



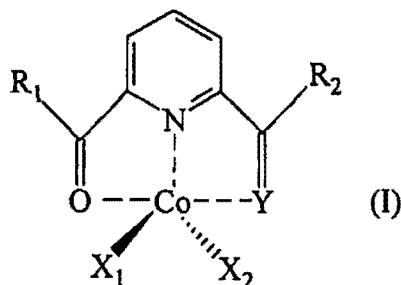
- (21)申請案號：102146311 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 16 日
- (51)Int. Cl. : C08F236/04 (2006.01) C08F4/70 (2006.01)
C08F2/60 (2006.01) C08F236/06 (2006.01)
- (30)優先權：2012/12/20 義大利 MI2012A002203
- (71)申請人：維薩里公司(義大利) VERSALIS S. P. A. (IT)
義大利
- (72)發明人：里奇 喬凡尼 RICCI, GIOVANNI (IT)；里昂 吉塞皮 LEONE, GIUSEPPE (IT)；
索瑪奇 安娜 SOMMAZZI, ANNA (IT)；瑪西 法蘭西斯可 MASI, FRANCESCO (IT)
- (74)代理人：閻啟泰；林景郁
- (56)參考文獻：
CN 101448861 CN 102775539
US 6780947
- 審查人員：傅俊中
- 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：6 共 58 頁

(54)名稱

在包含鈷的側氧-氮化錯合物之催化系統的存在下之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法
PROCESS FOR THE PREPARATION OF (CO) POLYMERS OF CONJUGATED DIENES IN THE
PRESENCE OF A CATALYTIC SYSTEM COMPRISING AN OXO-NITROGENATED COMPLEX OF
COBALT

(57)摘要

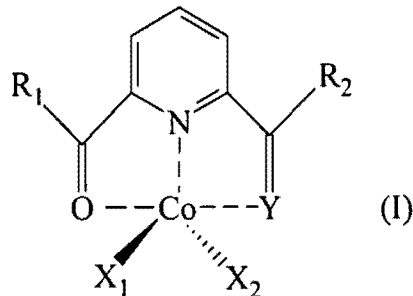
本發明係關於一種用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其包含在包含至少一種具有通式(I)之鈷的側氧-氮化錯合物之催化系統存在下使至少一種共軛雙烯聚合：



其中：-R₁ 及 R₂ 彼此相同或不同地表示氫原子；或其係選自視情況鹵化之直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基；視情況經取代之環烷基；視情況經取代之芳基；-Y 表示氧原子；或基團-N-R₃，其中 R₃ 表示氫原子，或其係選自視情況鹵化之直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基、視情況經取代之環烷基；視情況經取代之芳基；- 或當 Y 表示基團-N-R₃ 時，R₂ 及 R₃ 可視情況彼此結合以與其所結合之其他原子一起形成含有 3 至 6 個碳原子之飽和、不飽和或芳族環，該環視情況經直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基取代，該環視情況含有諸如氧、硫、氮、矽、

磷、硒之雜原子；-X₁ 及 X₂ 彼此相同或不同地表示鹵素原子，諸如氯、溴、碘；或其係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基、-OCOR₄ 基團或-OR₄ 基團，其中 R₄ 係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基。

Process for the preparation of (co)polymers of conjugated dienes which comprises polymerizing at least one conjugated diene in the presence of a catalytic system comprising at least one oxo-nitrogenated complex of cobalt having general formula (I):



wherein: - R₁ and R₂, equal to or different from each other, represent a hydrogen atom; or they are selected from linear or branched C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₅, alkyl groups, optionally halogenated; cycloalkyl groups optionally substituted; aryl groups optionally substituted; - Y represents an oxygen atom; or a group -N-R₃ wherein R₃ represents a hydrogen atom, or it is selected from linear or branched C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₅, alkyl groups, optionally halogenated, cycloalkyl groups optionally substituted; aryl groups optionally substituted; - or, when Y represents a group -N-R₃, R₂ and R₃ can be optionally bound to each other to form, together with the other atoms to which they are bound, a cycle containing from 3 to 6 carbon atoms, saturated, unsaturated, or aromatic, optionally substituted with linear or branched C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₅, alkyl groups, said cycle optionally containing heteroatoms such as, for example, oxygen, sulfur, nitrogen, silicon, phosphorous, selenium; - X₁ and X₂, equal to or different from each other, represent a halogen atom such as, for example, chlorine, bromine, iodine; or they are selected from linear or branched C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₅, alkyl groups, - OCOR₄ groups or - OR₄ groups wherein R₄ is selected from linear or branched C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₅, alkyl groups.

指定代表圖：

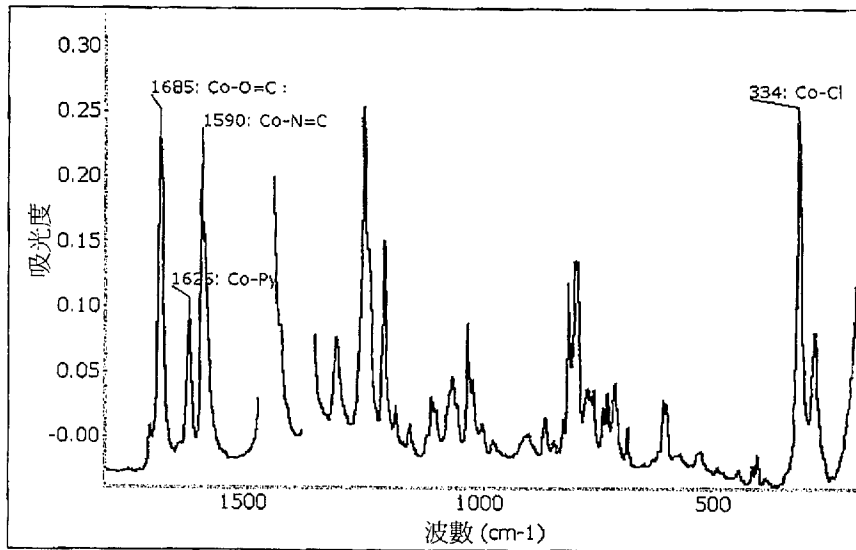
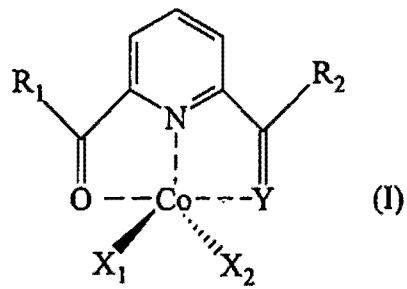


圖 1

特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號： 102146311

※ 申請日： 102/12/16

※IPC 分類：

C08F 236/04 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)

C08F 2/60 (2006.01)

C08F 236/06 (2006.01)

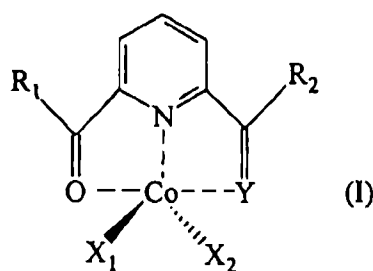
【發明名稱】(中文/英文)

在包含鈷的側氧-氮化錯合物之催化系統的存在下之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF (CO)POLYMERS OF CONJUGATED DIENES IN THE PRESENCE OF A CATALYTIC SYSTEM COMPRISING AN OXO-NITROGENATED COMPLEX OF COBALT

【中文】

本發明係關於一種用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其包含在包含至少一種具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物之催化系統存在下使至少一種共軛雙烯聚合：



其中：

- R₁ 及 R₂彼此相同或不同地表示氫原子；或其係選自視情況鹵化之直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基；視情況經取代之環烷基；視情況經取代之芳基；

- Y 表示氧原子；或基團-N-R₃，其中 R₃表示氫原子，或其係選自視情

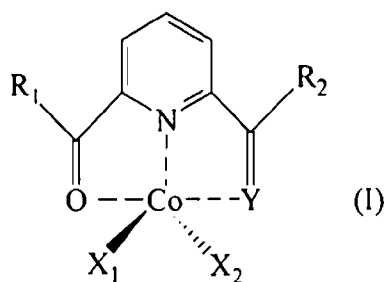
視情況經取代之直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基、視情況經取代之環烷基；
視情況經取代之芳基；

- 或當 Y 表示基團-N-R₃時，R₂及 R₃可視情況彼此結合以與其所結合之其他原子一起形成含有 3 至 6 個碳原子之飽和、不飽和或芳族環，該環視情況經直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基取代，該環視情況含有諸如氧、硫、氮、矽、磷、硒之雜原子；

- X₁及 X₂彼此相同或不同地表示鹵素原子，諸如氟、溴、碘；或其係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基、-OCOR₄基團或-OR₄基團，其中 R₄係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基。

【英文】

Process for the preparation of (co)polymers of conjugated dienes which comprises polymerizing at least one conjugated diene in the presence of a catalytic system comprising at least one oxo-nitrogenated complex of cobalt having general formula (I):



wherein:

- R₁ and R₂, equal to or different from each other, represent a hydrogen atom; or they are selected from linear or branched C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₅, alkyl groups, optionally halogenated; cycloalkyl groups optionally substituted; aryl groups optionally substituted;

- Y represents an oxygen atom; or a group -N-R₃ wherein R₃ represents a hydrogen atom, or it is selected from linear or branched C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₅, alkyl groups, optionally halogenated, cycloalkyl groups optionally substituted; aryl groups optionally substituted;

- or, when Y represents a group -N-R₃, R₂ and R₃ can be **optionally** bound to each other to form, together with the other atoms to which they are bound, a cycle containing from 3 to 6 carbon atoms, saturated, unsaturated, or aromatic, optionally substituted with linear or branched C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₅, alkyl groups, said cycle optionally containing heteroatoms such as, for example, oxygen, sulfur, nitrogen, silicon, phosphorous, selenium;

- X₁ and X₂, equal to or different from each other, represent a halogen atom such as, for example, chlorine, bromine, iodine; or they are selected from linear or branched C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₅, alkyl groups, - OCOR₄ groups or - OR₄ groups wherein R₄ is selected from linear or branched C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₅, alkyl groups.

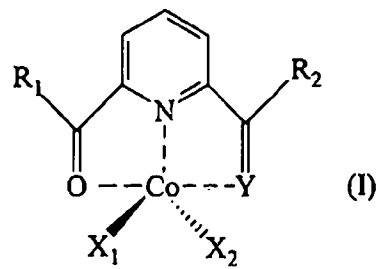
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

在包含鈷的側氧-氮化錯合物之催化系統的存在下之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF (CO)POLYMERS OF CONJUGATED DIENES IN THE PRESENCE OF A CATALYTIC SYSTEM COMPRISING AN OXO-NITROGENATED COMPLEX OF COBALT

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法。

【0002】 更特定言之，本發明係關於一種用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其包含在包含鈷的側氧-氮化錯合物之催化系統存在下使至少一種共軛雙烯聚合。

【先前技術】

【0003】 已知共軛雙烯之立體特異性(共)聚合化為化學工業中用於獲得作為最廣泛使用之橡膠之一的產物之極其重要的方法。

【0004】 亦已知在可由 1,3-丁雙烯（亦即 1,4-順式、1,4-反式、1,2 對排、1,2 同排、1,2 雜排、具有可變含量之 1,2 單元之混合 1,4-順式/1,2 結構）之立體特異性聚合獲得之多種聚合物中，僅 1,4-順聚丁雙烯及 1,2 對排聚丁雙烯進行工業生產且可購得。與此等聚合物有關之更多細節可見於例如：Takeuchi Y.等人，「*New Industrial Polymers*」，「*American Chemical Society Symposium Series*」 (1974)，第 4 卷，第 15-25 頁；Halasa A. F.等人，

「*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*」(1989), 第4版, Kroschwitz J. I.編, John Wiley and Sons, New York, 第8卷, 第1031-1045頁; Tate D.等人, 「*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*」(1989), 第2版, Mark H. F.編, John Wiley and Sons, New York, 第2卷, 第537-590頁; Kerns M.等人, 「*Butadiene Polymers*」, 「*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*」(2003), Mark H. F.編, Wiley, 第5卷, 第317-356頁中。

【0005】 1,4-順聚丁雙烯為一般而言 1,4-順式單元之含量等於96%-97%、熔點 (T_m) 為約-2°C、結晶溫度 (T_c) 為約-25°C且玻璃轉化溫度 (T_g) 低於-100°C之合成彈性體, 其特性與天然橡膠極其類似且其主要用於生產用於機動車輛及/或卡車之輪胎。詳言之, 在輪胎生產中, 使用 1,4-順式單元含量高之聚丁雙烯。

【0006】 1,4-順聚丁雙烯一般經由聚合方法來製備, 該等聚合方法使用包含以鈦 (Ti)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、釹 (Nd) 為主之催化劑的多個催化系統。包含以鈷為主之催化劑的催化系統具有高催化活性及立體特異性且可視為上文所列舉之彼等催化系統中最全能的, 此係因為其能夠以改變其配方而提供上文所示之所有可能存在之聚丁雙烯之立體異構體, 如例如以下所述: Porri L.等人, 「*Comprehensive Polymer Science*」(1989), Eastmond G.C.等人編, Pergamon Press, Oxford, UK, 第4卷, 第II部分, 第53-108頁; Thiele S. K. H.等人, 「*Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews*」(2003), C43, 第581-628頁; Osakada, K.等人, 「*Advanced Polymer Science*」(2004), 第171卷, 第137-194頁; Ricci G.等人, 「*Advances in Organometallic Chemistry Research*」(2007), Yamamoto K.編, Nova Science Publisher 公司, USA, 第1-36



頁；Ricci G.等人，「*Coordination Chemistry Reviews*」(2010), 第 254 卷, 第 661-676 頁；Ricci G.等人，「*Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications*」(2011), Lucas J. Vidmar 編, Nova Science Publisher 公司, USA, 第 39-81 頁。

【0007】 催化系統雙乙醯基丙酮酸鈷/氯化二乙基鋁/水 [Co(acac)₃/AlEt₂Cl/H₂O] 例如提供 1,4-順式單元之含量等於約 97% 之聚丁雙烯，且其為通常用於此聚合物之工業生產的催化系統，如例如 Racanelli P. 等人，「*European Polymer Journal*」(1970), 第 6 卷, 第 751-761 頁所述。催化系統參乙醯基丙酮酸鈷/甲基鋁氧烷 [Co(acac)₃/MAO] 亦提供 1,4-順式單元之含量等於約 97% 之聚丁雙烯，如例如 Ricci G. 等人，「*Polymer Communication*」(1991), 第 32 卷, 第 514-517 頁所述。

【0008】 另一方面，催化系統參乙醯基丙酮酸鈷/三乙基鋁/水 [Co(acac)₃/AlEt₃/H₂O] 提供具有混合 1,4-順式/1,2 對等結構之聚丁雙烯，如例如 Furukawa J. 等人，「*Polymer Journal*」(1971), 第 2 卷, 第 371-378 頁所述。另一方面，該催化系統在二硫化碳 (CS₂) 存在下用於工業生產高度結晶 1,2 對排聚丁雙烯之方法中：與此等方法有關之更多細節可見於例如：Ashitaka H. 等人，「*Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*」(1983), 第 21 卷, 第 1853-1860 頁；Ashitaka H. 等人，「*Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*」(1983), 第 21 卷, 第 1951-1972 頁；Ashitaka H. 等人，「*Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*」(1983), 第 21 卷, 第 1973-1988 頁；Ashitaka H. 等人，「*Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*」(1983), 第 21 卷, 第 1989-1995 頁。

【0009】 用於製備 1,2-對排聚丁雙烯之極具活性及立體特異性的催

化系統可以烯丙基鈷錯合物($\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$)($\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{13}$)Co (由例如 Natta G.等人, 「*Chemical Communications*」 (1967), 第 24 期, 第 1263-1265 頁所述) 與二硫化碳(CS_2)組合獲得, 如例如 Ricci G.等人, 「*Polymer Communication*」 (1988), 第 29 卷, 第 305-307 頁中所述。如例如美國專利 US 5,879,805 中所述, 該催化系統能夠在室溫下使 1,3-丁雙烯二聚, 但如例如 Ricci G.等人, 「*Polymer Communication*」 (1988), 第 29 卷, 第 305-307 頁中所述當在低溫 (-30°C) 下操作時僅能夠得到 1,2-對排聚合物。

【0010】 1,2 對排聚丁雙烯亦可使用以二氯化鈷 (CoCl_2) 或二溴化鈷 (CoBr_2) 與鋁之有機化合物 (例如鋁之烷基化合物)、水及膦 (例如三苯基膦) 組合獲得之催化系統產生, 如例如以下美國專利中所述: US 5,879,805、US 4,324,939、US 3,966,697、US 4,285,833、US 3,498,963、US 3,522,332、US 4,182,813、US 5,548,045、US 7,009,013。由該等催化系統獲得之聚丁雙烯之區位規則度及結晶度相對於由上文所示 Ricci G.等人, 「*Polymer Communication*」 (1988), 第 29 卷, 第 305-307 頁中所述之催化系統獲得之聚丁雙烯低得多 (例如 80%-90%之 1,2 單元, 熔點 (T_m) 在 75°C 至 90°C 之範圍內)。

【0011】 與在有包含鈷與多種膦之錯合物的催化系統之情況下 1,3-丁雙烯之聚合有關之更多細節提供於例如: Ricci G.等人, 「*Macromolecules*」 (2005), 第 38 卷, 第 1064-1070 頁; Ricci G.等人, 「*Journal of Organometallic Chemistry*」 (2005), 第 690 卷, 第 1845-1854 頁; Takeuchi M.等人, 「*Polymer International*」 (1992), 第 29 卷, 第 209-212 頁; Takeuchi M.等人, 「*Polymer International*」 (1995), 第 36 卷, 第 41-45 頁; Takeuchi M.等人, 「*Macromolecular*



Chemistry and Physics」(1996), 第 197 卷, 第 729-743 頁中;或意大利專利 IT 1,349,141、IT 1,349,142、IT 1,349,143 中。多種膦之使用源於以下事實:熟知膦之空間及電子特性很大程度上視磷原子上之取代基的類型而定,如例如以下所述:Dierkes P.等人,「*Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*」(1999), 第 1519-1530 頁;van Leeuwen P.等人,「*Chemical Reviews*」(2000), 第 100 卷, 第 2741-2769 頁;Freixa Z.等人,「*Dalton Transactions*」(2003), 第 1890-1901 頁;Tolman C.,「*Chemical Reviews*」(1977), 第 77 卷, 第 313-348 頁。

【0012】 與上文所示膦之使用有關之文獻展示與甲基鋁氧烷(MAO)組合之鈷的膦錯合物之使用方式可使得控制聚丁雙烯之微觀結構,因此視與鈷原子配位之膦的類型而定可使得獲得具有不同結構之聚丁雙烯。

【0013】 在有包含鈷與位阻脂族膦(例如 P^tBu_3 、 P^iPr_3 、 P^tBu_2Me 、 PCy_3 、 $PCyp_3$, 其中 P=磷, tBu =第三丁基, iPr =異丙基, Cy=環己基且 Cyp=環戊基)的錯合物之催化系統之情況下 1,3-丁雙烯之聚合會提供具有普遍 1,4-順式結構之聚丁雙烯,而具有混合 1,4-順式/1,2 結構之聚丁雙烯已使用包含鈷與較低位阻之膦(例如 PCy_2H ; P^tBu_2H ; PEt_3 ; P^nPr_3 , 其中 P=磷, Cy=環己基, tBu =第三丁基, Et=乙基且 nPr =正丙基)的錯合物之催化系統獲得,如例如以下所述:Ricci G.等人,「*Advances in Organometallic Chemistry Research*」(2007), Yamamoto K.編, Nova Science Publisher 公司, USA, 第 1-36 頁;Ricci G.等人,「*Coordination Chemistry Reviews*」(2010), 第 254 卷, 第 661-676 頁;Ricci G.等人,「*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*」(2005), 第 226 卷, 第

235-241 頁；及意大利專利申請案 IT 1,349,141。

【0014】 與同鈷原子配位之雙牙磷之類型無關，具有高含量 1,4-順式單元（約 95%）之聚丁雙烯已在有包含鈷與雙牙磷的錯合物[例如 $\text{CoCl}_2[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]/\text{MAO}$ ，其中 Co=鈷，Cl=氯，R=甲基、乙基、苯基， $n=1$ 或 2，P=磷且 MAO=甲基鋁氧烷]之催化系統之情況下獲得，如例如以下所述：Ricci G.等人，「*Advances in Organometallic Chemistry Research*」(2007), Yamamoto K.編, Nova Science Publisher 公司, USA, 第 1-36 頁；Ricci G.等人，「*Coordination Chemistry Reviews*」(2010), 第 254 卷, 第 661-676 頁；及意大利專利申請案 IT 1,349,141。

【0015】 另一方面，已證明包含鈷與選自芳族磷[例如 $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2/\text{MAO}$ ，其中 Co=鈷，Cl=氯，P=磷，R=甲基、正丙基、乙基、異丙基、環己基，Ph=苯基，MAO=甲基鋁氧烷]之配位體的錯合物之催化系統對於 1,3-丁雙烯之 1,2 聚合極具活性，如例如以下所述：Ricci G.等人，「*Advances in Organometallic Chemistry Research*」(2007), Yamamoto K.編, Nova Science Publisher 公司, USA, 第 1-36 頁；Ricci G.等人，「*Coordination Chemistry Reviews*」(2010), 第 254 卷, 第 661-676 頁；Ricci G.等人，「*Macromolecules*」(2005), 第 38 卷, 第 1064-1070 頁；Ricci G.等人，「*Journal of Organometallic Chemistry*」(2005), 第 690 卷, 第 1845-1854 頁；或意大利專利申請案 IT 1,349,143。實際上，使用此等催化系統，已獲得具有與錯合物及聚合條件之類型有關之可變含量之 1,2 單元的基本上為 1,2 結構之聚丁雙烯(在 70%至 88%之範圍內)。亦已觀察到所獲得之聚丁雙烯之立體異構性很大程度上視錯合物之類型（亦即與鈷原子結合之磷的類型）而定，且觀察到由 ^{13}C -NMR

光譜測定之對排度指數（表示為對排三合體「rr」之百分比）隨與磷原子結合之烷基之空間要求增加而增加。

【0016】 已證明由具有較小位阻膦配位體（例如 PMePh_2 ； PEtPh_2 ； P^iPrPh_2 ，其中 P=磷，Me=甲基，Ph=苯基， ^iPr =正丙基）之鈷系統獲得之 1,2-聚丁雙烯為非晶形，而已證明視聚合條件而定由使用具有較高位阻之膦配位體（例如 P^iPrPh_2 、 PCyPh_2 ，其中 P=磷， ^iPr =異丙基，Ph=苯基，Cy=環己基）之催化系統獲得之聚丁雙烯為結晶，且其熔點（ T_m ）為 110°C - 120°C 。

【0017】 亦已研究在有包含具有式 $\text{CoCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_2/\text{MAO}$ （其中 Co=鈷，Cl=氯，R=甲基、乙基、環己基，Ph=苯基，MAO=甲基鋁氧烷）之鈷與芳族膦的錯合物之催化系統之情況下 1,3-丁雙烯之聚合，如例如以下所述：Ricci G.等人，「*Advances in Organometallic Chemistry Research*」 (2007), Yamamoto K.編, Nova Science Publisher 公司, USA, 第 1-36 頁；Ricci G.等人，「*Coordination Chemistry Reviews*」 (2010), 第 254 卷, 第 661-676 頁；Ricci G.等人，「*Journal of Organometallic Chemistry*」 (2005), 第 690 卷, 第 1845-1854 頁；或意大利專利申請案 IT 1,349,143。使用此等催化系統，基本上已獲得 1,2-聚丁雙烯，但一般已證明在相同聚合條件下聚合物之對排度指數略低於由包含上文所述具有式 $\text{CoCl}_2(\text{PRPh})_2/\text{MAO}$ 之鈷與芳族膦的錯合物之催化系統獲得之 1,2-聚丁雙烯。

【0018】 最近，在使用以上包含鈷的膦錯合物之催化系統獲得成功之後，亦已研究包含鈷與含有氮或氧作為施體原子之配位體的錯合物之多種催化系統。

【0019】 Kim J. S.等人，「*e-Polymer*」 (*European Polymer Federation*)

(2006), 第 27 期例如描述在有包含鈷與雙(亞胺)吡啶及三氫三乙基化二鋁 [$\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ (EASC)] 配位體的錯合物之催化系統之情況下 1,3-丁雙烯之聚合。已證明此等催化系統尤其具有活性，從而提供 1,4-順式單元之含量等於 96.4% 之高分子量聚丁雙烯。

【0020】 由高活性及 1,4-順式選擇性特性化之包含具有式 (Salen)Co(II) (其中 Salen= 雙(柳醛)乙二亞胺鹽 (bis(salicylaldehyde) ethylenediimine), Co=鈷) 之鈷錯合物及甲基鋁氧烷 (MAO) 之催化系統例如由 Endo K. 等人描述於以下：「*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*」 (2006), 第 44 卷, 第 4088-4094 頁。

【0021】 Cariou R. 等人, 「*Dalton Transactions*」 (2010), 第 39 卷, 第 9039-9 045 頁描述鈷(II) [Co(II)] 與雙(苯并咪唑)的一系列錯合物之合成及特性化, 已證明其在與甲基鋁氧烷 (MAO) 組合時對 1,3-丁雙烯之 1,4-順式聚合具有高度選擇性。

【0022】 鈷(II) [Co(II)] 與二苯并咪唑配位體的一系列錯合物之合成及特性化及其與三氫三乙基化二鋁 (EASC) 組合用於 1,3-丁雙烯聚合之用途由 Appukuttan 等人描述於「*Polymer*」 (2009), 第 50 卷, 第 1150-1158 頁中：所獲得之催化系統以高催化活性以及高 1,4-順式選擇性(至多 97%) 特性化。

【0023】 鈷與 2,6-雙[1-(亞胺基苯基)乙基]吡啶配位體之錯合物由 Gong D. 等人如「*Polymer*」 (2009), 第 50 卷, 第 6259-6264 頁所述來合成及特性化。測試與甲基鋁氧烷 (MAO) 組合之該等錯合物之 1,3-丁雙烯聚合, 從而提供與 MAO/Co 比率有關之能夠得到 1,4-順式或 1,4-反式聚丁雙烯之催化系統。當在 MAO/Co 莫耳比等於 50 之情況下操作時, 實際上獲得基本上

1,4 反式聚丁雙烯 (約 94.4%)，而當在 MAO/Co 莫耳比等於 100 之情況下操作時，獲得普遍 1,4-順式聚丁雙烯 (約 79%)。

【0024】 「*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2010), 第 325 卷, 第 84-90 頁, Appukuttan V.等人描述當與甲基鋁氧烷 (MAO) 組合時能夠提供高分子量 1,4-順式聚丁雙烯之一系列具有通式 $[\text{Py}(\text{Bm-R})_2]\text{CoCl}_2$ (其中 Py=吡啶基, Bm=苯并咪唑基, R=氫、甲基、苯并咪唑, Co=鈷, Cl=氯) 之錯合物。

【0025】 「*Journal of Organometallic Chemistry*」 (2011), 第 696 卷, 第 1584-1590 頁, Gong D.等人描述一系列鈷[Co(II)]的 2,6-雙(亞胺)吡啶錯合物，其在與作為共催化劑之甲基鋁氧烷 (MAO) 組合時在 1,3-丁雙烯聚合中展示相對良好之活性，從而使得在控制分子量以及分子量分佈兩者之情況下獲得聚丁雙烯，其中 1,4-順式微觀結構在 77.5%至 97%之範圍內。

【0026】 最終, Jie S.等人, 「*Dalton Transactions*」 (2011), 第 40 卷, 第 10975-10982 頁及 Ai P.等人, 「*Journal of Organometallic Chemistry*」 (2012), 第 705 卷, 第 51-58 頁近來已描述分別在有包含以鈷與 3-芳基亞胺基甲基-2-羥基苯甲醛配位體的錯合物為主之催化劑之催化系統之情況下或在有 NNO 型配位體 (亞胺基-或胺基-吡啶基醇) 之情況下獲得 1,4-順式單元含量高 (>96%) 之聚丁雙烯之可能性。

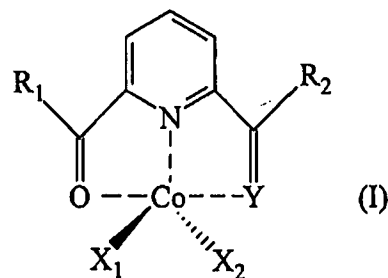
【0027】 已如上文所示，因為共軛雙烯之(共)聚合物、尤其 1,4-順式單元含量高之聚丁雙烯為在工業規模上、尤其用於輪胎生產之最廣泛使用之聚合物，所以對能夠得到該等(共)聚合物之新穎方法的研究仍受到極大關注。

【0028】 申請人已考慮到尋找用於製備共軛雙烯的(共)聚合物(諸如聚丁雙烯、聚異戊雙烯,尤其 1,4-順式單元含量高之直鏈或分支鏈聚丁雙烯,亦即 1,4-順式單元之含量 $\geq 96\%$)之新穎方法之問題。

【0029】 申請人目前已發現共軛雙烯的(共)聚合物(諸如聚丁雙烯、聚異戊雙烯,尤其 1,4-順式單元含量高之直鏈或分支鏈聚丁雙烯,亦即 1,4-順式單元之含量 $\geq 96\%$)之製備宜在包含至少一種具有下文所定義之通式(I)之鈷的側氧-氮化錯合物之催化系統存在下進行。

【發明內容】

【0030】 因此,本發明之一目標係關於一種用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法,其包含在包含至少一種具有通式(I)之鈷的側氧-氮化錯合物之催化系統存在下使至少一種共軛雙烯聚合:



其中:

- R_1 及 R_2 彼此相同或不同地表示氫原子,或其係選自視情況鹵化之直鏈或分支鏈 C_1-C_{20} 、較佳 C_1-C_{15} 烷基、視情況經取代之環烷基;視情況經取代之芳基;

- Y 表示氧原子;或基團 $-N-R_3$, 其中 R_3 表示氫原子,或其係選自視情況鹵化之直鏈或分支鏈 C_1-C_{20} 、較佳 C_1-C_{15} 烷基、視情況經取代之環烷基;視情況經取代之芳基;

- 或當 Y 表示基團-N-R₃時，R₂及 R₃可視情況彼此結合以與其所結合之其他原子一起形成含有 3 至 6 個碳原子之飽和、不飽和或芳族環，該環視情況經直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基取代，該環視情況含有諸如氧、硫、氮、矽、磷、硒之雜原子；
- X₁ 及 X₂彼此相同或不同地表示鹵素原子，諸如氟、溴、碘；或其係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基、-OCOR₄ 基團或-OR₄ 基團，其中 R₄ 係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀、較佳 C₁-C₁₅ 烷基。

【圖式簡單說明】

【0031】

圖 1 表示 CoCl₂(L6)錯合物[樣本 GL926] (實施例 4) 之 FT-IR 光譜 (已減去液體石蠟頻帶)

圖 2 表示 CoCl₂(L4)錯合物[樣本 GL922] (實施例 5) 之 FT-IR 光譜 (已減去液體石蠟頻帶)

圖 3 表示所獲得之聚丁雙烯之 FT-IR 光譜：GL639 (實施例 6)；GL664 (實施例 7)；GL682 (實施例 8)；G1057 (實施例 17)；G1054 (實施例 13)；B230 (實施例 10)；G1055 (實施例 14)；G1056 (實施例 16)

圖 4 表示實施例 12 之聚丁雙烯之 ¹³C-NMR (左邊) 及 ¹H-NMR (右邊) 光譜

圖 5 表示實施例 15 之聚丁雙烯之 ¹³C-NMR (左邊) 及 ¹H-NMR (右邊) 光譜

圖 6 表示實施例 15 之聚丁雙烯之 DSC 圖：(A) 結晶；(B) 熔融。

【實施方式】

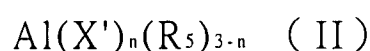
【0032】 出於本說明書及隨附申請專利範圍之目的而言，除非另作說明，否則數值區間之定義始終包括極端值。

【0033】 出於本說明書及隨附申請專利範圍之目的而言，術語「包含 (comprising)」亦包括術語「其基本上由……組成 (which essentially consist of)」或「其由……組成 (which consists of)」。

【0034】 根據本發明之一較佳具體實例，該催化系統可包含至少一種選自不為碳之元素 M' 之有機化合物的共催化劑 (b)，該元素 M' 係選自屬於元素週期表之第 2、12、13 或 14 族之元素，較佳選自：硼、鋁、鋅、鎂、鎵、錫，甚至更佳選自鋁、硼。

【0035】 包含具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物及共催化劑 (b) 之催化系統一般且較佳在惰性液體介質中、更佳在烴溶劑中形成。根據該領域中之專家關於過渡金屬與亞胺配位體之其他錯合物可獲得的特定文獻中所類似描述，具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物及共催化劑 (b) 之選擇以及所用之特定方法可關於分子結構及所需結果發生變化，如例如以下所述：L. K. Johnson 等人，「*Journal of the American Chemical Society*」(1995)，第 117 卷，第 6414-6415 頁及 G. van Koten 等人，「*Advances in Organometallic Chemistry*」(1982)，第 21 卷，第 151-239 頁。

【0036】 根據本發明之另一較佳具體實例，該共催化劑 (b) 可選自 (b₁) 具有通式 (II) 之烷基鋁：



其中 X' 表示鹵素原子，諸如氯、溴、碘、氟；R_s 係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 烷基、環烷基、芳基，該等基團視情況經一或多個矽或鍺原子取代；

且 n 為 0 至 2 範圍內之整數。

【0037】 根據本發明之另一個較佳具體實例，該共催化劑 (b) 可選自 (b₂) 屬於元素週期表之第 13 或 14 族之不為碳之元素 M' 的有機氧化化合物，較佳為鋁、鎘、錫之有機氧化化合物。該等有機氧化化合物 (b₂) 可定義為 M' 之有機化合物，其中 M' 結合於至少一個氧原子且結合於至少一個由具有 1 至 6 個碳原子之烷基組成之有機基團、較佳為甲基。

【0038】 根據本發明之另一個較佳具體實例，該共催化劑 (b) 可選自 (b₃) 不為碳之元素 M' 的有機金屬化合物或有機金屬化合物之混合物，其能夠與具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物反應，自其中提取出 σ -結合之取代基 X₁ 或 X₂，一方面形成至少一種中性化合物，另一方面形成由含有以配位體配位之金屬 (Co) 之陽離子與含有金屬 M' 之非配位有機陰離子組成之離子化合物，其中負電荷在多中心結構上離域。

【0039】 應注意，出於本發明及隨附申請專利範圍之目的，術語「元素週期表(Periodic Table of Elements)」係指日期為 2007 年 6 月 22 日之 IUPAC 版「元素週期表」，其係提供於以下網際網路網站 www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf 中。

【0040】 術語「C₁-C₂₀ 烷基 (C₁-C₂₀ alkyl group)」係指具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基。C₁-C₂₀ 烷基之特定實例為：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、正壬基、正癸基、2-丁基辛基、5-甲基己基、4-乙基己基、2-乙基庚基、2-乙基己基。

【0041】 術語「視情況鹵化之 C₁-C₂₀ 烷基 (C₁-C₂₀ alkyl group optionally

halogenated)」係指具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈、飽和或不飽和烷基，其中至少一個氫原子經鹵素原子取代，該鹵素原子諸如氟、氯、溴，較佳為氟、氯。視情況鹵化之 C₁-C₂₀ 烷基之特定實例為：氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、三氯甲基、2,2,2-三氟乙基、2,2,2-三氯乙基、2,2,3,3-四氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、全氟戊基、全氟辛基、全氟癸基。

【0042】 術語「環烷基 (cycloalkyl group)」係指具有 3 至 30 個碳原子之環烷基。該等環烷基可視情況經一或多個彼此相同或不同地選自以下之基團取代：鹵素原子；羥基；C₁-C₁₂ 烷基；C₁-C₁₂ 烷氧基；氰基；胺基；硝基。環烷基之特定實例為：環丙基、2,2-二氟環丙基、環丁基、環戊基、環己基、六甲基環己基、五甲基環戊基、2-環辛基乙基、甲基環己基、甲氧基環己基、氟環己基、苯基環己基。

【0043】 術語「芳基 (aryl group)」係指芳族碳環基。該等芳族碳環基可視情況經一或多個彼此相同或不同地選自以下之基團取代：鹵素原子，諸如氟、氯、溴；羥基；C₁-C₁₂ 烷基；C₁-C₁₂ 烷氧基、氰基；胺基；硝基。芳基之特定實例為：苯基、甲基苯基、三甲基苯基、甲氧苯基、羥苯基、苯氧苯基、氟苯基、五氟苯基、氯苯基、溴苯基、硝基苯基、二甲胺基苯基、萘基、苯基萘基、菲、蒽。

【0044】 術語「環 (cyclo)」係指含有含 3 至 6 個碳原子、視情況除氮原子外亦含有選自氮、氧、硫、矽、硒、磷之其他雜原子之環的系統。環之特定實例為：吡啶、噻二唑。

【0045】 根據本發明之另一較佳具體實例，該共軛雙烯可選自例如：1,3-丁雙烯、2-甲基-1,3-丁雙烯 (異戊雙烯)、2,3-二甲基-1,3-丁雙烯、1,3-

戊雙烯、1,3-己雙烯、環 1,3-己雙烯或其混合物。較佳為 1,3-丁雙烯、異戊雙烯。

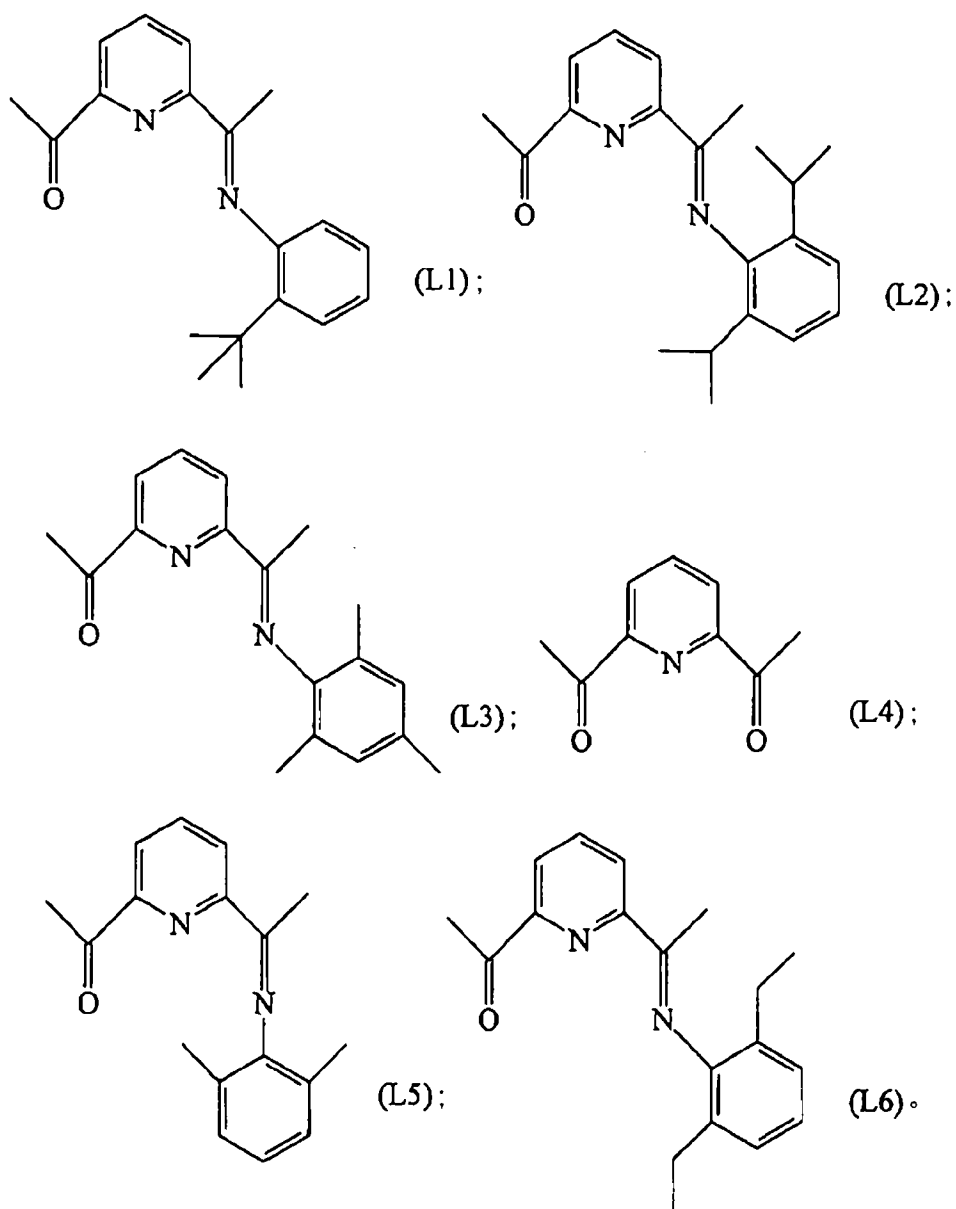
【0046】 根據本發明之另一較佳具體實例，在該具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物中：

- R₁ 及 R₂ 彼此相同或不同地表示氫原子；或其係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 烷基，較佳為甲基；
- Y 為氧原子；或基團-N-R₃，其中 R₃ 係選自經直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 烷基取代，較佳經一或多個甲基、乙基、異丙基、第三丁基取代之苯基；
- X₁ 及 X₂ 彼此相同地為鹵素原子，諸如氟、溴、碘，較佳為氟。

【0047】 根據本發明，具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物應視為呈任何物理形式，諸如呈分離及純化固體、與適合溶劑之溶劑合物或承載於適合有機或無機固體上之形式，較佳為具有顆粒或粉末物理形式。

【0048】 以此項技術中已知之配位體作為起始物製備通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物。

【0049】 可用於本發明目的之配位體之特定實例為具有以下式 (L1)-(L6) 之配位體。



【0050】 該等具有式(L1)-(L6)之配位體可藉由此項技術中已知之方法來製備。該等具有式(L1)-(L6)之配位體可例如藉由一級胺與二酮之間的縮合反應來製備，如例如以下所述：國際專利申請案 WO 2001/10875；或 Parks J. E.及 Holm R. H., 「*Inorganic Chemistry*」 (1968), 第 7(7)卷, 第 1408-1416 頁；Roberts E.及 Turner E. E. 「*Journal of Chemical Society*」 (1927), 第 1832-1857 頁；Dudek G. O.及 Holm R. H. 「*Journal of the American Chemical Society*」 (1961), 第 83 卷, 第 9 期, 第 2099-2104 頁。配位體 (L4) (亦即 2,6-二乙基吡啶) 可購得 (Aldrich)。

【0051】 可籍由此項技術中已知之方法製備具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物。該鈷的側氧-氮化錯合物可例如以在室溫或較高溫度下較佳在至少一種溶劑 (其可選自例如：氯化溶劑 (例如二氯甲烷)、醚溶劑[例如四氫呋喃 (THF)]、醇溶劑 (例如丁醇)、烴溶劑 (例如甲苯) 或其混合物) 存在下操作來使具有通式 $\text{Co}(\text{X})_2$ 之鈷化合物 (其中 X 為鹵素原子，諸如氟、溴、碘，較佳為氟) 以原樣或與醚[例如二乙醚、四氫呋喃 (THF)、二甲氧基乙烷] 形成錯合物與具有上文所示式 (L1)-(L6) 之配位體之間進行反應來製備，其中配位體 (L) /鈷 (Co) 莫耳比在 1 至 1.5 之範圍內。隨後可籍由此項技術中已知之方法回收由此獲得之鈷的側氧-氮化錯合物，諸如藉由非溶劑 (例如戊烷) 沈澱、之後藉由過濾或傾析來分離及視情況選用之後續在適合溶劑中溶解、之後在低溫下結晶。

【0052】 出於本說明書及隨附申請專利範圍之目的，片語「室溫 (room temperature)」係指在 20°C 至 25°C 範圍內之溫度。

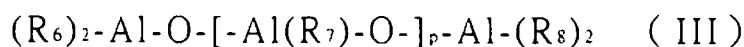
【0053】 尤其適用於本發明目的之具有通式 (II) 之烷基鋁之特定實例為：三甲基-鋁、三(2,3,3-三甲基-丁基)-鋁、三(2,3-二甲基-己基)-鋁、三(2,3-二甲基-丁基)-鋁、三(2,3-二甲基-戊基)-鋁、三(2,3-二甲基-庚基)-鋁、三(2-甲基-3-乙基-戊基)-鋁、三(2-甲基-3-乙基-己基)-鋁、三(2-甲基-3-乙基-庚基)-鋁、三(2-甲基-3-丙基-己基)-鋁、三乙基-鋁、三(2-乙基-3-甲基-丁基)-鋁、三(2-乙基-3-甲基-戊基)-鋁、三(2,3-二乙基-戊基)-鋁、三正丙基-鋁、三異丙基-鋁、三(2-丙基-3-甲基-丁基)-鋁、三(2-異丙基-3-甲基-丁基)-鋁、三正丁基-鋁、三異丁基-鋁 (TIBA)、三第三丁基-鋁、三(2-異丁基-3-甲基-戊基)-鋁、三(2,3,3-三甲基-戊基)-鋁、三(2,3,3-三甲基-己基)-鋁、三(2-乙基-3,3-二甲基-

丁基)-鋁、三(2-乙基-3,3-二甲基-戊基)-鋁、三(2-異丙基-3,3-二甲基-丁基)-鋁、三(2-三甲基矽烷基-丙基)-鋁、三-2-甲基-3-苯基-丁基)-鋁、三(2-乙基-3-苯基-丁基)-鋁、三(2,3-二甲基-3-苯基-丁基)-鋁、三(2-苯基-丙基)-鋁、三[2-(4-氟-苯基)-丙基]-鋁、三[2-(4-氯-苯基)-丙基]-鋁、三[2-(3-異丙基-苯基-三(2-苯基-丁基)-鋁)、三(3-甲基-2-苯基-丁基)-鋁、三(2-苯基-戊基)-鋁、三[2-(五氟-苯基)-丙基]-鋁、三(2,2-二苯基-乙基)-鋁、三(2-苯基-甲基-丙基)-鋁、三戊基-鋁、三己基-鋁、三環己基-鋁、三辛基-鋁、氫化二乙基-鋁、氫化二正丙基-鋁、氫化二正丁基-鋁、氫化二異丁基-鋁 (DIBAH)、氫化二己基-鋁、氫化二異己基-鋁、氫化二辛基-鋁、氫化二異辛基-鋁、二氫化乙基-鋁、二氫化正丙基-鋁、二氫化異丁基-鋁、氫化二乙基-鋁 (DEAC)、二氫化單乙基-鋁 (EADC)、氫化二甲基-鋁、氫化二異丁基-鋁、二氫化異丁基-鋁、三氯三乙基二鋁 (EASC) 以及一個烴取代基經氫原子取代之相應化合物及一個或兩個烴取代基經異丁基取代之相應化合物。氫化二乙基-鋁 (DEAC)、二氫化單乙基-鋁 (EADC)、三氯三乙基二鋁 (EASC) 尤其較佳。

【0054】 當用於形成根據本發明之催化(共)聚合化系統時，較佳可使具有通式 (II) 之烷基鋁與具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物以可使具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物中所存在之鈷與具有通式 (II) 之烷基鋁中所存在之鋁之間的莫耳比在 5 至 5,000、較佳 10 至 1,000 範圍內之比例接觸。具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物與具有通式 (II) 之烷基鋁彼此接觸之次序並不特別關鍵。

【0055】 與具有通式 (II) 之烷基鋁有關之更多細節可見於國際專利申請案 WO 2011/061151 中。

【0056】 根據一個尤其較佳之具體實例，該等有機氧化化合物 (b₂) 可選自具有通式 (III) 之鋁氧烷：



其中 R₆、R₇ 及 R₈ 彼此相同或不同地表示氫原子、鹵素原子 (諸如氟、溴、碘、氟)；或其係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 烷基、環烷基、芳基，該等基團視情況經一或多個矽或鍺原子取代；且 p 為 0 至 1,000 範圍內之整數。

【0057】 如所已知，鋁氧烷為 O/Al 比率可變之含有 Al-O-Al 鍵之化合物，其可藉由此項技術中已知之方法獲得，諸如以在控制條件下使烷基鋁或鹵化烷基鋁與水或與含有預定量之有效水的其他化合物反應，諸如在使三甲基鋁與硫酸鋁六水合物、硫酸銅五水合物或硫酸鐵五水合物反應之情況下獲得。

【0058】 該等鋁氧烷及尤其甲基鋁氧烷 (MAO) 為可藉由已知有機金屬化學方法獲得之化合物，諸如以將三甲鋁添加至硫酸鋁水合物於己烷中之懸浮液中獲得。

【0059】 當用於形成根據本發明之催化(共)聚合化系統時，較佳可使具有通式 (III) 之鋁氧烷與具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物以可使具有通式 (III) 之鋁氧烷中所存在之鋁 (Al) 與具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物中所存在之鈷之間的莫耳比在 10 至 10,000、較佳 100 至 5,000 範圍內之比例接觸。具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物與具有通式 (III) 之鋁氧烷彼此接觸之次序並不特別關鍵。

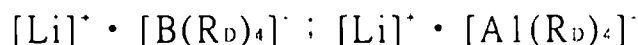
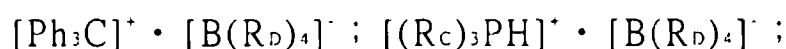
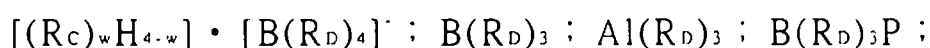
【0060】 除以上較佳之具有通式 (III) 之鋁氧烷之外，根據本發明之化合物 (b₂) 之定義亦可包括鎘氧烷，其中在通式 (III) 中鎘取代鋁而存

在，及錫氧烷，其中在通式 (III) 中錫取代鋁而存在，已知該等鎂氧烷及錫氧烷在茂金屬錯合物存在下作為烯烴聚合之共催化劑之用途。與該等鎂氧烷及錫氧烷有關之更多細節可見於例如美國專利 US 5,128,295 及 US 5,258,475 中。

【0061】 尤其適用於本發明目的之具有通式 (III) 之鋁氧烷之特定實例為：甲基鋁氧烷 (MAO)、乙基-鋁氧烷、正丁基-鋁氧烷、四異丁基-鋁氧烷 (TIBAO)、第三丁基-鋁氧烷、四(2,4,4-三甲基-戊基)-鋁氧烷 (TIOAO)、四(2,3-二甲基-丁基)-鋁氧烷 (TDMBAO)、四(2,3,3-三甲基-丁基)-鋁氧烷 (TTMBAO)。甲基鋁氧烷 (MAO) 尤其較佳。

【0062】 與具有通式 (III) 之鋁氧烷有關之更多細節可見於國際專利申請案 WO 2011/061151 中。

【0063】 根據本發明之一較佳具體實例，該等化合物或化合物之混合物 (b₃) 可選自鋁及尤其硼之有機化合物，諸如由以下通式表示之彼等有機化合物：



其中 w 為 0 至 3 範圍內之整數，基團 R_c 各自獨立地表示具有 1 至 10 個碳原子之烷基或芳基且基團 R_D 各自獨立地表示部分或完全、較佳完全氟化之具有 6 至 20 個碳原子之芳基，P 表示視情況經取代之吡咯基。

【0064】 當用於形成根據本發明之催化(共)聚合化系統時，較佳可使化合物或化合物之混合物 (b₃) 與具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物



以使化合物或化合物之混合物 (b₃) 中所存在之金屬 (M') 與具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物中所存在之鈷之間的莫耳比在 0.1 至 15、較佳 0.5 至 10、更佳 1 至 6 範圍內之比例接觸。具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物與具化合物或化合物之混合物 (b₃) 彼此接觸之次序並不特別關鍵。

【0065】 該等化合物或化合物之混合物 (b₃) 尤其在具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物中之 X₁ 及 X₂ 不為烷基時必須與具有通式 (III) 之鋁氧烷 (諸如甲基鋁氧烷 (MAO))、或較佳與具有通式 (II) 之烷基鋁、更佳在各烷基殘基中具有 1 至 8 個碳原子之三烷基鋁 (諸如三甲基-鋁、三乙基-鋁、三異丁基鋁 (TIBA)) 組合使用。

【0066】 當使用化合物或化合物之混合物 (b₃) 時，一般用於形成根據本發明之催化(共)聚合化系統之方法的實例定性地概略顯示於以下清單中，然而其決不限制本發明之整體範疇：

(m₁) 使具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物 (其中 X₁ 及 X₂ 中之至少一者為烷基) 與陽離子能夠與該烷基反應形成中性化合物且陰離子為大量的、非配位的且能夠使負電荷離域之至少一種化合物或化合物之混合物 (b₃) 接觸；

(m₂) 使具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物與以莫耳過量 10/1 至 300/1 使用之至少一種具有通式 (II) 之烷基鋁、較佳三烷基鋁反應，之後與幾乎化學計算量或關於鈷 (Co) 輕微過量之強路易斯酸 (諸如參(五氟苯基)硼[化合物 (b₃)]) 反應；

(m₃) 使具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物與 10/1 至 1,000/1、較佳 100/1 至 500/1 莫耳過量之至少一種由式 AlR^mZ_{3-m} 表示之三烷基鋁或鹵化烷

基鋁接觸且反應，其中 R^m 為直鏈或分支鏈 C₁-C₈ 烷基或其混合物，Z 為鹵素、較佳為氯或溴，且 m 為在 1 至 3 範圍內之十進位數，之後向由此獲得之組成物中添加至少一種化合物或化合物之混合物 (b₃)，其量使得該化合物或化合物之混合物 (b₃) 或該化合物或化合物之混合物 (b₃) 之鋁與具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物之鈷之間的比率在 0.1 至 15、較佳 1 至 6 範圍內。

【0067】 儘管已提及離子茂金屬錯合物之形成，但能夠以與具有根據本發明之通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物反應而產生離子催化系統之化合物或化合物之混合物 (b₃) 之實例描述於以下公開案中，其內容作為參考併入本文中：

- W. Beck 等人, 「*Chemical Reviews*」 (1988), 第 88 卷, 第 1405-1421 頁；
- S. H. Stares, 「*Chemical Reviews*」 (1993), 第 93 卷, 第 927-942 頁；
- 歐洲專利申請案 EP 277 003、EP 495 375、EP 520 732、EP 427 697、EP 421 659、EP 418044；
- 公開之國際專利申請案 WO 92/00333、WO 92/05208。

【0068】 尤其適用於本發明目的之化合物或化合物之混合物 (b₃) 之特定實例為：肆五氟苯基-硼酸三丁基銨、肆五氟苯基-鋁酸三丁基銨、肆[(3,5-二(三氟苯基))-硼酸三丁基銨、肆(4-氟苯基)]-硼酸三丁基銨、肆五氟-苯基-硼酸 N,N-二甲基苯甲基-銨、肆五氟苯基-硼酸 N,N-二甲基-己基銨、肆(五氟苯基)-硼酸 N,N-二甲基苯銨、肆(五氟苯基)-鋁酸 N,N-二甲基苯銨、肆(五氟苯基)-硼酸二(丙基)-銨、肆(五氟苯基)-硼酸二(環己基)-銨、肆(五氟苯基)-

硼酸三苯基碳鎗、肆(五氟苯基)-鋁酸三苯基碳鎗、參(五氟苯基)硼、參(五氟苯基)-鋁或其混合物。肆五氟苯基硼酸鹽為較佳。

【0069】 出於本說明書及隨附申請專利範圍之目的，術語「莫耳 (mole)」及「莫耳比 (molar ratio)」關於由分子組成之化合物以及關於原子及離子加以使用，對於後者即使在科學上更為正確但仍會忽略術語克原子或原子比。

【0070】 其他添加劑或組分可視情況添加至以上催化系統中使其適於滿足特定實際要求。因此，由此獲得之催化系統應視為包括在本發明之範疇中。在以上催化系統之製備及/或調配中可添加之添加劑及/或組分為例如：惰性溶劑，諸如脂族及/或芳族烴；脂族及/或芳族醚；選自例如非可聚合烯烴之弱配位添加劑（例如路易斯鹼）；位阻或電子不良之醚；鹵化劑，諸如鹵化矽、鹵化烴，較佳為氯化劑；或其混合物。

【0071】 如上文已說明，該催化系統可根據此項技術中已知之方法來製備。

【0072】 舉例而言，該催化系統可分別製備（預成形）且隨後引入（共）聚合化環境中。在此方面中，該催化系統可在 20°C 至 60°C 範圍內之溫度下、視情況在選自上文所列舉之彼等添加劑或組分之其他添加劑或組分存在下、在諸如甲苯、庚烷之溶劑存在下以使至少一種具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物與至少一種共催化劑 (b) 反應達 10 秒至 10 小時、較佳 30 秒至 5 小時範圍內之時間來製備。關於該催化系統的製備之更多細節可見於下文所提供之實施例中。

【0073】 或者，該催化系統可就地製備，亦即直接在（共）聚合化環

境中製備。在此方面中，該催化系統可以分別引入具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物、共催化劑 (b) 及預選之待(共)聚合化的共軛雙烯，在進行(共)聚合化之條件下操作來製備。

【0074】 出於本發明之方法目標之目的，該等催化系統亦可承載於較佳由矽及/或鋁氧化物（諸如二氧化矽、氧化鋁或矽鋁酸鹽）組成之惰性固體上。已知承載技術可用於承載該等催化系統，一般包含在適合惰性液體介質中使視情況以加熱至溫度高於 200°C 而活化之載體與本發明之目標催化系統之一或兩種組分（亦即具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物與共催化劑 (b)）之間進行接觸。出於本發明之目的，不需要兩種組分皆經承載，因為載體表面上可存在單獨具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物或單獨共催化劑 (b)。在後一種情況下，隨後使表面上所缺少之組分與所承載之組分接觸，此刻欲形成對聚合具有活性之催化劑。

【0075】 具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物及以其為主之催化系統亦包括在本發明之範疇中，該側氧-氮化錯合物及以其為主之催化系統已以使後者官能化及在固體與具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物之間形成共價鍵而承載於固體上。

【0076】 可用於本發明之方法目標之具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物及共催化劑 (b) 之量根據待進行之(共)聚合化方法而變化。該量為獲得包括在上文所示值內之具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物中存在之鈷與共催化劑 (b) 中存在之金屬（例如當共催化劑 (b) 係選自烷基鋁 (b₁) 或鋁氧烷 (b₂) 時為鋁，當共催化劑 (b) 係選自具有通式 (III) 之化合物或化合物之混合物 (b₃) 時為硼）之間的莫耳比之任何情況。

【0077】 根據本發明之一較佳具體實例，該方法可在選自例如以下之惰性有機溶劑存在下進行：飽和脂族烴，諸如丁烷、戊烷、己烷、庚烷或其混合物；飽和環脂族烴，諸如環戊烷、環己烷或其混合物；單烯烴，諸如 1-丁烯、2-丁烯或其混合物；芳族烴，諸如苯、甲苯、二甲苯或其混合物；鹵化烴，諸如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、全氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、氯甲苯或其混合物。該溶劑較佳係選自飽和脂族烴。

【0078】 或者，該方法可根據稱為「大桶方法 (bulk process)」之方法使用該待(共)聚合化之共軛雙烯作為溶劑進行。

【0079】 根據本發明之一較佳具體實例，該惰性有機溶劑中待(共)聚合化之共軛雙烯之濃度在以共軛雙烯與惰性有機溶劑之混合物之總重量計 5 重量%至 50 重量%、較佳 10 重量%至 20 重量%之範圍內。

【0080】 根據本發明之一較佳具體實例，該方法可在 -70°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 、較佳 -20°C 至 $+80^{\circ}\text{C}$ 範圍內之溫度下進行。

【0081】 就與壓力有關而言，較佳在待(共)聚合化之混合物之組分之壓力下操作。

【0082】 該方法可連續或分批進行。

【0083】 如上所示，該方法使得獲得 1,4-順式單元之含量高，亦即 1,4-順式單元之含量 $\geq 96\%$ 的共軛雙烯之(共)聚合物，諸如聚丁雙烯、聚異戊雙烯，尤其直鏈或分支鏈聚丁雙烯。

【0084】 下文為更充分理解本發明及其實際具體實例提供一些說明性且非限制性實施例。

實施例

試劑及物質

【0085】 本發明之以下實施例中所用之試劑及物質與其視情況選用之預處理及其供應商一起示於以下清單中：

- 二氯化鈷 (CoCl_2) (Stream Chemicals)；以原樣使用；
- 四氫呋喃 (THF) (Carlo Erba, RPE)：在回流溫度下保持於鉀/二苯甲酮上且接著在氮氣下蒸餾；
- 甲醇 (Carlo Erba, RPE)：以原樣使用；
- 甲酸 (85%) (Carlo Erba, RPE)：以原樣使用；
- 2,6-二乙醯基吡啶 (Aldrich)：以原樣使用；
- 2,6-二乙基苯胺 (Aldrich)：在惰性氛圍中在鈉 (Na) 上蒸餾；
- 2,6-二異丙基苯胺 (Aldrich)：以原樣使用；
- 甲苯 (Aldrich)：純度 $\geq 99.5\%$ ，在惰性氛圍中在鈉 (Na) 上蒸餾；
- 1,3-丁雙烯 (Air Liquide)：純度 $\geq 99.5\%$ ，在每次產生之前自容器蒸發，以使其通過填充有分子篩之管柱乾燥且在預冷卻至 -20°C 之反應器內縮合；
- 甲基鋁氧烷 (MAO) (10 重量%之甲苯溶液) (Aldrich)：以原樣使用；
- 無水甲基鋁氧烷 (MAO_{無水})：以在室溫下使甲基鋁氧烷 (MAO) (10 重量%之甲苯溶液) (Aldrich) 真空乾燥獲得；
- 二氯甲烷 ($\geq 99\%$) (Aldrich)：在惰性氛圍中於五氧化二磷 (P_2O_5) 上蒸餾；
- 戊烷 (Aldrich)：純度 $\geq 99.5\%$ ，在惰性氛圍中在鈉 (Na) 上蒸餾；

- 氘化四氯乙烯 ($C_2D_2Cl_4$) (Acros) : 以原樣使用 ;
- 氘化氯仿 ($CDCl_3$) (Acros) : 以原樣使用 ;
- 37%之鹽酸水溶液 (Aldrich) : 以原樣使用。

【0086】 使用下文所示之分析及特性化方法。

元素分析

a) 測定 Co

【0087】 為測定用於本發明目的之鈷的側氧-氮化錯合物中之鈷 (Co) 之重量，將在氮氣流下在乾燥箱中操作得到之約 30 mg-50 mg 樣本之精確稱重之等分試樣與 1 ml 40%之氫氟酸(HF)、0.25 ml 96%之硫酸(H_2SO_4) 及 1 ml 70%之硝酸 (HNO_3) 之混合物一起置於約 30 ml 之鉑坩堝中。接著在盤上加熱坩堝，增加溫度直至出現白色硫酸煙霧 (約 $200^\circ C$)。使由此獲得之混合物冷卻至室溫 ($20^\circ C$ - $25^\circ C$)，添加 1 ml 70%之硝酸 (HNO_3) 且接著加熱混合物直至再出現煙霧。在再重複該次序兩次之後，獲得清澈之幾乎無色之溶液。接著在不加熱之情況下添加 1 ml 硝酸 (HNO_3) 及約 15 ml 水，且接著將混合物加熱至 $80^\circ C$ 維持約 30 分鐘。用精確稱重之重量高達約 50 g 之具有 MilliQ 純度之水稀釋由此製備之樣本，獲得溶液，使用 ICP-OES (光學偵測電漿) Thermo Optek IRIS Advantage Duo 光譜儀對其進行分析儀器測定，與已知濃度之溶液相比。出於此目的，製備 0 ppm-10 ppm 範圍內之各分析物之校正曲線，從而量測具有以按重量稀釋檢定溶液獲得之已知效價之溶液。

【0088】 再按重量稀釋如上文所描述製備之樣本之溶液以便獲得接近於用作參考之濃度的濃度，之後進行分光光度分析。所有樣本一式兩

份進行製備。若一式兩份測試之單個數據相對於其平均值相差不超過 2%，則認為結果可接受。

b) 氮測定

【0089】 出於此目的，在乾燥箱中在氮氣流下精確稱重約 30 mg-50 mg 用於本發明目的之鈷的側氧-氮化錯合物之樣本於 100 ml 玻璃杯中。在乾燥箱之外添加 2 g 碳酸鈉 (Na_2CO_3) 及 50 ml MilliQ 水。在盤上在磁力攪拌下使混合物達到沸點維持約 30 分鐘。使其冷卻，添加稀硫酸 (H_2SO_4) 1/5 直至反應物呈酸性且使用電位計滴定器用 0.1 N 硝酸銀 (AgNO_3) 滴定混合物。

c) 測定碳、氫、氮及氧

【0090】 藉由 Thermo Flash 2000 自動分析器測定用於本發明目的之鈷的側氧-氮化錯合物中及用於本發明目的之配位體中之碳、氫及氮，而藉由 Thermo EA1100 自動分析器測定氧。

^{13}C -HMR 及 ^1H -HMR 光譜

【0091】 藉由 Bruker Avance 400 型核磁共振波譜儀使用氘化四氫乙炔 ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (在 103°C 下) 及六甲基二矽氧烷 (HDMS) 作為內部標準物或使用氘化氯仿 (CDCl_3) (在 25°C 下) 及四甲基矽烷 (TMS) 作為內部標準物記錄 ^{13}C -HMR 及 ^1H -HMR 光譜。將濃度等於以聚合溶液之總重量計 10 重量%之聚合溶液用於該目的。

【0092】 基於以下文獻中所示以以上光譜之分析測定聚合物之微觀結構[亦即 1,4-順式單元之含量 (%)]: Mochel, V. D., 「*Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*」 (1972), 第 10 卷, 第 4 期, 第 1009-1018

頁。

紅外光譜

【0093】 藉由 Thermo Nicolet Nexus 670 及 Bruker IFS 48 分光光度計記錄紅外光譜 (FT-IR)。

【0094】 在本發明中所用之配位體之紅外光譜 (FT-IR) 以將待分析之配位體分散於無水溴化鉀 (KBr) (KBr 盤) 中或液體石蠟之懸浮液中獲得。

【0095】 本發明中所用之鈷的側氧-氮化錯合物之紅外光譜 (FT-IR) 以將待分析之鈷的側氧-氮化錯合物分散於無水溴化鉀 (KBr) (KBr 盤) 中或液體石蠟之懸浮液中獲得。

【0096】 聚合物之紅外光譜 (FT-IR) 由溴化鉀 (KBr) 錠上之聚合薄膜獲得，該等薄膜以沈積待分析之聚合物於熱鄰二氯苯中之溶液獲得。所分析之聚合溶液之濃度等於以聚合溶液之總重量計 10 重量%。

熱分析 (DSC)

【0097】 使用 Perkin Elmer Pyris 差示掃描量熱計進行 DSC (「差示掃描熱量測定」) 熱分析以測定所獲得之聚合物的熔點 (T_m) 及結晶溫度 (T_c)。出於此目的，在惰性氮氣氛圍中用 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 範圍內之掃描速率對 5 mg 聚合物進行分析。

【0098】 藉由以上量熱計使用以下熱程式進行 DSC (「差示掃描熱量測定」) 熱分析以測定所獲得之聚合物的玻璃轉化溫度 (T_g): 在 $+70^\circ\text{C}$ 下恆溫 3 分鐘; 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之速率由 $+70^\circ\text{C}$ 冷卻至 -90°C ; 在 -90°C 下恆溫 3 分鐘; 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之速率由 -90°C 加熱至 $+70^\circ\text{C}$ 。

分子量測定

【0099】 藉由 GPC (「凝膠滲透層析法」) 在以下條件下操作來測定所獲得之聚合物之分子量 (MW)：

- Agilent 1100 泵；
- 紅外 Agilent 1100 偵測器；
- PL Mixed-A 管柱；
- 溶劑/洗提劑：四氫呋喃 (THF)；
- 流速：1 ml/min；
- 溫度：25°C；
- 分子質量計算：通用校正法。

【0100】 說明重量平均分子量 (M_w) 及與 M_w/M_n 比率 (M_n = 數量平均分子量) 對應之多分散指數" (PDI)。

測定分支

【0101】 藉由以聯合多角度光散射偵測器 (MALLS) 與傳統 SEC/RI 洗提獲得之 GPC/MALLS 技術在以下條件下操作來測定所獲得之聚合物之分支：

- Agilent 1050 泵；
- 紅外 Agilent 1050 偵測器；
- MALLS Dawn-DSP Wyatt 偵測器-技術， $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ；
- PL GEL Mixed-A (x4) 管柱；
- 溶劑/洗提劑：四氫呋喃 (THF)；
- 流速：1 ml/min；
- 溫度：25°C。



【0102】 如上所述進行操作，可同時進行以層析系統分離之巨分子之分子量及迴轉半徑之絕對量測：自溶液中之巨分子物質散射之光的量實際上可直接用於獲得其分子量，而散射中之角度變化與其平均尺寸直接相關。所用之基本關係由以下方程（1）表示：

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2c \quad (1)$$

其中：

- K^* 為視所用光之波長、聚合物之折射指數 (dn/dc)、所用溶劑而定之光學常數；
- M_w 為重量平均分子量；
- c 為聚合溶液之濃度；
- R_θ 為在 θ 角下量測之所散射之光的強度（過量瑞利因子 (Rayleigh factor)）；
- P_θ 為描述在等於 1 之量測角度下所散射之光的變化之函數， θ 角等於 0；
- A_2 為第二維里係數 (virial coefficient)。

【0103】 對於極低濃度（對於 GPC 系統為典型的）而言，上文所示之方程（1）簡化為以下方程（2）：

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} \quad (2)$$

其中 K^* 、 c 、 R_θ 、 M_w 及 P_θ 具有與上文所定義相同之含義，且以針對若干個角度進行量測，與 $\sin^2 \theta / 2$ 有關之函數 K^*c/R_θ 之零度角外推直接提供截距值之分子量及斜率之迴轉半徑。

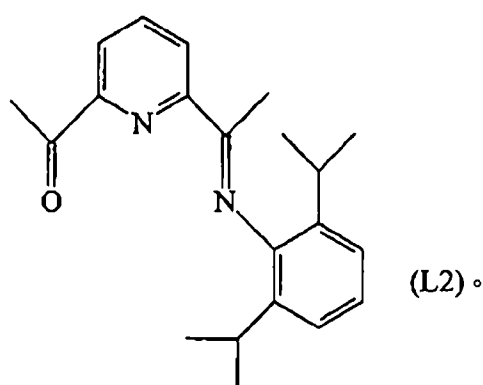
【0104】 此外，因為對層析圖之每一部分進行此量測，可獲得分子量與迴轉半徑之分佈。

【0105】 溶液中之巨分子尺寸與其分支程度直接相關：對於相同分子量，巨分子相對於直鏈對應物之尺寸愈小，分支程度將愈高。

【0106】 與聚合物之宏觀結構有關之資訊由參數 α 之值定性推斷出，該參數 α 表示使迴轉半徑與分子量相關之曲線之斜率：當在相同分析條件下此值相對於直鏈型之宏觀結構降低時，存在具有分支型宏觀結構之聚合物。四氫呋喃（THF）中 1,4-順式單元之含量高的線性聚丁雙烯之參數 α 之典型值等於 0.58-0.60。

實施例 1

合成具有式(L2)之配位體



【0107】 將 2.48 mg (14 mmol) 2,6-二異丙基苯胺與 5 ml 甲醇一起引入反應燒瓶中，獲得清澈溶液。隨後在室溫下逐滴添加 0.25 ml 甲酸及 20 ml 含有 1.96 g (12 mmol) 2,6-二乙酰基吡啶之甲醇至該溶液中。在約 1 小時之後，獲得黃色微晶固體產物沈澱：以過濾回收該黃色固體，用冷甲醇洗滌且在室溫下真空乾燥，獲得 2.4 g 具有式(L2)之淺黃色固體產物(產率=62%)。

【0108】 元素分析[實驗值(計算值)]：C：77.80% (78.22%)；H：



8.24% (8.13%); N : 8.51% (8.69%); O : 4.91% (4.96%)。

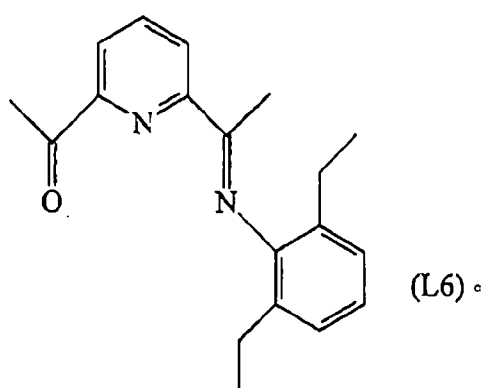
【0109】 分子量 (MW) : 322.45。

【0110】 FT-IR (液體石蠟) : 1700 cm^{-1} ν (C=O); 1648 cm^{-1} ν (C=N)。

【0111】 $^1\text{H-NMR}$ (相對於 TMS 之 δ 位移): 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)。

實施例 2

合成具有式(L6)之配位體



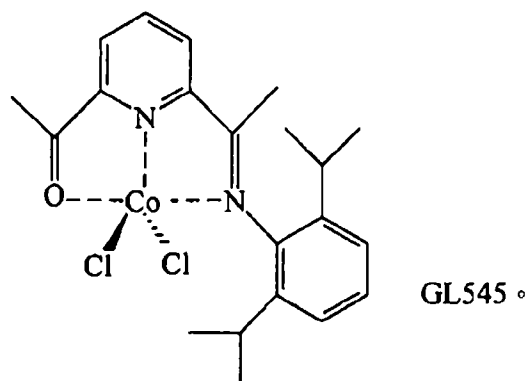
【0112】 將 1.96 g (12 mmol) 2,6-二乙醯基吡啶與 5 ml 甲醇及 5 滴甲酸一起引入反應燒瓶中，獲得溶液。隨後在室溫下將 5 ml 含有 1.34 g (9 mmol) 2,6-二乙苯胺之甲醇逐滴添加至該溶液中。在 48 小時之後，使混合物冷卻至 4°C ，獲得發白微晶固體產物沈澱：以過濾回收該發白固體產物，用冷甲醇洗滌且在室溫下真空乾燥，獲得 1.8 g 具有式(L6)之發白固體產物 (產率=67%)。

【0113】 元素分析[實驗值 (計算值)] : C : 77.58% (77.52%); H : 7.50% (7.53%); N : 9.60% (9.52%); O : 5.30% (5.43%)。

【0114】 分子量 (MW) : 294.40。

【0115】 FT-IR (液體石蠟) : 1648 cm^{-1} ν (C=N); 1702 cm^{-1} ν (C=O)。

實施例 3

合成 $\text{CoCl}_2(\text{L}2)$ [樣本 GL545]

【0116】 將無水二氯化鈷 (CoCl_2) (0.401 g ; 3.09 mmol) 與四氫呋喃 (THF) (40 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。在室溫下在攪拌下使整體保持幾分鐘且隨後添加如實例 1 中所述獲得之具有式(L2)之配位體 (1.20 g ; 3.7 mmol ; 莫耳比 $\text{L}2/\text{Co} = 1.2$)。當添加配位體時，立即形成深藍色懸浮液，在室溫下在攪拌下保持 1 天。接著真空移除溶劑且在室溫下真空乾燥所獲得之殘餘物，且隨後裝於固體用熱萃取器之多孔隔板上，且用處於沸點之戊烷連續萃取 24 小時，以移除未反應配位體。隨後又用處於沸點之二氯甲烷連續萃取保留於多孔隔板上之殘餘物 24 小時，獲得綠色溶液。真空移除二氯甲烷且回收保留於多孔隔板上之固體殘餘物且在室溫下真空乾燥，獲得 1.25 g 與錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L}2)$ 對應之暗綠色固體產物，相對於裝入之二氯化鈷等於 89.4% 轉化。

【0117】 元素分析[實驗值 (計算值)] : C : 55.20% (55.77%) ; H : 5.50% (5.79%) ; Cl : 15.30% (15.68%) ; Co : 12.80% (13.03%) ; N : 5.90% (6.19%) ; O : 3.20% (3.54%)。

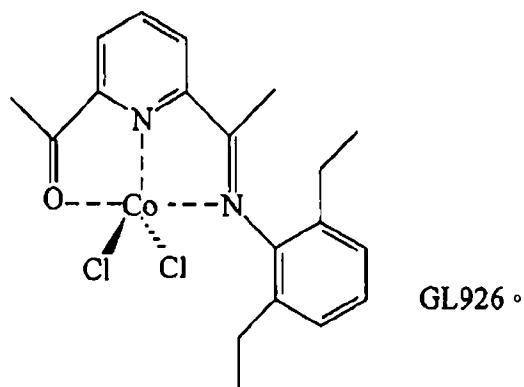
【0118】 分子量 (MW) : 452.28



【0119】 FT-IR (液體石蠟): 1648 cm^{-1} ν (C=O); 1590 cm^{-1} ν (C=N), 334 cm^{-1} ν (C-Cl)。

實施例 4

合成 $\text{CoCl}_2(\text{L6})$ [樣本 GL926]



【0120】 將無水二氯化鈷 (CoCl_2) (0.832 g; 6.41 mmol) 與四氫呋喃 (THF) (70 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。在室溫下在攪拌下使整體保持幾分鐘且隨後添加如實施例 2 中所述獲得之具有式(L6)之配位體 (2.07 g; 7.03 mmol; 莫耳比 L6/Co = 1.1)。當添加配位體時，立即形成綠色懸浮液，在室溫下在攪拌下保持 1 天。接著真空移除溶劑且在室溫下真空乾燥所獲得之殘餘物，且隨後裝於固體用熱萃取器之多孔隔板上，且用處於沸點之戊烷連續萃取 24 小時，以移除未反應配位體。隨後又用處於沸點之二氯甲烷連續萃取保留於多孔隔板上之殘餘物 24 小時，獲得綠色溶液。真空移除二氯甲烷且回收保留於多孔隔板上之固體殘餘物且在室溫下真空乾燥，獲得 2.31 g 與錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L6})$ 對應之暗綠色固體產物，相對於裝入之二氯化鈷等於 85% 轉化。

【0121】 元素分析[實驗值 (計算值)] : C : 53.40% (53.79%) ; H : 4.90% (5.23%) ; Cl : 16.30% (16.71%) ; Co : 13.40% (13.89%) ; N : 6.30%

(6.60%) ; O : 3.50% (3.77%)。

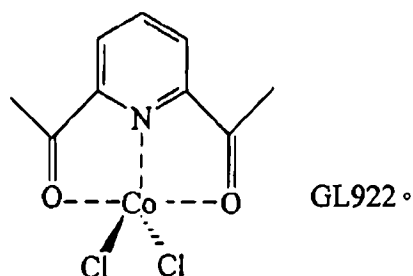
【0122】 分子量 (MW) : 424.23

【0123】 FT-IR (液體石蠟) : 1685 cm^{-1} ν (C=O) ; 1590 cm^{-1} ν (C=N) , 334 cm^{-1} ν (C-Cl)。

【0124】 圖 1 展示所獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L6})$ 之 FT-IR 光譜 (已減去液體石蠟頻帶)。

實施例 5

合成 $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ [樣本 GL922]



【0125】 將無水二氯化鈷 (CoCl_2) (0.413 g ; 3.18 mmol) 與四氫呋喃 (THF) (70 ml) 一起引入 100 ml 反應燒瓶中。在室溫下在攪拌下使整體保持幾分鐘且隨後添加具有式(L4)之配位體 (亦即 2,6-二乙酰基吡啶) (0.571 g ; 3.50 mmol ; 莫耳比 L4/Co = 1.1) 。當添加配位體時，立即形成綠色懸浮液，在室溫下在攪拌下保持 1 天。接著真空移除溶劑且在室溫下真空乾燥所獲得之殘餘物，且隨後裝於固體用熱萃取器之多孔隔板上，且用處於沸點之戊烷連續萃取 24 小時，以移除未反應配位體。隨後又用處於沸點之二氯甲烷連續萃取保留於多孔隔板上之殘餘物 24 小時，獲得綠色溶液。真空移除二氯甲烷且回收保留於多孔隔板上之固體殘餘物且在室溫下真空乾燥，獲得 0.82 g 與錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ 對應之淺綠色固體產物，相對於裝入之

二氯化鈷等於 88% 轉化。

【0126】 元素分析[實驗值(計算值)]：C：36.60%(36.89%)；H：2.90%(3.10%)；Cl：24.0%(24.20%)；Co：19.90%(20.11%)；N：4.50%(4.78%)；O：10.70%(10.92%)。

【0127】 分子量(MW)：293.01

【0128】 FT-IR(液體石蠟)：1666 cm^{-1} ν (C=O)；330 cm^{-1} ν (Co-Cl)。

【0129】 圖 2 展示所獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ 之 FT-IR 光譜(已減去液體石蠟頻帶)。

實施例 6 (GL639)

【0130】 在低溫(-20°C)下在 25 ml 試管中使 2 ml 1,3-丁雙烯(等於約 1.4 g)縮合。接著添加 7.45 ml 甲苯，且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷(MAO)之甲苯溶液(6.3 ml； 1×10^{-2} mol，等於約 0.58 g)及如實施例 3 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L2})$ [樣本 GL545](2.25 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液； 1×10^{-5} mol，等於約 4.5 mg)。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 30 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 40 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑(Ciba)之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結，獲得 1.19 g 1,4-順式單元之含量等於 97.6% 之聚丁雙烯：該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

【0131】 圖 3 展示所獲得之聚丁雙烯之 FT-IR 光譜。

實施例 7 (GL664)

【0132】 在低溫(-20°C)下在 25 ml 試管中使 2 ml 1,3-丁雙烯(等於約 1.4 g)縮合。接著添加 7.45 ml 甲苯，且使由此獲得之溶液的溫度達到

20°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷 (MAO) 之甲苯溶液 (6.3 ml ; 1×10^{-2} mol , 等於約 0.58 g) 及如實施例 3 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L}_2)$ [樣本 GL545] (2.25 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液 ; 1×10^{-5} mol , 等於約 4.5 mg)。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 30 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 40 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結, 獲得 0.672 g 1,4-順式單元之含量等於 98.1% 之聚丁雙烯: 該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

【0133】 圖 3 展示所獲得之聚丁雙烯之 FT-IR 光譜。

實施例 8 (GL682)

【0134】 在低溫 (-20°C) 下在 25 ml 試管中使 2 ml 1,3-丁雙烯 (等於約 1.4 g) 縮合。接著添加 7.45 ml 甲苯, 且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。接著依序添加含無水甲基鋁氧烷 (MAO_{無水}) 之二氯甲烷溶液 (6.3 ml ; 1×10^{-2} mol , 等於約 0.58 g) 及如實施例 3 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L}_2)$ [樣本 GL545] (2.25 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液 ; 1×10^{-5} mol , 等於約 4.5 mg)。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 8 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 40 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結, 獲得 0.66 g 1,4-順式單元之含量等於 97.0% 之聚丁雙烯: 該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

【0135】 圖 3 展示所獲得之聚丁雙烯之 FT-IR 光譜。

實施例 9 (B251)

【0136】 在低溫 (-20°C) 下在 250 ml 玻璃反應器中使 15 ml 1,3-丁雙烯 (等於約 10.5 g) 縮合。接著添加 100 ml 苯, 且使由此獲得之溶液的溫

度達到 20°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷 (MAO) 之甲苯溶液 (9.95 ml ; 1.58×10^{-2} mol, 等於約 0.92 g) 及如實施例 3 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L}2)$ [樣本 GL545] (3.55 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液 ; 1.58×10^{-5} mol, 等於約 7.1 mg)。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 240 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 100 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結, 獲得 5.37 g 1,4-順式單元之含量等於 96.7% 之聚丁雙烯: 該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

實施例 10 (B230)

【0137】 在低溫 (-20°C) 下在 250 ml 玻璃反應器中使 15 ml 1,3-丁雙烯 (等於約 10.5 g) 縮合。接著添加 100 ml 甲苯, 且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷 (MAO) 之甲苯溶液 (9.95 ml ; 1.58×10^{-2} mol, 等於約 0.92 g) 及如實施例 3 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L}2)$ [樣本 GL545] (3.55 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液 ; 1.58×10^{-5} mol, 等於約 7.1 mg)。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 240 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 40 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結, 獲得 4.74 g 1,4-順式單元之含量等於 96.6% 之聚丁雙烯: 該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

【0138】 圖 3 展示所獲得之聚丁雙烯之 FT-IR 光譜。

實施例 11 (B231)

【0139】 在低溫 (-20°C) 下在 250 ml 玻璃反應器中使 15 ml 1,3-丁

雙烯（等於約 10.5 g）縮合。接著添加 100 ml 甲苯，且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷（MAO）之甲苯溶液（9.95 ml； 1.58×10^{-2} mol，等於約 0.92 g）及如實施例 3 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L}2)$ [樣本 GL545]（3.55 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液； 1.58×10^{-5} mol，等於約 7.1 mg）。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 255 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 100 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑（Ciba）之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結，獲得 4.10 g 1,4-順式單元之含量等於 97.0% 之聚丁雙烯；該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

實施例 12（GL967）

【0140】 在低溫（-20°C）下在 25 ml 試管中使 2 ml 1,3-丁雙烯（等於約 1.4 g）縮合。接著添加 7.65 ml 甲苯，且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷（MAO）之甲苯溶液（6.3 ml； 1×10^{-2} mol，等於約 0.58 g）及如實施例 4 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L}6)$ [樣本 GL926]（2.11 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液； 1×10^{-5} mol，等於約 4.2 mg）。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 60 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 40 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑（Ciba）之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結，獲得 1.04 g 1,4-順式單元之含量等於 98.9% 之聚丁雙烯；該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

【0141】 圖 4 展示所獲得之聚丁雙烯之 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 光譜。

實施例 13（G1054）

【0142】 在低溫（-20°C）下在 25 ml 試管中使 2 ml 1,3-丁雙烯（等



於約 1.4 g) 縮合。接著添加 7.65 ml 庚烷，且使由此獲得之溶液的溫度達到 50°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷 (MAO) 之甲苯溶液 (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, 等於約 0.58 g) 及如實施例 4 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L}6)$ [樣本 GL926] (2.11 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液; 1×10^{-5} mol, 等於約 4.2 mg)。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 60 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 40 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結，獲得 1.06 g 1,4-順式單元之含量等於 98.3% 之聚丁雙烯：該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

【0143】 圖 3 展示所獲得之聚丁雙烯之 FT-IR 光譜。

實施例 14 (G1055)

【0144】 在低溫 (-20°C) 下在 25 ml 試管中使 2 ml 1,3-丁雙烯 (等於約 1.4 g) 縮合。接著添加 7.65 ml 庚烷，且使由此獲得之溶液的溫度達到 50°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷 (MAO) 之甲苯溶液 (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, 等於約 0.58 g) 及如實施例 4 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L}6)$ [樣本 GL926] (2.11 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液; 1×10^{-5} mol, 等於約 4.2 mg)。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 60 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 40 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結，獲得 1.4 g 1,4-順式單元之含量等於 98.4% 之聚丁雙烯：該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

【0145】 圖 3 展示所獲得之聚丁雙烯之 FT-IR 光譜。

實施例 15 (GL970)

【0146】 在低溫 (-20°C) 下在 25 ml 試管中使 2 ml 1,3-丁雙烯 (等

於約 1.4 g) 縮合。接著添加 8.2 ml 甲苯，且使由此獲得之溶液的溫度達到 20°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷 (MAO) 之甲苯溶液 (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, 等於約 0.58 g) 及如實施例 5 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ [樣本 GL922] (1.5 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液; 1×10^{-5} mol, 等於約 3.0 mg)。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 90 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 40 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結，獲得 1.4 g 1,4-順式單元之含量等於 97.1% 之聚丁雙烯：該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

【0147】 圖 5 展示所獲得之聚丁雙烯之 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜。

【0148】 圖 6 展示所獲得之聚丁雙烯之 DSC 圖。

實施例 16 (G1056)

【0149】 在低溫 (-20°C) 下在 25 ml 試管中使 2 ml 1,3-丁雙烯 (等於約 1.4 g) 縮合。接著添加 8.2 ml 庚烷，且使由此獲得之溶液的溫度達到 50°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷 (MAO) 之甲苯溶液 (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, 等於約 0.58 g) 及如實施例 5 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ [樣本 GL922] (1.5 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液; 1×10^{-5} mol, 等於約 3.0 mg)。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 60 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 40 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結，獲得 1.4 g 1,4-順式單元之含量等於 97.8% 之聚丁雙烯：該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

【0150】 圖 3 展示所獲得之聚丁雙烯之 FT-IR 光譜。

實施例 17 (G1057)

【0151】 在低溫 (-20°C) 下在 25 ml 試管中使 2 ml 1,3-丁雙烯 (等於約 1.4 g) 縮合。接著添加 8.2 ml 庚烷，且使由此獲得之溶液的溫度達到 50°C。接著依序添加含甲基鋁氧烷 (MAO) 之甲苯溶液 (6.3 ml; 1×10^{-2} mol，等於約 0.58 g) 及如實施例 5 中所述獲得之錯合物 $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ [樣本 GL922] (1.5 ml 濃度等於 2 mg/ml 之甲苯溶液; 1×10^{-5} 莫耳，等於約 3.0 mg)。在 20°C 下在磁力攪拌下使整體保持 60 分鐘。接著以添加 2 ml 含有幾滴鹽酸之甲醇中止聚合。接著以添加 40 ml 含有 4% Irganox[®] 1076 抗氧化劑 (Ciba) 之甲醇溶液使所獲得之聚合物凝結，獲得 1.4 g 1,4-順式單元之含量等於 98.1% 之聚丁雙烯：該方法及所獲得之聚丁雙烯之其他特徵示於表 1 中。

【0152】 圖 3 展示所獲得之聚丁雙烯之 FT-IR 光譜。

表 1：在有包含鈷錯合物之催化系統之情況下 1,3-丁雙烯之聚合

實施例	時間 (min)	轉化 (%)	$N^{(a)}$ (h^{-1})	$T_m^{(b)}$ (°C)	$T_c^{(c)}$ (°C)	M_w ($\text{g} \times \text{mol}^{-1}$)	M_w/M_n	$\alpha^{(e)}$
6	30	85	4407	-11.9	-43.2	333256	2.2	0.55
7	30	48	2489	-9.2	-38.7	230144	1.5	0.54
8	8	46	9139	-11.8	-37.8	659269	2.8	0.55
9	240	51.1	1573	-12.0	-43.5	271000	2.1	0.54
10	240	45.1	1387	-12.2	-44.3	610000	2.5	0.56
11	255	39	1129	-13.2	-46.1	285000	2.3	0.53
12	60	74.3	1926	-10.5	-40.4	230000	1.5	0.56
13	60	76.0	1970	-15.9	-61.1	180000	1.4	0.53
14	60	100	2592	-16.9	-59.9	210000	1.6	0.54
15	90	100	1728	-12.8	-45.7	134000	2.3	0.46
16	60	100	2592	-16.4	-62.3	131000	1.7	0.48
17	60	100	2592	-17.5	-64.3	132000	1.8	0.49

(^a): 每小時每莫耳鈷所聚合之 1,3-丁雙烯之莫耳數；

(^b): 熔點；

(^c): 結晶溫度；

(^e): 聚丁雙烯之線性指數。

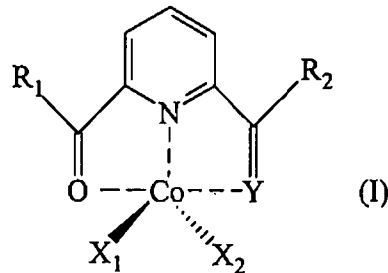
【符號說明】

【0153】

無

申請專利範圍

1. 一種用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其包含在包含至少一種具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物之催化系統存在下使至少一種共軛雙烯聚合：



其中：

R₁ 及 R₂ 彼此相同或不同地表示氫原子，或其係選自視情況鹵化之直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 烷基；視情況經取代之環烷基；視情況經取代之芳基；

Y 表示氧原子；或基團-N-R₃，其中 R₃ 表示氫原子，或其係選自視情況鹵化之直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 烷基、視情況經取代之環烷基；視情況經取代之芳基；

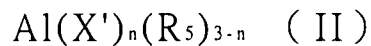
或當 Y 表示基團-N-R₃ 時，R₂ 及 R₃ 可視情況彼此結合以與其所結合之其他原子一起形成含有 3 至 6 個碳原子之飽和、不飽和或芳族環，該環視情況經直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 烷基取代，該環視情況含有諸如氧、硫、氮、矽、磷、硒之雜原子；

X₁ 及 X₂ 彼此相同或不同地表示鹵素原子，諸如氟、溴、碘；或其係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 烷基、-OCOR₄ 基團或-OR₄ 基團，其中 R₄ 係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該催化系統包含至少一種選自不為碳之元素 M' 之有機化合物的共催化

劑 (b)，該元素 M' 選自屬於元素週期表之第 2、12、13 或 14 族之元素，諸如：硼、鋁、鋅、鎂、鎵、錫。

3. 如申請專利範圍第 2 項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該共催化劑 (b) 係選自 (b₁) 具有通式 (II) 之烷基鋁：



其中 X' 表示鹵素原子，諸如氟、溴、碘、氯；R₅ 係選自直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 烷基、環烷基、芳基，該等基團視情況經一或多個矽或鍺原子取代；且 n 為 0 至 2 範圍內之整數。

4. 如申請專利範圍第 2 項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該共催化劑 (b) 係選自 (b₂) 屬於元素週期表之第 13 或 14 族之不為碳之元素 M' 的有機氧化化合物。
5. 如申請專利範圍第 2 項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該共催化劑 (b) 係選自 (b₃) 不為碳之元素 M' 的有機金屬化合物或有機金屬化合物之混合物，其能夠與該具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物反應，自其中提取出 σ-結合之取代基 X₁ 或 X₂，一方面形成至少一種中性化合物，且另一方面形成由含有以配位體配位之金屬 (Co) 之陽離子與含有該金屬 M' 之非配位有機陰離子組成之離子化合物，其中該負電荷在多中心結構上離域。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該共軛雙烯係選自：1,3-丁雙烯、2-甲基-1,3-丁雙烯(異戊雙烯)、2,3-二甲基-1,3-丁雙烯、1,3-戊雙烯、1,3-己雙烯、環-1,3-己雙烯或其混合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中在該具有通式 (I) 之鈷的側氧-氮化錯合物中：

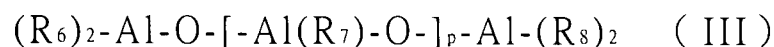
R_1 及 R_2 彼此相同或不同地表示氫原子；或其係選自直鏈或分支鏈 C_1 - C_{20} 烷基，較佳為甲基；

Y 為氧原子；或基團-N- R_3 ，其中 R_3 係選自經直鏈或分支鏈 C_1 - C_{20} 烷基取代，較佳經一或多個甲基、乙基、異丙基、第三丁基取代之苯基；

X_1 及 X_2 彼此相同地為鹵素原子，諸如氟、溴、碘，較佳為氟。

8. 如申請專利範圍第 3 項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該等具有通式 (II) 之烷基鋁 (b_1) 為氯化二乙基-鋁 (DEAC)、二氯化單乙基-鋁 (EADC)、三氯三乙基化二鋁 (EASC)。

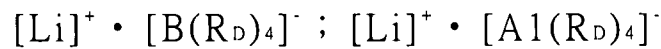
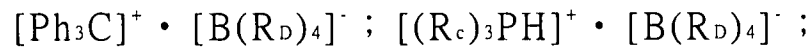
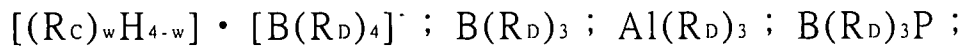
9. 如申請專利範圍第 4 項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該等有機氧化化合物 (b_2) 係選自具有通式 (III) 之鋁氧烷：



其中 R_6 、 R_7 及 R_8 彼此相同或不同地表示氫原子、鹵素原子，諸如氟、溴、碘、氯；或其係選自直鏈或分支鏈 C_1 - C_{20} 烷基、環烷基、芳基，該等基團視情況經一或多個矽或鍺原子取代；且 p 為 0 至 1,000 範圍內之整數。

10. 如申請專利範圍第 9 項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該有機氧化化合物 (b_2) 為甲基鋁氧烷 (MAO)。

11. 如申請專利範圍第 5 項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該等化合物或化合物之混合物 (b_3) 係選自鋁及尤其硼之有機化合物，諸如由以下通式表示之彼等有機化合物：



其中 w 為 0 至 3 範圍內之整數，基團 R_c 各自獨立地表示具有 1 至 10 個碳原子之烷基或芳基且基團 R_D 各自獨立地表示部分或完全、較佳完全氟化之具有 6 至 20 個碳原子之芳基， P 表示視情況經取代之吡咯基。

12. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該方法在選自以下之惰性有機溶劑存在下進行：飽和脂族烴，諸如丁烷、戊烷、己烷、庚烷或其混合物；飽和環脂族烴，諸如環戊烷、環己烷或其混合物；單烯烴，諸如 1-丁烯、2-丁烯或其混合物；芳族烴，諸如苯、甲苯、二甲苯或其混合物；鹵化烴，諸如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、全氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、氯甲苯或其混合物。
13. 如申請專利範圍第 12 項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該惰性有機溶劑中待(共)聚合化之該共軛雙烯之濃度在以共軛雙烯與惰性有機溶劑之混合物之總重量計 5 重量%至 50 重量%之範圍內。
14. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之用於製備共軛雙烯的(共)聚合物之方法，其中該方法在 $-70^{\circ}C$ 至 $+100^{\circ}C$ 範圍內之溫度下進行。
15. 一種聚丁雙烯，其中 1,4-順式單元之含量 $\geq 96\%$ ，其係藉由如申請專利範圍第 1 項至第 14 項中任一項之方法獲得。

圖式

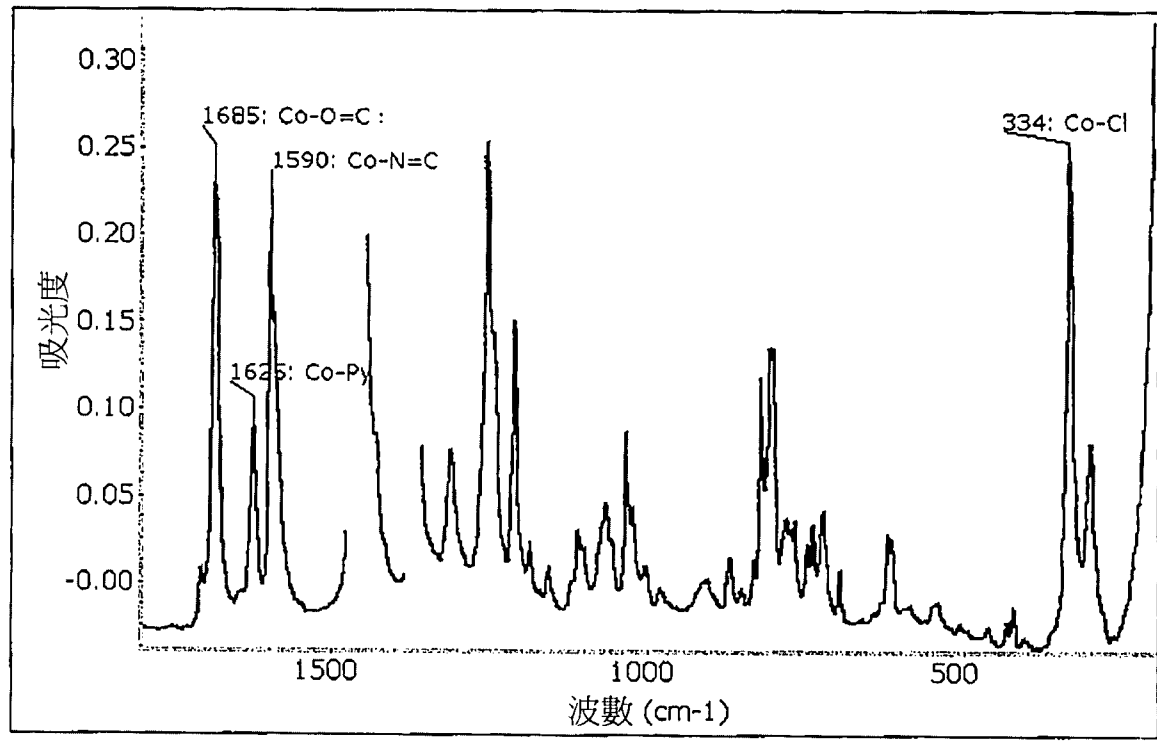


圖1

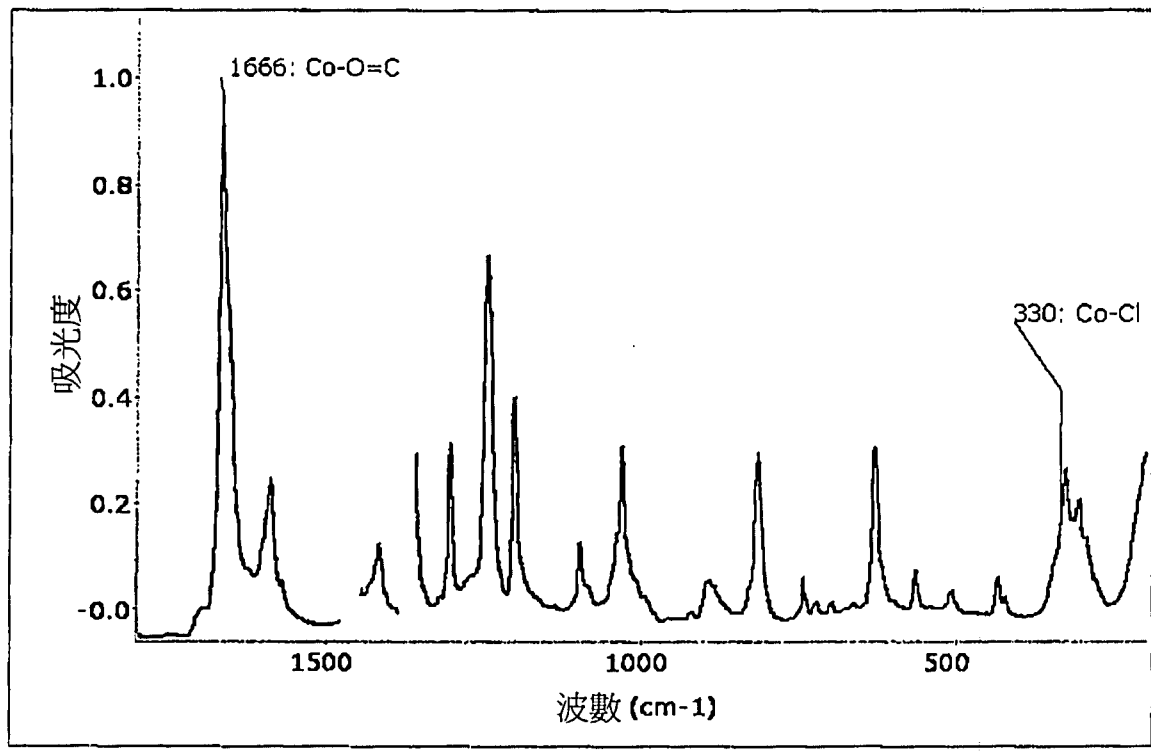


圖2



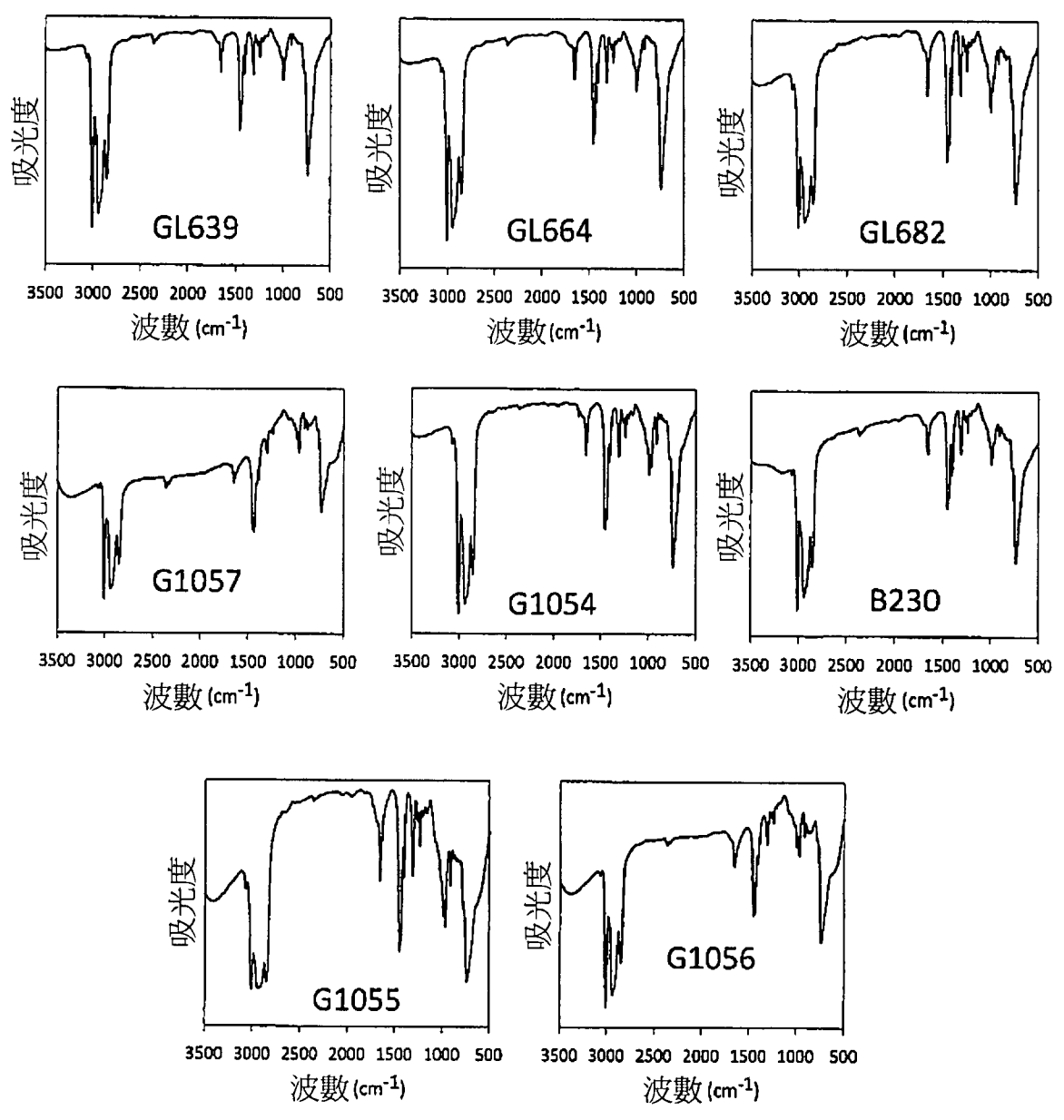


圖3

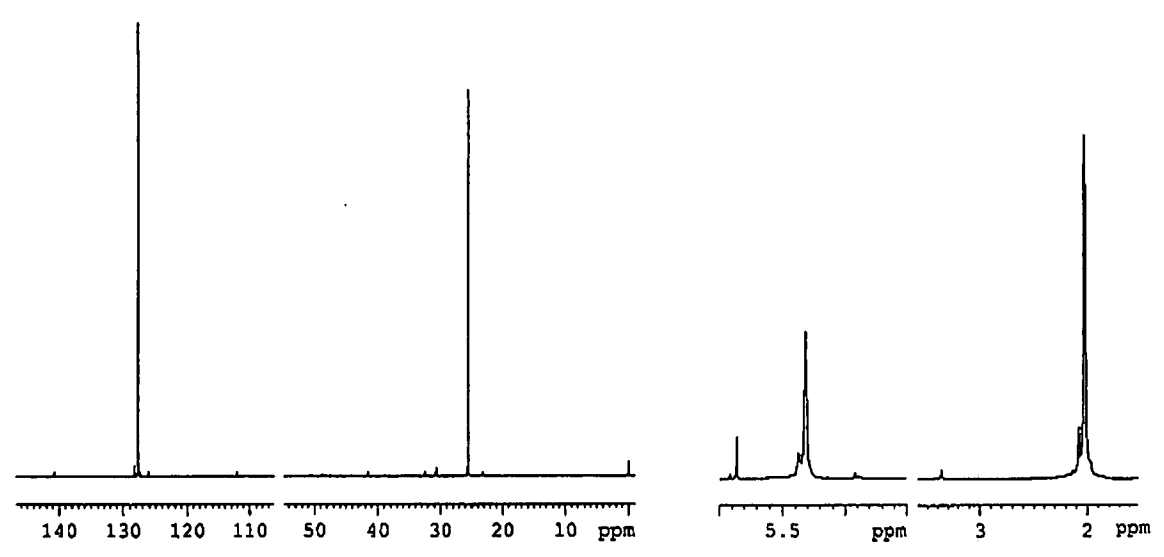


圖4



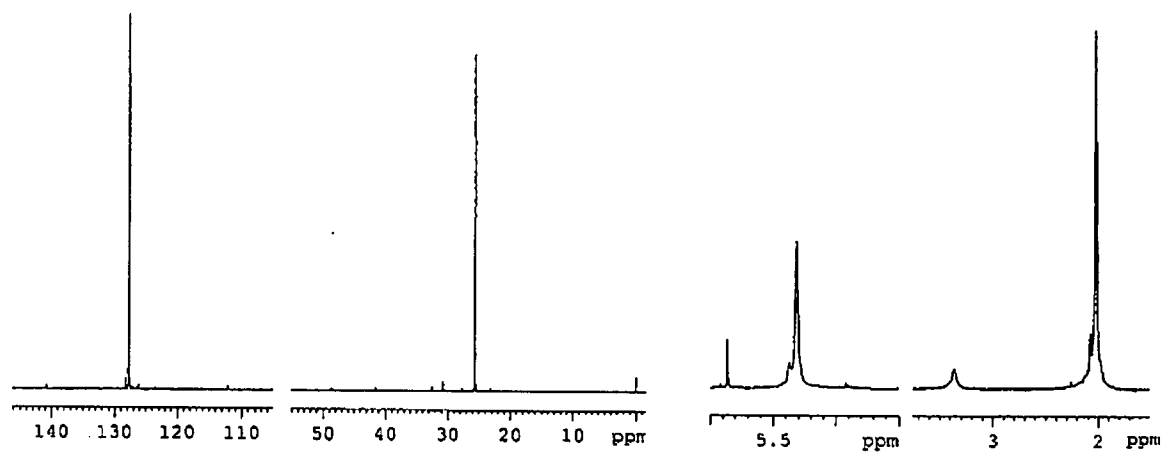
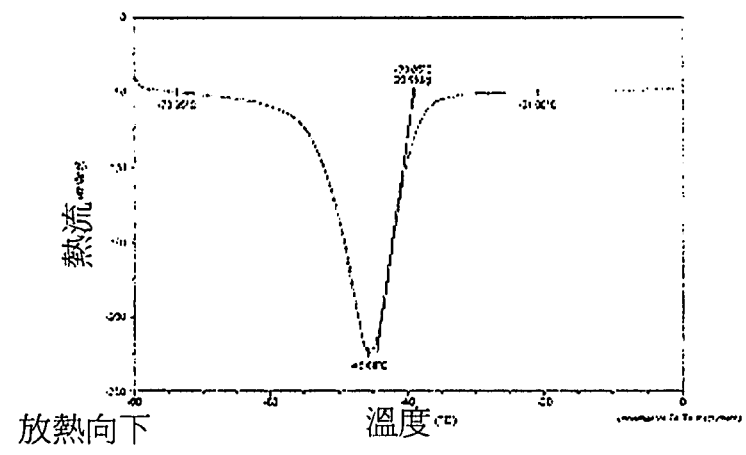
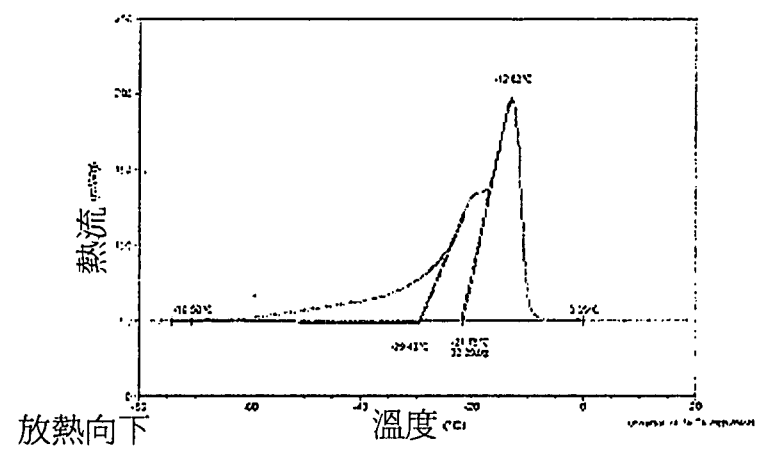


圖5



(A)



(B)

圖6

