

公告本

申請日期	86 9 11
案 號	86 113216
類 別	C08F4/00

A4
C4

424100

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	聚合反應催化劑
	英 文	POLYMERISATION CATALYST
二、發明 人	姓 名	(1)伯吉特 A. 多芮特 (2)依恩 R. 李多 (3)克里斯多夫·雪柏 (4)喬安娜 C. 史提屈伯格
	國 籍	(1)德國 (2)(3)(4)英國
	住、居所	(1)英國密得塞斯郡均肯罕·漢彌爾頓路60號 (2)英國素里郡薩瑪斯迪頓·麥納路北188號 (3)英國密得塞斯郡史坦斯恩·阿思潘克羅斯12號 (4)英國倫敦塔橋·女皇伊莉莎白街圓環207號
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅
	代 表 人 姓 名	蘇珊 J. 戴伊

424100.

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

英 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☐ 有 ☒ 無 主 張 優 先 權
1996,9,12 9619081.4
1997,7,8 9714386.1

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 : , 寄 存 日 期 : , 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於某新穎性不連續金屬錯合物，其製法及其當做適用於聚合烯烴之觸媒組成物的用途。尤其，本發明係關於包括一不連續錯合物及活性劑的觸媒組成物。

用過渡金屬來聚合1-烯烴(例如乙烯)的用途在先前技術裡係為已知。使用藉由以有機金屬化合物(例如三乙基鋁)活化鹵化鈦製得的Ziegler-Natta觸媒對於許多製造聚烯烴的商業方法而言是基本的。近二十或三十年來，進一步的技術已經發展出具有如此高活性以致於含有非常低剩餘物濃度之烯烴聚合物及共聚物可以直接以商業方法製得的。存留在製得聚合物裡的剩餘觸媒數量是如此的小，以致於對大部分商業用途而言不必要將分離及去除。如此的方法可以藉由在氣相中聚合單體，或在烴類稀釋液的溶液或懸浮液中操作。單體可以在氣相中(“氣相法”)，例如藉由在聚合條件下使用包括氣態單體的流體化氣體物流使包括目標聚烯烴粉末及所要觸媒顆粒的床流體化來進行聚合。在所謂的“溶液方法”中，(共)聚合反應係在使所得聚烯烴形成烴類稀釋溶液的溫度及壓力條件下將單體導入烴類稀釋液中觸媒溶液或懸浮液來進行。在“泥漿方法”中，選擇溫度，壓力及稀釋液，使得所得的聚烯烴形成烴類稀釋懸浮液。這些方法通常以相當低的壓力(例如10-50巴)及低溫(例如50-150°C)操作。

商業製造各種不同種類及等級的商用聚乙烯。使用以過渡金屬為底質的觸媒進行乙烯的高聚合反應，製得所謂的“高密度”等級的聚乙烯。這些聚合物具有相當高的硬度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

並可用來製造需要固有剛性的物件。商業上使用乙烯與高碳數1-烯烴(例如丁烯, 己烯或辛烯)的共聚合反應, 得到各種各樣密度不同且其其它重要物理性質不同的共聚物。使用以過渡金屬為底質的觸媒進行乙烯與高碳數1-烯烴共聚合而得的特別重要共聚物係為具有密度0.91-0.93的共聚物。這些通常在此項技藝裡稱為“線性低密度聚乙烯”的共聚物在許多方面都類似由乙烯進行高壓自由基催化聚合反應製得之所謂的“低密度”聚乙烯。如此的聚合物及共聚物係廣泛地用於製造可揉吹製薄膜。

乙烯及高碳數1-烯烴之共聚物微結構的重要特徵係為已聚合的共單體單元沿著已聚合之乙烯單元的“主幹”鏈分佈。傳統的Ziegler-Natta觸媒一直以來常常產生其中已聚合共單體單元沿著鏈叢生一起的共聚物。為了從如此的共聚物得到特別想要的薄膜性質, 每個共聚物分子裡的共單體單元最好不叢生一起, 而是沿著線性聚乙烯鏈的長度各別佈置。近幾年來, 使用以過渡金屬為底質之不連續金屬錯合物, 已提供觸媒可能的高活性且能使共單體單元的分佈情形改善。如此的錯合物已知為金屬茂且可以以雙環戊二烯基過渡金屬錯合物為例子。

這些以不連續金屬錯合物為底質之烯烴聚合反應觸媒的用途現今已廣為眾所知。如此錯合物的例子可以在EP 129368, EP 206794及EP 260130裡找到。金屬茂錯合物傳統地包括雙(環戊二烯基)錯錯合物, 例如氯化雙(環戊二烯基)錯或二氯化雙(四甲基環戊二烯基)錯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

在如此的觸媒系統裡，不連續金屬錯合物係在適當活性劑存在下使用。大部分適合與如此金屬茂錯合物一起使用的活性劑係為鹵氧烷，最適合的是甲基鋁氧烷或MAO。其它適當的活性劑係為過氟化的硼化合物。

更近些年来，具有受抑制之幾何構造的過渡金屬錯合物一直當做烯烴聚合反應觸媒的組份。如此的錯合物敘述於EP 420436及EP 415815。如此的錯合物也在上述例如鋁氧烷等活性劑的存在下使用。

然而，有利的是改良以不連續錯合物為基質之烯烴聚合反應觸媒的功效。也有利的是使用較簡單且較不花費之具不連續錯合物的活性劑，或使用較低的活性劑濃度。

EP 519746敘述烯烴聚合反應所用的觸媒系統，包括具烷基黃酸酯配位基的雙(環戊二烯基)過渡金屬錯合物及有機鋁含氧化合物。如此的系統需要使用鋁氧烷當做活性劑。

EP 591756敘述一種聚合反應觸媒系統，其包括金屬茂錯合物與離子化合物的多陽離子錯合物。多陽離子錯合物可以例如是二三氟甲基磺酸雙(環戊二烯基)錯(bis(cyclopentadienyl)zirconium ditriflate)。

EP 598134敘述具螯合物形成配位基的鈦錯合物，例如乙醯基醋酮酸酯基，其可以當做聚合烯烴與能和鈦錯合物形成離子錯合物之化合物所用的觸媒。該參考案也明言含螯合物形成配位基的鈦雙環戊二烯化合物，例如乙醯基醋酮酸酯基，其可以與能和金屬茂形成離子錯合物之化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明(4)

物一起當做觸媒。所得的觸媒系統在有基鋁化合物的存在下使用。

EP 472741敘述烯烴聚合反應觸媒，其包括具配價配位基(例如二酮)及鋁氧烷。在此所述的錯合物不包含環戊二烯配位基而且金屬的價數典型地滿足二氯化物配位基。

許多製備含類似二酮配位基之錯合物的方法已記載於該項先前技術中。

Angew. Chem Int. Ed. Engl. (1996), 35(1), 80-2敘述使用預先形成之錯雙環戊二烯-甜菜鹼陽離子製備乙醯基醋酸酯基錯雙環戊二烯硼酸酯的方法。

有機金屬(1994), 13(10), 3897-902敘述製備(乙醯基醋酸酯基) η -1-(吡啶-N)錯雙環戊二烯四苯基硼酸酯。

Bull. Soc. Chim. Fr. (1984), (3-4, Pt 1), 113-14; Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem. (1984), 39B(5), 604-6; Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. (1983), 13(8), 1059-65; Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. (1983), 13(3), 357-66和Monatsh. Chem. (1983), 114(4), 399-405敘述製備金屬茂乙烯基醋酸酯基黃酸酯及胺基甲酸酯的方法。

Izv. Akad. Nauk. SSSr, Ser. Khim. (1978), (11), 2645-7敘述製備 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PhCOCHCOPh})(\text{Cl})$ 的方法。

傾發現以包括某些含雜原子之質合配位基的不連續金屬錯合物為底質適用於聚合烯烴的觸媒系統。此外，這些觸媒系統的特別優點為其可以在缺乏傳統鋁氧烷活性劑下使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

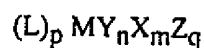
訂

水

五、發明說明(5)

因此，本發明提供一種適用於聚合烯烴的觸媒組成物，該組成物包括：

(A)中性不連續的金屬錯合物，其通式為：



其中L表示在烯烴聚合條件下保持與M鍵結的配位基

M是IIIA族元素或IIB、IVB、VB、VIB或VIII過渡金屬(CAS版本的週期表，Cotton & Wilkinson第五版)，

Y是包括至少一個選自O、S、N和P之中並直接與M鍵結的的原子之螯合配位基，

X是相同於Y或選自下列群中：氫化物、羥基、經取代的羥基、鹵化物、過氯酸鹽、經取代的磺酸鹽、磺酸三氟甲基酯、磺酸甲基酯、氟磺酸酯、磺酸芳酯、雙(三氟甲基磺基)甲基、雙(三氟甲基磺基)苄基、雙(三氟甲基磺基)醯胺、烷氧化物，芳氧化物、四烷基硼酸酯、四芳基磺酸酯、四苯基硼酸酯、經取代的四苯基硼酸酯、四(五氟苯基)硼酸酯，四[雙(3, 5-二三氟甲基)苯基]硼酸酯，四氟硼酸酯、六氟磷酸酯或五氟碲酸酯的基，

Z是中性路易斯鹼，

$n > \text{或} = 1$

$p > \text{或} = 1$

$m > \text{或} =, 0 \text{ 以及}$

$q > \text{或} = 0,$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

但有條件是 n 、 m 、 p 和 q 是滿足金屬價數的整數或零；

和

(B)一或多種路易斯酸。

用來說明但未造成限制之本發明觸媒組成物所用的適當不連續金屬錯合物例子為在上述通式中具有下列Y基的金屬錯合物：

醋酮酸乙醯酯

β -二酮酸酯，

β -酮酯，

β -酮醛，

二硫代乙醯基醋酮酸酯，

$\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ -，

羧酸酯，

胺基甲酸酯，

硫代羧酸酯，

二硫代羧酸酯，

硫代胺基甲酸酯，

二硫代胺基甲酸酯，

黃酸酯，

硫代黃酸酯，

次磷酸酯，

硫代次磷酸酯，

二硫代次磷酸酯，

二烷基二硫代磷酸酯，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

脒酸酯(amidinate)，

雙咪唑酸酯(bisimidazolate)，

磷酸酯，

硫二亞胺酸酯，

鹽胺酸酯，

草酚酮酸酯，

草酸鹽，

草酸酯，

硝酸鹽，

亞硝酸鹽，

碳酸鹽，

方酸酯(squarate)，

克酮酸酯，

亞磺酸酯，

硫酸酯，

亞硫酸酯，

氟磺酸酯，

羥肪酸酯，

硫代羥肪酸酯，

二硫代羥肪酸酯。

較佳的錯合物係為其中Y基包括至少一直接與金屬鍵結之O原子的錯合物。

特別適當的錯合物係為其中Y基為 β -二酮酸酯或 β -酮酯，例如乙醯基醋酮酯或經取代的乙醯基醋酮酯，像是氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

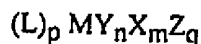
化的衍生物。

特別適當的錯合物係為其中p是1或2而M是IVB族金屬，如鋇或鈦。

特別適當的錯合物係為其中X是羥基，鹵化物或三氟甲基磺酸鹽(triflate)。

適合本發明所用的不連續金屬錯合物包括含有雙環戊二烯基配位基的金屬茂錯合物，例如EP 129368或EP 206794所揭示者。

特別地適當的金屬茂錯合物係為具有下列通式的錯合物：



其中L表示未經取代的或經取代的環戊二烯基配位基，

M是IVB，VB，VIB或VIII族過渡金屬(CAS版的週期表，Cootton & Wilkinson第5版)，

Y是包括至少一個選自O、S、N和P直接與M鍵結的螯合配位基，

X是相同於Y或選自下列群中：氫化物、羥基、經取代的羥基、鹵化物、過氯酸鹽、經取代的磺酸鹽、磺酸三氟甲基酯、磺酸甲基酯、氟磺酸酯、磺酸芳酯、雙(三氟甲基磺基)甲基、雙(三氟甲基磺基)苄基、雙(三氟甲基磺基)醯胺、烷氧化物、芳氧化物、四烷基硼酸酯、四芳基磺酸酯、四苯基硼酸酯、經取代的四苯基硼酸酯、四(五

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

氯苯基)硼酸酯、四[雙(3,5-二三氯甲基)苯基]硼酸酯、四氯硼酸酯、六氯磷酸酯或五氯碲酸酯的基，

Z是中性路易斯鹼，

$n > \text{或} = 1$

$p > \text{或} = 1$

$m > \text{或} = 0$ 和

$q > \text{或} = 0$ ，

但有條件是n、m、p和q是滿足金屬價數的整數或零。

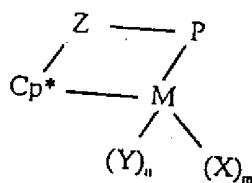
雙環戊二烯基配位基可以是被烷基、芳基、烯基、芳烷基或烷芳基取帶代或兩個取代基可以結合一起以形成結合的環，像是茚基。較佳的環戊二烯基係被甲基取代。

當p是2，即當二個雙環戊二烯基存在時，其可以經由橋基，例如藉由化學式 $(R_2Z)_p$ 的基結合一起，其中Z是矽，鍺或碳，p是1-8而R是氫或選自烴基或其組合。

較佳的錯合物係為其中M是鋯，鈦或鉛，p是2而n是1或2。

也適合本發明使用的錯合物係為具有受抑制之幾何構造的錯合物，例如EP 416815或EP 420436所揭示者。

舉例來說，具有下列通式的錯合物可以適用：



其中

Cp*是單一 η^5 -環戊二烯基或 η^5 -經取代的環戊二烯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

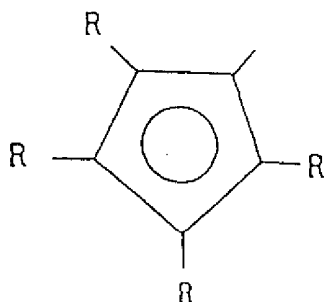
裝

訂

線

五、發明說明 (10)

Cp*是單一 η^5 -環戊二烯基或 η^5 -經取代的環戊二烯基，其視需要地經由Z-P與M共價鍵結而且符合下列化學式：



其中每個R是氫或選自鹵素，烷基，芳香基，鹵烷基，烷氧基，芳氧基，甲矽烷基及其高達20個非氫原子的組合，或二個或二個以上R基一起形成一結合的環系統。

M是以 η^5 鍵結模態與環戊二烯基或經取代環戊二烯基鍵結的鈷，鈦或鉛而且價數為+3或+4。

Z是包括氧，硼等二價分子部分金屬或一群週期表IVA族的元素(CAS版的週期表，Cotton & Wilkinson第5版)。

P是與金屬共價鍵結的連接基，包括氮，磷，氧或硫，或視需要地Z和P一起形成一結合的環系統，和

X，Y，n和m如上所定義，滿足M的價數。

較佳的錯合物係為其中金屬M為鈦，P為氮而Z為矽的錯合物。

可以提供本發明L配位基的其他適當錯合物係為EP 672676和EP 757996描述的錯合物。如此的錯合物包括環辛四烯基(或COT)配位基，因此當L是環辛四烯基的時候表示上述的化學式。

適合本發明使用的適當路易斯酸例子是例如三甲基鋁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

等烷基鋁化合物，三異丁基鋁，例如參(五氟苯基)鋁等芳基鋁化合物，例如三氫化鋁等鋁氫化物，例如氫化二異丁基鋁，單(五氟苯基)二-異丁基鋁等經混合的氫化物/芳基/烷基鋁化合物。也適合的是例如氯化二甲基鋁等烷基鋁鹵化物，或例如二氯化甲基鋁或二氯化乙基鋁等烷基鋁二鹵化物。

也適合當做路易斯酸使用的是烷基或芳基硼，鹵化硼及氫化物，例如硼環十二烷等巨環硼化合物，烷基鎂或鹵化鎂也適合。特別適合的是參(五氟苯基)硼和三異丁基硼。

例如(2, 7-二甲基-1,8-二仲苯二氧基)雙(二-異-丁基鋁)等芳氧基鋁化合物，和例如兒茶酚甲硼烷等芳氧基硼化合物也是適合的。

一或多種路易斯酸對本發明不連續金屬錯合物的比例是0.2:10,000，較佳為0.2:5000。

本發明的觸媒組成物可以適當地負載。舉例來說，不連續金屬錯合物可以浸在像是氧化矽，氧化鋁或氯化鎂等觸媒載體上。可以藉由傳統技術來製備經負載的觸媒。

本發明的觸媒組成物也可以包括其它觸媒組份，例如Ziegler觸媒或其它金屬錯合物。舉例來說，可以使用包括本發明經負載金屬錯合物及活性劑還有Ziegler觸媒(例如一種包括鈦，鎂及鹵素)的複位觸媒組成物。如此的複位觸媒可以藉由傳統路徑製備。

本發明的錯合物必要時也可以在傳統活性劑(例如鋁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

五、發明說明 (12)

氧烷，尤其是甲基鋁氧烷)的存在下使用。

本發明的錯合物也可以在離子化離子化合物的存在下使用，離子化離子化合物例如是三苯甲基四(五氟苯基)硼酸鹽，二甲基鋁四(五氟苯基)硼酸鹽，鋰四(五氟苯基)硼酸鹽，三苯甲基四苯基硼酸鹽，四氟硼酸和相似物。

本發明也提供一種製造聚烯烴，尤其乙烯之高聚物及乙烯與較少量至少一種C3-C10，較佳為C3-C8 α -烯烴之共聚物的方法。該方法包括在足以使聚合反應開始的溫度和壓力下使單體或多種單體視需要在氫的存在下與本發明觸媒組成物接觸。

合適的 α -烯烴可以是丙烯，丙烯-1，己烯-1，4-甲基戊烯-1和辛烯-1。

本發明的烯烴聚合反應觸媒組成物可以用來使用溶液聚合法，泥漿聚合法或氣相聚合法製造聚合物。進行如此聚合反應的方法和裝置為眾所皆知並且敘述於例如 John Willey & Sons 出版的聚合物科學及工程百科1987年第7冊第580-488頁及1988年第12冊第504-541頁。本發明觸媒可以以相似已知烯烴聚合觸媒的數量及條件下使用。

聚合反應可以視需要地在氫的存下進行。氫和其它適合的鏈轉移劑可以用來控制製得之聚烯烴的分子量。

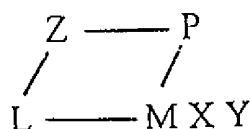
本發明的另一發明內容係提供具下列通式的新穎性金屬錯合物：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)



其中L表示未經取代的或經取代的雙環戊二烯基配位基，

Z是包括氧，硼等二價分子部分金屬或一群週期表IVA族的元素(CAS版的週期表，Cootton & Wilkinson第5版)。

P是與金屬共價鍵結的連接基，包括氮，磷，氧或硫，或視需要地Z和P一起形成一結合的環系統，和

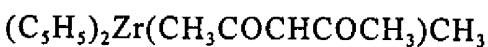
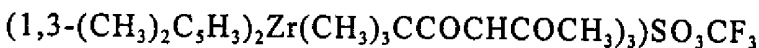
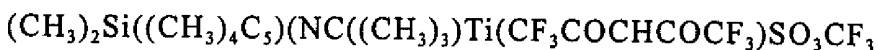
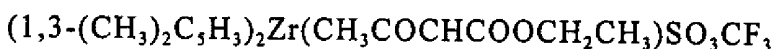
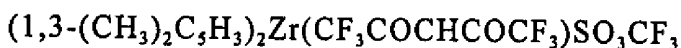
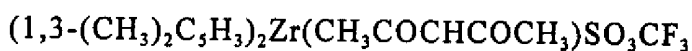
M是Zr，Ti或Hf，

X是 SO_3CF_3 或烴基，

Y是 RCOCHCOR ，

其中R可以是相同或不同地，為烴基或經取代的烴基，例如 CH_3 ， C_2H_5 或 CF_3 ， $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 或 OCH_2CH_3 。

尤其，揭示具下列化學式的錯合物：



根據本發明另一發明內容，提供一種製備新穎性錯合物的方法，其包括使含有至少一種與金屬接連之烴基取代

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

基的前驅物錯合物(例如 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{SO}_3\text{CF}_3)$)與適當的二酮在適當溶劑(例如甲苯或戊烷)裡反應並藉由過濾或去除溶劑來回收錯合物。

因此，提供一種製備化學式 $\text{Cp}_2\text{-MXY}$ 之錯合物的方法，其係藉由使化學式 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{烴基})\text{X}$ 之錯合物與化學式 RCOCH_2COR 之二酮在適當溶劑裡反應，其中

$\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}$ 或 Hf ，

$\text{Y}=\text{RCOCHCOR}$ ，

$\text{X}=\text{SO}_3\text{CF}_3$ ，

$\text{R}=\text{烴基}$ 。

如果前驅物錯合物包含多一種以上烴基取代基而且需要所的錯合物也包含一個烴基取代基，則最好藉由將二酮逐滴地加入前驅物錯合物的已攪拌溶液中來進行。

因此也提供一種用來製備化學式 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{烴基})\text{Y}$ 之錯合物的方法，其藉由用化學式 RCOCH_2COR 之二酮來處理化學式 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{烴基})_2$ 之錯合物溶液，

其中

$\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Hf}$

$\text{Y}=\text{RCOCHCOR}$ ，和

$\text{R}=\text{烴基}$ 。

本發明現在將以下列實施例作參考進一步地舉例說明之。

實施例 1

製備 $(1,3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)\text{SO}_3\text{CF}_3$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

將88微升(1莫耳)三氟甲基磺酸加入20毫升甲苯裡的307毫克(1毫莫耳)二甲基化雙(1,3-二甲基環戊二烯基)鋯。攪拌混合物一個小時，然後將102微升(1莫耳)2,4-戊二酮一次加入。將溶劑蒸發至乾，將剩餘物從乙醚/己烷再結晶，產生247毫克 $(1,3-(CH_3)_2C_5H_3)_2Zr(CH_3COCHCOCH_3)SO_3CF_3$ 淡黃色結晶(47%產率)。

以NMR到的特徵如下：

1H -NMR：(d^8 -甲苯，周圍溫度)

$\delta=5.63(4H, m, Cp-CH)$ ， $5.56(2H, m, Cp-CH)$ ， $4.98(1H, s, acac CH)$ ， $1.85(12H, br s, Cp-CH_3)$ ， $1.67(6H, br s, acac Me)$ 。

^{13}C -NMR：(d^8 -甲苯，周圍溫度)

$\delta=14.7(CH_3-Cp)$ ， $26.5(CH_3-acac)$ ， $102.3(CH-acac)$ ， 120.7 ， $129.4(CH-Cp)$ 。

^{19}F -NMR：(d^8 -甲苯，周圍溫度)

$\delta=-79.4$ 。

實施例 2

製備 $(1,3-(CH_3)_2C_5H_3)_2Zr(CF_3COCHCOCF_3)SO_3CF_3$

將88微升(1莫耳)三氟甲基磺酸加入20毫升甲苯裡的307毫克(1毫莫耳)二甲基化雙(1,3-二甲基環戊二烯基)鋯。攪拌混合物一個小時，然後將141微升(1莫耳)1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮一次加入。將溶劑蒸發至乾，將剩餘物從乙醚/己烷1/10裡再結晶，產生442毫克 $(1,3-(CH_3)_2C_5H_3)_2Zr(CF_3COCHCOCF_3)SO_3CF_3$ 淡黃色結晶(70%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

五、發明說明 (16)

產率)。

以NMR到的特徵如下：

$^1\text{H-NMR}$ ：(d^8 -甲苯，周圍溫度)

$\delta=5.99(1\text{H}, \text{s}, \text{hfacac})$ ， $5.72(2\text{H}, \text{s}, \text{Cp-CH})$ ， $5.45(1\text{H}, \text{s}, \text{Cp-CH})$ ， $1.86(6\text{H}, \text{s}, \text{Cp-CH}_3)$ ， $1.65(6\text{H}, \text{s}, \text{Cp-CH}_3)$ 。

$^{13}\text{C-NMR}$ ：(d^8 -甲苯，周圍溫度)

$\delta=13.83$ ， $14.02(\text{CH}_3\text{-Cp})$ ， $92.31(\text{CH}_3\text{-hfacac})$ ， 116.286 ， 117.154 ， $123.081(\text{CH-Cp})$ 。

$^{19}\text{F-NMR}$ ：(d^8 -甲苯，周圍溫度)

$\delta=-77.10$ ， -77.39 ， -79.41 。

實施例 3

製備 $(1,3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_2\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{CF}_3$

將88微升(1莫耳)三氟甲基磺酸加入20毫升甲苯裡的307毫克(1毫莫耳)二甲基化雙(1,3-二甲基環戊二烯基)鋯。攪拌混合物一個小時，然後將127微升(1莫耳)乙基乙醯醋酸酯一次加入。將溶劑蒸發至乾，將剩餘物從乙醚/己烷1/10裡再結晶，產生442毫克 $(1,3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_2\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{CF}_3$

無色結晶(76%產率)。

以NMR到的特徵如下：

$^1\text{H-NMR}$ ：(d^8 -甲苯，周圍溫度)

$\delta=5.76(2\text{H}, \text{s br}, \text{Cp-CH})$ ， $5.63(2\text{H}, \text{s br}, \text{Cp-CH})$ ， $5.51(2\text{H}, \text{s br}, \text{Cp-CH})$ ， $4.82(1\text{H}, \text{s}, \text{acac-CH})$ ， $4.46(2\text{H}, \text{s br}, \text{OCH}_2\text{CH}_3)$ ， $190(6\text{H}, \text{s br}, \text{Cp-CH}_3)$ ， $18.5(6\text{H}, \text{s br}, \text{Cp-CH}_3)$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (17)

， 1.52(3H, s, br acac-CH₃)， 1.09(3H, s br, OCH₂CH₃)。

¹⁹F-NMR：(d⁸-甲苯，周圍溫度)

δ=-78.98。

實施例 4

製備(CH₃)₂Si((CH₃)₄C₅)(NC((CH₃)₃)Ti(CF₃COCHCOCF₃)SO₃CF₃)

應用實施例 2 的方法，以 (CH₃)₂Si((CH₃)₄C₅)
(NC((CH₃)₃)Ti(CH₃)₂為起始物質，得到 (CH₃)₂Si((CH₃)₄C₅)
(NC((CH₃)₃)Ti(CF₃COCHCOCF₃)SO₃CF₃)

以 NMR 到的特徵如下：

¹H-NMR：(d⁸-甲苯，周圍溫度)

δ=6.15(1H, s, acac-CH)， 2.23， 1.91， 1.82， 1.09(12H，
4s, Cp-CH₃)， 0.99(9H, s, NC(CH₃)₃)， 0.48， 0.39(6H, 2s
， Si-CH₃)。

¹⁹F-NMR：(d⁸-甲苯，周圍溫度)

δ=-76.4， -76.7， -79.2。

實施例 5

製備(1, 3-(CH₃)₂C₅H₃)₂Zr(CH₃)₃CCOCHCOCH₃)₃SO₃CF₃

將 88 微升(1 莫耳)三氟甲基磺酸加入 20 毫升甲苯裡的
307 毫克(1 毫莫耳)二甲基化雙(1,3-二甲基環戊二烯基)鋇
。攪拌混合物一個小時，然後將 208 微升(1 莫耳)2,2,6,6-四
甲基-3,5-戊二酮一次加入。將溶劑蒸發至乾，將剩餘物從
乙醚 / 己烷 1/20 裡再結晶，產生 531 毫克 (1,3-
(CH₃)₂C₅H₃)₂Zr(CH₃)₃CCOCHCOCH₃)₃)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (18)

SO_3CF_3 無色結晶(87%產率)。以NMR到的特徵如下：

$^1\text{H-NMR}$ ：(d^8 -甲苯，周圍溫度)

$\delta=5.67(4\text{H}, \text{m}, \text{CP-CH})$ ， $5.63(2\text{H}, \text{m}, \text{Cp-CH})$ ， $5.8(\text{bs}, \text{acac CH})$ ， $2.03(12\text{H}, \text{br s}, \text{Cp-CH}_3)$ ， $1.0(18\text{H}, \text{br s}, \text{acac}^t\text{Bu})$ 。

$^{13}\text{C-NMR}$ ：(d^8 -甲苯，周圍溫度)

$\delta=14.6(\text{CH}_3\text{-Cp})$ ， 27.8 ， $28.3(^t\text{Bu-acac})$ ， $92.2(\text{CH-acac})$ ， 116.3 ， 117.0 ， $122.9(\text{CH-Cp})$ 。

實施例 6

製備 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)\text{CH}_3$

將370微升(3.6毫耳)2,4-戊二酮逐滴地攪拌加入100毫升 -78°C 戊烷裡的920毫克(3.6毫耳)二甲基化雙(1,3-二甲基環戊二烯基)鋯。在回溫到周圍溫度前攪拌混合物一個小時。藉由過濾單離並用冷戊烷(2×50 毫升)沖洗，形成白色沉澱物。 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)\text{CH}_3$ 的產率為630毫克(52%產率)。以NMR到的特徵如下：

$^1\text{H-NMR}$ ：(d^6 -苯，周圍溫度)

$\delta=5.79(10\text{H}, \text{s}, \text{CP})$ ， $5.08(1\text{H}, \text{s}, \text{acac CH})$ ， $1.61(6\text{H}, \text{s}, \text{acac CH}_3)$ ， $0.61(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3)$ 。

聚合反應

實施例7-12係在1升容量的壓熱器裡使用異丁烷當做反應介質進行。反應器加熱到 85°C 並以氮氣(2升/分鐘)徹底清淨90分鐘。然後將溫度降到 50°C 並將選擇過的烷基鋁試劑及異丁烷(500毫升)導入反應器中。在 75°C 下攪拌混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

合物(200 rpm)至少120分鐘，然後將10巴超壓的乙烯加入。再將金屬錯合物和其它路易斯酸(如果有用的話)加入反應器。將乙烯加入以維持反應進行中反應器的壓力一定。以迅速地通氣反應器並冷卻至20°C來終止反應。固體聚合物產物係用類甲烷的氯化氫清洗，用乙醇水溶液沖洗並乾燥(50°C，真空，16小時)。所用的錯合物和路易斯酸如下：

實施例7

將三異丁基鋁(3毫升1 M甲苯裡的溶液；Aldrich)和三甲基鋁(1毫升2 M己烷裡的溶液；Aldrich)，接著(1,3-(CH₃)₂C₅H₃)₂Zr(CH₃COCHCOCH₃)SO₃CF₃(0.95微莫耳；如實施例1裡製備)導入反應器。反應時間為66分鐘。聚合物產率為10.22克，觸媒活性978克聚合物/毫莫耳Zr.b.h。

實施例8

將三異丁基鋁(4毫升1 M甲苯裡的溶液；Aldrich)，接著(1,3-(CH₃)₂C₅H₃)₂Zr

(CH₃COCHCOCH₃)SO₃CF₃(1.0微莫耳；如實施例1裡製備)和三異丁基鋁(10微莫耳)的混合物導入反應器。反應時間為60分鐘。聚合物產率為23.47克，觸媒活性2347克聚合物/毫莫耳Zr.b.h。

實施例9

將三異丁基鋁(4毫升1 M甲苯裡的溶液；Aldrich)，接著(1,3-(CH₃)₂C₅H₃)₂Zr(CH₃COCHCOCH₃)SO₃CF₃(0.95微莫耳；如實施例1裡製備)和B(C₆F₅)₃ (Boulder Scientific; 1.425

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

微莫耳)的混合物導入反應器。反應時間為60分鐘。聚合物產率為15.61克，觸媒活性1643克聚合物/毫莫耳Zr.b.h。

實施例10

將三異丁基鋁(5毫升1 M甲苯裡的溶液；Aldrich)，接著 $(1, 3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)\text{SO}_3\text{CF}_3$ (0.95微莫耳；如實施例2裡製備)和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Boulder Scientific；0.95微莫耳)導入反應器。反應時間為60分鐘。聚合物產率為21.61克，觸媒活性2275克聚合物/毫莫耳Zr.b.h。

實施例11

將三異丁基鋁(4毫升1 M甲苯裡的溶液；Aldrich)，接著 $(1, 3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)\text{SO}_3\text{CF}_3$ (0.95微莫耳；如實施例3裡製備)和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Boulder Scientific；0.95微莫耳)導入反應器。反應時間為60分鐘。聚合物產率為12.19克，觸媒活性1283克聚合物/毫莫耳Zr.b.h。

實施例12

將三異丁基鋁(4毫升1 M甲苯裡的溶液；Aldrich)，接著 $(1, 3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)\text{SO}_3\text{CF}_3$ (1.0微莫耳；如實施例2裡製備)和MAO(Al：Zr比例為600：1)導入反應器。反應時間為60分鐘。聚合物產率為48.8克，觸媒活性4880克聚合物/毫莫耳Zr.b.h。

實施例13

將三異丁基鋁(4毫升1 M甲苯裡的溶液；Aldrich)，接著 $(1, 3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)\text{SO}_3\text{CF}_3$ (0.95微莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

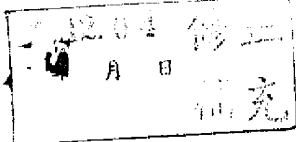
耳；如實施例3裡製備)和 $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Boulder Scientific；1.43微莫耳)導入反應器。反應時間為60分鐘。聚合物產率為37.8克，觸媒活性3979克聚合物/毫莫耳 Zr.b.h。

實施例14

將40毫升甲苯裡的三異丁基鋁(2.5毫升1 M 甲苯裡的溶液；Aldrich)加入 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)\text{Me}$ (17.5毫克，0.05毫莫耳；如實施例6裡製備)和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (25.6毫克，0.05微莫耳)。將溶液在減壓下除氣並以乙烯大氣回填。在進行60分鐘期間，打開溶液靜置以在一大氣壓下供應乙烯並劇烈攪拌。聚合反應係藉由加入稀釋的HCl(大約40毫升)而終止並攪拌30分鐘以溶解烷基剩餘物。固體聚乙烯係從反應中過濾，用酸化的甲醇沖洗並在40°C減壓下乾燥隔夜。聚乙烯的產率為8.94克。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



四、中文發明摘要 (發明之名稱： 聚合反應催化劑)

一種適用於聚合烯烴的觸媒組成物，其包括一具有包含至少一個選自O，S，N和P之中並直接與M鍵結的原子之螯合配位基的不連續金屬錯合物。該錯合物係在路易斯酸之存在下被使用，並且可以雙(環戊二烯基)鋯錯合物作為例子。典型的螯合配位基包括乙醯基醋酮酸酯而錯合物具有不需要傳統活化劑(例如MAO)的特別優點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： POLYMERISATION CATALYST)

A catalyst composition suitable for use in the polymerisation of olefins comprises a discrete metal complex having chelating ligands comprising at least one atom from O, S, N and P bound directly to the metal. The complexes are used in the presence of Lewis acids and may be exemplified by bis(cyclopentadienyl) zirconium complexes. Typical chelating ligands include acetylacetonate and the complexes have the particular advantage of not requiring traditional activators such as MAO.

訂

線

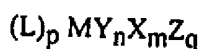
六、申請專利範圍

第86113216號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：89年11月

1. 一種適用於聚合烯烴的觸媒組成物，該組成物包括：

(A)中性不連續的金屬錯合物，其通式為：



其中L表示在烯烴聚合條件下保持與M鍵結的配位基，
M是IIIA族元素或IIIB、IVB、VB、VIB或VIII族過渡
金屬(CAS版本的週期表，Cotton & Wilkinson第五版)

Y是包括至少一個選自O、S、N和P之中並直接與M
鍵結的原子之螯合配位基，

X是相同於Y或選自下列群中：氫化物、羥基、經取
代的羥基、鹵化物、過氯酸鹽、經取代的磺酸鹽、
磺酸三氟甲基酯、磺酸甲基酯、氟磺酸酯、磺酸芳
酯、雙(三氟甲基磺基)甲基、雙(三氟甲基磺基)苄基
、雙(三氟甲基磺基)醯胺、烷氧化物、芳氧化物、
四烷基硼酸酯、四芳基磺酸酯、四苯基硼酸酯、經
取代的四苯基硼酸酯、四(五氟苯基)硼酸酯、四[雙
(3,5-二三氟甲基)苯基]硼酸酯、四氟硼酸酯、六氟
磷酸酯或五氟碲酸酯，

Z是中性路易斯鹼，

$n > \text{或} = 1$

$p > \text{或} = 1$

$m > \text{或} = 0$ ，以及

六、申請專利範圍

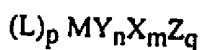
$q > \text{或} = 0$ ，

但有條件是 n 、 m 、 p 和 q 是滿足金屬價數的整數或零；
和

(B) 一或多種路易斯酸，

其中該路易斯酸對金屬錯合物的比例係為 0.2 : 10,000。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中該配位基 Y 包括至少一個直接與 M 連接的 O 原子。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之觸媒組成物，其中該配位基 Y 係選自於 β -二酮酸酯、 β -酮酯或 β -酮醛。
4. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒組成物，其中該配位基 Y 係為乙醯基醋酮酸酯或經取代的乙醯基醋酮酸酯。
5. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中該 X 配位基係為烴基、鹵化物或磺酸三氟甲基酯。
6. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中該路易斯酸係為烷基或芳基鋁化合物或是烷基或芳基硼化合物。
7. 如申請專利範圍第 6 項之觸媒組成物，其中該路易斯酸係為三異丁基鋁或參(五氟苯基)硼。
8. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中該中性不連續金屬錯合物具有下列化學式：



其中 L 表示未經取代的或經取代的環戊二烯基配位基，

M 是 IVB、VB、VIB 或 VIII 族過渡金屬 (CAS 版的週期表，Cootton & Wilkinson 第 5 版)，

六、申請專利範圍

Y是包括至少一個選自O、S、N和P之中並直接與M鍵結的原子之螯合配位基，

X是相同於Y或選自下列群中氫化物、羥基、經取代的羥基、鹵化物、過氯酸鹽、經取代的磺酸鹽、磺酸三氟甲基酯、磺酸甲基酯、氟磺酸酯、磺酸芳酯、雙(三氟甲基磺基)甲基、雙(三氟甲基磺基)苄基、雙(三氟甲基磺基)醯胺、烷氧化物、芳氧化物、四芳基磺酸酯、四苯基硼酸酯、經取代的四苯基硼酸酯、四(五氟苯基)硼酸酯、四[雙(3, 5-二三氟甲基)苯基]硼酸酯、四氟硼酸酯、六氟磷酸酯或五氟碲酸酯的基，

Z是中性路易斯鹼，

$n > \text{或} = 1$

$p > \text{或} = 1$

$m > \text{或} = 0$ ，和

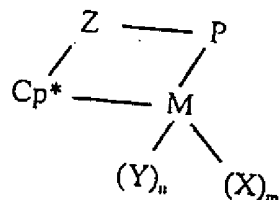
$q > \text{或} = 0$ ，

但有條件是n、m、p和q是滿足金屬價數的整數或零。

9. 如申請專利範圍第8項之觸媒組成物，其中M係為IVB族金屬，p是2而n是1或2。
10. 如申請專利範圍第8項之觸媒組成物，其中M係為鋅。
11. 如申請專利範圍第8項之觸媒組成物，其中該配位基Y係選自於 β -二酮酸酯、 β -酮酯或 β -酮醛。
12. 如申請專利範圍第11項之觸媒組成物，其中該配位基係為乙醯基醋酮酸酯或經取代的乙醯基醋酮酸酯。

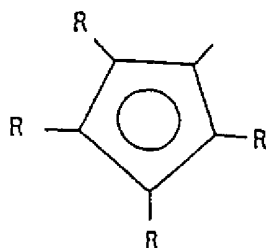
六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第1項之觸媒組成物，其中該中性不連續金屬錯合物具有下列化學式：



其中

Cp*是單一 η^5 -環戊二烯基或 η^5 -經取代的環戊二烯基，其視需要地經由Z-P與M共價鍵結而且符合下列化學式：



其中每個R是氫或選自鹵素、烷基、芳香基、鹵烷基、烷氧基、芳氧基、甲矽烷基及此等高達20個非氫原子的組合，或二個或二個以上R基一起形成一結合的環系統；

M是以 η^5 鍵結模態與環戊二烯基或經取代環戊二烯基鍵結的鋯、鈦或鉛而且價數為+3或+4；

Z是一包括氧、硼之二價分子部分金屬或週期表IVA族之一元素(CAS版的週期表，Cotton & Wilkinson第5版)；

P是與金屬共價鍵結，並包括氮、磷、氧或硫的連接基，或視需要地Z和P一起形成一結合的環系統

六、申請專利範圍

，和

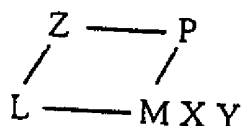
X、Y、n和m係如上所定義，藉此n與m滿足M的價數。

14. 如申請專利範圍第13項之觸媒組成物，其中金屬M為鈦，P為氮而Z為矽。

15. 如申請專利範圍第1項之觸媒組成物，其中該不連續金屬錯合物係經負載。

16. 如申請專利範圍第15項之觸媒組成物，其中該載體為氧化矽。

17. 一種具有下列化學式的不連續金屬錯合物：



其中L表示未經取代的或經取代的環戊二烯基配位基，

Z是一包括氧、硼之二價分子部分或是週期表IVA族之一元素(CAS版的週期表，Cootton & Wilkinson第5版)；

P是與金屬共價鍵結的，包括氮、磷、氧或硫連接基，或視需要地Z和P一起形成一結合的環系統，和

M是Zr、Ti或Hf，

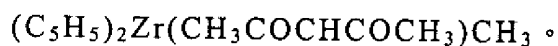
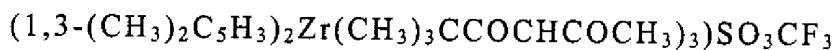
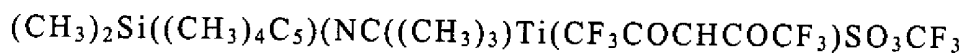
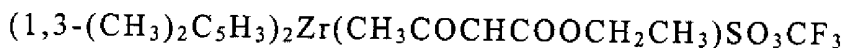
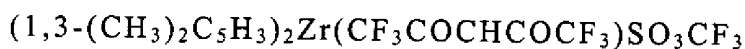
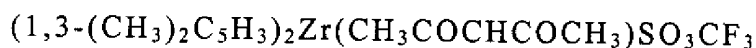
X是 SO_3CF_3 或烴基，

六、申請專利範圍

Y是 RCOCHCOR ，

其中R可以是相同或不同地，具為烴基或經取代的烴基。

18. 如申請專利範圍第17項之不連續金屬錯合物，其具有下列化學式：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(8)

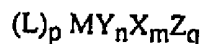
化的衍生物。

特別適當的錯合物係為其中p是1或2而M是IVB族金屬，如鋯或鈦。

特別適當的錯合物係為其中X是羥基，鹵化物或三氟甲基磺酸鹽(triflate)。

適合本發明所用的不連續金屬錯合物包括含有雙環戊二烯基配位基的金屬茂錯合物，例如EP 129368或EP 206794所揭示者。

特別地適當的金屬茂錯合物係為具有下列通式的錯合物：



其中L表示未經取代的或經取代的環戊二烯基配位基，

M是IVB，VB，VIB或VIII族過渡金屬(CAS版的週期表，Cootton & Wilkinson第5版)，

Y是包括至少一個選自O、S、N和P直接與M鍵結的螯合配位基，

X是相同於Y或選自下列群中：氫化物、羥基、經取代的羥基、鹵化物、過氯酸鹽、經取代的磺酸鹽、磺酸三氟甲基酯、磺酸甲基酯、氟磺酸酯、磺酸芳酯、雙(三氟甲基磺基)甲基、雙(三氟甲基磺基)苄基、雙(三氟甲基磺基)鹽胺、烷氧化物、芳氧化物、四烷基硼酸酯、四芳基磺酸酯、四苯基硼酸酯、經取代的四苯基硼酸酯、四(五

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

氯苯基)硼酸酯、四[雙(3,5-二三氯甲基)苯基]硼酸酯、四氯硼酸酯、六氯磷酸酯或五氯碲酸酯的基，

Z是中性路易斯鹼，

$n > \text{或} = 1$

$p > \text{或} = 1$

$m > \text{或} = 0$ 和

$q > \text{或} = 0$ ，

但有條件是n、m、p和q是滿足金屬價數的整數或零。

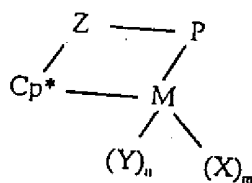
雙環戊二烯基配位基可以是被烷基、芳基、烯基、芳烷基或烷芳基取帶代或兩個取代基可以結合一起以形成結合的環，像是茚基。較佳的環戊二烯基係被甲基取代。

當p是2，即當二個雙環戊二烯基存在時，其可以經由橋基，例如藉由化學式 $(R_2Z)_p$ 的基結合一起，其中Z是矽，鍺或碳，p是1-8而R是氫或選自烴基或其組合。

較佳的錯合物係為其中M是鋯，鈦或鉛，p是2而n是1或2。

也適合本發明使用的錯合物係為具有受抑制之幾何構造的錯合物，例如EP 416815或EP 420436所揭示者。

舉例來說，具有下列通式的錯合物可以適用：



其中

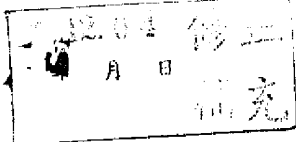
Cp*是單一 η^5 -環戊二烯基或 η^5 -經取代的環戊二烯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



四、中文發明摘要(發明之名稱: 聚合反應催化劑)

一種適用於聚合烯烴的觸媒組成物，其包括一具有包含至少一個選自O，S，N和P之中並直接與M鍵結的原子之螯合配位基的不連續金屬錯合物。該錯合物係在路易斯酸之存在下被使用，並且可以雙(環戊二烯基)鋯錯合物作為例子。典型的螯合配位基包括乙醯基醋酮酸酯而錯合物具有不需要傳統活化劑(例如MAO)的特別優點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱: POLYMERISATION CATALYST)

A catalyst composition suitable for use in the polymerisation of olefins comprises a discrete metal complex having chelating ligands comprising at least one atom from O, S, N and P bound directly to the metal. The complexes are used in the presence of Lewis acids and may be exemplified by bis(cyclopentadienyl) zirconium complexes. Typical chelating ligands include acetylacetonate and the complexes have the particular advantage of not requiring traditional activators such as MAO.

訂

線

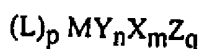
六、申請專利範圍

第86113216號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：89年11月

1. 一種適用於聚合烯烴的觸媒組成物，該組成物包括：

(A)中性不連續的金屬錯合物，其通式為：



其中L表示在烯烴聚合條件下保持與M鍵結的配位基，
M是IIIA族元素或IIIB、IVB、VB、VIB或VIII族過渡
金屬(CAS版本的週期表，Cotton & Wilkinson第五版)

Y是包括至少一個選自O、S、N和P之中並直接與M
鍵結的原子之螯合配位基，

X是相同於Y或選自下列群中：氫化物、羥基、經取
代的羥基、鹵化物、過氯酸鹽、經取代的磺酸鹽、
磺酸三氟甲基酯、磺酸甲基酯、氟磺酸酯、磺酸芳
酯、雙(三氟甲基磺基)甲基、雙(三氟甲基磺基)苄基
、雙(三氟甲基磺基)醯胺、烷氧化物、芳氧化物、
四烷基硼酸酯、四芳基磺酸酯、四苯基硼酸酯、經
取代的四苯基硼酸酯、四(五氟苯基)硼酸酯、四[雙
(3,5-二三氟甲基)苯基]硼酸酯、四氟硼酸酯、六氟
磷酸酯或五氟碲酸酯，

Z是中性路易斯鹼，

$n > \text{或} = 1$

$p > \text{或} = 1$

$m > \text{或} = 0$ ，以及