

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權
義大利

1999年 8月 5日 MI99A001764號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於新穎之金屬錯合物，及其在可聚合 α -烯烴之催化組成物之製備中之用途。

更特別地，本發明係關於過渡金屬或鑷系之特定有機金屬錯合物，包括其與至少一種有機金屬活化劑之催化組成物，及一種在該催化組成物之存在下，在廣泛之溫度與壓力範圍內(共)聚合 α -烯烴之方法。

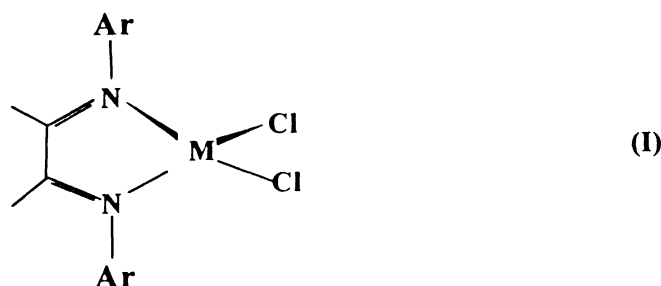
在此技藝大致已知，乙烯(或通常為 α -烯烴)可藉由使用基於元素週期表(IUPAC許可之形式且在1989年由"CRC Press公司"發行，其在以下以名詞"週期表"指稱)第4至6族過渡金屬之異質觸媒(其通常已知為威-納型觸媒)之低、中或高壓法而聚合或共聚。在 α -烯烴之聚合中為活性之一組較新觸媒包括鋁之低聚有機-氧化衍生物(特別是甲基鋁嗎烷或MAO)與週期表之相同第4至6族過渡金屬之 n^5 -環戊二烯基化合物(金屬錯合物)之組合，而且特別是第4族。這些後者觸媒實質上溶於烴溶劑中，因此經常定義為"均質"，即使有時以支撐在惰性固體材料上之異質形式使用。基於此型催化系統之聚合方法之特徵實質上異於使用威-納型異質觸媒之方法，在特定之情形中，其達到可得到傳統系統無法製備之新烯烴聚合物之程度。關於以上技術之廣泛範圍應用及得到之結果可參考文獻中可得之許多刊物，例如，刊物"Progress in Polymer Science"，第20卷(1995)，第309-367頁，及"Journal of Molecular Catalysis A:Chemical"，第128卷(1998)，第1-331頁。

五、發明說明 (2)

在改良此技藝狀態之連續嚐試中，近來已提議用於 α -烯烴之製備之新穎催化方法，其基於“重”過渡金屬（即，週期表第 8 至 10 族）之錯合物。

在鎳錯合物之存在下之烯烴之低聚合方法已知一段時間，但是已可使用基於此金屬之催化得到高烯烴聚合物，例如，如歐洲專利 558,143 所述。

繼而國際專利申請案 96/23010 敘述 Pd(+2) 或 Ni(+2) 與 1,4-N,N-1,4-二苯基丁二烯 (DAB) 或其他自其衍生之配位基之錯合物，其具有以下之特徵結構 (I)：

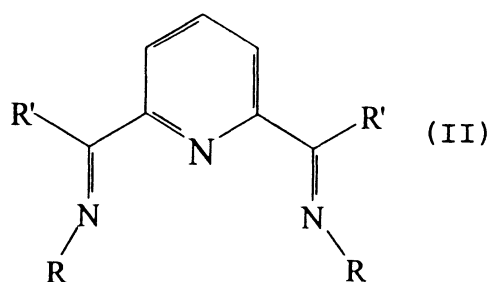


其中各 Ar 基為視情況地以烴基取代之苯基，其組合金屬錯合物之典型活化劑，如上述之 MAO，或近來發展之離子性活化劑，而可同元聚合乙烯而令人驚奇地產生分支產物，或將乙烯與其他之 α -烯烴、非共軛二烯及 α, β -不飽和極性有機化合物（如丙烯酸酯）共聚合。儘管已有關於先行已知技藝之重大改良，得到之分子量仍不令人滿意。然而，已觀察到，使用此組觸媒所製造聚乙炔之分子量隨 2 個鍵結至氮原子之芳族基上取代基之立體阻礙之增加而增加。

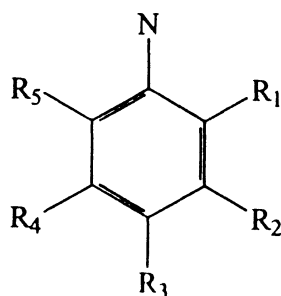
依照國際專利申請案 W098/27124，亦已提議包括鐵與

五、發明說明 (3)

鈷錯合物之聚合觸媒，其具有以下通式(II)之氮化三牙鉗合劑(TRI)：

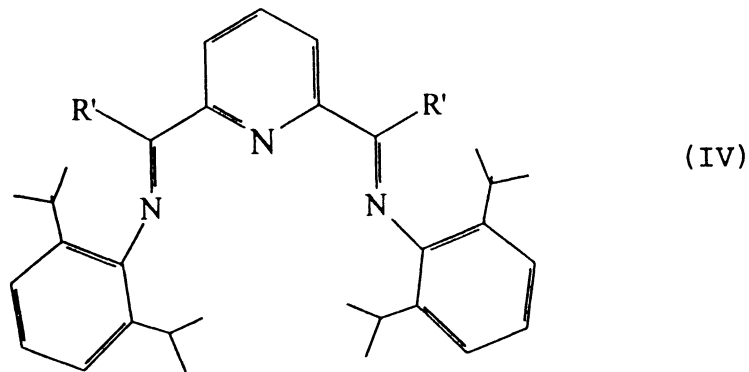
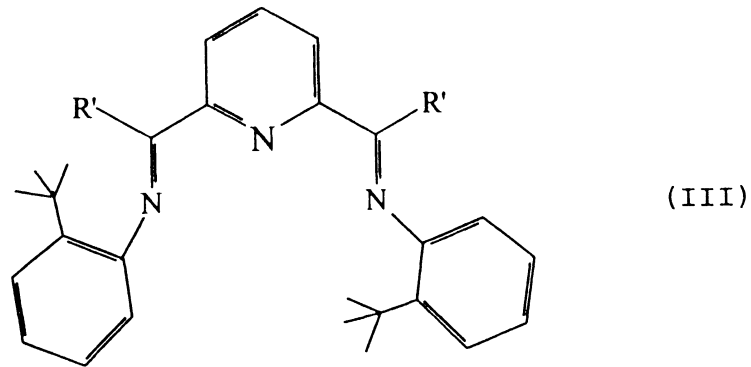


其中各 R-N 通常包括以下型式之苯胺衍生物：



其中 R₁ 與 R₅ 基為具有立體阻礙之烷基，例如，異丙基、三級丁基等，而 R₂、R₃ 與 R₄ 可無差別地選自氫、烷基、經取代烷基、芳基。例如，提供下 2 種結構以製備適合乙烯之聚合之鈷或鐵錯合物：

五、發明說明 (4)



其中：R' = H 或 CH₃。

在適合之 Fe 或 Co 金屬鹽之存在下，這些配位基亦可原位形成具有特定聚合活性之觸媒，即，如果直接裝載至聚合反應器中。例如，其敘述為藉由在乙烯之存在下，將 Co(acac)₂ + (IV) + MAO (或 MMAO) 裝載至反應器中，則觀察到聚乙炔之形成，即使關於鈷僅有輕微之催化活性。

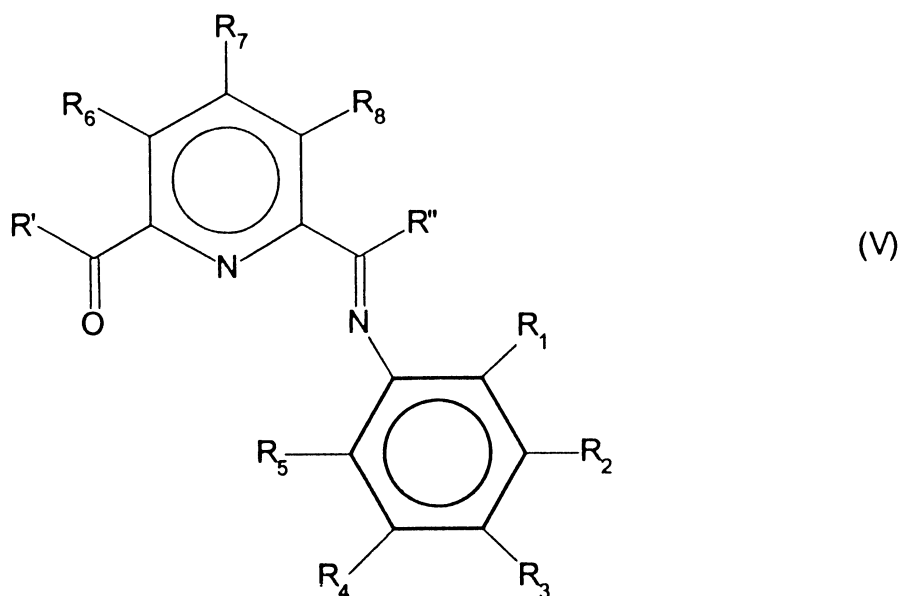
使用該觸媒得到之聚合物之分子量控制嚴格地視各苯基亞胺基之 R₁ 與 R₅ 基之立體阻礙而定。使用具較大阻礙之取代基得到較高之分子量。然而，比較使用傳統催化系統所得到者，在可比擬條件下使用以上催化系統製造之烯烴聚合物仍顯示明顯之低多分散分子量，其使得

五、發明說明 (5)

無法達到典型市場用途（如膜或板製造）。所需之機械與處理品質。

相對於目前之選項，其中在以上之配位基中存在 2 個以具有高立體阻礙之基團取代之苯基亞胺基對於得到具令人滿意分子量之 α -烯烴之聚合材料為重要的，申請人令人驚奇地發現，此需求對於以下定義及申請之具特定亞胺配位基之錯合物並非必要的。這些錯合物亦可使用比依照以上國際專利申請案 W098/27124 更簡單及更快之方法得到，而且結果更經濟及可得。

本發明之第一目的因此有關選自過渡金屬及鏷系之金屬 M（其為異於零之氧化狀態）之錯合物，其包括對金屬 M 配位之中性配位基，其包括具有以下通式 (V) 之 2,6-二醯基吡啶（簡稱 IAP）之單亞胺：



其中：R' 與 R'' 獨立地為氫或具有 1 至 10 個碳原子之烴基

五、發明說明 (b)

團，較佳為脂族，其視情況地鹵化，更佳為甲基，各 R_i ($i=1-8$) 獨立地為氫、鹵素或 $C_1 - C_{10}$ 烷基，或 $C_6 - C_{15}$ 芳基，其在 R_1 或 R_5 至少之一（較佳為兩者）為烴基團之條件下視情況地鹵化。

依照本發明定義之該錯合物包括其任何物理形式，例如，其隔離固體形式、溶於適當溶劑之形式、或支撐在適當之有機或無機固體上，較佳為具有顆粒或粉末物理形式。通常就以上指定之名詞而言，其可由下式 (VI) 表示：



其中：(IAP) 表示以上具有式 (V) 之配位基，

M 以廣義而言為選自過渡金屬及鑷系（即，週期表第 3 至 12 族之金屬）及鑷系之金屬，其氧化狀態 "s" 為正且異於零，視討論之金屬 M 而定，通常範圍為 1 至 4，而且較佳為等於上述週期表中指定之所謂 "金屬" 氧化狀態之一；

各 X 獨立地為一組在離子對中如陰離子或具 "σ" 型共價鍵而鍵結至金屬之陰離子性本性；及

"n" 表示足以中和金屬 M 之 "+s" 形式電荷之 X 基數量，而且如果所有之 X 基為單價則其等於 "s"。

在具有式 (VI) 之錯合物之以上定義及以下之說明中，使用具以下指定意義之以下之名詞：

- 關於氧化狀態之 "金屬" 定義金屬可如離子存在之氧化狀態，其不過渡金屬之 "非金屬" 氧化狀態，例如，Cr(+6)

五、發明說明 (7)

、V(+5)或Re(+8)，如所已知，以此電荷無法以本性為離子而存在，而是其通常鍵結至O、S、F原子及其他強電負性元素；

- 關於 α -烯烴之“(共)聚合作用”包括乙烯及/或具超過2個碳原子之其他 α -烯烴、彼此或與另一種乙烯不飽和可聚合化合物之同元聚合作用及共聚合作用；
- 在有關特定 α -烯烴時之“共聚物”表示該共聚物含至少20莫耳%之衍生自該 α -烯烴之單聚單位；
- 關於取代基、離子、配位基、有機基團之“多牙”或“多價”表示存在至少2個官能基、交互作用、鍵或價數。

依照本發明，具有式(VI)之較佳錯合物為其中金屬M選自週期表第4至10族金屬者。使用第8至9族金屬已得到 α -烯烴之(共)聚合作用之特別重要結果，特別是使用氧化狀態+2與+3之鈷、鐵、鈦、鎳與鉍。氧化狀態+2之鈷與鐵特別適合。

式(VI)中之符X表示所申請錯合物之離子性本性之基(或配位基)。已知過渡金屬及鑷系極少形成絕對為離子性本性之化合物及錯合物，如在許多情形中，金屬與配位基之間之鍵具有離子-共價或完全共價本性。式(VI)中之符號X因此表示陰離子性本性之配位基，其通常以主要為共價本性之鍵鍵結至金屬M。名詞(X)_n通常表示陰離子性本性之鍵之組合，不論存在於具有式(VI)之化合物中之X之有效數量及型式為何。在以上之定義中包括不同之X配位基。多價或多牙(X)_n配位基亦包括於本

五、發明說明 (8)

發明之範圍中，例如，在草酸、硫酸或酞基之情形。

可形成具有式(VI)之化合物之陰離子性本性之(X)_n。配位基之實例為鹵化物(特別是氯化物與溴化物)、硫酸鹽、及酸硫酸基、烷基-與芳基-磺酸基、磷酸與聚磷酸基、烷基-與芳基-磷酸基、氯化物、具有1至15個碳原子之線形、環形或分支烷基(如甲基、乙基、丁基、異丙基、異戊基、辛基、癸基、苄基、環戊基、環己基、4-甲基環己基)、具有1至20個碳原子之烷基矽烷基(例如，三甲基矽烷基、三乙基矽烷基或三丁基矽烷基)、具有6至15個碳原子之芳基(如苯基或甲苯基)、具有1至10個碳原子之烷氧基或硫烷氧基(如甲氧基、乙氧基、異-或二級-丁氧基、乙基硫化物)、羧酸基或二羧酸基(如乙酸基、三氟乙酸基、丙酸基、丁酸基、三甲基乙酸基、硬脂酸基、苯甲酸基、草酸基、丙二酸基、酞酸基)、或具有2至15個碳原子之二烷基醯胺基(如二乙醯胺、二丁醯胺)、或烷基矽烷基-醯胺(如貳(三甲基矽烷基)醯胺或乙基三甲基矽烷基醯胺)、二價有機基(如三亞甲基或四亞甲基、或二氧化伸乙基)。

如果需要，亦可存在彼此不同之配位基，例如，氯化物與羧酸基或烷氧化物基。較佳為選擇X基，使得具有式(VI)之錯合物在聚合方法時充份地溶於使用之溶劑中，特別是在溶液方法之情形。然而，在特定之情形中，錯合物之溶解度為無關的，如在支撐錯合物之情形。在後者之情形，陰離子性本性(X)亦可具有化學地鍵結至

五、發明說明 (9)

載體之陰離子性官能基。

為了利於各錯合物之製造及保存，氯、溴、烷氧化物及羧酸基（具有 2 至 15 個碳原子）為較佳之 X 基。

依照以上所指定，在式 (VI) 中簡稱 "IAP" 而辨識之多牙配位基為具有以上通式 (V) 之 2,6-二羰基吡啶之單亞胺。在此式中，不同之 R_i 基 ($i=1, \dots, 8$) 及 R' 、 R'' 通常為氫、鹵素或具有 1 至 15 個碳原子之烴基。在烴基之情形，本發明之範圍未排除經取代基，其條件為其具有無法化學地反應（實質上惰性，例如，鹵素）包括該具有式 (VI) 之錯合物之催化系統成分之功能，因而催化此方法。

雖然熟悉此技藝者可得廣泛範圍之可能 R 取代基，為了本發明之目的，至少一組選自 R_1 至 R_5 作為烴基團為重要的，其較佳為分支烷基，如異丙基、二級丁基、三級丁基或苄基，或芳基，如苯基或 4-甲基苯基，以賦與亞胺取代基決定其空間阻態之必要立體阻礙。這些基團較佳為具有 1 至 10 個碳原子之烴基，而且可為，例如，甲基、丁基、異丙基、三級丁基、環己基、苯基等。這些基團更佳為均為甲基或異丙基，或其中之一為氫及另一個為，例如，三級丁基。

具有式 (V) 之亞胺基之基團 R_2 、 R_3 與 R_4 較佳為獨立地表示具有 1 至 4 個碳原子之脂族烷基，而且更佳為均為甲基或氫。

R' 與 R'' 基較佳為具有 1 至 5 個碳原子之烷基，較佳為

五、發明說明(10)

甲基。

依照包括於本發明範圍中之特定狀態，相鄰之 R_i 基更可視情況地彼此化學地鍵結，以形成結合亞胺基之芳族環之環形結構。

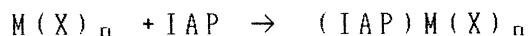
具有式(V)之配位基可使用具有適當結構之二醯基吡啶作為先質而製備，特別是具有對應式(V)之所需配位基中之 R' 、 R'' 、 R_6 、 R_7 與 R_8 之預選取代基。在作為反應觸媒之質子酸(較佳為羧酸)之存在下，較佳為在惰性有機液體(其較佳為選自鹵化烴、芳族烴、醚、酯、醯胺、醇)之溶液中，該二醯基吡啶反應在環之位置1至5(其對應所得具有式(V)之化合物中之 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 與 R_5)經取代之苯胺。反應使用約1/1之試驗間莫耳比例，在通常範圍為0至60℃，較佳為20至40℃之溫度進行。然而，已觀察到，亦可使用大於1/1，而且達2/1及以上之苯胺/二醯基亞胺比例，在範圍為0至40℃之溫度條件下操作達5小時，而得到具有式(V)之所需單亞胺，而其在使用未取代苯胺時不發生。通常進行合成之較佳條件為範圍為1.05至1.30之苯胺/二醯基比例，範圍為0至40℃之溫度，1至24小時，更佳為1至8小時之反應時間，其在作為溶劑之醇(較佳為甲醇或乙醇)中，及在對二醯基亞胺範圍為0.1至0.5之莫耳比例之羧酸之存在下。然後應用適合此目的之一般有機化學方法，分離且純化具有式(V)之化合物。

具有式(V)之化合物依序為以上具有式(V)之金屬錯

五、發明說明(11)

合物製備中之中間產物，其中其以對金屬 M 配位之形式存在。

依照本發明，可藉簡單及方便之方法製備具有式 (VI) 之錯合物，其包括較佳為在惰性液體之存在下（以利於分子移動），接觸及反應以上具有式 (V) 之 IAP 配位基與所選擇金屬 M 之鹽。例如，可由溶於醇（如丁醇）或極性醚（如四氫呋喃 (THF)）中之金屬 M 之氯化物開始，藉由加入化學計量之量之預選配位基，及依照此技藝已知之一般方法分離形成之錯合物，例如，以非溶劑結晶或沈澱，繼而藉過濾或傾析分離。由於具有式 (V) 之化合物對於形成具過渡金屬及鑷系之錯合物之大親和力，快速地形成具有式 (VI) 之所需錯合物，而且在溫和溫度條件下具有實質上定量產率。可應用以下之反應體系：



其中各符號具有以上式 (VI) 所定義之相同意義。

鹽 $M(X)_n$ 可為金屬 M 之任何適合之鹽，或者如果需要，在需要不同金屬之具有式 (VI) 之錯合物之混合物時，其為不同金屬之鹽之混合物。使用元素週期表第 8 或 9 族金屬之鹽得到最感興趣之結果。適合用於此目的之典型之鹽為鹵化物（特別是氯化物與溴化物）、醇化物、羧酸鹽、乙醯基醯酮酸鹽、丙二酸鹽、及類似之有機鹽。然而，無機鹽（如碳酸鹽與碳酸氫鹽等）用於此目的亦為適合的，其條件為，依照無機化學所已知，其在反應環境中可與化合物 (IPA) 交互作用以形成配位錯合物

五、發明說明(¹²)

。參考具有式(VI)之錯合物，其中M與X為以上指定者(一般及較佳形式)之鹽特別適合本發明之目的。

然而，該具有式(VI)之錯合物亦可藉由修改預存之具有式(VI)之不同錯合物而得到，例如，藉由互相交換陰離子性本性之配位基。本發明特別感興趣為具有式(VI)之錯合物之製備方法，其中至少一個X(較佳為2個Xs)為具有1至10，較佳至5個碳原子之烷基，其由具有式(VI)之對應錯合物開始，其中X為，例如，氯化物、烷氧化物、醯胺或羧酸鹽，其藉由以選自適合此目的之已知化合物之適合烷化化合物烷化，例如，烷基鎂、烷基鎂-鹵化物、烷基鋁或烷基鋁鹵化物。

如上，此製備方法在特定之情形中，亦可直接原位用於其中具有式(VI)之錯合物為催化系統之成分之聚合方法預定之環境中。此可能性形成本發明之另一個有利狀態，如以下所詳述。

本發明之另一個目的有關於 α -烯烴之(共)聚合之催化系統，此烯烴包括至少以下2種成分(直接或彼此組合)：

(A) 選自過渡金屬與鑷系之金屬M之錯合物，其較佳為選自元素週期表第8與9族金屬，特別是Fe、Co、Ru、Ir與Rh，如以上式(VI)所定義；

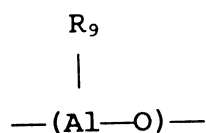
(B) 包括至少一種元素M'之有機化合物之共觸媒，M'異於碳且選自週期表第2、12、13或14族之元素，如以上所定義。

五、發明說明 (13)

特別地，依照本發明，該元素 M' 選自硼、鋁、鋅、鎂、鎵與錫，更特別是硼與鋁。

在本發明之較佳具體實施例中，成分 (B) 為鋁、鎵或錫之有機-氧化衍生物。其可定義為 M' 之有機化合物，其中前者鍵結至至少一個氧及至少一個有機基，其包括具有 1 至 6 個碳原子之烷基，較佳為甲基。

依照本發明之此狀態，成分 (B) 更佳為鋁吶烷。如所已知，鋁吶烷為以不同之 O/Al 比例含 Al-O-Al 鍵之化合物，其在此技藝中藉由在控制條件下，反應烷基鋁或烷基鋁鹵化物與水或其他含預定量之水之化合物而得到，例如，在三甲鋁之反應之情形中為硫酸鋁六水合物、硫酸銅五水合物或硫酸鐵七水合物。用於本發明聚合觸媒之形成之較佳鋁吶烷為環形及 / 或線形、低聚或聚合化合物，其特徵為具有下式之重複單位之存在：



其中 R₉ 為 C₁-C₆ 烷基，較佳為甲基。

各鋁吶烷分子較佳為含 4 至 70 個重複單位，其不必均為相同，而是可含不同之 R₉ 基。

該鋁吶烷，特別是甲基鋁吶烷，為可藉已知有機金屬化學方法得到之化合物，例如，藉由將三甲鋁加入硫酸鋁水合物於己烷之懸浮液。

在用於依照本發明之聚合觸媒之形成時，鋁吶烷以 Al 與過渡金屬 M 之間之原子比例在 10 至 10,000，而且較佳

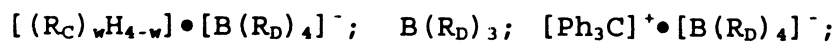
五、發明說明 (¹⁴)

為 100 至 5,000 之範圍內之比例，接觸具有式 (VI) 之錯合物。成分 (A) 與鋁啞烷 (B) 彼此接觸之順序並不特別重要。

除了以上之較佳鋁啞烷，依照本發明之成分 (B) 之定義亦包括鎵啞烷 (其中，在前式中，存在鎵代替鋁) 及錫啞烷，其在金屬錯合物之存在下作為用於烯烴聚合之共觸媒之用途為已知的，例如，由 US5,128,295 及 US5,258,475 專利得知。

依照本發明之另一個較佳狀態，該觸媒可藉由將包括至少一種具有式 (VI) 之錯合物之成分 (A) 接觸包括至少一種可與具有式 (VI) 之錯合物反應之 M' 化合物或有機金屬混合物之成分 (B) 而得到，由此得知，一方面在至少一種中性化合物，及另一方面在一種包括含配位於配位基 IAP 之金屬 M 之陽離子之離子性化合物，及一種含金屬 M' 之有機非配位陰離子 (其負電荷不限於多中心結構)，形成如以上定義 σ -鍵結基 X。

適合作為以上型式之游離系統之成分 (B) 較佳為選自鋁而且特別是硼之許多種有機化合物，例如，由以下通式表示者：



其中代號 "w" 為範圍為 0 至 3 之整數，各 R_C 基獨立地表示具有 1 至 10 個碳原子之烷基或芳基基團，及各 R_D 基獨立地表示部份地或較佳為完全氟化之具有 4 至 20 個碳原子之芳基基團。

五、發明說明 (15)

該化合物通常以成分(B)中原子M'與具有式(VI)之錯合物中原子M之間之比例在0.1至15,較佳為0.5至10,更佳為1至6之範圍內之量使用。

成分(B)可包括單一化合物,其一般為離子性化合物,或者,特別是在具有式(VI)之化合物中無X為烷基時,依照以上所指定,為此化合物與烷化劑(如MAO),或較佳為與在各烷基殘基具有1至8個碳原子之三烷基鋁(例如,AlMe₃、AlEt₃、Al(i-Bu)₃)之組合。

通常,依照本發明之此後者狀態,離子型催化系統之形成較佳為在惰性液體介質中進行,更佳為烴。成分(A)與(B)之選擇(較佳為彼此組合)及使用之特定方法可視分子結構及所需之結果而定,其依照在熟悉此技藝者可得之指定文獻中對於過渡金屬與亞胺配位基之其他錯合物所類似地敘述者,例如,L.K. Johnson等人之刊物"Journal of the American Chemical Society, 第117卷(1995), 第6414-6415頁",及G. van Koten與K. Vrieze之"Advances in Organometallic Chemistry, 第21卷, 第151頁"。

這些方法之實例定性地略示於以下提供之表中,然而,其不限制本發明之全部範圍:

(m₁) 藉由以離子性化合物(其陽離子可反應該取代基之一以形成中性化合物,而且其陰離子為許多種非配位及可分散負電荷)接觸具有以上通式(VI)之錯合物(其中至少一個配位基X為氫或烷基基團);

五、發明說明 (16)

(m₂) 藉由以 10/1 至 300/1 之莫耳過量使用烷化劑，較佳為三烷基鋁，繼而以對金屬 M 為大約化學計量之量或稍微過量之強路易士酸，例如，參(五氟苯基)硼，反應具有前式 (VI) 之錯合物，

(m₃) 藉由 10/1 至 100/1，較佳為 100/1 至 500/1 之莫耳過量之三烷基鋁或式 AlR'' Z_{3-m} 之烷基鋁鹵化物，接觸及反應具有前式 (VI) 之錯合物，其中：R'' 為線形或分支 C₁-C₈ 烷基，或其一種混合物，Z 為鹵素，較佳為氯或溴，及 "m" 為範圍為 1 至 3 之數字；

繼而以離子性化合物中之 B 或 Al 與具有式 (V) 之錯合物中之 M 原子之比例在 0.1 至 15，較佳為 1 至 6 之範圍內之量，將至少一種上述型式之離子性化合物加入如此得到之組成物中。

參考以下刊物中之離子性金屬錯合物之形成，其內容在此併入作為參考，敘述藉由與依照本發明具有式 (VI) 之錯合物反應，而可製造離子性催化系統之游離離子性化合物或多成分反應性系統之實例：

--W. Beck 等人之 Chemical Reviews, 第 88 卷 (1988), 第 1405-1421 頁；

--S.H. Stares 之 Chemical Reviews, 第 93 卷 (1993), 第 927-942 頁；

--公告之歐洲專利申請案號：EP-A 277,003、EP-A 495,375、EP-A 520,732、EP-A 427,697、EP-A 421,659、EP-A 418,044；

五、發明說明(17)

--公告之國際專利申請案號：W0 92/00333、W0 92/05208。

已發現這些離子性活化劑系統對於具有式(VI)之錯合物之行為及反應性本質上類似在烯烴聚合中作為觸媒之Ti與Zr之金屬錯合物之情形所觀察到的。依照本發明之催化系統之特定特徵因此應視為本質上由於具有式(VI)之錯合物之存在，或在形成活化催化系統時由其衍生之產物所造成。

亦包括於本發明之範圍中為包括二或更多種具有式(VI)之錯合物彼此混合之催化系統。在如此製造之聚烯烴需要較寬分子量分布時，基於具有不同催化活性之錯合物混合物之本發明觸媒可有利地用於聚合。

依照本發明之另一個狀態，為了製造用以形成烯烴聚合之觸媒之固體成分，以上之錯合物亦可支撐在惰性固體上，較佳為其包括Si及/或Al之氧化物，例如，矽石、氧化鋁或矽鋁酸鹽。對於該觸媒之支撐，可使用已知之支撐技術，其通常包括載體（其視情況地藉由加熱至超過200°C之溫度活化）及本發明催化系統之一或兩種成分(A)與(B)在適合之惰性介質中之接觸。為了本發明之目的，不需要將兩種成分都支撐，因為亦可僅有具有式(VI)之錯合物，或如以上所定義之B、Al、Ga或Sn之有機化合物，存在於載體之表面上。在後者之情形，繼而在形成對聚合為活性之觸媒時，將不存在於表面上之成分接觸支撐成分。

亦包括於本發明之範圍為錯合物，及基於其之催化系

五、發明說明 (18)

統，其已藉將後者官能化及形成固體與前式(VI)包括之錯合物之共價鍵而支撐在固體上。

一或更多種其他添加物或成分可視情況地加入依照本發明之催化系統，及兩種成分(A)與(B)，以使其滿足特定之需求。可包括於本發明及/或本發明觸媒之形成之添加劑或成分為惰性溶劑，例如，脂族及/或芳族烴、脂族與芳族醚、弱配位添加物(路易士鹼)(其選自，例如，不可聚合烯烴及立體阻礙或弱電子性醚)、鹵化劑(如鹵化矽)、氯化烴(較佳為氯化)等。

成分(A)與(B)藉由彼此接觸而形成本發明之觸媒，其較佳為在範圍為20至60℃之溫度，及10秒至10小時，更佳為30秒至5小時之時間。

如上所述，廣義而言，依照本發明之催化系統適合用於進行 α -烯烴之任何(共)聚合方法，其依序形成本發明之目的。由於所使用催化系統之特定活性及長效期，任何通常用於 α -烯烴之聚合方法之條件之組合可以令人滿意之結果進行。

依照本發明之催化系統可在實質上所有已知之 α -烯烴之(共)聚合方法中以優良之結果使用，不論是連續或分批、單或多步驟，例如，視情況地在惰性稀釋劑之存在下，在低(0.1-1.0MPa)、中(1.0-10MPa)或高(10-150MPa)壓之壓力，在範圍為20°至250℃之溫度。可方便地使用氫作為分子量調節劑。

這些方法可在通常包括脂族或環脂族飽和烴(其具有

五、發明說明()

3 至 8 個碳原子) 之稀釋劑之溶液或懸浮液中進行, 但是亦可包括單體, 例如, 如在乙烯與丙烯在液態丙烯中之已知共聚合方法。引入聚合混合物中之觸媒量較佳為選擇使用過渡金屬之濃度範圍為 10^{-4} 至 10^{-8} 莫耳 / 公升。

或者, 聚合可在氣相中進行, 例如, 在流體床反應器中, 其通常在範圍為 0.5 至 5 MPa 之壓力及在範圍為 50 至 150°C 之溫度。

依照本發明之特定狀態, 藉由接觸成分 (A) 與 (B) 而分別地製備 (預先形成) 用於 α -烯烴之 (共) 聚合之催化系統, 繼而引入聚合環境中。催化系統可首先裝入聚合反應器中, 繼而為含被聚合烯烴或烯烴混合物之試劑混合物, 或者將已含試劑混合物之預先形成之催化系統裝入反應器中, 或者, 最後為可將試劑混合物及催化系統同時進料至反應器中。

依照本發明之另一個狀態, "原位" 形成觸媒, 例如, 藉由將成分 (A) 與 (B) 分別地引入含預先選擇之烯烴單體及可能之非烯烴共單體之聚合反應器中。催化系統之此後者形成技術之用法應由熟悉此技藝者適當地評估, 以確定彼此為反應性之特定成分之同時存在不造成異於預期之結果。

例如, 在成分 (A) 為預先形成之具有式 (VI) 之錯合物, 及 (B) 為第 13 族金屬之有機氧化化合物 (特別是鋁噁烷) 時, 原位製備技術為適合的。就催化系統製備之快

五、發明說明(²⁰)

速性及設備而言，同樣方便為在相同之反應環境中，藉由以上指定之相對量混合（同時或較佳為在兩個接續步驟中）具有式(V)之IAP配位基、金屬 $M(X)_n$ 之適當鹽及鋁噁烷，而使用原位技術。依照以上" m_2 "與" m_3 "定義之一般方法之一，IAP配位基、金屬M之鹽及鋁噁烷（或其他之烷化劑）之間之接觸及反應，繼而非配位游離化合物之加成，已證明就反應性而言，在特定情形中對於依照本發明之離子性催化系統之原位製備較不利。在此情形中，較佳為藉由反應烷基鋁（或其他之烷化劑）與游離化合物而預先形成具有式(VI)之錯合物，其繼而用於選用之原位製備。

依照本發明之觸媒可以優良之結果使用，而在乙烯之聚合中產生線形聚乙烯，及在乙烯與丙烯或高碳 α -烯烴（較佳為具有4至10個碳原子）之共聚合中產生具有不同特徵之共聚物，其視特定之聚合條件及 α -烯烴之量與結構而定。例如，可得到具有範圍為0.880至0.940之密度，及具有範圍為10,000至2,000,000之分子量之線形聚乙烯。在低或中密度線形聚乙烯（已知視密度而簡稱為ULDPE、VLDPE及LLDPE）之製造中較佳地作為乙烯之共單體之 α -烯烴為1-丁烯、1-己烯及1-辛烯。

本發明之觸媒亦可方便地用於乙烯與丙烯之共聚合方法中，而產生可藉過氧化物硬化且極抗老化及降解之飽和彈性共聚物，或在乙烯、丙烯與具有5至20個碳原子之非共軛二烯之三聚合中，得到EPDM型之可硬化橡膠。

五、發明說明 (²¹)

在這些後者方法中，已發現本發明之觸媒在聚合條件下可製造具有特別之高二烯含量及平均分子量之聚合物。

依照本發明之特別狀態，以上之(共)聚合方法亦適合 α -烯烴(特別是乙烯)與非烴可聚合不飽和單體(例如，丙烯酸及甲基丙烯之酯)之共聚合。

依照已知之技術，本發明之觸媒亦可用於具有至少3個碳原子之 α -烯烴之同元-及共-聚合方法，視具有式(VI)之錯合物之本性及單體之型式而定，其以優良之產率產生非規、順聯或間規聚合物，適合此目的之 α -烯烴為具有3至20個碳原子者，視情況地亦包括鹵素或芳族核，例如，丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-癸烯及苯乙烯。

本發明更藉以下之實例敘述，然而，其純粹為了描述目的為提供，而且不限制本發明本身之全部範圍。

實例

用於以下實例之分析技術及特徵化方法列於以下且簡要地敘述。

¹H-NMR光譜由Bruker MSL-300型之核磁共振光譜儀記錄，其在各實例使用CDCl₃作為溶劑。

烯烴聚合物之分子量之測量藉凝膠穿透層析術(GPC)進行。樣品之分析在135°C以WATERS 150-CV層析儀在1,2,4-三氯苯(以Santonox安定之)中進行，其使用Waters示差折射器作為偵測器。

層析分離以一組3個各具有10³、10⁴、10⁵ Å之孔

五、發明說明 (22)

度，及 2 個具有 10^6 \AA 之孔度之 μ -Styragel HT 管柱 (Waters 公司) 得到，其中建立 1 毫升 / 分鐘之溶析液流速。

數據以 Maxima 820 軟體第 3.30 版 (Millipore 公司) 得到及處理；數量 (M_n) 及重量 (M_w) 平均分子量計算藉由以選自具有 6,500,000-2,000 範圍內分子量之聚苯乙烯標準品用於校正之通用校正進行。

依照本發明之新穎錯合物之 X-射線之結構測定在 Siemens AED 繞射計進行。

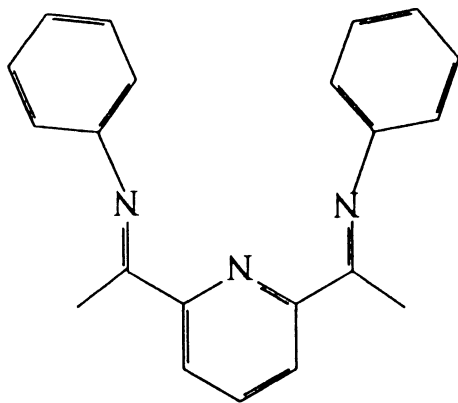
在實例中敘述之製備時，使用以下之商業試劑：

2,6-二乙醯基吡啶	FLUKA 公司
2,6-二異丙基苯胺	ALDRICH 公司
2-三級丁基苯胺	ALDRICH 公司
某基苯胺	ALDRICH 公司
在二乙醚中之 1M 甲基鋰 (MeLi)	ALDRICH 公司
在己烷中之 2.5M 丁基鋰 (BuLi)	ALDRICH 公司
甲基鋁嗎烷 (MAO) (Eurecene 5100 10T, 10 重量% 之 Al 於甲苯中)	WITCO 公司

所使用及以上未示之試劑及 / 或溶劑為常在實驗台及以工業規模使用者，而且全部可易於由熟悉此技藝之商業操作者發現。

實例 1 (比較性)：2,6-二乙醯基吡啶-貳 (苯基亞胺) 之製備：

五、發明說明 (²³)



將 2.10 毫升之苯胺 (0.023 莫耳)、5 毫升之甲醇及 0.25 毫升之甲酸裝入玻璃燒瓶中。形成清澈之溶液，其中在室溫逐滴加入溶於 20 毫升甲醇之 1.90 克之 2,6-二乙醯基吡啶 (0.012 莫耳)。在約 1 小時之反應後，藉過濾回收黃色結晶固體，以冷甲醇清洗之且在室溫在真空下乾燥。

得到 1.81 克之產物，其基於以下之特徵證明為所需化合物：

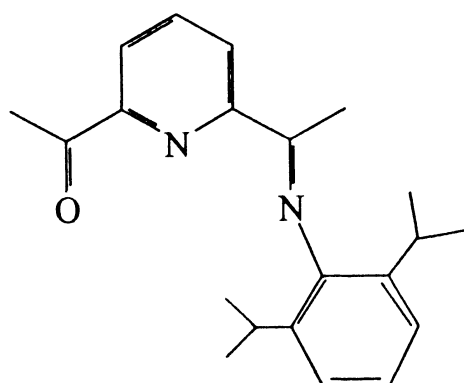
元素分析

元素	C%	H%	N%
$C_{21}H_{19}N_3$ (MW=313.4) 之計算值	80.5	6.11	13.4
實驗值	80.9	6.13	13.6

IR 光譜：2,6-二乙醯基吡啶並無集中在 1700 cm^{-1} 之羰基之帶，而存在歸因於 $\nu_{C=N}$ 振動之在 1632 cm^{-1} 之帶。

實例 2：具有苯胺 / 吡啶比例 ~ 2 之 1-[6-[2,6-二異丙基苯基]-乙烷亞醯胺基]-2-吡啶基]-1-乙酮 (VII) 之製備

五、發明說明 (24)



(VII)

採用如前實例 1 之相同步驟 唯一之差別為使用 4.34 毫升之 2,6-二異丙基苯胺取代 2.10 毫升之苯胺。

最後得到 2.53 克之淡黃色固體 (熔點 = 186-187 °C)。
其基於以下之特徵對應所需化合物 (VII)：

元素分析

元素	C%	H%	N%
C ₂₁ H ₂₅ N ₂ O (MW=322) 之計算值	78.2	8.13	8.69
實驗值	77.8	8.24	8.51

IR 光譜：存在 2 個集中在 1699 公分⁻¹ 及 1647.6 公分⁻¹ 之強度相等之帶，其各歸因於 $\nu_{C=O}$ 與 $\nu_{C=N}$ 。

¹H NMR (來自 TMS 之 δ 轉移)：1.16 (d, 12H)；2.27 (s, 3H)；2.73 (m, 2H)；2.80 (s, 3H)；7.17 (m, 3H)；7.95 (t, 1H)；8.15 (d, 1H)；8.57 (d, 1H)。

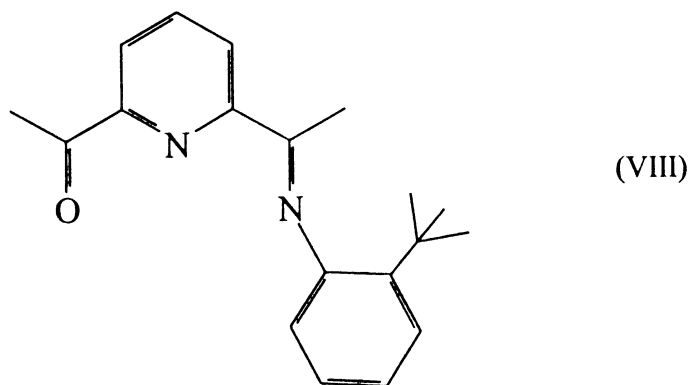
實例 3：具有苯胺 / 吡啶比例 ~ 1 之 1-{6-[2,6-二異丙基苯基]-乙烷亞醯胺基}-2-吡啶基}-1-乙酮 (VII) 之製備

採用如實例 2 之相同步驟，但是使用 2.70 毫升 (0.014

五、發明說明 ()²⁵

莫耳)之2,6-二異丙基苯胺。最後,產生由THF/乙醇之1/1體積/體積混合物再結晶。以此方式得到2.4克之淡黃色固體,其具有如前實例2得到之相同特徵。

實例4:1-{6-[2-三級丁基苯基]-乙烷亞醯胺基}-2-吡啶基}-1-乙酮(VIII)之製備



採用如前實例1之相同步驟,但是使用3.43克之2-三級丁基苯胺(0.023莫耳)取代2.10毫升之苯胺。

得到2.83克之淡黃色固體(熔點=166-167°C),其基於以下之特徵對應所需化合物:

元素分析

元素	C%	H%	N%
C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O(MW=294.40)之計算值	77.5	7.53	9.52
實驗值	78.0	7.60	9.65

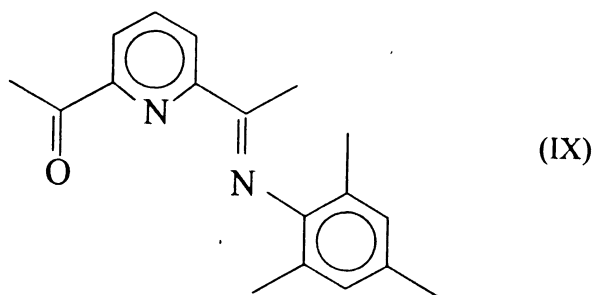
IR光譜:存在2個集中在1649.5公分⁻¹及1644.5公分⁻¹之強度相等之帶,其各歸因於 $\nu_{C=O}$ 與 $\nu_{C=N}$ 。

¹H NMR(來自TMS之 δ 轉移): 1.39(s, 9H); 2.41(s,

五、發明說明 (26)

3H); 2.80 (s, 3H); 6.54 (dd, 1H); 7.24 (m, 2H);
7.43 (dd, 1H); 7.95 (t, 1H); 8.13 (d, 1H); 8.50 (d,
1H)。

實例 5: 1-{6-[2,4,6-三甲基苯基]-乙烷亞醯胺基}-2-吡
啶基}-1-乙酮 (IX) 之製備:



將 0.937 克之 2,6-二乙醯基吡啶 (5.70 莫耳) 溶於含 9
毫升甲醇之 50 毫升燒瓶中。然後加入 0.80 毫升之某基苯
胺 (5.70 莫耳) 及 2 滴甲酸，而且混合物在室溫反應。在
16 小時後，過濾此時形成之結晶固體，由倡言醇清洗之。

得到 1.2 克之淡黃色固體 (熔點 = 117°C)，其基以下之特
徵證明包括所需化合物 (IX):

元素分析

元素	C%	H%	N%
C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O (MW=280) 之計算值	77.25	7.2	10.0
實驗值	77.1	7.2	9.9

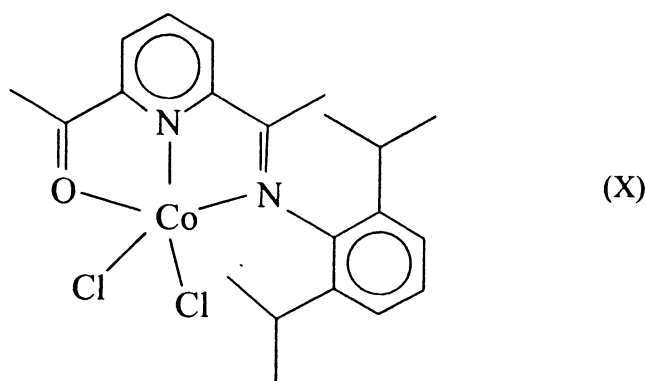
IR 光譜: 存在 2 個集中在 1698 公分⁻¹ 及 1636.8 公分⁻¹ 之
強度相等之帶，其各歸因於 $\nu_{C=O}$ 與 $\nu_{C=N}$ 。

¹H NMR (來自 TMS 之 δ 轉移): 2.0 (s, 6H); 2.23 (s, 3H);

五、發明說明 (²⁷)

2.30 (s, 3H); 2.79 (s, 3H); 6.90 (s, 2H); 7.93 (t, 1H); 8.12 (d, 1H); 8.56 (d, 1H)。

實例 6: 錯合物 {1-[6-[2,6-二異丙基苯基]-乙烷亞醯胺基]-2-吡啶基}-1-乙酮}-鈷二氯鹽 ((X) 中所圖示之結構) 之合成



將 5 毫升之正丁醇、0.16 克如前實例 2 所述之 2,6-乙醯基單 (2,6-二異丙基苯胺) 吡啶 (0.5 毫莫耳)、及 0.24 克之 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0 毫莫耳) 裝入 50 毫升燒瓶內。將混合物加熱至回流溫度 10 分鐘。在冷卻時，綠色固體沈澱，將其過濾及以正丁醇清洗。得到 0.28 克之所需錯合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

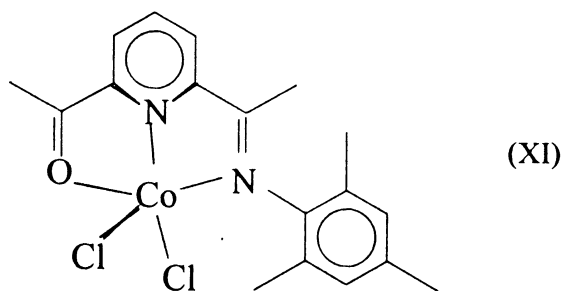
裝 · 訂

五、發明說明 (28)

元素分析

元素	C%	H%	N%
$C_{21}H_{26}N_2OCl_2Co$ (MW=452.3) 之計算值	55.76	5.75	6.19
實驗值	55.9	5.85	6.16

實例 7: 錯合物 {1-{6-[2,4,6-三甲基苯基]-乙烷亞醯胺基}-2-吡啶基}-1-乙酮}-鈷二氯鹽 ((XI) 中所圖示之結構) 之合成



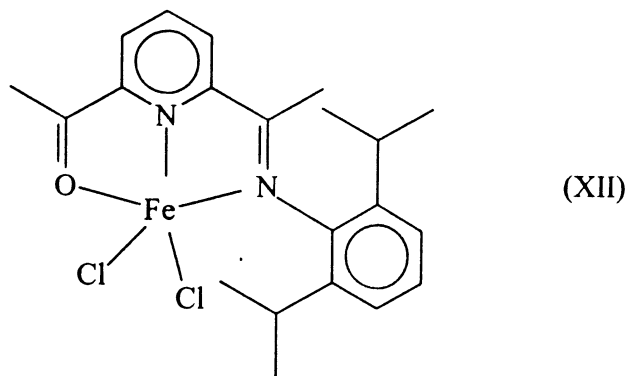
將溶於 30 毫升正丁醇之 0.35 克之 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (1.4 毫莫耳) 裝入 50 毫升燒瓶中。加入 0.48 克之 {1-{6-[2,4,6-三甲基苯基]-乙烷亞醯胺基}-2-吡啶基}-1-乙酮 (1.7 毫莫耳)。在室溫靜置時，綠色結晶沈澱，將其過濾而分離及首先以正丁醇繼而以乙醚清洗。最後得到 0.40 克包括所需錯合物之結晶固體。

五、發明說明 (29)

元素分析

元素	C%	H%	N%
C ₁₈ H ₂₀ N ₂ OCl ₂ Co (MW=409.9) 之計算值	52.69	4.87	6.83
實驗值	52.6	5.20	6.60

實例 8: 錯合物 {1-{6-[2,6-二異丙基苯基]-乙烷亞醯胺基}-2-吡啶基}-1-乙酮}-鐵二氯鹽 ((XII) 中所圖示之結構) 之合成



將 25 毫升之無水 THF、0.58 克之無水 FeCl₂、及 1.47 克如以上實例 2 所述而製備之 2,6-乙醯基單(2,6-二異丙基苯胺)吡啶(4.5 毫莫耳), 在氫流中裝入裝有磁性攪拌器之有尾玻璃試管中。

混合物在室溫反應 24 小時。在真空下去除溶劑且回收藍色結晶固體, 其證明為所需錯合物。

五、發明說明 (30)

元素分析

元素	C%	H%	N%
C ₂₁ H ₂₆ N ₂ OCl ₂ Fe (MW=449) 之計算值	56.14	5.79	6.24
實驗值	55.7	5.77	6.09

實例 9 (比較性): 乙烯之聚合

將 0.05 毫莫耳之錯合物 [2,6-二乙醯基吡啶貳 (2,6-二異丙基苯基亞胺)] 鈷二氯鹽 (如上述國際專利申請案 W0 98/27124 之實例 7 所述而製備) 溶於 150 毫升之無水甲苯中, 繼而將 2.5 毫升之 MAO (在甲苯中之 1.57M 溶液) (Al/Co 比例 = 80) 裝入 (在 2 小時之期間進行真空氮操作至少 3 次之後且在靜態真空條件下) 裝有推進攪拌器、氣體入口閥、熱偶外套、及裝載含催化系統成分之溶液之閥之 300 毫升體積 Buchi 玻璃熱壓器中。此時開始攪拌, 而且以乙烯將熱壓器加壓至 0.7MPa, 壓力在全部試驗期間保持固定。溫度在 30 分鐘後由起初 25℃ 增至 54℃。在此階段, 將熱壓器去壓且藉 20 毫升甲醇之加成停止聚合。藉由在約 600 毫升以 HCl 酸化之甲醇中沈澱而回收聚合物, 過濾及在 50℃ 在真空下乾燥約 8 小時。

最後得到 16.5 克具有以下 GPC 測量之特徵之聚乙烯 (活性 330 克 ρ_C / 毫莫耳 C_0): $M_n = 3580$, $M_w = 11,453$, $M_n / M_w = 3.2$ 。

實例 10 (比較性):

五、發明說明 (31)

採用用於以上實例 9 之相同步驟及相同試劑，唯一之差別為裝載 0.025 毫莫耳之錯合物 [2,6-二乙醯基吡啶貳 (2,6-二異丙基苯基亞胺)] 鈷二氯鹽及 0.8 毫升之 MAO 溶液 ($Al / Co = 50$)。在聚合時，溫度在 30 分鐘後由起初 $29^{\circ}C$ 增至 $50^{\circ}C$ 。

最後得到 13.2 克具有以下以 GPC 測量之特徵之聚乙烯 (活性 582 克 $PE / 毫莫耳 Co$) : $M_n = 4317$, $M_w = 13,019$, $M_n / M_w = 3.01$ 。

實例 11: 乙烯之聚合

採用如實例 9 之相同步驟，唯一之差別為裝載 0.049 毫莫耳之錯合物 [2,6-二乙醯基吡啶貳 (2,6-二異丙基苯基亞胺)] 鈷二氯鹽及 2.5 毫升之 MAO 溶液 ($Al / Co = 80$)。在聚合時，溫度在 30 分鐘後由起初 $25^{\circ}C$ 增至 $42^{\circ}C$ 。

最後得到 10 克具有以下以 GPC 測量之特徵之聚乙烯 (活性 150 克 $PE / 毫莫耳 Co$) : $M_n = 1683$, $M_w = 12,673$, $M_n / M_w = 7.5$ 。

實例 12:

採用如實例 9 之相同步驟，唯一之差別為裝載 0.025 毫莫耳之錯合物 {1-{6-[2,6-二異丙基苯基)乙烷亞醯胺基]-2-吡啶基}-1-乙酮} 鈷二氯鹽 (依照前實例 5 而得到) 及 0.8 毫升之 MAO 溶液 ($Al / Co = 50$)。在聚合時，溫度在 30 分鐘後由起初 $23^{\circ}C$ 增至 $34^{\circ}C$ 。

最後得到 5.5 克具有以下以 GPC 測量之特徵之聚乙烯 (活性 220 克 $PE / 毫莫耳 Co$) : $M_n = 1862$, $M_w = 15,033$,

五、發明說明 (32)

$$M_n / M_w = 8.1。$$

各比較上述之實例 11 與 12，及比較例 9 與 10，其各代表包括國際專利申請案 W0 98/27124 之最適當已知技藝，可見到依照本發明之方法（其基於具有式 (VI) 之單亞胺錯合物用於聚合乙烯之用法）可製造具有可比擬分子量，而且具有雖低但仍為相同程度之聚合活性之聚合物。考慮具有式 (VI) 之單亞胺錯合物之製備遠比對應貳亞胺錯合物之製備快及簡單，應了解，依照本發明之聚合方法不僅創新及出乎意料，而且在各種組成元素之整體評價程度亦為有利的。事實上，如果一方面具有式 (VI) 之錯合物有較低（但在任何情形為重要的）之活性，其被相同錯合物之較大可得性及方便性補償，最終結果為此方法仍為較方便的。

實例 13

採用如實例 9 之相同步驟，唯一之差別為裝載 0.025 毫莫耳之錯合物 {1-{6-[2,6-二異丙基苯基)乙烷亞醯胺基]-2-吡啶基}-1-乙酮}鐵二氯鹽（依照前實例 8 而得到）及 1.6 毫升之 MAO 溶液液 (Al/Fe=100)。在聚合時，溫度在 30 分鐘後由起初 23℃ 增至 30℃。最後得到 5.2 克之聚乙烯（活性 208 克 PE / 毫莫耳 Co）。

實例 14

採用如實例 9 之相同步驟，唯一之差別為裝載 0.05 毫莫耳之鹽（乙醯基醋酮酸）鈷、0.075 毫莫耳之配位基 [2,6-二乙醯基吡啶單 (2,6-二-異丙基苯基亞胺)] 取代預先

五、發明說明 (33)

形成之鈷金屬錯合物，以促進活性錯合物之原位形形。
繼而裝載 1.24 毫升具有活化劑功能之 MAO 溶液 (Al / Co =
80)。溫度在 30 分鐘後由起初 24℃ 增至 30℃。得到 2.6 克
具有以下以 GPC 測量之特徵之聚乙稀 (活性 52 克 PE / 毫
莫耳 Co) : $M_n = 1964$, $M_w = 16,695$, $M_n / M_w = 8.4$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 可於 α -烯烴(共)聚合之觸媒中
使用之新穎金屬錯合物)

可用以形成催化系統之具有式 $(IAP)M(X)_n$ 之有機金屬錯合物, 其中:

M 為選自過渡金屬與鑰系之金屬, 其氧化狀態 "s" 為正且異於零;

各 X 獨立地為一組在離子對中和如陰離子或具 " σ " 型共價鍵而鍵結至金屬之陰離子性本性;

"n" 表示足以中和金屬 M 之形式電荷 "+s" 之 X 基數量; 及

(IAP) 表示包括 2,6-二醯基吡啶之單亞胺之中性鍵結。

該錯合物以相當簡單之方法製備, 而且可組合適合之共觸媒(例如, 鋁噶烷)而在 α -烯烴(特別是乙烯)之一般(共)聚合方法中作為觸媒。

英文發明摘要(發明之名稱: New metal complexes which can
be used in catalysis for the
(co) polymerization of α -olefins)

Organometallic complex having the formula $(IAP)M(X)_n$ which can be used for the formation of catalytic systems wherein:

M is a metal selected from transition metals and lanthanides, in oxidation state "s" positive and different from zero;

each X is independently a group of an anionic nature bound to the metal as an anion in an ionic couple or with a covalent bond of the " σ " type;

"n" expresses the number of X groups sufficient for neutralizing the formal "+s" charge of the metal M, and

(IAP) represents a neutral bond consisting of a monoimine of 2,6-diacetylpyridine.

Said complex is prepared with relatively simple methods and can be used, combined with a suitable co-catalyst, such as for example, an aluminoxane, as catalyst in normal (co)polymerization processes of α -olefins, and especially ethylene.

公告本

91.9.13 修正
年 月 日
補充

申請日期	89.8.7
案 號	89115696
類 別	C08F 10/00

A4
C4

546308

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 (91年9月修正)

一、發明 名稱	中 文	可於 α -烯烴(共)聚合之觸媒中 使用之新穎金屬錯合物
	英 文	New metal complexes which can be used in catalysis for the (CO) polymerization of α -olefins
二、發明人 創作	姓 名	1. 安娜桑瑪茲 (Anna SOMMAZZI) 2. 芭芭拉米蘭妮 (Barbara MILANI) 3. 安東尼奧布羅托 (Antonio PROTO) 4. 簡尼寇索 (Gianni CORSO) 5. 佐凡尼梅斯川尼 (Giovanni MESTRONI) 6. 法蘭西斯寇馬西 (Francesco MASI) 1-6 皆屬義大利
	國 籍	
三、申請人	住、居所	1. 義大利日內瓦聖瑪格麗達里歌馬茲尼廣場10號 2. 義大利葛里賈德聖米雪街17號 3. 義大利諾瓦拉法拉街59號 4. 義大利鄔町卡林諾波斯寇班度街1號 5. 義大利翠斯特凱斯達尼托街27號 6. 義大利羅迪聖安喬魯羅迪簡諾加凡尼街7號
	姓 名 (名稱)	伊尼奇公司 Enichem S.p.A.
三、申請人	國 籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利米蘭聖度納托皮皮薩波瑞尼1號
三、申請人	代 表 人 姓 名	馬可熱那利 (Marco GENNARI)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

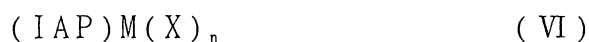
公告本

六、申請專利範圍

第 89115696 號「可於 α -烯烴(共)聚合之觸媒中使用之新穎金屬錯合物」專利案 (92 年 5 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種選自過渡金屬及鐳系之金屬 M 之具有下式 (VI) 之錯合物：



其中：金屬 M 係選自氧化狀態 "s" = +2 之 Fe、Co、Ru、Rh 與 Ir；

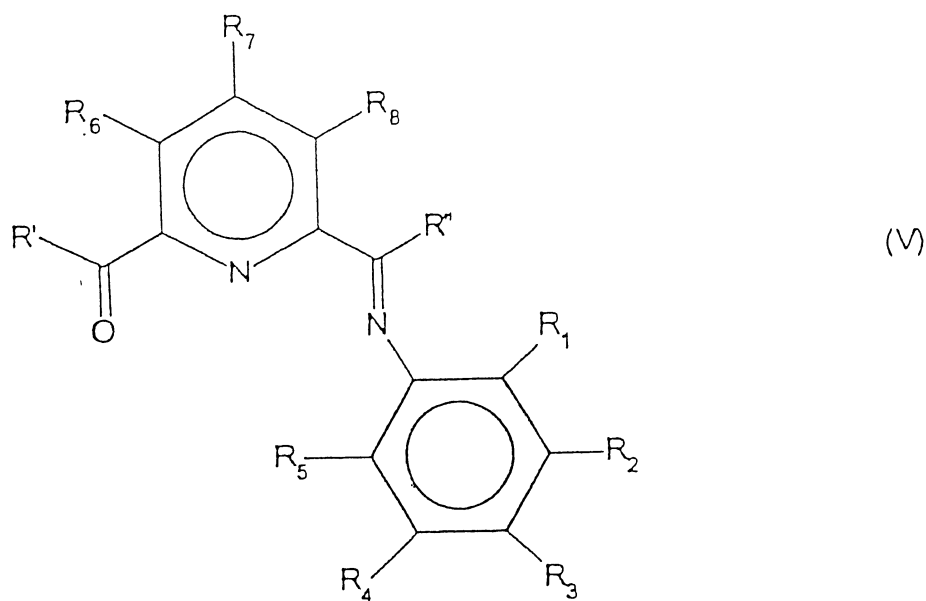
陰離子性本性之配位基 (X)_n 選自鹵化物、硫酸鹽、及酸硫酸基、烷基-與芳基-磺酸基、磷酸鹽與多磷酸鹽、烷基-與芳基-磷酸基、氫化物、具有 1 至 15 個碳原子之線形、環形或分支烷基、具有 1 至 20 個碳原子之烷基矽烷基、具有 6 至 15 個碳原子之芳基、具有 1 至 10 個碳原子之烷氧基或硫烷氧基、羧酸基或二羧酸基、具有 2 至 15 個碳原子之二烷基醯胺或烷基矽烷基醯胺基；

"n" 表示足以中和金屬 M 之形式電荷 "+s" 之 X 基數量而且如果所有之 X 基為單價則其等於 "s"；
及

(IAP) 表示包括中性有機配位基；

其特徵為在該配位基 (IAP) 中係包括具有以下通式 (V) 之 2,6-二醯基吡啶之單亞胺：

六、申請專利範圍



其中：R'與R''獨立地為氫或具有1至10個碳原子之脂族烴基團，各 R_i ($i=1-8$)獨立地為氫、鹵素或 C_1-C_{10} 烷基，或 C_6-C_{15} 芳基，其在 R_1 或 R_5 至少之一為烴基團。

2. 如申請專利範圍第1項之具有式(VI)之錯合物，其中在具有式(V)之配位基(IAP)中， R_1 與 R_3 均為甲基或乙基，或其中至少之一為具有3至10個碳原子之分枝烷基。
3. 如申請專利範圍第2項之具有式(VI)之錯合物，其中 R_1 與 R_5 基均為異丙基、二級丁基、三級丁基、環己基或苄基。
4. 一種用於 α -烯烴之(共)聚合之催化劑組成物，此烯烴係包括至少為下列2種成分之一或其彼此組合：

六、申請專利範圍

- (A) 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之具有式 (VI) 之選自週期表第 8 至 9 族之過渡金屬與 Ir 之金屬 M 之錯合物；
- (B) 包括至少一種元素 M' 之有機化合物之共觸媒，M' 係選自硼、鋁、鋅、鎂、鎵及錫之元素。
5. 如申請專利範圍第 4 項之催化劑組成物，其中共觸媒 (B) 中之元素 M' 係選自硼與鋁。
6. 如申請專利範圍第 5 項之催化劑組成物，其中共觸媒 (B) 是線形或環形聚合鋁喹烷。
7. 如申請專利範圍第 6 項之催化劑組成物，其中形成共觸媒 (B) 之鋁喹烷中之鋁與形成成分 (A) 之具有式 (VI) 之錯合物中之金屬 M 之間之原子比例範圍為 100 至 5000。
8. 如申請專利範圍第 5 項之催化劑組成物，其中共觸媒 (B) 包括至少一種硼之化合物或有機金屬化合物之混合物，其係能夠與具有式 (VI) 之錯合物起反應，抽離如以上定義之 σ -鍵配位基 X 而使得一方面形成至少一種中性化合物，且另一方面形成一種由含配位於配位基 (IAP) 之金屬 M 的陽離子及一種含金屬 M' 之有機非配位陰離子（其負電荷不限於多中心結構）所組成的離子性化合物。
9. 如申請專利範圍第 8 項之催化劑組成物，其中成分 (B) 中之硼原子及具有式 (VI) 之錯合物中之原子 M

六、申請專利範圍

之間之原子比例範圍為 0.5 至 10。

10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之催化劑組成物，其中具有式 (VI) 之錯合物中之配位基 X 係選自於陰離子性本性之配位基鹵化物、硫酸鹽、及酸硫酸基、烷基-與芳基-磺酸基、磷酸鹽與多磷酸鹽、烷基-與芳基-磷酸基、氫化物、具有 1 至 15 個碳原子之線形、環形或分支烷基、具有 1 至 20 個碳原子之烷基矽烷基、具有 6 至 15 個碳原子之芳基、具有 1 至 10 個碳原子之烷氧基或硫烷氧基、羧酸基或二羧酸基、具有 2 至 15 個碳原子之二烷基醯胺或烷基矽烷基醯胺基；而且共觸媒 (B) 除了金屬 M' 之離子性化合物亦包括烷化劑，其包括在各烷基殘基具有 1 至 8 個碳原子之烷基鋁或烷基鋁鹵化物。
11. 一種 α -烯烴之(共)聚合方法，其特徵為連續或分批、單或多步驟，在惰性稀釋劑之存在下，在低(0.1-1.0MPa)、中(1.0-10MPa)或高(10-150MPa)壓，在範圍為 20° 至 250°C 之溫度，至少一種 α -烯烴在以下條件之接觸如申請專利範圍第 4 至 10 項中任一項之催化劑組成物。
12. 如申請專利範圍第 11 項之(共)聚合方法，其在包括具有 3 至 8 個碳原子之脂族或環脂族或芳族烴之惰性液體之存在下進行，其中 α -烯烴包括 2 至 20 個碳原子，而催化劑組成物中具有式 (VI) 之化合

六、申請專利範圍

物之金屬 M 具有範圍為 10^{-8} 至 10^{-4} 莫耳 / 公升之濃度。

13. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之(共)聚合方法，其中 α -烯烴為乙烯或乙烯與不同之可聚合不飽和單體之混合物。
14. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之(共)聚合方法，其中催化劑組成物為如申請專利範圍第 6 或 7 項之催化劑組成物。