪拌器之鋼製壓力容器(8 毫升容量)之玻璃內襯中。將壓力容器密封，並加熱至 50°C 。使用經烘箱乾燥之氣密注射器，添加甲苯(1 毫升)。引進乙烯壓力(350psig)。將實例 24 之陽離子性錯合物(7.2 微莫耳，在 1 毫升二氯甲烷中)經由注射器注射至壓力容器中。經由注射器添加甲苯(1 毫升)，以沖洗注射口。在此等反應條件下，使聚合作用進行 2 小時。在此段時間後，使反應器通氣，並將玻璃內襯之內容物添加至甲醇中。於攪拌過夜後，藉真空過濾收集已沉澱之聚合物，並以甲醇洗滌。使聚合物在加熱至 60°C 之真空烘箱中乾燥過夜。在 1 盎司小玻璃瓶中收集已乾燥之聚合物(0.81 克)。藉由示差掃描卡計法(DSC)分析此物質之小試樣。對此試樣度量出玻璃轉移(T_g)= 242°C 。於環境溫度下，聚合物係完全可溶於氯仿中。GPC 分析顯示 $M_n=1300$, $M_w=7300$, $M_w/M_n=5.6$ 。

實例 31. 根據本發明之方法，催化劑組合物之製備，及該催化劑組合物製備降冰片烯均聚物及降冰片烯與丙烯酸甲酯共聚物之用途

第一個半-(金屬對)先質錯合物之製備：於 -35°C 下，在乾燥箱中，於乾淨、乾燥 40 毫升血清小玻璃瓶中添加：0.2 克(1.34 毫莫耳)甲基烯丙基二氯化鎳；與 0.375 克(1.34 毫莫耳)PCy₃+15 毫升四氫呋喃(THF)。在另一個小玻璃瓶中稱量 0.46 克(1.34 毫莫耳)AgSbF₆+10 毫升 THF。將甲基烯丙基二氯化鎳溶液添加至第一個小玻璃瓶後，在乾燥箱冷凍庫中，使小玻璃瓶內容物冷卻至 -35°C 。於此小玻璃瓶中，

慢慢添加含有 PCy_3 之溶液，並攪拌，亦使其在冷凍庫中冷卻至 -35°C 。暗褐色固體立即開始自溶液沉澱。將所形成之混合物攪拌 15 分鐘，於此段時間後，轉移至 100 毫升 Kjeldahl 燒瓶中，並在真空下移除 THF。然後，將燒瓶轉回乾燥箱中，並以 20 毫升 CH_2Cl_2 萃取固體，於矽藻土上過濾，及以另外 10 毫升 CH_2Cl_2 沖洗。接著，將黃褐色液體轉移至 100Kjeldahl 燒瓶中，並使用真空濃縮至約 2 毫升。於是，添加 30 毫升乙醚，沉澱出橘褐色固體。藉過濾分離此物質，以過量乙醚洗滌，並在真空下乾燥，且經確認為甲基烯丙基 $\text{Ni-PCy}_3^+\text{SbF}_6^-$ 。

第一個半-(金屬對)先質錯合物與第二個半-(金屬對)先質錯合物之反應：

在乾燥箱中，於乾淨、乾燥 5 毫升血清小玻璃瓶內添加 9.1 毫克(14.4 微莫耳)甲基烯丙基 $\text{Ni-PCy}_3^+\text{SbF}_6^-$ 與 6.6 毫克(14.4 微莫耳)烯丙基 PdCl-PCy_3 + 2.0 毫升 CH_2Cl_2 。將小玻璃瓶混合(伴隨著振盪約 3 分鐘)。所形成之溶液於顏色上為橘褐色，並經確認為溶液 A。

降冰片烯以溶液 A 之均聚合作用：

在乾燥箱中，於乾淨、乾燥 50 毫升血清小玻璃瓶(裝有攪拌棒塊)內添加：2.8 克(14.6 毫莫耳)降冰片烯(49 重量%，在甲苯中)；與 8.0 毫升甲苯。於 55°C 下，將小玻璃瓶放置在水浴中，並使其平衡。於平衡後，經由注射器注射 1.0 毫升得自上文之溶液 A(7.2 微莫耳 Ni 與 Pd)。使反應進行 18 小時，然後藉由添加 0.5 毫升經酸化之甲醇(10 重量% HCl)

使其終止。在 200 毫升迅速攪拌之甲醇中，使所形成之溶液沉澱。於攪拌 60 分鐘後，將混合物過濾，以過量甲醇洗滌，並在真空及 60°C 下乾燥 18 小時。聚合物之產量為 1.35 克，為白色固體。

降冰片烯與丙烯酸甲酯以溶液 A 之共聚合作用：

在乾燥箱中，於乾淨、乾燥 50 毫升血清小玻瓶(裝有攪拌棒塊)內添加：2.3 克(12.0 毫莫耳)降冰片烯(49 重量%，在甲苯中)；1.03 克(12.0 毫莫耳)丙烯酸甲酯；及 8.0 毫升甲苯。將小玻瓶於 55°C 下，放置在水浴中，並使其平衡。於平衡後，經由注射器注射 1.0 毫升得自上文之溶液 A(7.2 微莫耳 Ni 與 Pd)。使反應進行 18 小時，然後藉由添加 0.5 毫升經酸化之甲醇(10 重量% HCl)使其終止。在 200 毫升迅速攪拌之甲醇中，使所形成之溶液沉澱。在攪拌 60 分鐘後，將混合物過濾，以過量甲醇洗滌，並在真空及 60°C 下乾燥 18 小時。聚合物之產量為 0.22 克，為白色固體。藉由 ^1H NMR 測定丙烯酸甲酯併入量，係為 63.5 莫耳%， $M_w=36,000$ ， $M_n=24,000$ ， $M_w/M_n=1.5$ 。

實例 32. 根據本發明之方法，利用催化用之陽離子性金屬對錯合物，以製備降冰片烯、1-辛烯及丙烯酸甲酯之三元聚合物 將小玻瓶 A 裝填烯丙基氯化鈹二聚體(38.4 毫克，0.104 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升)，形成透明黃色溶液。將小玻瓶 B 裝填肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(173.6 毫克，0.208 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (2 毫升)，形成褐黃色溶液。將小玻瓶 C 裝填亞磷酸參(2,4-二-第三-丁基苯基)

酯(134.6 毫克, 0.208 毫莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (2 毫升), 形成透明無色溶液。將小玻瓶 B 中之溶液與小玻瓶 A 中者混合, 形成褐黃色溶液, 伴隨著白色微細粒子, 將其儲存於小玻瓶 A 中。將小玻瓶 B 以 CH_2Cl_2 (2 毫升)沖洗, 並將溶液添加至小玻瓶 A 中。使混合物在室溫下漩渦打轉 1 分鐘。將小玻瓶 C 中之溶液添加至小玻瓶 A 中, 形成褐黃色溶液, 伴隨著白色微細粒子。將小玻瓶 C 以 CH_2Cl_2 (2 毫升)沖洗, 並將溶液添加至小玻瓶 A 中。使混合物在室溫下漩渦打轉, 其係被標識為催化劑溶液 A。將 50 毫升血清瓶裝填全部量之 NB(12 毫莫耳, 已預先溶於甲苯中, 79 重量%)、MA(12 毫莫耳)、1-辛烯(30 毫莫耳)及甲苯(1 毫升), 形成透明無色溶液。將反應混合物以橡膠隔片密封, 並轉移至煙霧通風櫥中。添加催化劑溶液 A(0.5 毫升), 形成透明淡黃色溶液。於添加催化劑 1 分鐘後, 將所有反應混合物在 50°C 下, 於煙霧通風櫥中, 使用水浴攪拌。於 3 小時後, 反應混合物呈現透明與黃色, 以甲醇(約 150 毫升)使反應淬滅, 並藉過濾分離固體, 及在真空及 65°C 下乾燥過夜, 產生黃色固體(98 毫克)。 ^1H NMR 分析顯示產物具有 9(降冰片烯): 12(1-辛烯): 79(丙烯酸甲酯)之莫耳比。GPC 實驗顯示單峰圖樣: $M_w 68400$, $M_n 47300$, $M_w/M_n 1.5$ 。

實例 33. 根據本發明之方法, 利用催化用之陽離子性金屬對錯合物, 以製備丙烯酸酯、降冰片烯及經取代降冰片烯之三元聚合物 將小玻瓶 A 裝填烯丙基氯化鈹二聚體(15.0 毫克, 41 微莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升), 形成黃色溶液。

將小玻瓶 B 裝填肆(五氟苯基)硼酸鋰醚化物(34.2 毫克, 41 微莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升), 形成褐黃色溶液。將小玻瓶 C 裝填亞磷酸參(2,4-二-第三-丁基苯基)酯(53.1 毫克, 82 微莫耳)。添加 CH_2Cl_2 (1 毫升), 形成透明無色溶液。將小玻瓶 B 中之溶液與小玻瓶 A 中者混合, 形成透明褐黃色溶液, 將其儲存於小玻瓶 A 中。將小玻瓶 B 以 CH_2Cl_2 (1 毫升)沖洗, 並將溶液添加至小玻瓶 A 中。使混合物在室溫下漩渦打轉 1 分鐘。將小玻瓶 C 中之溶液添加至小玻瓶 A 中, 產生透明黃色溶液。將小玻瓶 C 以 CH_2Cl_2 (1 毫升)沖洗, 並將溶液添加至小玻瓶 A 中。使混合物在室溫下漩渦打轉, 其係被標識為催化劑溶液 A。將 100 毫升血清瓶裝填六氟異丙醇降冰片烯(12.5 毫莫耳)、丙烯酸第三-丁酯(12.5 毫莫耳)及 1-辛烯(25 毫莫耳)。將催化劑溶液 A(5 毫升)添加至反應混合物中, 形成透明淡黃色溶液, 將其以橡膠隔片密封, 並轉移至煙霧通風櫥中。於添加催化劑約 5 分鐘後, 將反應混合物在 50°C 下, 於煙霧通風櫥中, 使用水浴攪拌。於 118 小時後, 反應混合物係為純淨與黃色, 以甲醇使反應淬滅。在真空及環境溫度下移除揮發性物質, 過夜, 產生淡黃色固體(430 毫克)。 ^{13}C NMR 分析顯示產物具有 24(六氟異丙醇降冰片烯): 15(1-辛烯): 61(丙烯酸第三-丁酯)之莫耳比。GPC 實驗顯示單峰圖樣: $M_w 30000, M_n 23000, M_w/M_n 1.3$ 。

五、中文發明摘要：

本發明係揭示一種催化劑組合物，其包含陽離子性金屬對錯合物，伴隨著其製備方法。亦揭示一種使用該催化劑組合物使烯系不飽和單體聚合之方法，及藉以製成之加成聚合物。

六、英文發明摘要：

A catalytic composition, including a cationic metal-pair complex, is disclosed, along with a method for its preparation. A method for the polymerization of ethylenically unsaturated monomers using the catalytic composition, and the addition polymers produced thereby are also disclosed.

十、申請專利範圍：

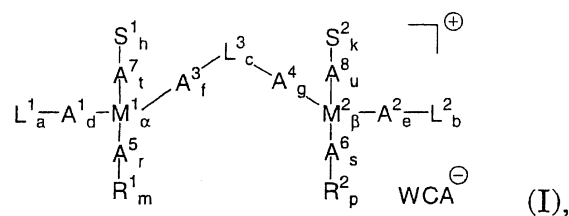
1. 一種催化劑組合物，其包含至少一種陽離子性金屬對錯合物，其中：

該陽離子性金屬對錯合物包含至少一種金屬原子對，該對係包含第一金屬原子 M^1 與第二金屬原子 M^2 ；

該對之第一金屬原子與第二金屬原子具有至少

1.5 埃而不超過 20 埃之經過空間核間距離；且

該陽離子性金屬對錯合物係為根據式 I 之錯合物，



其中：

M^1 表示第一金屬原子，選自包括：鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；

M^2 表示第二金屬原子，選自包括：鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；

L^1 表示一組第一配位體；

L^2 表示一組第二配位體；

L^3 表示一組第三配位體；

R^1 表示一組第一含陰離子性烴基之基團；

R^2 表示一組第二含陰離子性烴基之基團；

S^1 表示一組第一不安定配位體；

S^2 表示一組第二不安定配位體；

A^1-A^8 各表示一組配位鍵；

WCA 表示微弱配位陰離子；

a、b、h、k、m 及 p 係選自 0 或 1；

α 、 β 及 c 各等於 1；

d、e、r、s、t 及 u 係選自 0、1、2 或 3；且

f 與 g 係選自 1、2、3 或 4；及

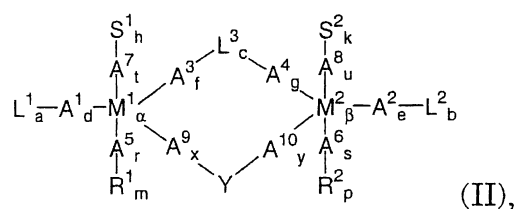
其中： $0 \leq d+e \leq 5$ ； $1 \leq m+p \leq 2$ ； $1 \leq r+s \leq 5$ ； $0 \leq t+u \leq 5$ ；

$2 \leq f+g \leq 7$ ；總和 $d+f+r+t=4$ ；及總和 $e+g+s+u=4$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物，其中該對之第一金屬原子與第二金屬原子具有至少 2 埃而不超過 10 埃之經過空間核間距離。

3. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物之方法，其包括以下步驟：

(i) 提供至少一種根據式 II 之先質錯合物



其中：

M^1 表示第一金屬原子，選自包括：鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；

M^2 表示第二金屬原子，選自包括：鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鐵、鈷、銻、鉻及錳；

L^1 表示一組第一配位體；

L^2 表示一組第二配位體；

L^3 表示一組第三配位體；

R^1 表示一組第一含陰離子性烴基之基團；

R^2 表示一組第二含陰離子性烴基之基團；

S^1 表示一組第一不安定配位體；

S^2 表示一組第二不安定配位體；

A^1-A^{10} 各表示一組配位鍵；及

Y 表示脫離基；

(ii) 將該先質錯合物與至少一種活化劑成份混合，活化劑成分之存在量以脫離基 Y 為基準計之，為 0.1 至 5000 莫耳當量；

(iii) 自該先質錯合物移除該脫離基 Y；及

(iv) 以至少一種置換部份基團置換該脫離基 Y，

其中：

a、b、d、h、k、m、p、r、s、t 及 u 如申請專利範圍第 1 項中之式 I 所界定；

α 、 β 、c、x 及 y 係選自 0 或 1；

e 係選自 0、1、2、3 或 4；

f 及 g 係選自 0、1、2、3 或 4；

$0 \leq d+e \leq 4$ ；

f+g 之總和係選自 0、2、3、4、5 或 6；

$1 \leq m+p \leq 2$ ；

$1 \leq r+s \leq 5$ ；

$0 \leq t+u \leq 4$ ；

$1 \leq x+y \leq 2$ ；

d+f+r+t+x 之總和係選自 0 或 4；及

$e+g+s+u+y$ 之總和係選自 0 或 4。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中：

該先質錯合物係為根據該式 II 之完全-(金屬對)先質錯合物，其中：

a 、 b 、 h 、 k 、 x 及 y 係選自 0 或 1；

α 、 β 及 c 各等於 1；

d 、 e 、 r 、 s 、 t 及 u 係選自 0、1、2 或 3；

f 與 g 係選自 1、2、3 或 4；且

其中： $1 \leq m+p \leq 2$ ； $0 \leq d+e \leq 4$ ； $1 \leq r+s \leq 5$ ； $0 \leq t+u \leq 4$ ；

$1 \leq x+y \leq 2$ ； $2 \leq f+g \leq 6$ ；總和 $d+f+r+t+x=4$ 及總和 $e+g+s+u+y=4$ 。

5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中：

該先質錯合物係為根據該式 II 之第一個半-(金屬對)先質錯合物，其中：

α 與 x 各等於 1； β 、 b 、 c 、 k 、 p 、 e 、 f 、 g 、 s 、 u 及 y 各等於 0； a 、 h 及 m 係選自 0 或 1； d 、 r 及 t 係選自 0、1、2 或 3；及總和 $d+f+r+t+x=4$ ；且

該置換部份基團係為根據該式 II 之第二個半-(金屬對)先質錯合物，其中：

β 等於 1； α 、 a 、 c 、 h 、 m 、 d 、 f 、 g 、 r 、 t 、 x 及 y 各等於 0； b 、 k 及 p 係選自 0 或 1； e 係選自 0、1、2、3 或 4； s 與 u 係選自 0、1、2 或 3；及總和 $e+g+s+u+y=4$ ；且

該第一個半-(金屬對)錯合物之 m 與該第二個半-

(金屬對)錯合物之 p 之總和係選自 1 或 2。

6. 一種製備至少一種加成聚合物之方法，其包括：

(a)混合下列成分：

(i)至少一種如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物；與

(ii)至少一種烯系不飽和單體，該烯系不飽和單體與申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物中之陽離子性金屬對錯合物的莫耳比係 50:1 至 8,000,000:1；以及

(b)於該至少一種催化劑組合物存在下，使該至少一種烯系不飽和單體聚合，以形成該加成聚合物。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該加成聚合物係為選自以下之聚合物：聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]、聚(極性烯烴)、聚(非極性烯烴)及其組合，其中該烯系不飽和單體係選自至少一種極性烯烴單體、至少一種非極性烯烴單體或其組合。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該聚[(極性烯烴)-(非極性烯烴)]中做為聚合單元之至少一種極性烯烴單體與至少一種非極性烯烴單體之合計莫耳百分比，以該至少一種加成聚合物中做為聚合單元之所有該極性烯烴單體與該非極性烯烴單體之總莫耳數為基準計之，係至少 70 莫耳%至 100 莫耳%。

9. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該加成聚合物包含做為聚合單元之至少一種(甲基)丙烯酸酯單體，其中做

為聚合單元之所有該(甲基)丙烯酸酯單體對所有該烯系不飽和單體之莫耳比，係至少 0.05：99.95 至 100：0。

10. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該加成聚合物包含做為聚合單元之至少一種環狀烯烴單體，其中做為聚合單元之所有該環狀烯烴單體對所有該烯系不飽和單體之莫耳比，係至少 0.05：99.95 至 100：0。
11. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑組合物，其中該第一含陰離子性烴基之基團及該第二含陰離子性烴基之基團中之至少一者為加成聚合物。

七、指定代表圖：無

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

