公告本

9814624

申請日期	April 23, 1998
案號	87106235
類別	C08F 4/00

A4
C4
420693

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	烯烴聚合觸媒、過渡金屬化合物及α-烯烴／共軛二烯共聚物 （89年7月21日修正）
	英文	OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS, TRANSITION METAL COMPOUNDS, AND α-OLEFIN/CONJUGATED DIENE COPOLYMERS
二、發明創作人	姓名	1.藤田照典 6.二田原正利 2.土肥靖 7.杉清明 3.三谷誠 8.楨尾晴之 4.松居成和 9.筒井俊之 5.齋藤純治（齋藤純治）
	國籍	1-9.皆屬日本
	住、居所	1.山口縣玖珂郡和木町和木六丁目1番2號 三井化學株式會社內 2.同上 3.同上 4.同上 5.同上 6.同上 7.同上 8.同上 9.同上
三、申請人	姓名（名稱）	三井化學股份有限公司 （三井化學株式會社）
	國籍	日本
	住、居所（事務所）	東京都千代區霞が關三丁目2番5號
	代表人姓名	佐藤彰夫

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A6
B6

（由本局填寫）

承辦人代碼：
大　　類：
IPC分類：

本案已向：

日本　國（地區）申請專利，申請日期：　　案號：　　，☑有 □無主張優先權

1997年4 月25日特願平9-109922(主張優先權)
1997年4 月28日特願平9-111439(主張優先權)
1997年5 月22日特願平9-132333(主張優先權)
1998年3 月3 日特願平10-50541(主張優先權)

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

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 1 ）

發明範疇

本發明是關於新穎之烯煙聚合觸媒和過渡金屬化合物

本發明也關於具有狹窄分子量分佈而適於被用作橡膠之α-烯煙／共軛二烯共聚物。

發明背景

就烯煙聚合觸媒而言，卡敏斯基觸媒（Kaminsky catalysts）為習知。卡敏斯基觸媒具有極高之聚合活性，且若予採用，可得狹窄之分子量分佈。已知可用於卡敏斯基觸媒之過渡金屬化合物，例如，雙（環戊二烯基）二氯化鋯（見：日本專利公開第19309／1083號公報）和乙烯雙（4,5,6,7-四氫茚基）二氯化鋯（見：日本專利公開第130314／1086公報）。且亦已知烯煙聚合活性或所得聚烯煙之性質因在聚合中使用不同過渡金屬化合物而有重大變異。此外，具有二亞胺結構配合基之過渡金屬化合物通近已被提出作為新穎之烯煙聚合觸媒（見：國際專利公告第9623010號）。

而且，聚烯煙通常具有優異之機械性質，因而被採用於例如各種模製成品之類的場合。然而，對各種聚烯煙之不同要求，近年來期望有不同性質的聚烯煙。尤其，也希望增進生產力。

在上述如此環境下，企求發展出具有優良的烯煙聚合活性的烯煙觸媒，並因而產生優良性質的聚烯煙。

習知使用戚格拉-納塔（Ziegher-Natta）聚合觸媒時得

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ ）

以進行α-烯煙和非共軛二烯的若干種共聚合。因為因而獲得之共聚物可用作橡膠，故各種形式之共聚物曾被產製。然而，在共聚合中所用非共軛二烯通常價昂反應率低。所以，希望有非昂貴而有高反應率的二烯成份。

如此之二烯成份，其實例包括共軛二烯，其如1,3-丁二烯和異戊間二烯。雖然這些共軛二烯比習用之非共軛二烯較不昂貴且具較高反應率，但是具有諸如活性明顯較低之問題，而且如果採用習知之戚格拉-納塔聚合觸媒系統而進行共聚合，則只能獲得寬闊組成分佈或寬闊分子量分佈之不均勻共聚物。倘若戚格拉-納塔觸媒系統採用釩化合物，即使能夠獲得比較均勻的共聚物，聚合活性極低。在此情形中，乙烯和丁二烯用金屬鉻合物觸媒之共聚合，經過積極研究，已經得知顯示高的聚合活性（國際專利公告第501633／1989）。

然而在上述情形中，已據報告併入聚合物中之二烯單元和乙烯在聚合物鏈一起形成環戊烷架構，而環戊烷架構之比例變成不少於所有二烯單元之50%。二烯的雙鍵被變成為環戊烷架構之轉化，對利用共聚物作為橡膠所需之「熟化」程序非常不利。此外，環戊烷架構因為導致昇高共聚物的玻璃轉化溫度，並且對橡膠的低溫性質有不良之影響，故為不良的架構。

在此等情形下，如上所述，曾經渴望發展出具有狹窄分子量分佈而組成均勻之α-烯煙與共軛二烯共聚物，而且在聚合物鏈中幾乎不含環戊烷架構。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9 ）

發明目的

本發明之目的在提供一種具有優良烯烴聚合活性之烯烴聚合觸媒。

發明之另一目的在提供一種可用於如此觸媒之新穎過渡金屬化合物。

發明之再另一目的為提供一種α-烯烴／共軛二烯共聚物，具有狹窄分子量分佈和幾乎不含環戊烷骨架於其聚合物鏈之中。

發明概述

根據本發明之第一烯烴聚合觸媒，含有：

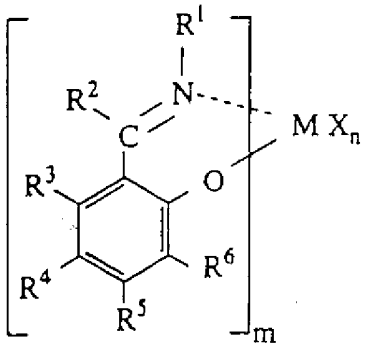
(A)如下式(I)所代表之一種過渡金屬化合物，和

(B)至少一種化合物，選自：

(B-1)一種有機金屬化合物，

(B-2)一種有機鋁氧-化合物，和

(B-3)一種與過渡金屬化合物(A)反應會形成一離子對的化合物：



(I)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（4）

其中M為週期表中第3至11族之過渡金屬原子，

m為1至6之一整數，

R^1至R^6可相同或相異，且各為一氫原子、鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、含氧基、含氮基、含硼基、含硫基、含磷基、含矽基、含鍺基、或含錫基，而且其中之二或多個可以相互鍵結而形成一環，

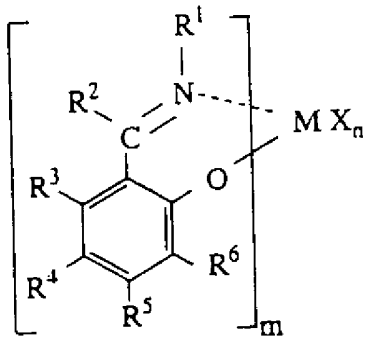
當m為2或更大，R^1至R^6各基之任二者可以互相鍵結，其限定條件為各R^1基不互相鍵結，

n為滿足M之價數之數，且

X為一氫原子、鹵素原子、煙基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘部、含矽基、含鍺基、或含錫基，而且當n為2或更大時，多個X基可為相同或相異，並可以互相鍵結而形成一環。

在本發明中，式(I)中之R^6較佳為鹵素原子，煙基、雜環化合物殘部，含氧基、含氮基、含硼基、含硫基、含磷基、含矽基、含鍺基或含錫基。

在本發明中，式(I)所表示過渡金屬化合物較佳為下式(I-a)所表示之一種過渡金屬化合物：



(I-a)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（5）

其中M為週期表中第3至11族之過渡金屬原子，

m為1至3之一個整數，

R^1至R^6可為相同或相異，且各自為一氫原子、鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、煙取代之矽烷基、煙取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、醯基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基，胺基，亞胺基，磺酸酯基、磺醯胺基、氰基、硝基、羧基、磺基、硫醇基或羥基，且其間之二或多個基可互相鍵結形成一環，

當m為2或更大時，R^1至R^6各基之任二者可以互相鍵結，其條件為各R^1基不互相鍵結，

n為滿足M之價數之數，且

X為氫原子、鹵素原子、煙基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘部、含矽基、含鍺基、或含錫基，且當n為2或更大時，多個X基可為相同或不同，而且可以互相鍵結成一環。

在上式(I-a)中，R^6較佳為一鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部，煙取代之矽烷基、煙取代矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、醯基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、磺酸酯基、磺醯胺基、氰基、硝基、羧基、磺基、硫醇基或羥基。

另外，式(I)所代表過渡金屬化合物較佳為如下式(I-a-1)所代表之過渡金屬化合物：

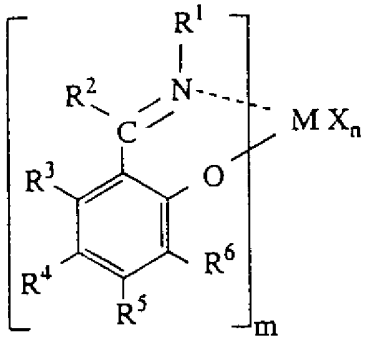
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 6 ）



(I-a-1)

其中M為週期表中第3至11族之過渡金屬原子，

m為1至3之一整數，

R^1至R^6可相同或不同，而且各自為一氫原子、鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、煙取代之矽烷基、煙取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、醯基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、磺酸酯基、磺醯胺基、氰基、硝基或羥基，且其間之二或多個可互相鍵結而形成一環。

當m為2或更大時，R^1至R^6各基之二者可以互相鍵結，其條件為各R^1基不互相鍵結。

n為滿足M之價數之數，而且

X為一氫原子、鹵素原子、1至20個碳原子之煙基、1至20個碳原子之鹵化煙基、含氧基、含硫基或含矽基、且當n為2或更大時，多數個X基可為相同或不同，而且可互相鍵結而形成一環。

在式(I-a-1)中，R^6較佳為一鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、煙取代之矽烷基、煙取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、醯基、酯基、硫酯基

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

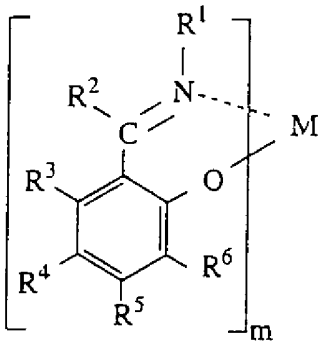
線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 7 ）

、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、磺酸酯基、磺醯胺基、氰基、硝基或羥基。

在本發明中，另外，式(I)所表示之過渡金屬化合物較佳為如下式(I-b)所代表之過渡金屬化合物：



(I-b)

其中M為週期表中第3至11族之過渡金屬原子，

m為1至6之一整數，

R^1至R^6可相同或不同，而且各自為一氫原子、鹵素原子、煙基、煙取代之矽烷基、烷氧基、芳氧基、酯基、醯胺基、胺基、磺醯胺基、氰基或硝基，而且其間之二或多個可以互相鍵結而形成一環，又

當m為2或更大，R^1至R^6各基之二者可以互相鍵結，其條件為各R^1基不互相鍵結。

在式(I-b)中，R^6較佳為一鹵素原子、煙基、煙取代之矽烷基、烷氧基、芳氧基、酯基、醯胺基、胺基、磺醯胺基、氰基、氰基或硝基。

較佳者在過渡金屬化合物(A)中之M為選自週期表中第3至5族和第9族之至少一種過渡金屬原子。

根據本發明之第一烯煙聚合觸媒，除過渡金屬化合物

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 8 ）

（A），和選自有機金屬化合物（B-1），有機鋁氧-化合物（B-2）和與過渡化合物（A）作用以形成一離子對之化合物（B-3）之至少一種化合物（B）之外，另含一種載體（C）。

根據本發明之第二種烯烴聚合觸媒含有：

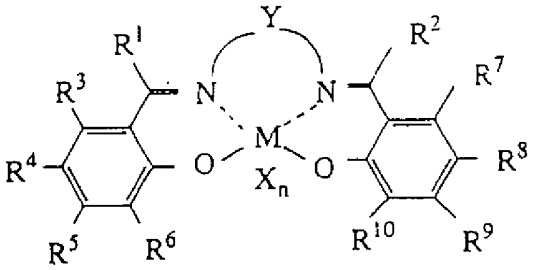
（A'）如下式（II）所代表之一種過渡金屬化合物，和

（B）至少一種化合物，選自：

（B-1）一種有機金屬化合物，

（B-2）一種有機鋁氧-化合物，和

（B-3）一種與過渡金屬化合物（A'）作用而形成一離子對之化合物。



(II)

其中M為週期表中第3至11族中之一種過渡金屬原子，

R^1至R^{10}可相同或不同，且各自為氫原子、鹵素原子、烴基、雜環化合物殘部、含氧基、含氮基、含硼基、含硫基、含磷基、含矽基、含鍺基或含錫基，而且其間之二者或更多可以互相鍵結而形成一環。

n為滿足M之價數之數，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

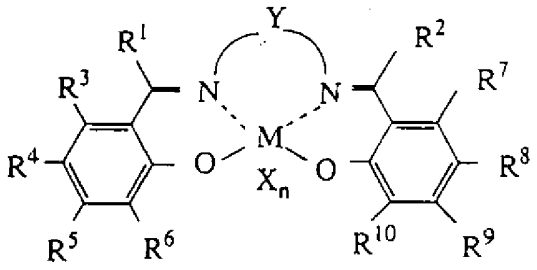
五、發明說明（9）

X為一氫原子、鹵素原子、煙基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘部、含矽基、含鍺基或含錫基，而且當n為2或更大時，多個X基可為相同或同，而且可以互相鍵結形成一環，和

Y為一二價鍵基，至少含一元素，選自包括氧、硫、碳、氮、磷、矽、硒、錫和硼等之一組，而且當是煙基之時，煙基具有3或多個碳原子。

在上式(II)中，在R^6與R^{10}中至少有一較佳為鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、含氧基、含氮基、含硼基、含硫基、含磷基、含矽基、含鍺基、或含錫基。

式(II)所代表之過渡金屬化合物較佳為以下式(II-a)所代表之過渡金屬化合物。



(II-a)

其中M為週期表中第3至11族中之過渡金屬原子，

R^1至R^{10}可相同或不同，各自為一氫原子、鹵素原子、煙基、煙取代之矽烷基、烷氧基、芳氧基、酯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、磺醯胺基、氰基或硝基，而且其間之二者或更多可被互相鍵結以形成一環。

n為滿足M之價數之數，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（10）

X 為一氫原子、鹵素原子、1 至 20個碳原子之烴基、1 至 20個碳原子之鹵化烴基、含氧基、含硫基或含矽基、而且當 n 為 2 或更大時，多數個 X 基可以為相同或不同，而且可互相鍵結而形成一環，和

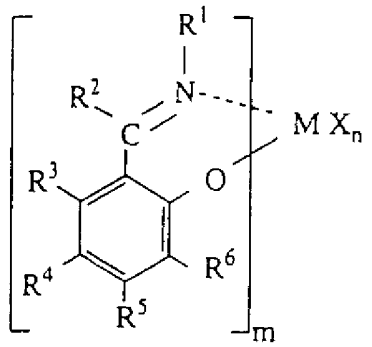
Y 為一個二價鍵基，含有一種選自包括氧、硫、碳、氮、磷、矽、硒、錫和硼之元素，且當其為烴基時，烴基具有 3 或更多的碳原子。

在上式（II-a）中，至少 R^6 與 R^{10} 之一較佳為一鹵素原子、烴基、烴基取代之矽烷基、烷氧基、芳氧基、酯基、醯胺基、胺基、磺酸胺基、氰基或硝基。

在過渡金屬化合物（A'）中之 M，較佳為週期表中第 4 與 5 族中至少一過渡金屬原子。

根據本發明第二種烯烴聚合觸媒，除過渡金屬化合物（A'）和選自有機金屬化合物（B-1），有機鋁氧-化合物（B-2）和與過渡金屬化合物（A'）作用而生成一離子對的化合物（B-3）之至少一種化合物（B）外，可另含載體（C）。

根據本發明之新穎過渡金屬化合物為如下式（III）之所代表



（III）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（11）

其中M為週期表中第4或5族之過渡金屬。

m為1至3之一整數，

R^1為一煙基，煙取代之矽烷基、煙取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酯基、硫酯基、磺酸酯基或羥基，

R^2至R^5可為相同或不同，且各自為一氫原子、鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部，煙取代之矽烷基、煙取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、磺酸酯基、磷醯胺基、氰基、硝基、羧基、磺基、硫醇基或羥基。

R^6為一鹵素原子、煙基、煙取代之矽烷基、煙取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基、亞胺基、磺酸酯基、磷醯胺基或氰基。

R^1至R^6中之二或多個，可以互相鍵結以形成一環，

當m為2或更大時，R^1至R^6各基之二者可以互相鍵結，其條件為各R^1基不互相鍵結，

n為滿足M之價數之數，而

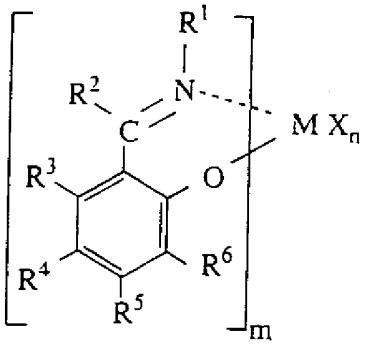
X為一鹵素原子、煙基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘部、含矽基、含鍺基或含錫基，而當n為2或更大時，多個X基可為相同或不同，而且可互相鍵結而形成一環。

上述過渡金屬化合物較佳為如下式（III-a)所代表之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（12）

化合物：



（III-a）

其中M為週期表中第4至5族之一種過渡金屬原子，

m為1至3之一整數，

R^1至R^5可為相同或不同，而且各自為一烴基、烷氧基或烴取代之矽烷基，

R^6為一鹵素原子、烴基、烴取代之矽烷基、烷氧基、烷硫基或氰基。

R^1至R^6之二者或更多可互相鍵結而形成一環，

當m為2或更大時，R^1至R^6各基之二者可以互相鍵結，其條件為各R^1基不互相鍵結，

n為滿足M之價數之數，而

X為一鹵素原子、烴基、含氧基、含硫基、含氮基、含鹵素基或含矽基，且當n為2或更大時，多個X基可為相同或不同，且可互相鍵結以形成一環。

在式（III-a）中，以較佳為2。

根據本發明之第三種烯烴聚合觸媒，含有：

（A"）一新穎過渡金屬化合物如上述，及

（B）至少一化合物選自：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（14）

(B-1)一有機金屬化合物，

(B-2)一有機鋁氧-化合物，和

(B-3)一種與過渡金屬化合物(A)作用而形成一離子對之化合物。

根據本發明之第三種烯烴聚合觸媒，除過渡金屬化合物(A")和選自有機金屬化合物(B-1)，有機鋁氧-化合物(B-2)和與過渡金屬化合物(A")作用而生成一離子對之化合物(B-3)之至少一種化合物(B)外，可以另含一載體(C)。

根據本發明之α-烯烴／共軛二烯共聚物，為具有分子量分佈(Mw/Mn)不大於3.5之α-烯烴／共軛二烯共聚物，其衍自α-烯烴之構成單元含量在1至99.9莫耳%範圍內，而衍自共軛二烯之構成單元含量在99至0.1莫耳%範圍內，在其中聚合物鏈所含有衍自共軛二烯之1,2-環戊烷架構不多於1莫耳%，而較佳之聚合物鏈實質上不含1,2-環戊烷架構。

在根據本發明之α-烯烴／共軛二烯共聚物中，較佳者衍生自α-烯烴之構成單元含量在50至99.9莫耳%範圍內，而衍生自共軛二烯之構成單元含量在50至0.1莫耳%範圍內。

在根據本發明之α-烯烴／共軛二烯共聚物中，較佳者之α-烯烴為乙烯及／或丙烯，而共軛二烯為丁二烯

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線

五、發明說明（14）

及／或異戊間二烯。

圖式之簡單說明

第1圖表示根據本發明製備第一種烯烴聚合觸媒之步驟。

第2圖表示根據本發明製備第二種烯烴聚合觸媒之步驟。

第3圖表示製自合成例1之過渡金屬化合物A-1，經X光結構分析所決定之結構。

第4圖表示製自合成例2之過渡金屬化合物B-1，經X光結晶結構分析所決定之結構。

發明詳細說明

本發明之烯烴聚合觸媒，和用此觸媒作烯烴聚合之方法，詳細說明如後。

「聚合」一詞在此並不限於「均聚合」之意義，而可涵蓋「共聚合」。而且，「聚合物」一詞之意義在此不限於「均聚物」而可涵蓋「共聚物」。

第一種烯烴聚合觸媒

本發明之第一種烯烴聚合觸媒形成自：

(A) 由下列式(I)所代表之一種過渡金屬化合物，和

(B) 至少一化合物選自：

(B-1)一有機金屬化合物，

(B-2)一有機鋁氧-化合物，

(B-3)一種與過渡金屬化合物(A)作用而形成一離子對之化合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

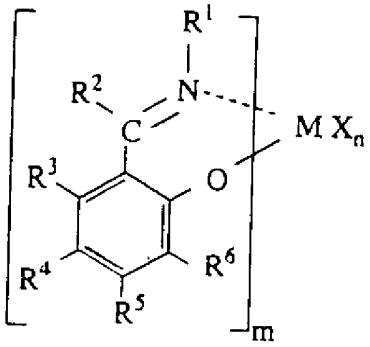
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（15）

首先，說明形成本發明烯煙聚合觸媒之各個觸媒成份。

(A)過渡金屬化合物

用於本發明之過渡金屬化合物為下式(I)所代表之化合物。



(I)

在式(I)中，M為週期表中第3至11族之一種過渡金屬原子(第3族包括鑭系稀土元素(Lantanoids))，較佳者為第3至9族(第3族包括鑭系稀土元素)，更佳者為第3至第5族和第9族，而特佳者為第4或5族。過渡金屬原子M之實例包括鈧、鈦、鋯、鉿、釩、鈮、鉭、鈷、銠、銥、鉻、鉬、鎢、錳、錸、鐵和釕。此中較佳者為鈧、鈦、鋯、鉿、釩、鈮、鉭、鈷和銠；更佳者為鈦、鋯、鉿、釩、鈮、鉭、鈷和銠；而特佳者為鈦、鋯和鉿。

m為1至6之一個整數，較佳在1至4之中。

R^1至R^6可為相同或不同，且各自為氫原子、鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部，含氧基、含氮基、含硼基、含硫基、含磷基、含矽基、含鍺基或含錫基，而且其間之二者或更多者可被互相鍵結而形成一環，

鹵素原子為氟、氯、溴、碘。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（15）

烴基之實例包括1至30個碳原子之直鏈或分支烷基，較佳為1至20個碳原子，其如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、新戊基和正己基；

2至30個碳原子之直鏈或分支烯基，較佳為2至20個碳原子，其如乙烯基、烯丙基和異丙烯基；

2至30個碳原子之直鏈或分支炔基，較佳為2至20個碳原子，其如乙炔基和炔丙基；

3至30個碳原子之環狀飽和烴基，較佳為3至20個碳原子，其如環丙基，環丁基，環戊基，環己基和金剛烷基（Adamantyl）；

5至30個碳原子之環狀不飽和烴基，較佳為5至20個碳原子，其如環戊二烯，茚基和芴基；和

6至30個碳原子之芳香基，較佳為6至20個碳原子，其如苯基、苯甲基、萘基、聯二苯基和聯三苯基。

烴基可以用鹵素原子取代，如此之鹵化烴基實例為1至30個個碳原子，較佳為1至20個碳原子，其如三氟甲基，五氟苯基和氯苯基均屬可予提述。

烴基也可以用其他烴基取代，例如芳基取代之烷基，其如苯甲基和枯基，亦可值提述。

再者，烴基可以具有雜環化合物之殘部；含氧基之如烷氧基，芳基，酯醚、醯基、羧基、碳酸基、羥基、過氧基和羧酸酐等基；含氮基之如胺基、亞胺基、醯胺基、醯亞胺基、肼基、肼叉基、硝基、亞硝基、氰基、異

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（17）

氰基、氰酸酯、眯基和重氮基等之銨鹽；含硼基之如甲硼烷二基、甲硼烷三基和二甲硼烷基等；含硫基之如硫醇基、硫酯、二硫酯、烷硫基、芳硫基、硫醯基、硫醚、硫氰酸酯、異硫氰酸酯、磺酯（Sulfon ester）、磺醯胺（Sulfon amide）、硫羧基、二硫羧基、磺基、磺醯基、亞磺醯基、氧硫基等；含磷基如磷化基、磷醯基、硫磷醯基和磷酸酯基；含矽基；含鍺基；和含錫基。

在此之中，特佳者為1至30個碳原子之直鏈或分支烷基，較好為1至20個碳原子者，其如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、新戊基和正己基；6至30個碳原子之芳香基，較好為6至20個碳原子，其如苯基、萘基、聯二苯基、聯三苯基、菲基、蒽基；而且此等芳基，被取代以1至5個取代基，其如1至30而較佳為1至20個碳原子等構成之烷基或烷氧基，以及由6至30個碳原子而較好為6至20碳原子構成之芳基或芳氧基。

含氮基、含硼基、含硫基和含磷基等之實例為列舉於上者。

雜環殘部之實例包括含氮化合物（例如吡咯、吡啶、嘧啶、吲啉和三嗪）、含氧化合物（例如呋喃和吡喃）和含硫化合物（例如噻吩），和如1至20個碳原子構成之烷基或烷氧基等取代基所取代之雜環殘部。

含矽基之實例包括矽烷基、矽烷氧基、煙取代之矽烷基如甲矽烷基、二甲基矽烷基、三甲基矽烷基、乙基矽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（8）

烷基、二乙基矽烷基、三乙基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、三苯基矽烷基、二甲基苯基矽烷基、二甲基-第三-丁基矽烷基和二甲基（五氟苯基）矽烷基，較佳為甲矽烷基、二甲基矽烷基、三甲基矽烷基、乙基矽烷基、二乙基矽烷基、三乙基矽烷基和三苯基矽烷基，特佳者為三甲基矽烷基，三乙基矽烷基、三苯基矽烷基，和二甲基苯基矽烷基、和煙取代之矽烷氧基，其如三甲基矽烷氧基。

含鍺其和含錫基包括上述之含矽基中將矽分別用鍺和錫所更替者。

上述R^1至R^6之比較特定之例示如下。

烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基和第三丁氧基。

烷硫基之實例包括甲硫基和乙硫基。

芳氧基之實例包括苯氧基、2,6-二甲基苯氧基和2,4,6-三甲基苯氧基。

芳硫基之實例包括苯硫基、甲基苯硫基和萘硫基。

醯基之實例包括甲醯基、乙醯基、苯甲醯基、對-氯苯甲醯基和對-甲氧基苯甲醯基。

酯基之實例包括乙醯氧基、苯甲醯氧基、甲氧基羰基、苯氧基羰基和對－氯苯氧基羰基。

硫酯基之實例包括乙醯硫基、苯甲醯硫基、甲硫基羰基和苯硫基羰基。

醯胺基之實例包括乙醯胺基、N-甲基乙醯胺基和N-甲基苯醯胺基。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（19）

醯亞胺基之實例包括乙醯亞胺基和苯甲醯亞胺基。

胺基之實例包括二甲基胺、乙基甲基胺和二苯基胺。

亞胺基之實例包括甲基亞胺基、乙基亞胺基、丙基亞胺基、丁基亞胺基和苯基亞胺基。

磺酸酯基之實例包括甲基磺酸酯基、乙基磺酸酯基和苯基磺酸酯基。

磺醯胺基之實例包括苯基磺醯胺基、N-甲基磺醯胺基和N-甲基-對-甲苯磺醯胺基。

R^6較佳為氫以外之一種取代基，其為一個氫原子、鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、含氧基、含氮基、含硼基、含硫基、含磷基、含矽基、含鍺基或含錫基，而且其間之二者或更多者可以互相鍵結成為一環。特佳之R^6為鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部基、煙取代之矽烷基、煙取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、醯基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、磺酸酯基、磺醯胺基、氰基、硝基或羥基。

可用作R^6之煙基較佳實例包括1至30而較佳為1至20個碳原子之直鏈或分支烷基，其如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、新戊基和正己基；3至30而較佳為3至20個碳原子之環狀飽和煙基，其如環丙基、環丁基、環戊基、環己基和金剛烷基；6至30而較佳為6至20個碳原子之芳基，其如苯基、苯甲基、萘基、聯二苯基和聯三苯基；以及此各

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（20）

基之被取代以1至30而較佳為1至20個碳原子之烷基或烷氧基者，被取代以1至30而較佳為1至20個碳原子之鹵烷基者，被取代以6至30而較佳為6至20個碳原子之芳基或芳氧基者，或被取代以鹵素、氰基、硝基和羥基者。

煙取代之矽烷基作為R^6之實例，包括甲基矽烷基、二甲基矽烷基、三甲基矽烷基、乙基矽烷基、二乙基矽烷基、三乙基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、三苯基矽烷基、二甲基苯基矽烷基、二甲基-第三-丁基矽烷基和二甲基（五氟苯基）矽烷基。特佳者為三甲基矽烷基、三苯基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、異苯基矽烷基、二甲基苯基矽烷基、二甲基-第三-丁基矽烷基和二甲基（五氟苯基）矽烷基。

在本發明中，R^6較佳為選自3至30而較好為3至20個碳原子構成之分支烷基（例如異丙基、異丁基、第二丁基和第三丁基、新戊基），這些烷基被取代以6至30而較佳為6至20個碳原子所成之芳基（例如枯基），和3至30而較佳為3至20個碳原子所成之環形飽和煙基（例如金剛烷基、環丙基、環丁基、環戊基和環己基）。

而且，較佳之R^6為由6至30而較好由6至20個碳原子構成之芳基（例如苯基、萘基、芴基、蒽基或菲基）或煙取代之矽烷基。

R^1至R^6各基之二或更多個基，較佳為在相鄰近之基可以相互形成一脂環、芳環或含雜原子之如氮原子者之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（21）

煙環，而這些環可另尚有取代基。

當m為2或更大時，R^1至R^6各基之二個基可以相互鍵結，其條件為各R^1不互相鍵結。R_S^1、R_S^2、R_S^3、R_S^4、R_S^5或R_S^6等各基可為相同或互異。

n為滿足M之價數之數，特別是0至5之整數，較佳為1至4，更佳為1至3。

X為一氧原子、鹵素原子、烯基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘部。含矽基、含鍺基或含錫基、且當n為2或更大時，多個X基可為相同或不同，而且可相互鍵結而形成一環。

鹵素原子包括氟、氯、溴、碘。

煙基之實例包含已列舉用於R^1至R^6者。特定而言，可予提示但非予設限者，烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、壬基、癸基和二十烷基；3至30碳原子之環烷基如環戊基、環己基、原冰片基和金剛烷基；烯基之如乙炔基、丙烯基和環己烯基；芳基烷基，如苯甲基、苯乙基和苯丙基；和芳基之如苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、聯二苯基、萘基、甲基萘基、蒽基和菲基。

這些煙基包括鹵煙基，更特定者包括鹵煙基，更特定者至少為由1至30個碳原子構成之煙基之一個氫可以被一鹵素原子取代者。

這些基之中，較佳者為由1至20個碳原子構成者。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（22）

雜環化合物殘部之實例包括在R^1至R^6中所列舉者。

含氧基之實例包括在R^1至R^6中所列舉者。特別值得提示而非設限者，羥基，烷氧基之如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基；芳氧基之如苯氧基、甲基苯氧基、二甲基苯氧基和萘氧基；芳基烷氧基之如苯基甲氧基和苯基乙氧基；乙醯氧基和羰基。

含硫基之實例包括在R^1至R^6中所列舉者。特別可予提示但非設限者為磺酸酯基之如甲基磺酸酯基、三氟甲烷磺酸酯基、苯基磺酸酯基、苯甲基磺酸酯基、對-甲苯磺酸酯基、三甲基苯磺酸酯基、三異丁基苯磺酸酯基、對-氯苯磺酸酯基和五氟苯磺酸酯基；亞磺酸酯基，如甲基亞磺酸酯基、苯基亞磺酸酯基、苯甲基亞磺酸酯基、對-甲苯亞磺酸酯基、三甲基苯亞磺酸酯基和五氟苯亞磺酸酯基；烷硫基；和芳硫基。

含氨基之實例包括在R^1至R^6中所列舉者。特別可予提示而非設限者為胺基；烷基胺基，如甲基胺基，二甲基胺基；二乙基胺基；二丙基胺基、二丁基胺基和二圜己基胺基；芳基胺基和烷基芳基胺基，其如苯基胺基、二苯基胺基、二甲苯基胺基、二萘基胺基和甲基苯基胺基。

含硼基之實例包括BR_4基（其R為氫、可以有取代基之芳基、鹵素等）。

含矽基之實例包括在R^1至R^6中已列舉者。特別值得提示但非設限者，為煙基取代之矽烷基，如苯基矽烷基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 29 ）

、二苯基矽烷基、三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三丙基矽烷基、三環己基矽烷基、三苯基矽烷基、甲基二苯基矽烷基、三甲苯基矽烷和三萘基矽烷基；煙取代之矽烷醚基，如三甲基矽烷醚基，矽取代之烷基，如三甲基矽烷基甲基；和矽取代之芳基，如三甲基矽烷基苯基。

含鍺基之實例包括在R^1至R^6中所已列舉者。特別可予提示者為上述各種含矽基之以鍺替換矽者。

含錫基之實例包括在R^1至R^6中之列舉者。特別可予提示者為上述各種含矽基之以錫替換矽者。

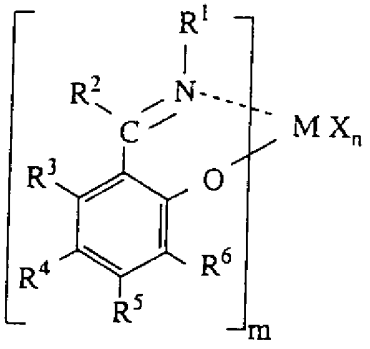
含鹵素之基之實例包括含氟基，如PF_6和BF_4；含氯基之如ClO_4和$SbCl_6$；以及含碘基之如IO_4，但不以此為限。

含鋁基之實例包括AR_4基（其中R為氫、烷基、芳基之可有取代基者、鹵素原子等），但不以此為限。

當n為2或更大，多個X可以是相同或不同，而且可以互相鍵結成環。

過渡金屬化合物（I-a）

式（I）所代表之過渡金屬化合物，較佳為如式（I-a）所代表之一種化合物。



（I-a）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（24）

在式（I-a）中，M 為週期表中第 3 族至第 11族中之過渡金屬原子。M 之實例包括上述之過渡金屬原子。

M 為 1 至 3 之一整數，較佳為 2。

R^1 至 R^6 可為相同或不同，而且各自為一氫原子、鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、煙取代之矽烷基、煙取代矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、醯基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、磺酸酯基、磺醯胺基、氰基、硝基、羧基、磺基、硫醇基或羥基，其間之二者或多者可互相鍵結成環。R^1 至 R^6 之實例包括如上所述者。

當 m 為 2 或更大時，R^1 至 R^6 中之二者可以互相鍵結，其條件為各 R^1 不互相鍵結。

n 為滿足 M 之價數之數，特別是 0 至 5 之整數，較佳為 1 至 4，更佳為 1 至 3。

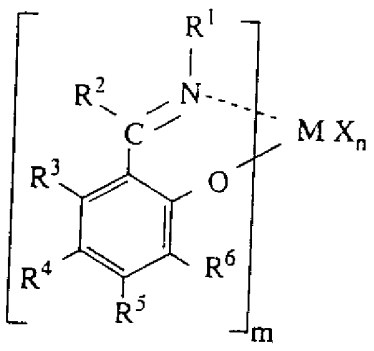
X 為一氫原子、鹵素原子、煙基、含氧基、含氮基、含硼基、含硫基、含磷基、含矽基、含鍺基或含錫基。X 之實例包括在前所述者。

當 n 為 2 或更大時，多個 X 基可為相同或不同，且可互相鍵結成環。

式（I）所代表過渡金屬化合物較佳為下式（I-a-1）所代表之化合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 25 ）



（I-a-1）

在式（I-a-1）中，R^1 至 R^6，M 和 X 具有與上述相同之意義，且較佳者如下列。

M 為週期表中第 3 族至第 11 族而較佳為第 3 族至第 5 族和第 9 族之過渡金屬原子，例如鈧、鈦、鋯、鉿、釩、鈮、鉭、鉻或鉬，更佳者為鈦、鋯、鉿、鉻和鉬，特佳者為鈦、鋯或鉿。

m 為 1 至 3 之一整數。

R^1 至 R^6 可為相同或不同，且各自為一氫原子、鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、烯取代之矽烷基、煙取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、硫酯基、酯基、醯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、磺酸酯基、磺醯胺基、氰基、硝基或羥基。此中，特佳者為一氫原子、鹵素原子、煙取代之矽烷基、烷氧基、芳氧基、酯基、醯胺基、胺基、磺醯胺基、氰基或硝基。

鹵素之實例包括氟、氯、溴和碘。

煙基之實例包括由一至 20 個碳原子構成之直鏈或分支之烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 2b ）

丁基、第二丁基、第三丁基、戊基和己基；2至20個碳原子構成之直鏈或分支之烯基，如乙烯基、烯丙基和異丙烯基；由2至20個碳原子構成之直鏈或分支炔基，如乙炔基和炔丙基；3至20個碳原子所成之環形飽和煙基，如環丙基、環丁基、環戊基、環己基和金剛烷基；6至20個碳原子所成之芳基，如苯基、苯甲基、萘基、聯二苯基和聯三苯基；5至20個碳原子所成環形不飽和煙基，如環戊二烯基、茚基和芴基；以及此各基之被取代以取代基者，其如1至20個碳原子之烷基，1至20個碳原子之鹵烷基，6至20個碳原子之芳基，1至20個碳原子之烷氧基，6至20個碳原子之芳氧基，鹵素、氰基、硝基和羥基。此中，特佳者為1至20個碳原子之直鏈或分支烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基和己基；6至20個碳原子之芳基，如苯基和萘基；以及此等芳基之由1至5個取代基所取代者，取代基如1至20個碳原子之烷基，6至20個碳原子之芳基，1至20個碳原子之烷氧基和6至20個碳原子之芳氧基。

雜環殘部之實例包括含氮化合物（例如吡咯、吡啶、嘧啶、吡啉和三嗪）、含氧化合物（例如呋喃和吡喃）和含硫化合物（例如噻吩）等之殘部，以及此等雜環殘部之被取代以取代基如由1至20個碳原子所成之烷基和烷氧基者。

煙取代之矽烷基之實例包括甲基矽烷基、二甲基矽烷

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（27）

基、三甲基矽烷基、乙基矽烷基、二乙基矽烷基、三乙基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、三苯基矽烷基、二甲基苯基矽烷基、二甲基-第三-丁基矽烷基和二甲基（五氟苯基）矽烷基。此中，特佳者為甲基矽烷基、二甲基矽烷基、三甲基矽烷基、乙基矽烷基、二乙基矽烷基、三乙基矽烷基和三苯基矽烷基。

煙取代之矽烷氧基之實例包括三甲基矽烷氧基。

烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基和第三丁氧基。

烷硫基之實例包括甲硫基和乙硫基。

芳氧基之實例包括苯氧基、2,6-二甲基苯氧基和2,4,6-三甲基苯氧基。

芳硫基之實例包括苯硫基、甲基苯硫基和萘硫基。

醯基之實例包括甲醯基、乙醯基、苯甲醯基、對氯苯甲醯基和對甲氧基苯甲醯基。

酯基之實例包括乙醯氧基、苯甲醯氧基、甲氧基羰基、苯氧基羰基和對-氯苯氧基羰基。

硫酯基之實例包括乙醯硫基、苯甲醯硫基、甲硫基羰基和苯硫基羰基。

醯胺基之實例包括乙醯胺基、N-甲基乙醯胺基和N-甲基苯醯胺基。

醯亞胺基之實例包括乙醯亞胺基和苯醯亞胺基。

胺基之實例包括二甲基胺基、乙基甲基胺基和二苯基胺基。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（28）

亞胺基之實例包括甲基亞胺基、乙基亞胺基、丙基亞胺基、丁基亞胺基和苯基亞胺基。

磺酸酯基之實例包括甲基磺酸酯基、乙基磺酸酯基和苯基磺酸酯基。

磺醯胺基之實例包括苯基磺醯胺基、N-甲基磺醯胺基和N-甲基-對-甲苯磺醯胺基。

R^6較佳為氫以外之取代基。亦即，R^6較佳為一鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、煙取代之矽烷基、煙取代矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、醯基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、磺酸酯基、磺醯胺基、氰基、硝基或羥基。

作為R^6之煙基，其較佳實例包括1至20個碳原子之直鏈或分支之烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基和己基；3至20個碳原子之環形飽和煙基，如環丙基、環丁基、環戊基、環己基和金剛烷基；6至20個碳原子之芳基，如苯基、苯甲基、萘基、聯二苯基和聯三苯基；而且此各基被取代以取代基，其如1至20個碳原子之烷基，1至20個碳原子之鹵烷基，6至20個碳原子之芳基，1至20個碳原子之烷氧基，6至20個碳原子之芳氧基、鹵素、氰基、硝基和羥基。

作為R^6之煙取代矽烷基之較佳實例包括甲基矽烷基、二甲基矽烷基、三甲基矽烷基、乙基矽烷基、二乙基矽烷基、三乙基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、三苯基矽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 29 ）

烷基、二甲基苯基矽烷基、二甲基-第3-丁基矽烷基和二甲基（五氟苯基）矽烷基。

在本發明中，R^6 較佳為選自3至20個碳原子之分支烷基（例如異丙基、異丁基、第二丁基和第三丁基），這些烷基被取代以6至20個碳原子之芳基（例如枯基），和3至20個碳原子之環形飽和煙基（例如金剛烷基、環丙基、環丁基、環戊基和環己基）。而且，較佳之 R^6 為一種煙取代之矽烷基。

二或多個 R^1 至 R^6 基，較佳為靠近之基，可以鍵結成脂肪族環，一芳香族環、或一含雜原子之如氮原子者之煙環，而且這些環可再有一取代基。

當m為2或更大時，R^1 至 R^6 等基之兩個可以互相鍵結，其條件為各個 R^1 基不互相鍵結。各個 R_S^1、R_S^2、R_S^3、R_S^4 R_S^5 或 R_S^6 可為相同或互不相同。

n為滿足M之價數之數，特別為1至3之整數。

X為一氫原子、鹵素原子、1至20個碳原子之煙基、1至20個碳原子之鹵煙基、含氧基、含硫基或含矽基，且當n為2或更大時，多個X基可為相同或不同。

鹵素原子之實例包括氟、氯、溴和碘。

1至20個碳原子煙基之實例包括烷基、環烷基、烯基、芳烷基和芳基。特別可予提示者為烷基之如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、壬基、癸基和烷基；環烷基之如環戊基、環己基、原冰片基和金剛烷基；烯基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（20）

之如乙烯基、丙烯基和環己烯基；芳烷基之如苯甲基、苯乙基和苯丙基；和芳基之如苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙苯基、丙苯基、聯二苯基、萘基、甲萘基、蒽基和菲基。

1至20個碳原子之鹵煙基之實例包括上述1至20個碳原子之煙基之被鹵素所取代者。

含氧基之實例包括羥基；烷氧基之如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基；芳氧基之如苯氧基、甲基苯氧基、二甲基苯氧基和萘氧基；和芳烷氧基之如苯甲氧基和苯乙氧基。

含硫基之實例包括上述列舉之含氧基之中將氧以硫替換者；磺酸酯基，其如甲基磺酸酯基、三氟甲烷磺酸酯基、苯基磺酸酯基、苯甲基磺酸酯基、對-甲苯磺酸酯基、三甲基苯磺酸酯基、三異丁基苯磺酸酯基、對-氯苯磺酸酯基和五氟苯磺酸酯基；以及亞磺酸酯基，其如甲基亞磺酸酯基、苯基亞磺酸酯基、苯甲基亞磺酸酯基、對-甲苯亞磺酸酯基、三甲基苯亞磺酸酯基和五氟苯亞磺酸酯基。

含矽基之實例包括單煙取代之矽烷基，其如甲基矽烷基和苯基矽烷基；二煙取代之矽烷基，其如二甲基矽烷基和三苯基矽烷基；三煙取代之矽烷基，其如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三丙基矽烷基、三環己基矽烷基、三苯基矽烷基、二甲基苯基矽烷基、甲基二苯基矽烷基、三甲苯基矽烷基和三萘基矽烷基；煙取代矽烷基之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

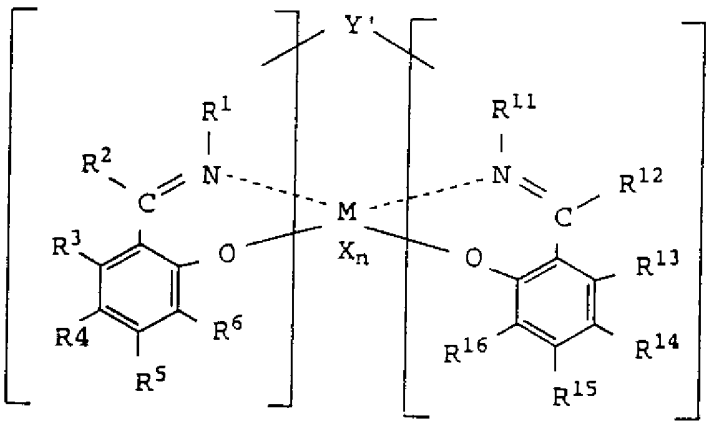
五、發明說明（21）

矽烷基醚基，其如三甲基矽烷基醚；矽取代烷基，其如三甲基矽烷基甲基；和矽取代芳基，其如三甲基矽烷基苯基。

此中，較佳之X基為鹵素原子，1至20個碳原子之煙基和磺酸酯基。

當n為2或更大時，各X基可互相鍵結成環。

式(I-a-1)所代表之過渡金屬化合物，化合物中m為2而R^1至R^6（除R^1基外）各基中之二者為互相鍵結之時，例如下式(I-a-2)所代表之化合物。



(I-a-2)

在式(I-a-2)中，M、R^1至R^6、和X，與在式(I)中之M、R^1至R^6、和X相同。

R^1至R^{16}可以相同或不同，且各自為一氫原子、鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、煙取代之矽烷基、煙取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、醯基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、磺酸酯基、磺醯胺基、氰基或硝基，特別是對R^1至R^6所已說明之相同原子或基。R^1至R^{16}之二者或更多

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 22 ）

者，較佳為相鄰之基，可以互相鍵結而成脂肪族環、芳香族環或含如氮原子之雜原子之煙環。

Y^1 為一鍵結基或單鍵，用於將選自 R^1 至 R^6 中至少一基鍵結至 R^{11} 至 R^{16} 中所選之至少一基（除 R^1 與 R^{11} 互相鍵結之情形）。

鍵結基 Y^1 為一含至少一個選自氧、硫、碳、氮、磷矽、硒、錫、硼等之元素。如此之基，其實例包括含硫屬原子之各基，如 -O-，-S-和 -Se-；含氮或磷之基，如 -NH-、$-N(CH_3)_2$、-PH-和 $-P(CH_3)_2$-；1 至 20個碳原子之煙基，如 $-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-$和 $-C(CH_3)_2-$；6 至 20個碳原子之環形不飽和煙之殘部，其如苯、萘和蒽者；具 3 至 20個碳原子而含雜原子之雜環化合物殘部，其如吡啶、睦啉、嘧吩和呋喃者；含矽原子之基，如 $-SiH_2-$和 $-Si(CH_3)_2$；含錫原子之基，如 $-SnH_2-$和 $-Sn(CH_3)_2$；以及含硼原子之基，如 -BH-、$-B(CH_3)-$和 -BF-。

式（I-a-1）所代表過渡金屬化合物之實例，列出如下，但非予以設限。

在下列各例中，M 為過渡金屬元素，且特別有代表性但非限定者為 Sc(III)、Ti(III)、Ti(IV)、Zr(III)、Zr(IV)、Hf(IV)、V(IV)、Nb(V)、Ta(V)、Co(II)、Co(III)、Rh(II)、Ph(III)、Ph(IV)。此中，特例者為 Ti(IV)、Zr(IV)或 Hf(IV)。

X 為鹵素之如 Cl或 Br或烷基之如甲基，但不以此為限

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ ）

。當多個X存在時，可為相同或不同。

n隨M之價數而定。例如，當兩個單陰離子鍵結於金屬之時，如為二價金屬則n＝0，如為三價金屬則n＝1，如為四價金屬則n＝2，如為五價金屬則n＝3。更特定而言。如為Ti(IV)則n＝2，如為Zr(IV)則n＝2，如為Hf(IV)則n＝2。

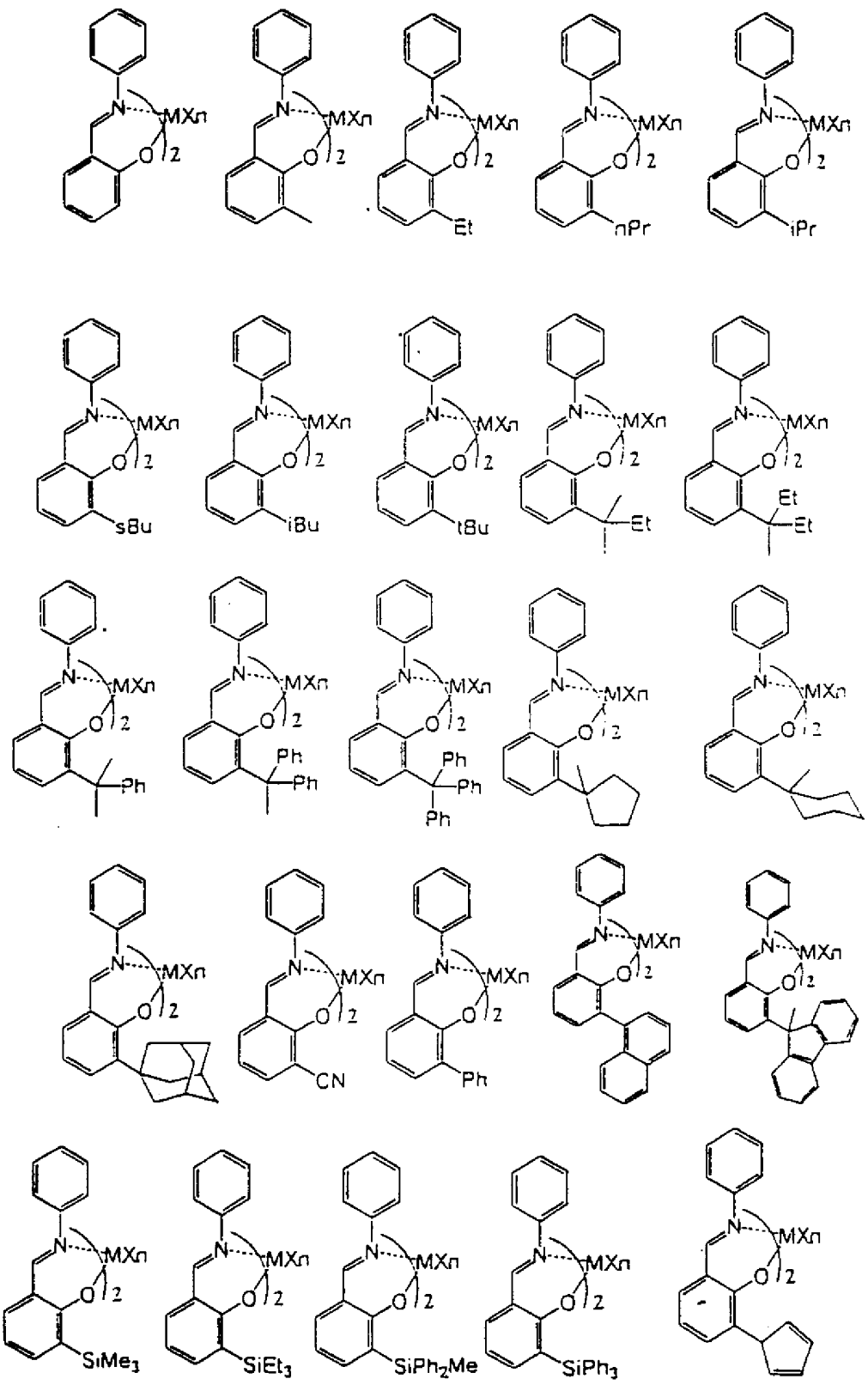
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 24 ）



本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

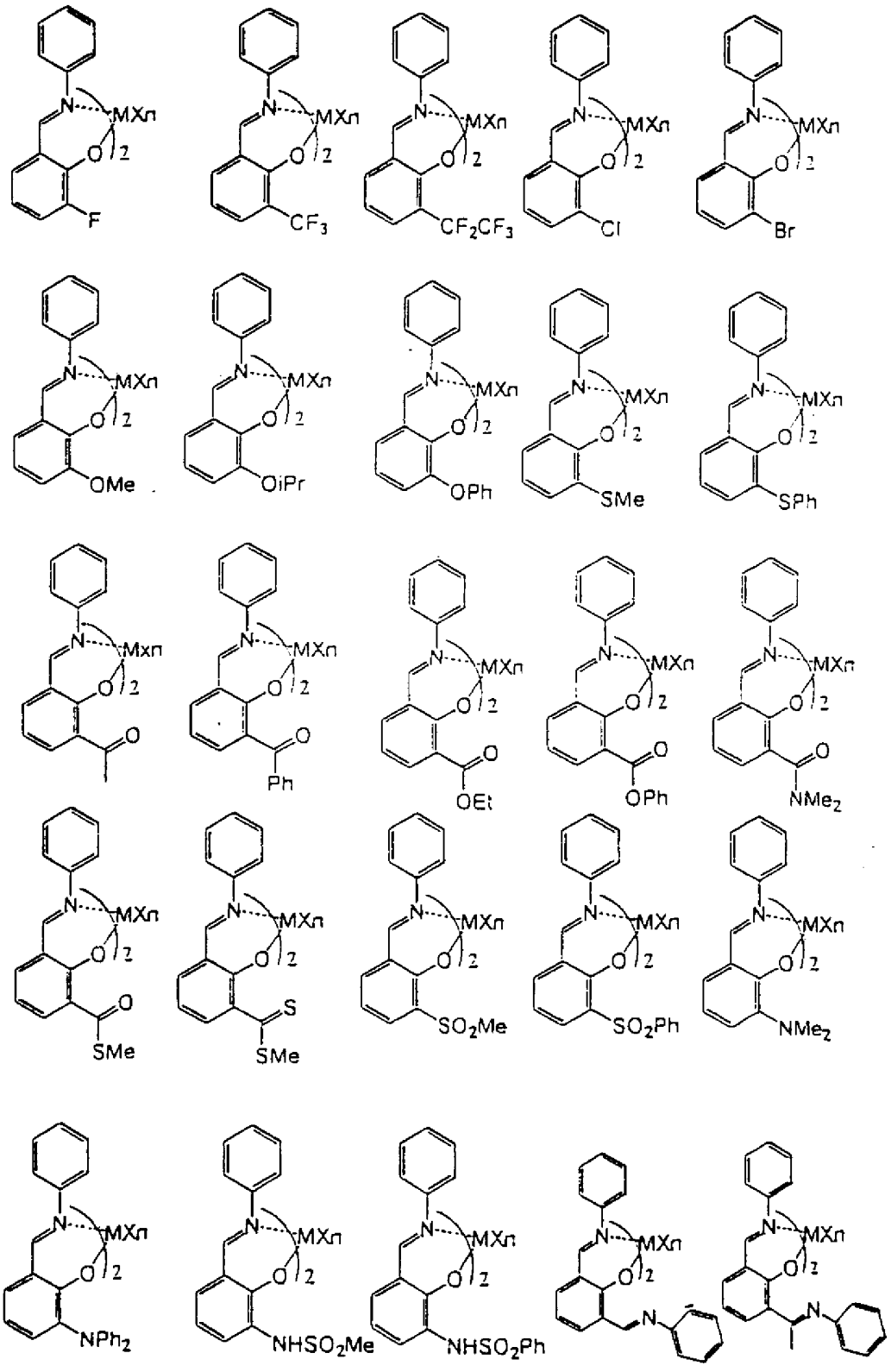
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明（ 35 ）



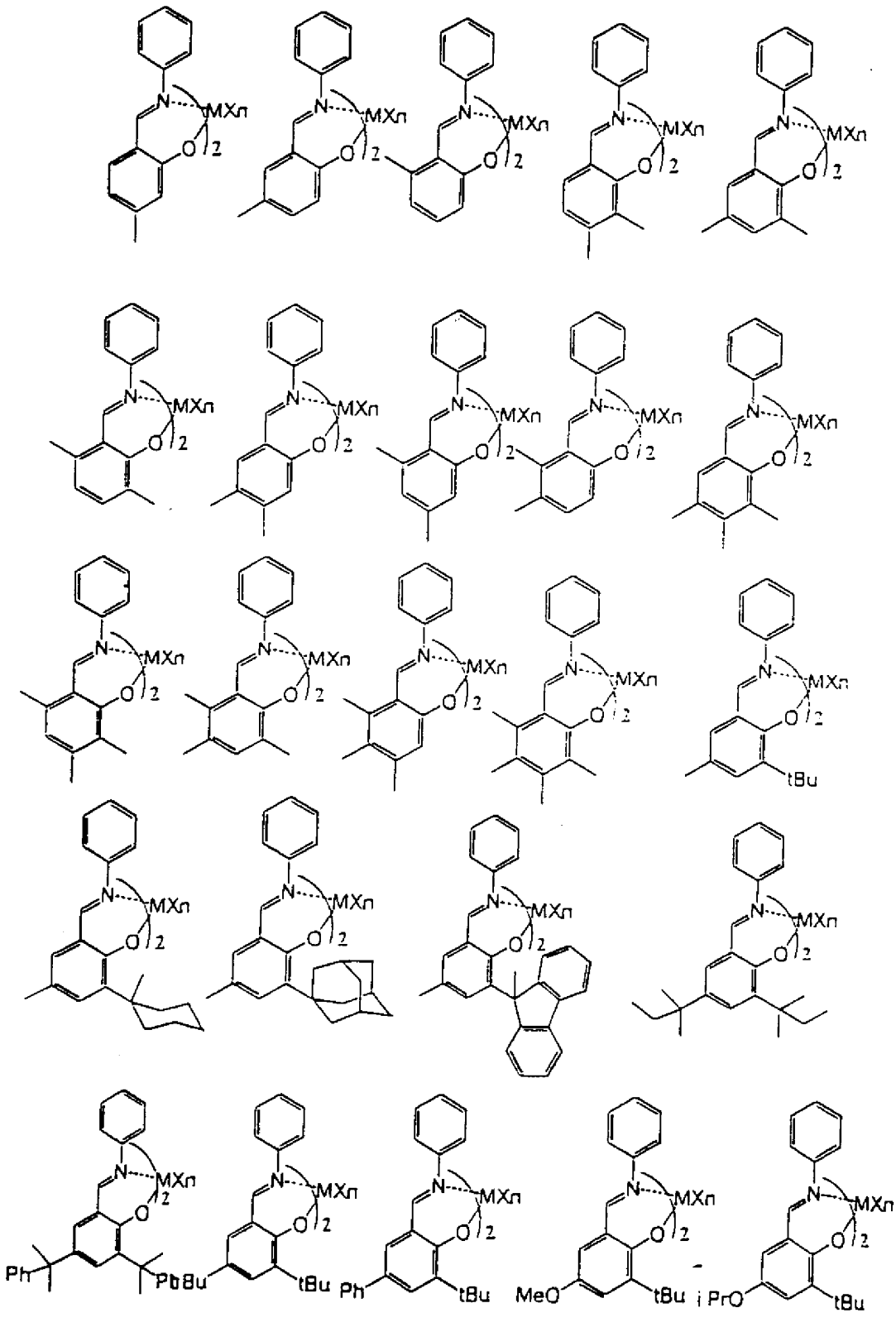
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明（ 26 ）



本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

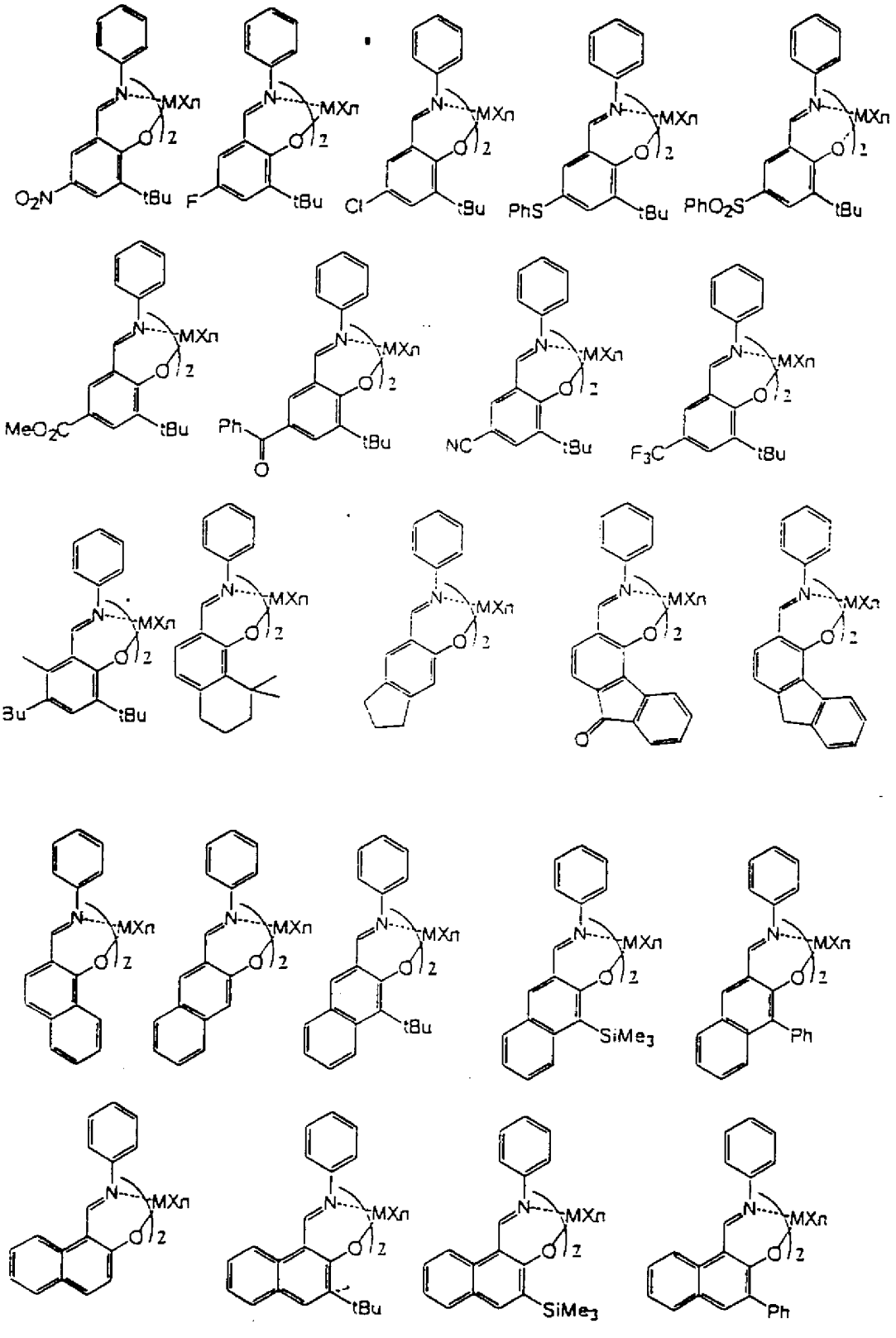
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明（ 27 ）



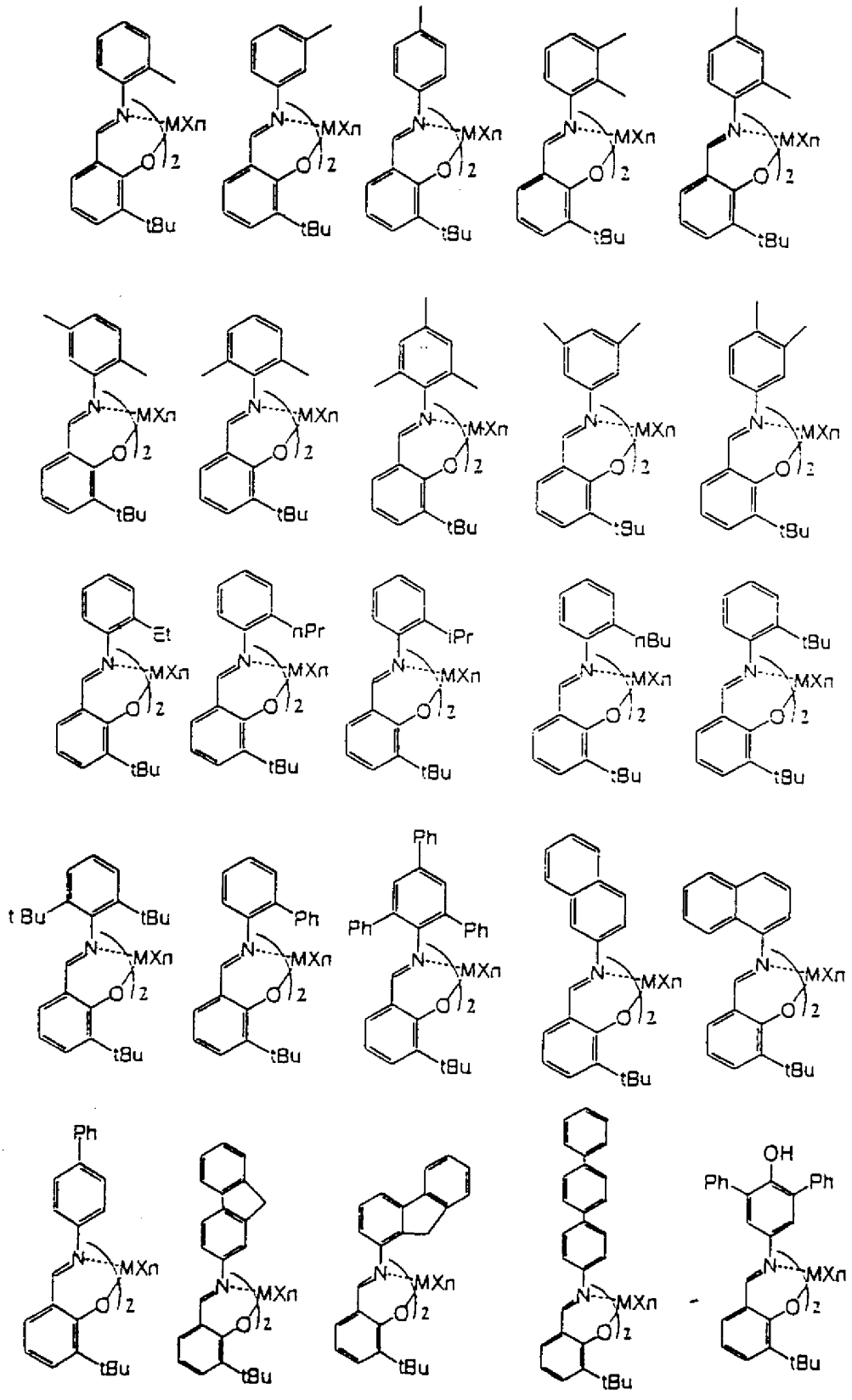
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明（ 18 ）



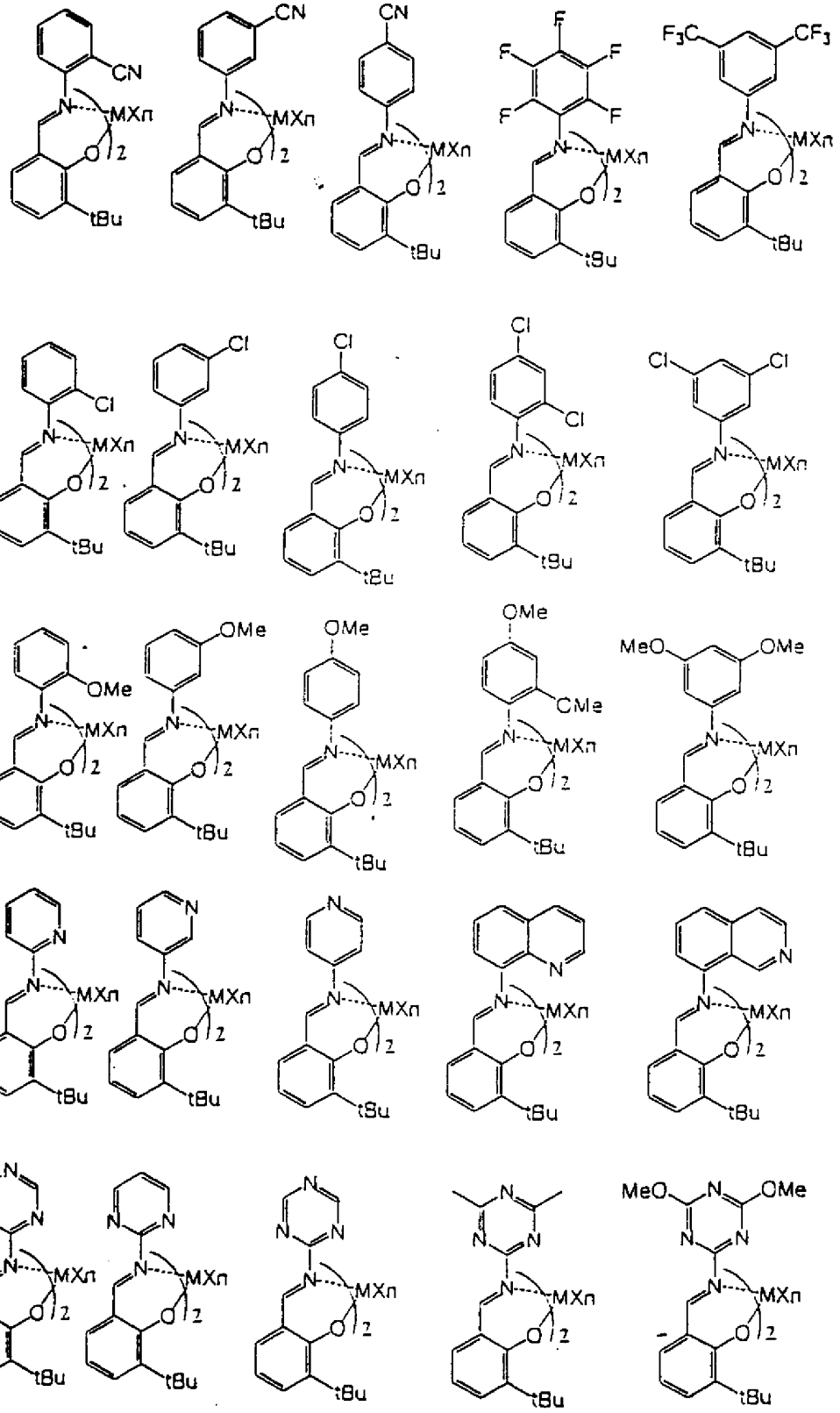
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明（ 29 ）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

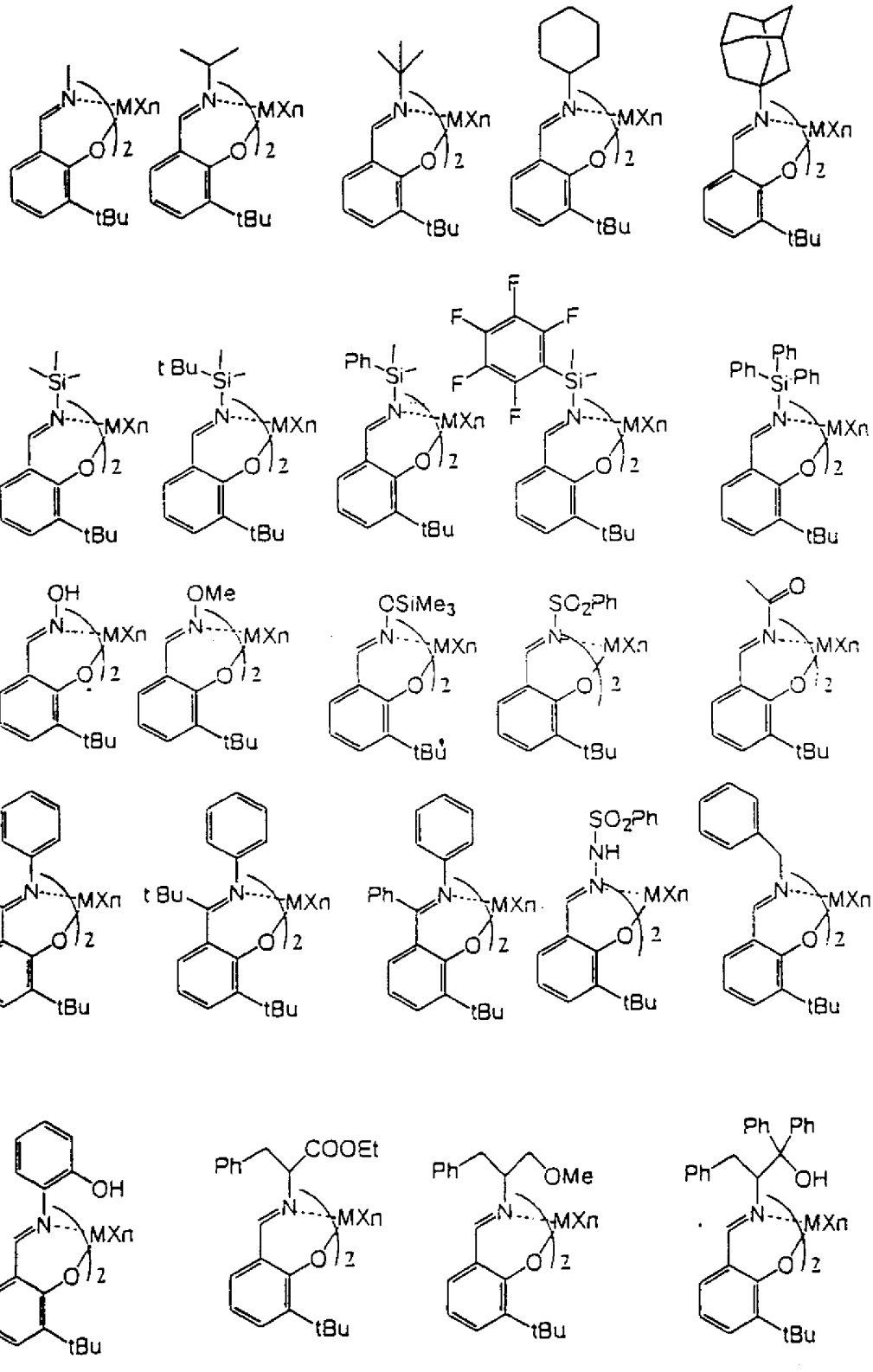
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

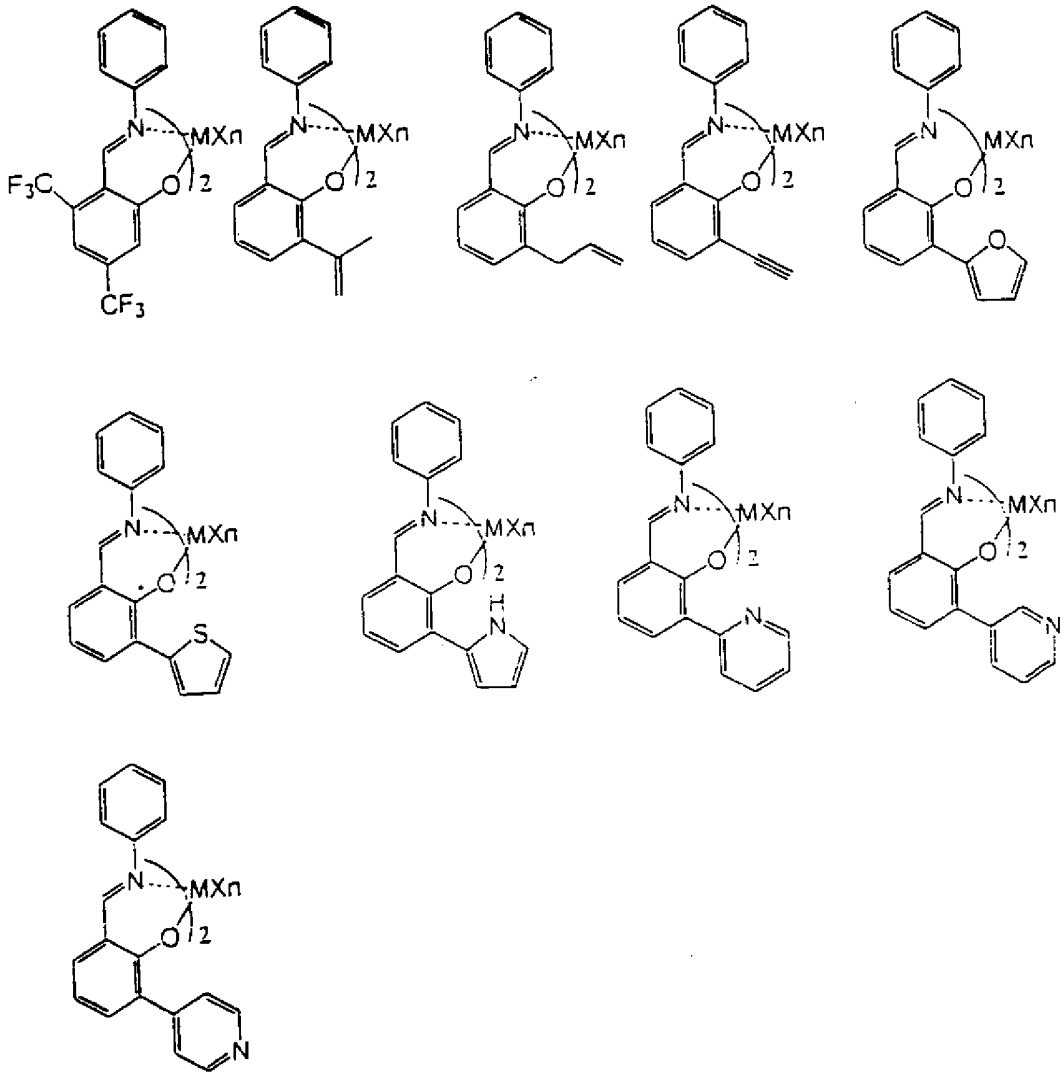
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（40）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

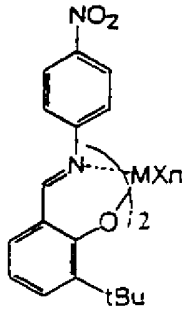
五、發明說明（41）

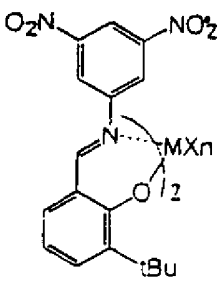


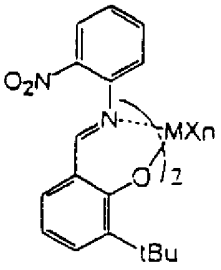
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

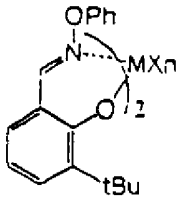
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

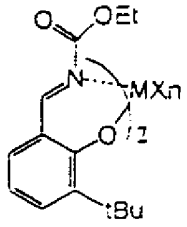
五、發明說明（42）

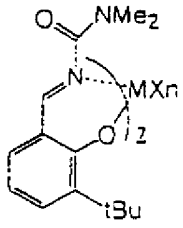


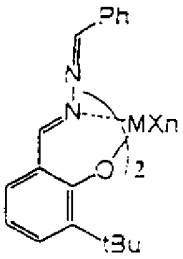


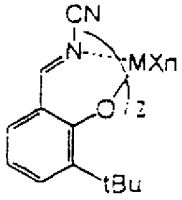


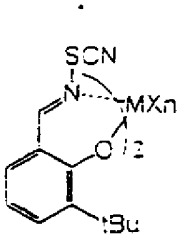


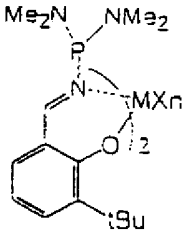


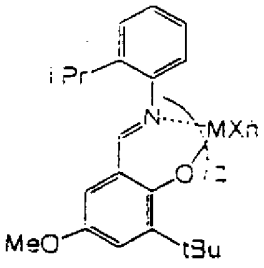


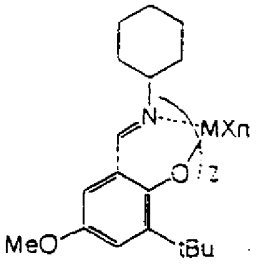


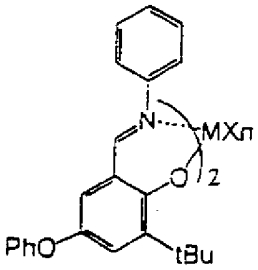


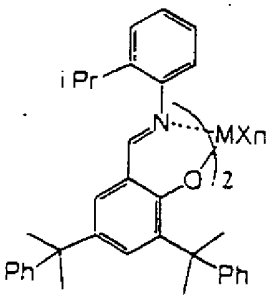


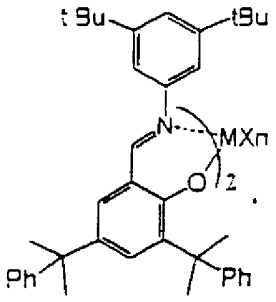






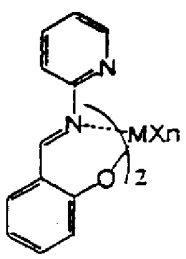


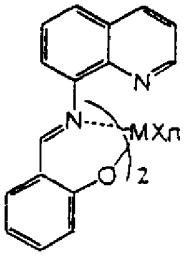


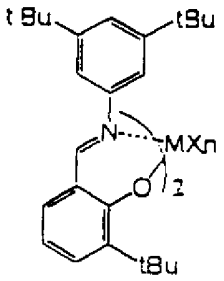


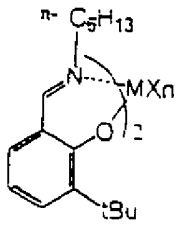
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

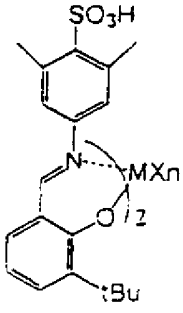
五、發明說明（43）

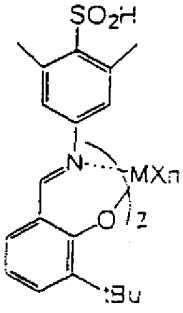


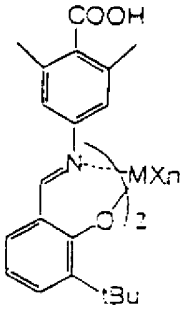


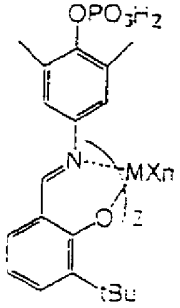


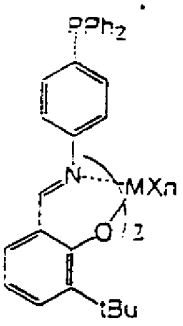


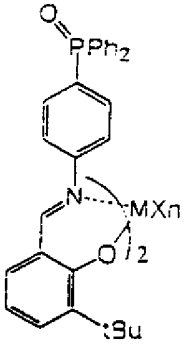


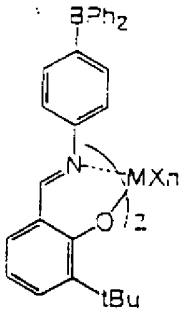


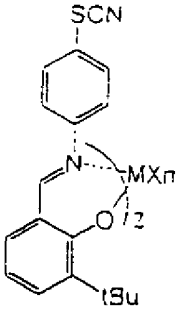


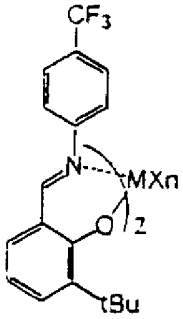


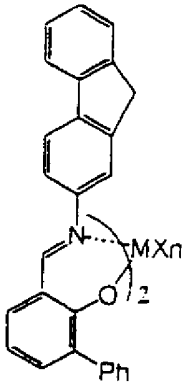


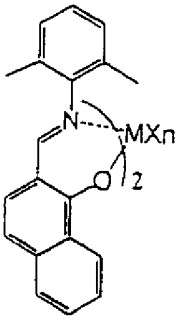


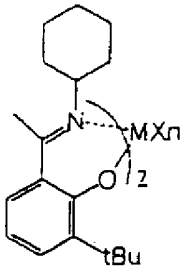


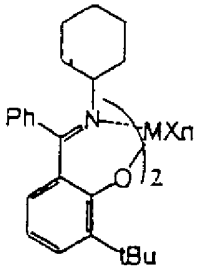










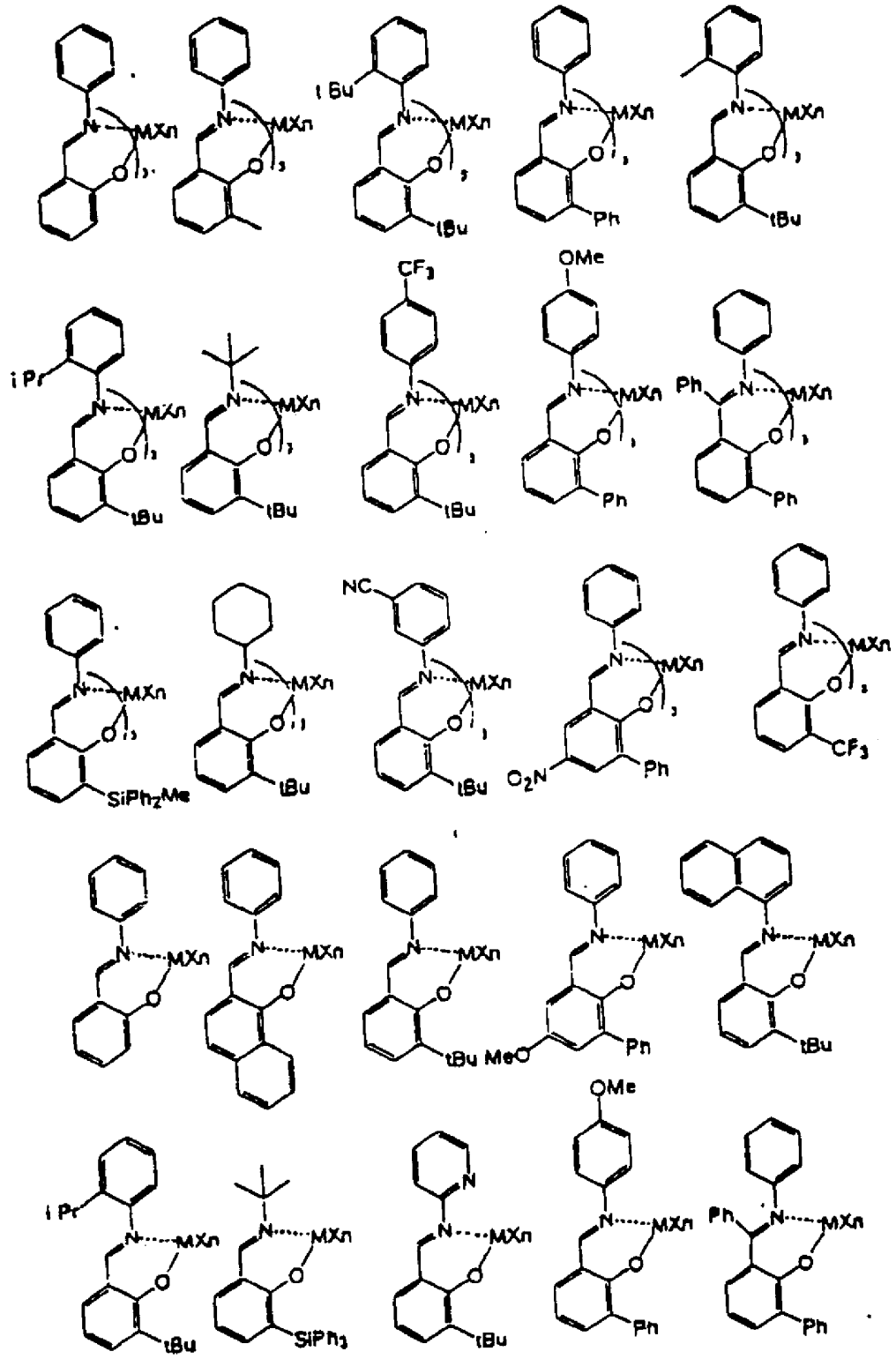


經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

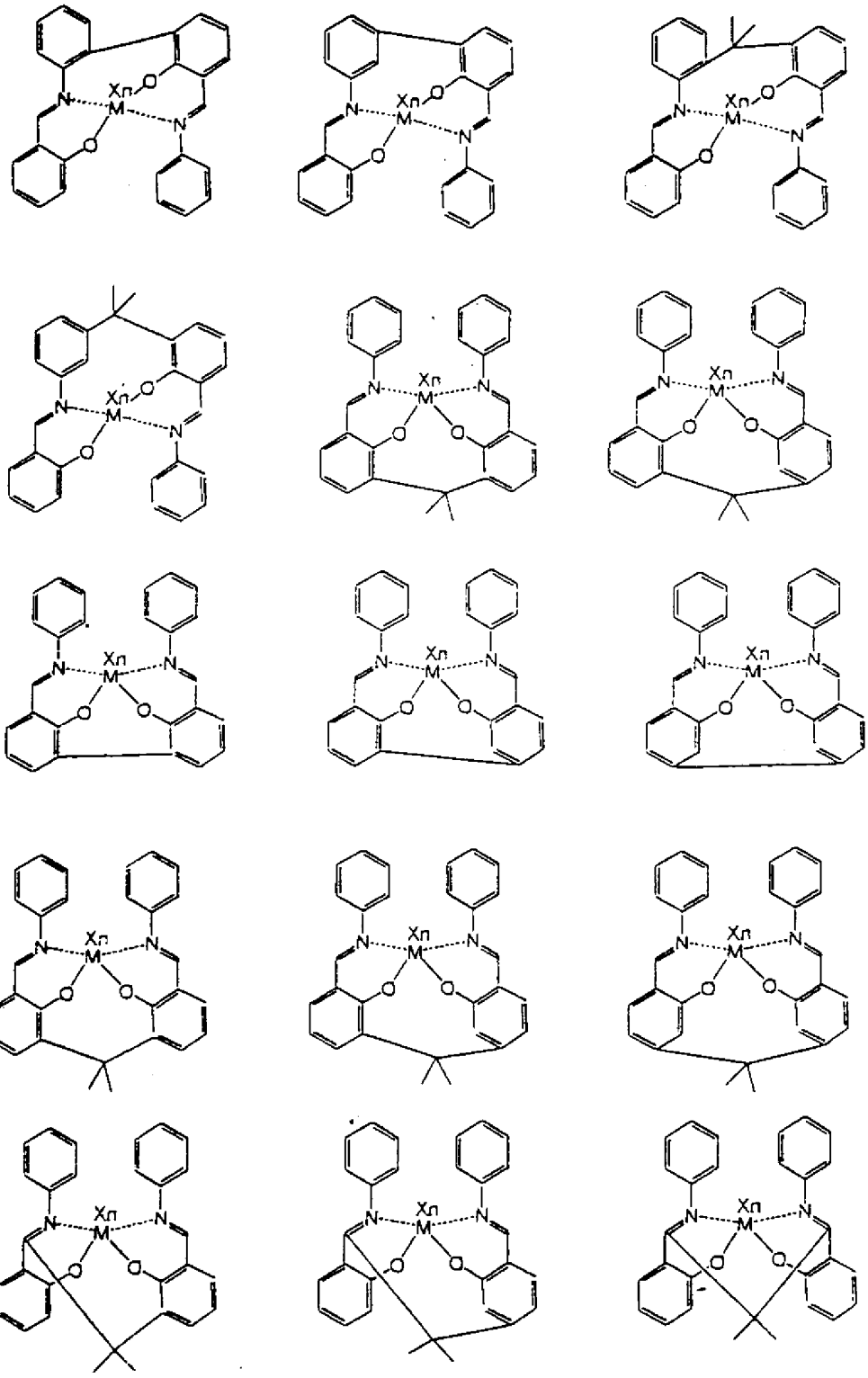
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（44）



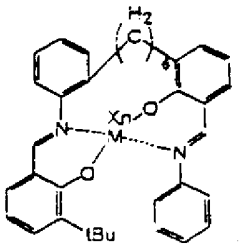
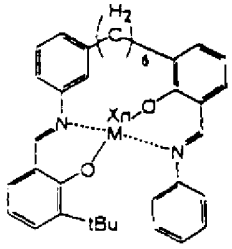
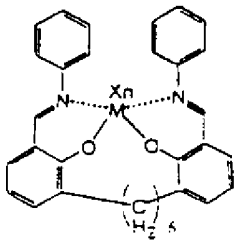
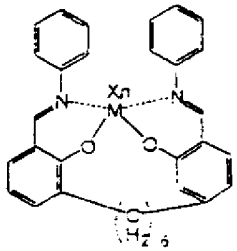
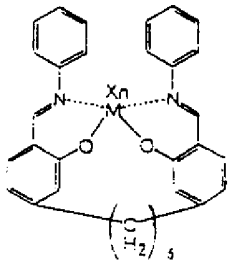
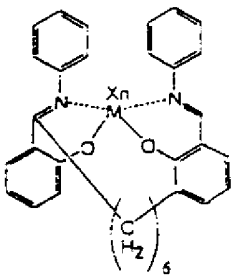
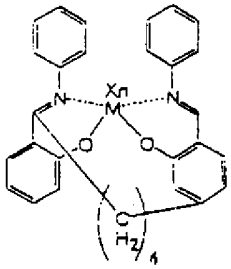
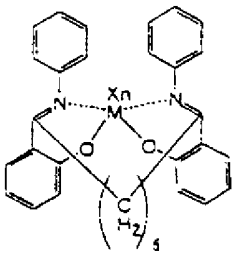
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（45）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（46）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

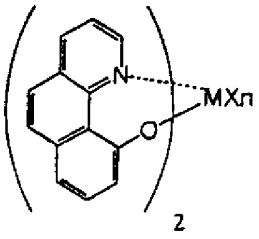
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

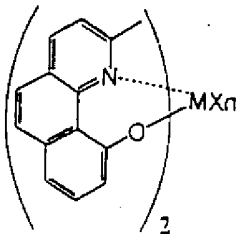
訂

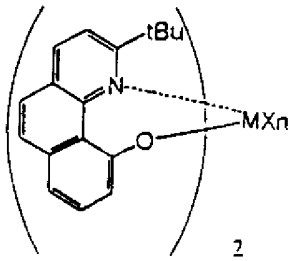
線

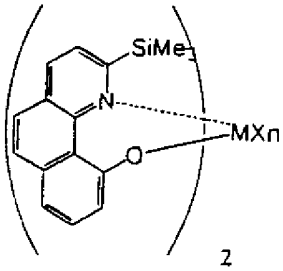
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

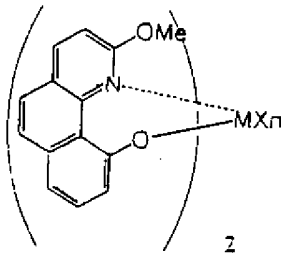
五、發明說明（47）

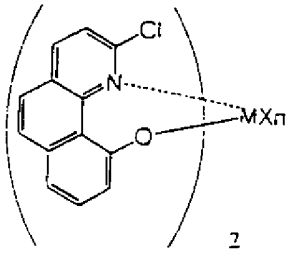


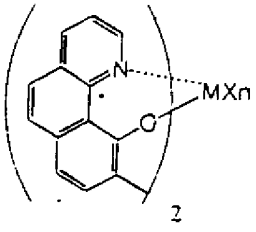


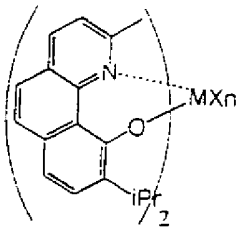


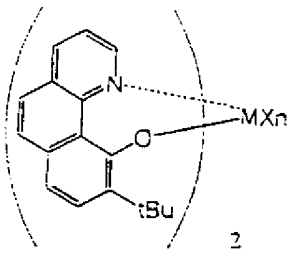


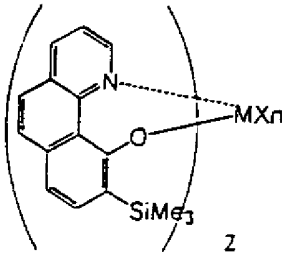


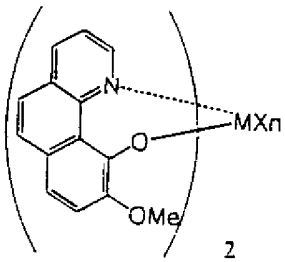


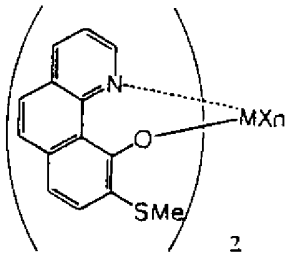


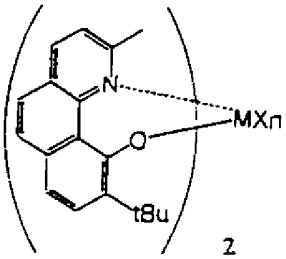


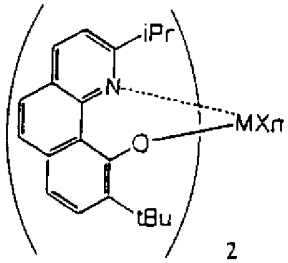


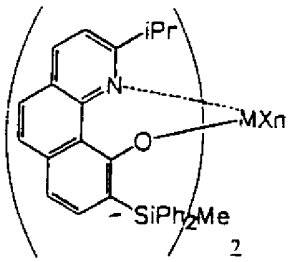










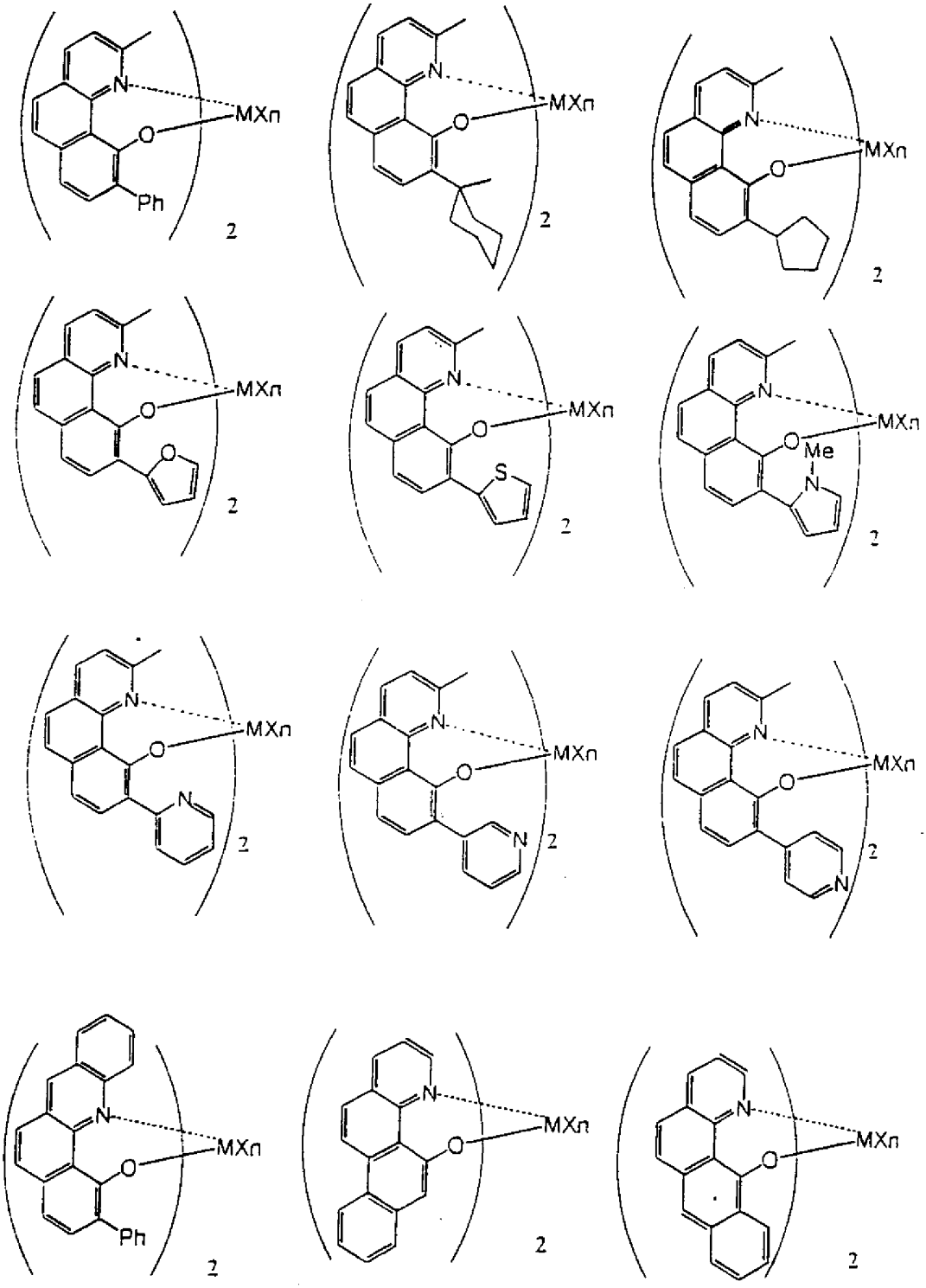


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 41 ）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

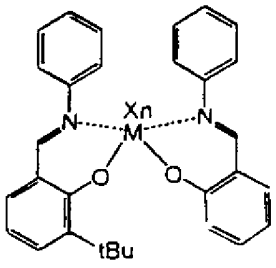
訂

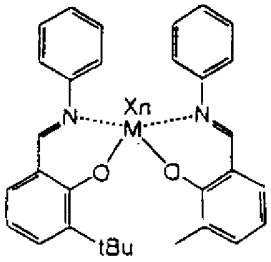
線

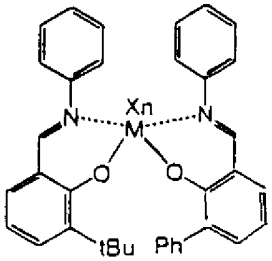
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

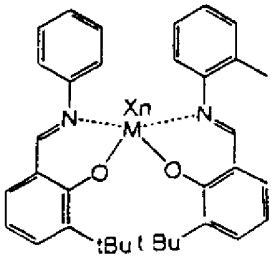
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

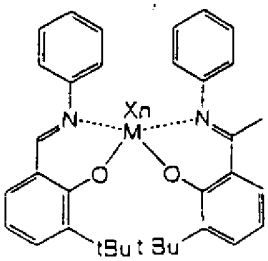
五、發明說明（49）

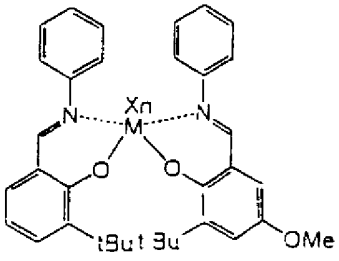


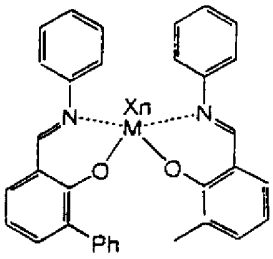


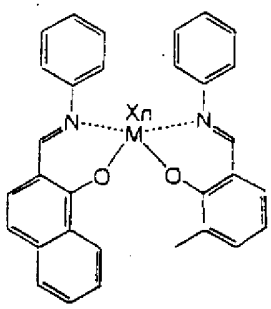


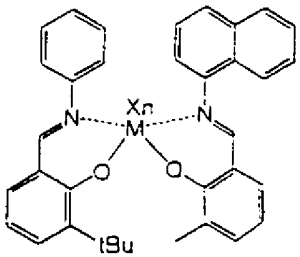


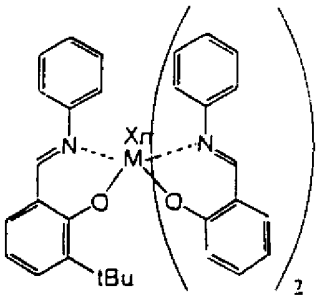


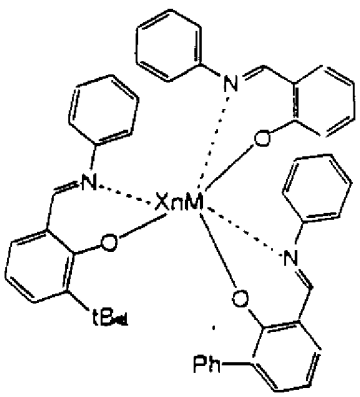












（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

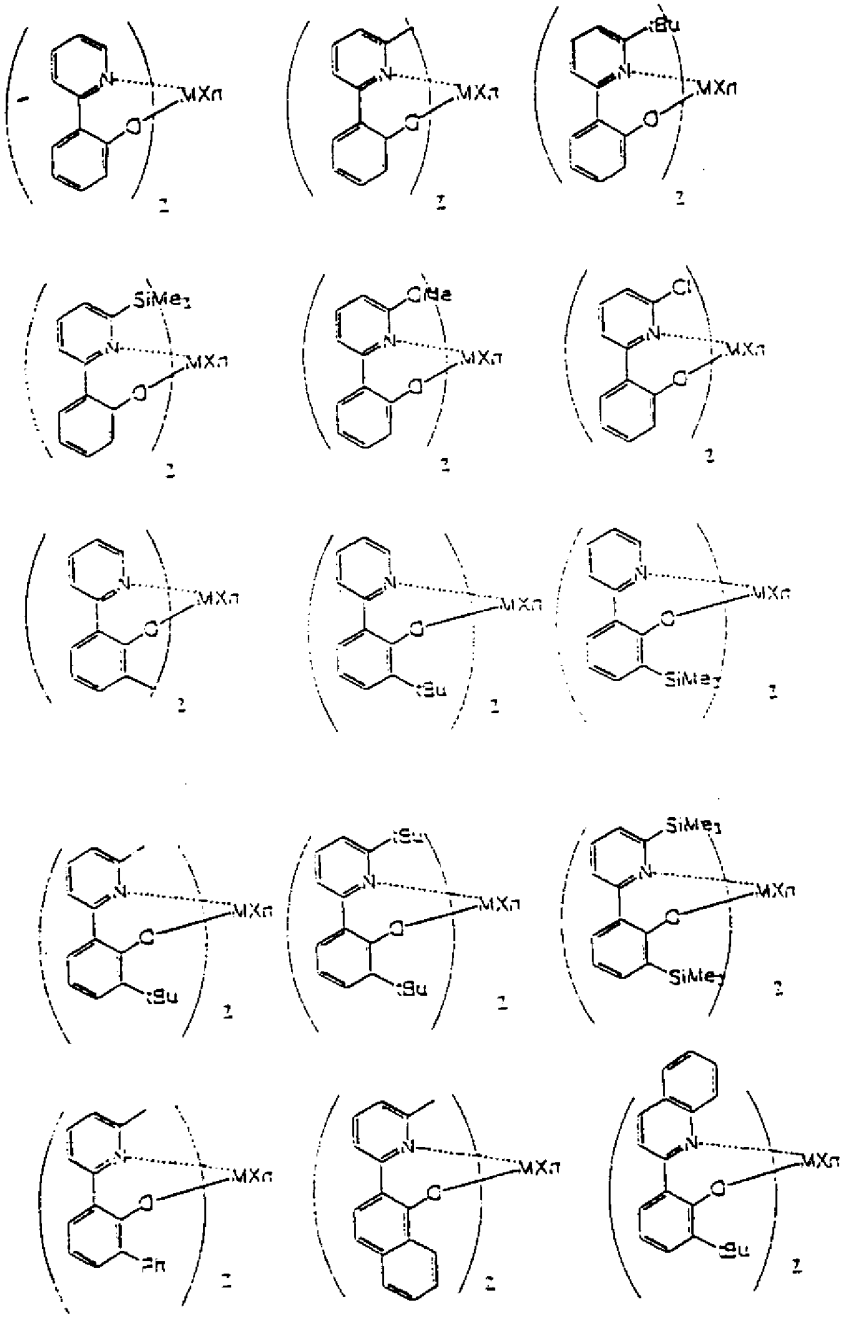
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 50 ）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

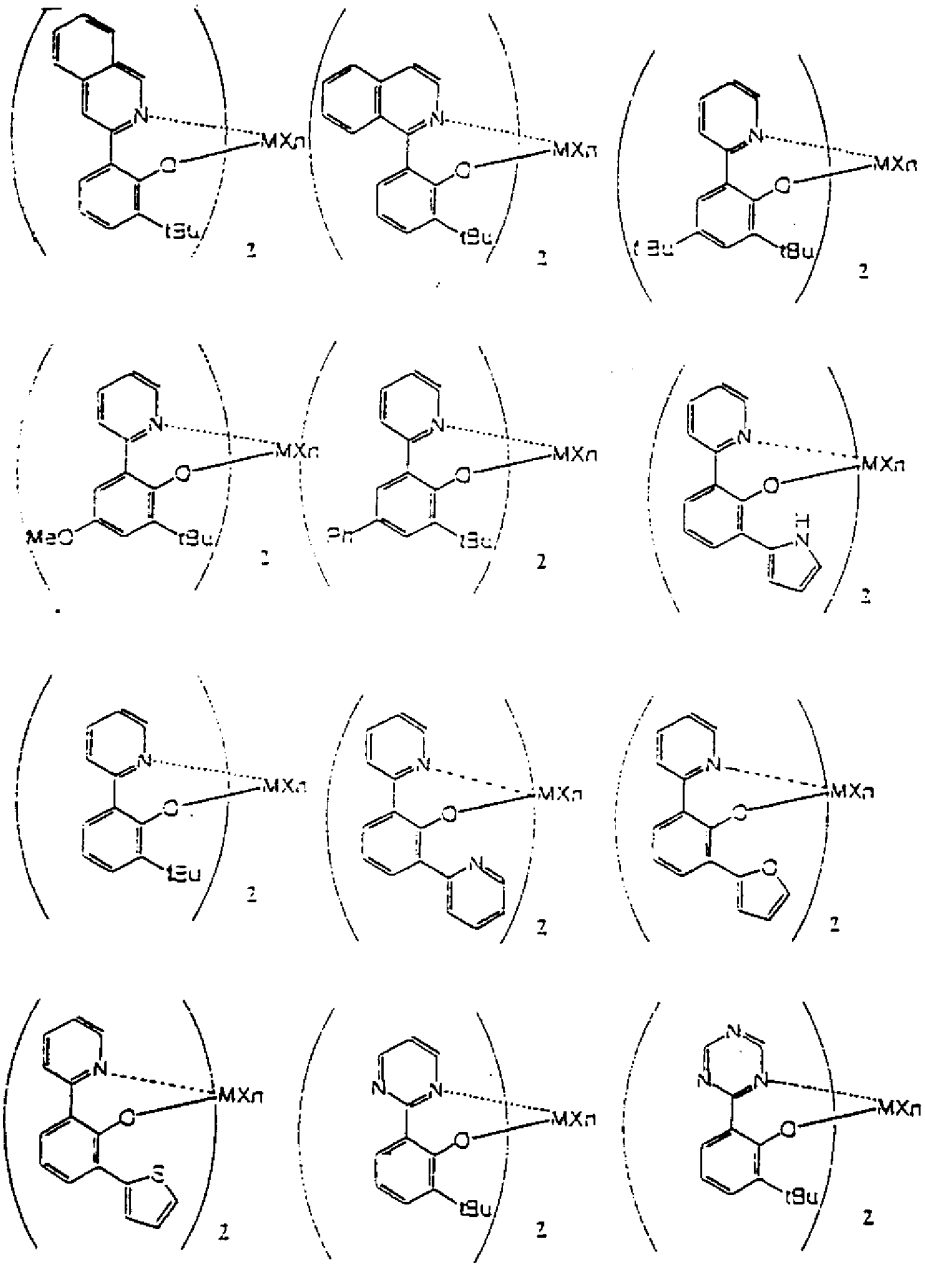
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（51）



本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

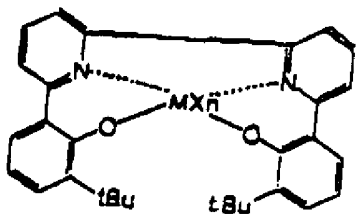
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

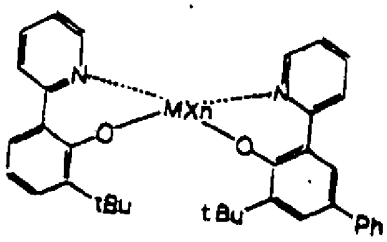
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

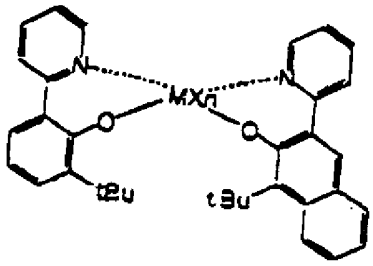
訂

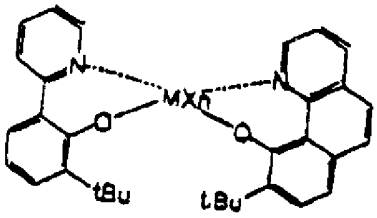
線

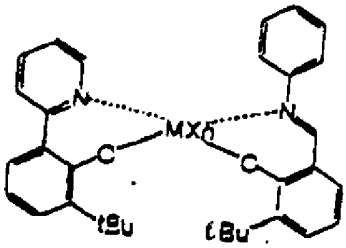
五、發明說明（52）

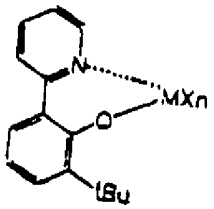


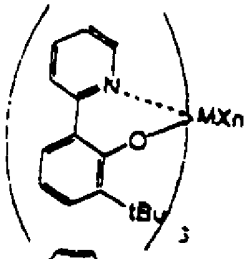


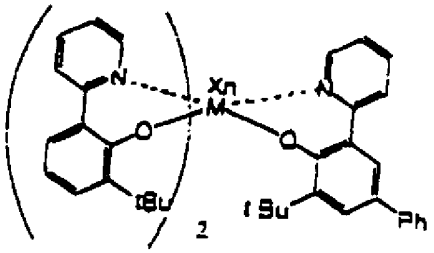


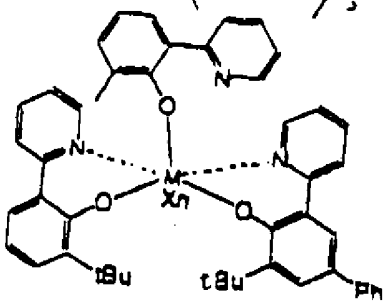


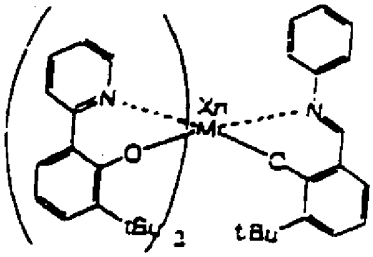


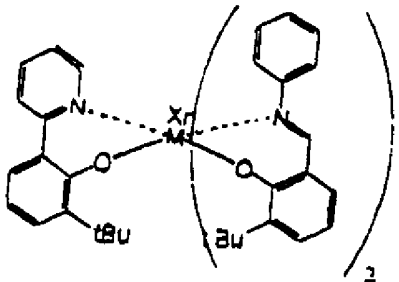












（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（53）

於上述化學式中，Me為甲基、Et為乙基、iPr為異丙基、tBu為第三-丁基、Ph為苯基。

更特別的化合物實例具有中心金屬Ti，分別如下。亦提及有些化合物之鈦被鋯，鉿，鈷或鎳取代。

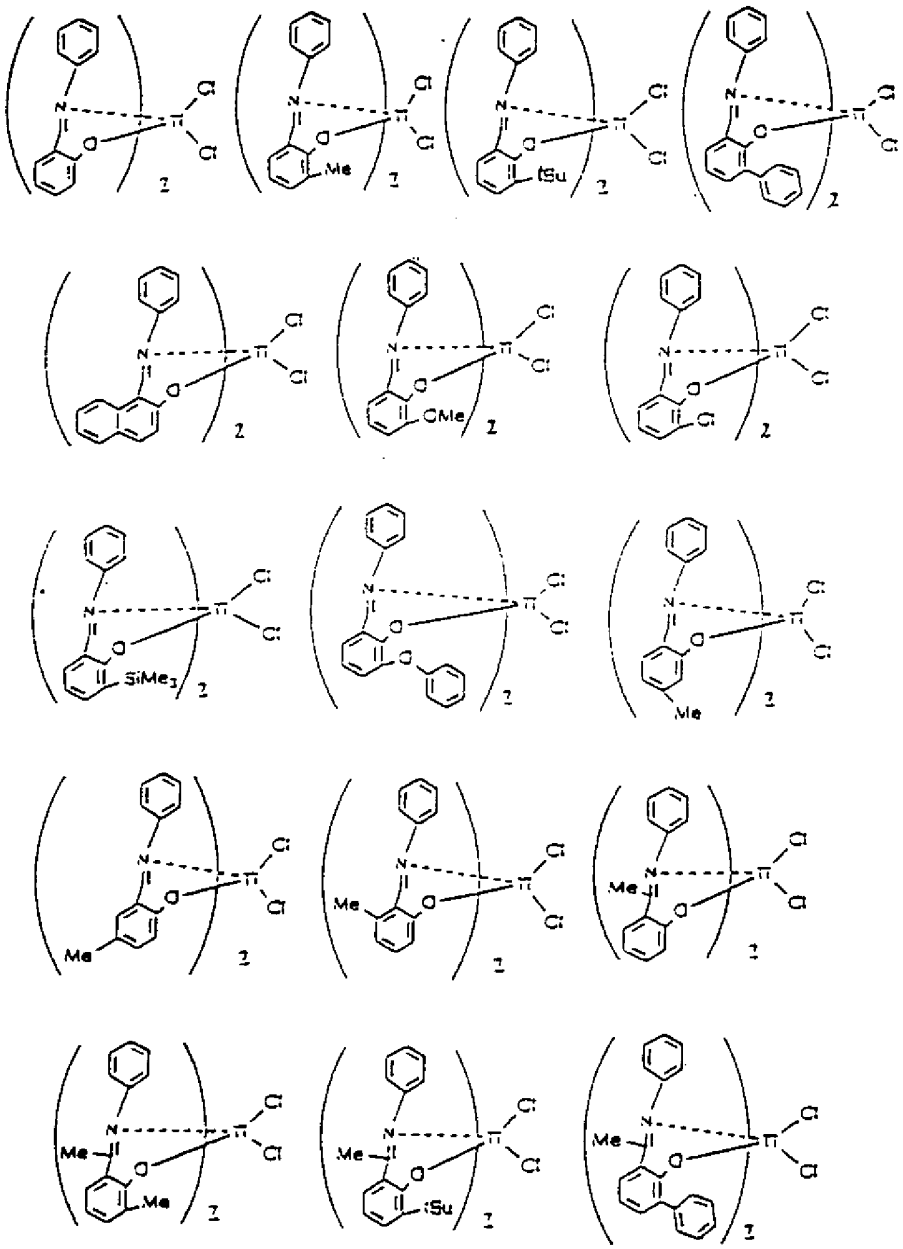
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（54）

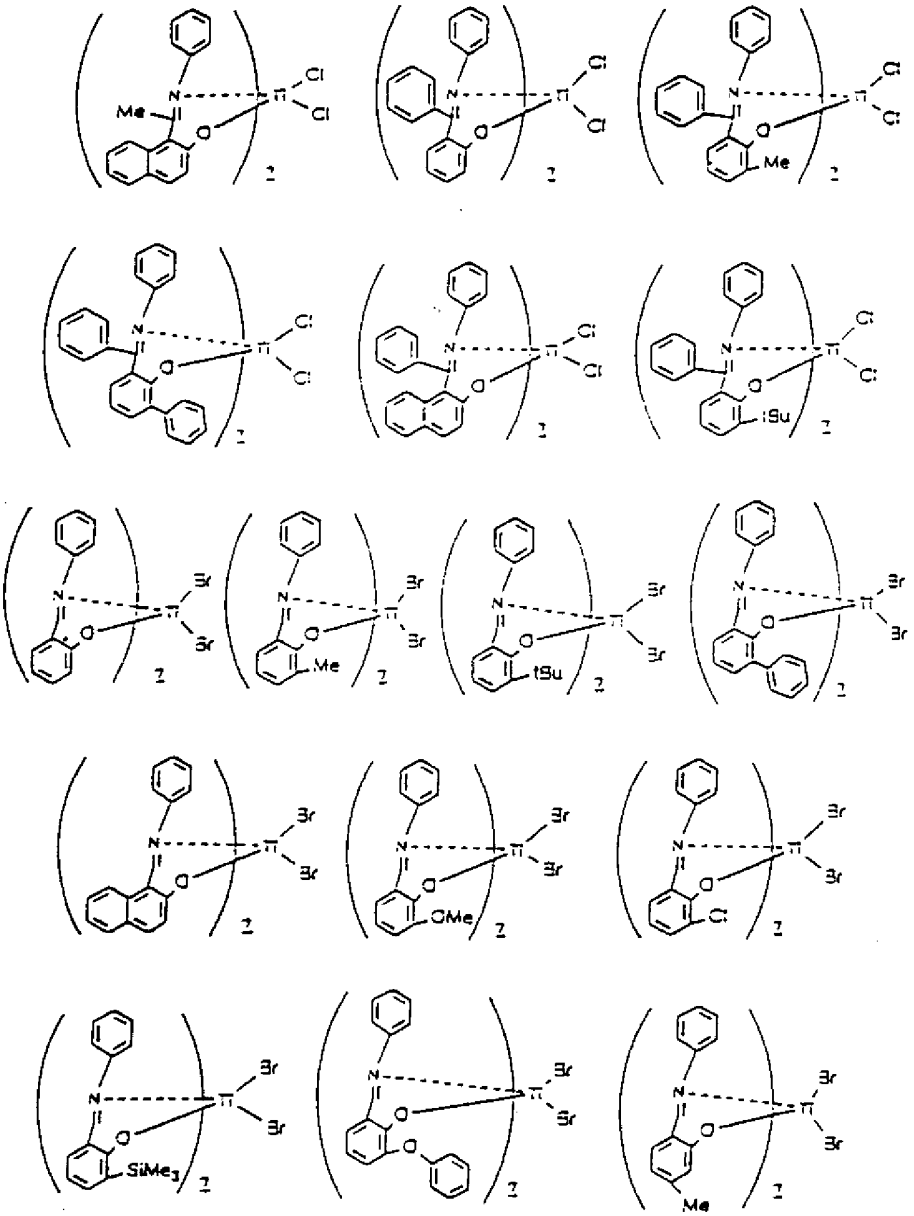


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 55 ）



經濟部中央標準局員工消費合作社印製

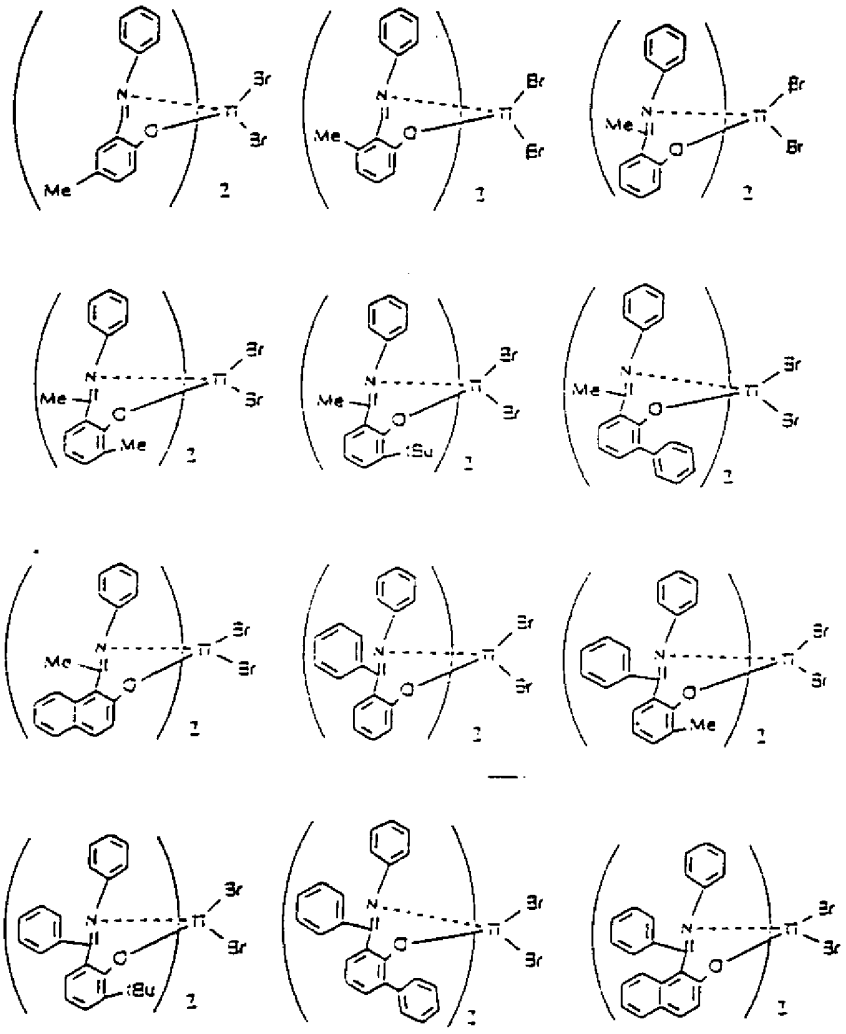
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（56）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

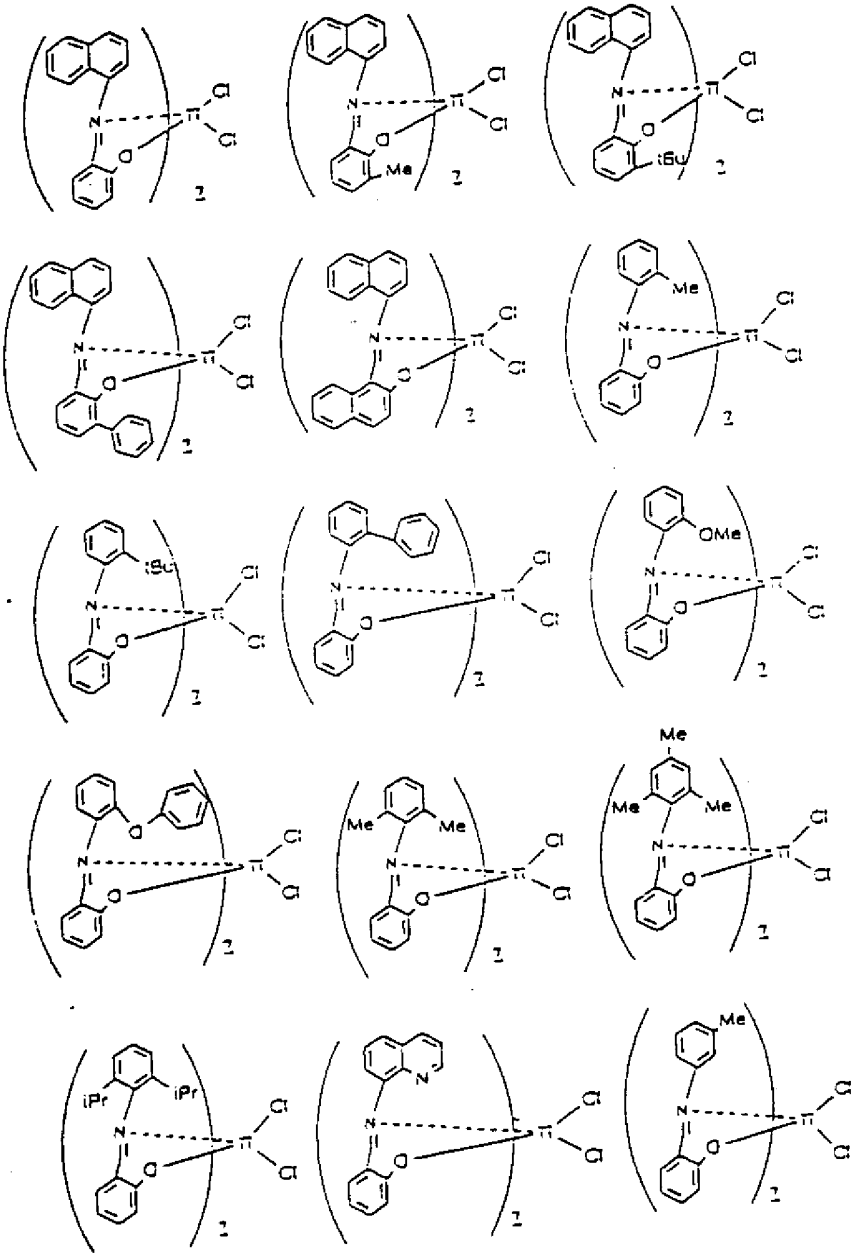
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 57 ）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

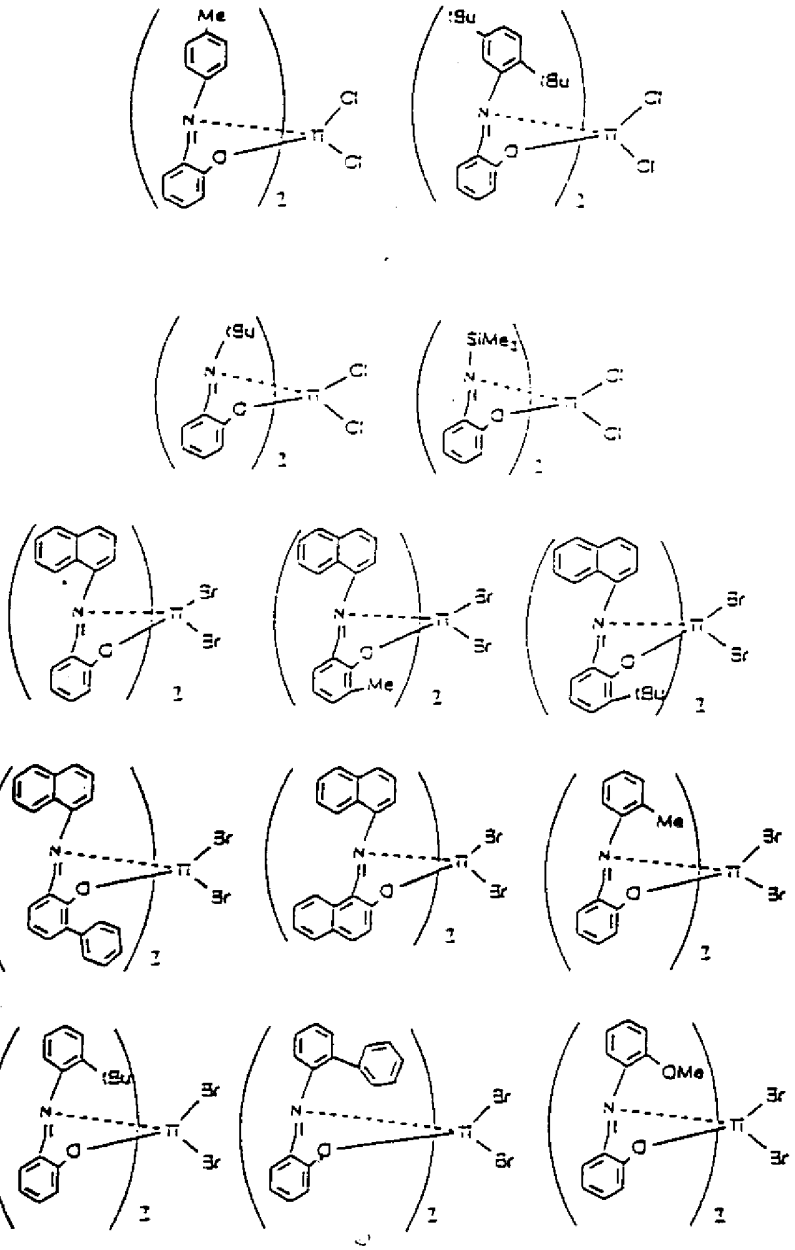
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（58）

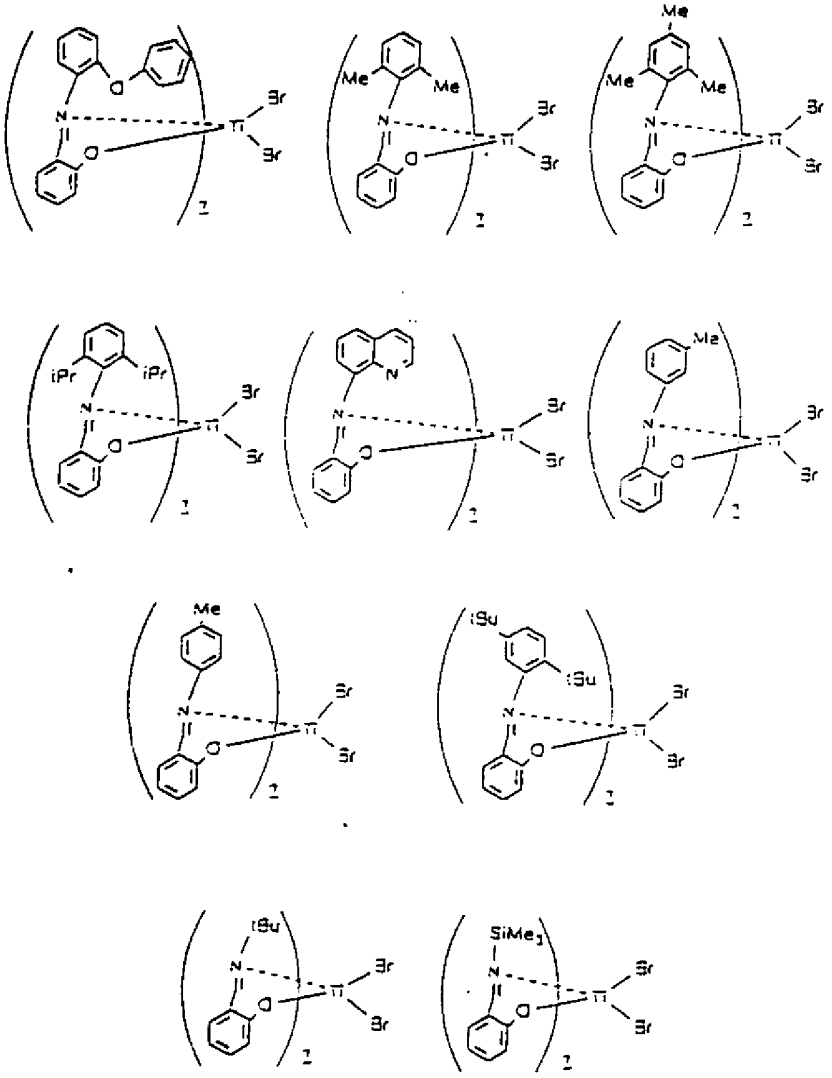


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 59 ）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

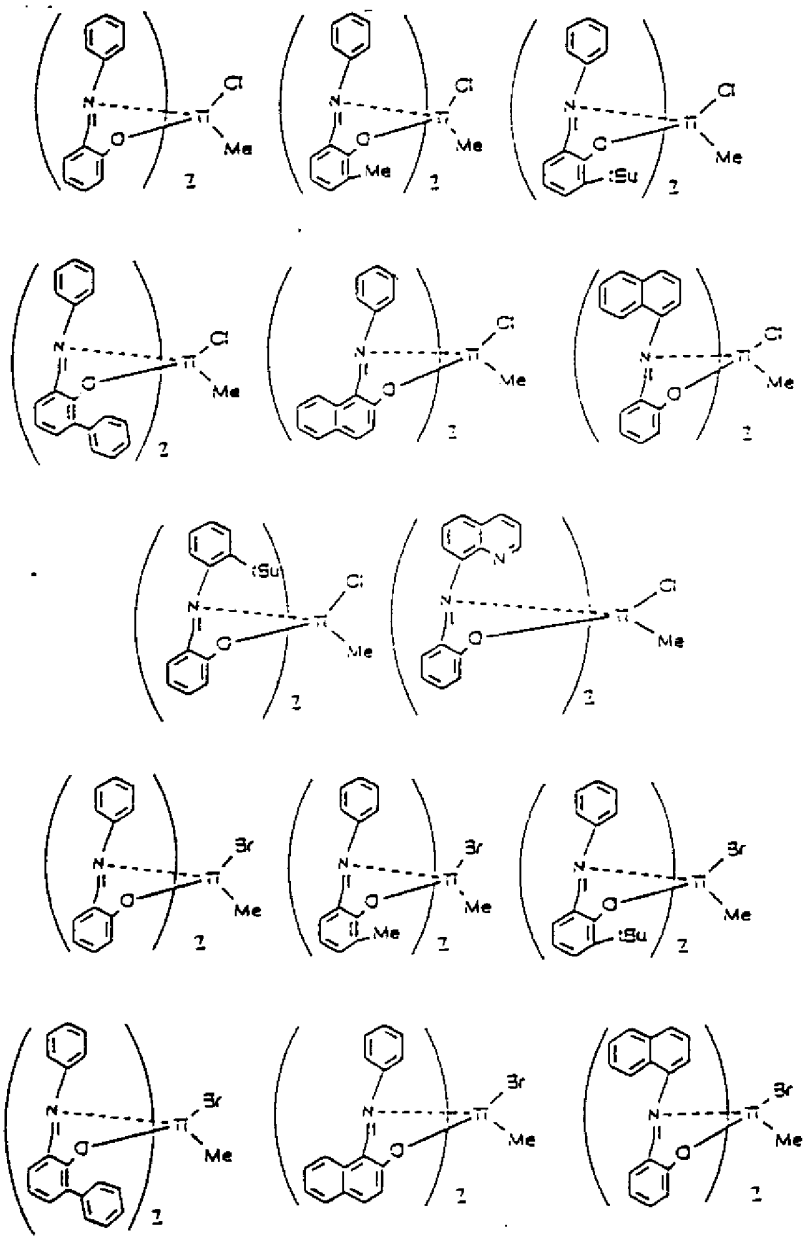
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 60 ）



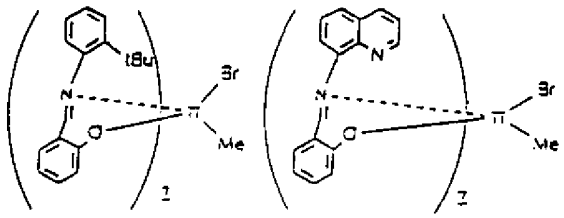
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

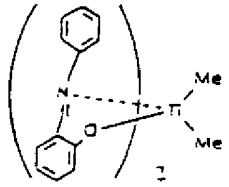
裝 訂 線

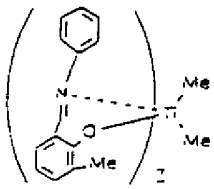
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

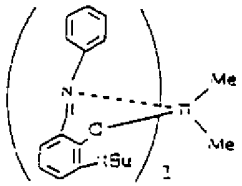
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

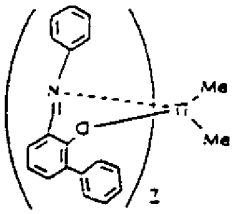
五、發明說明（61）

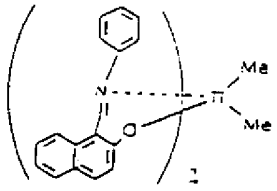


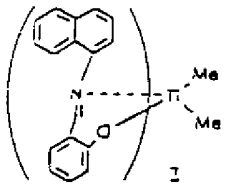


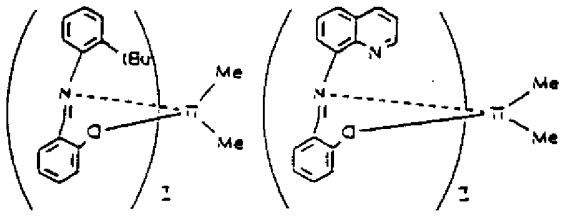












（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

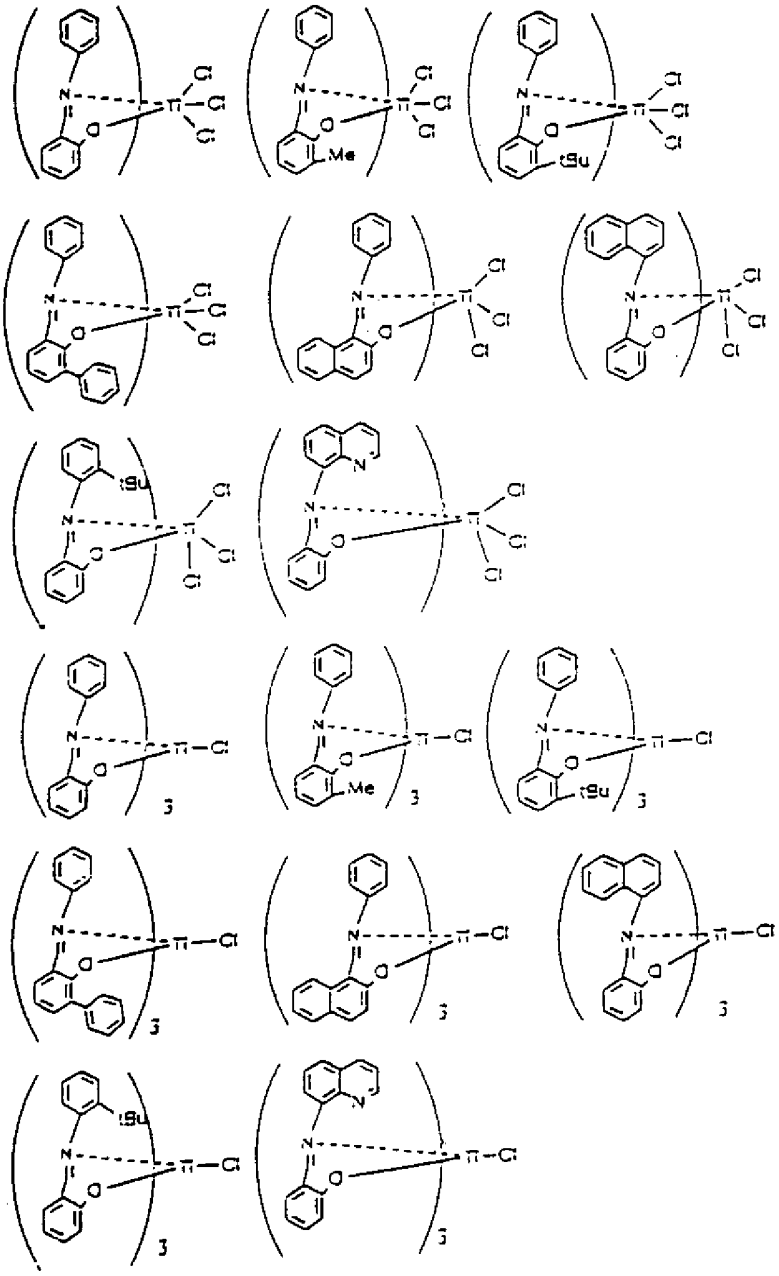
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（62）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

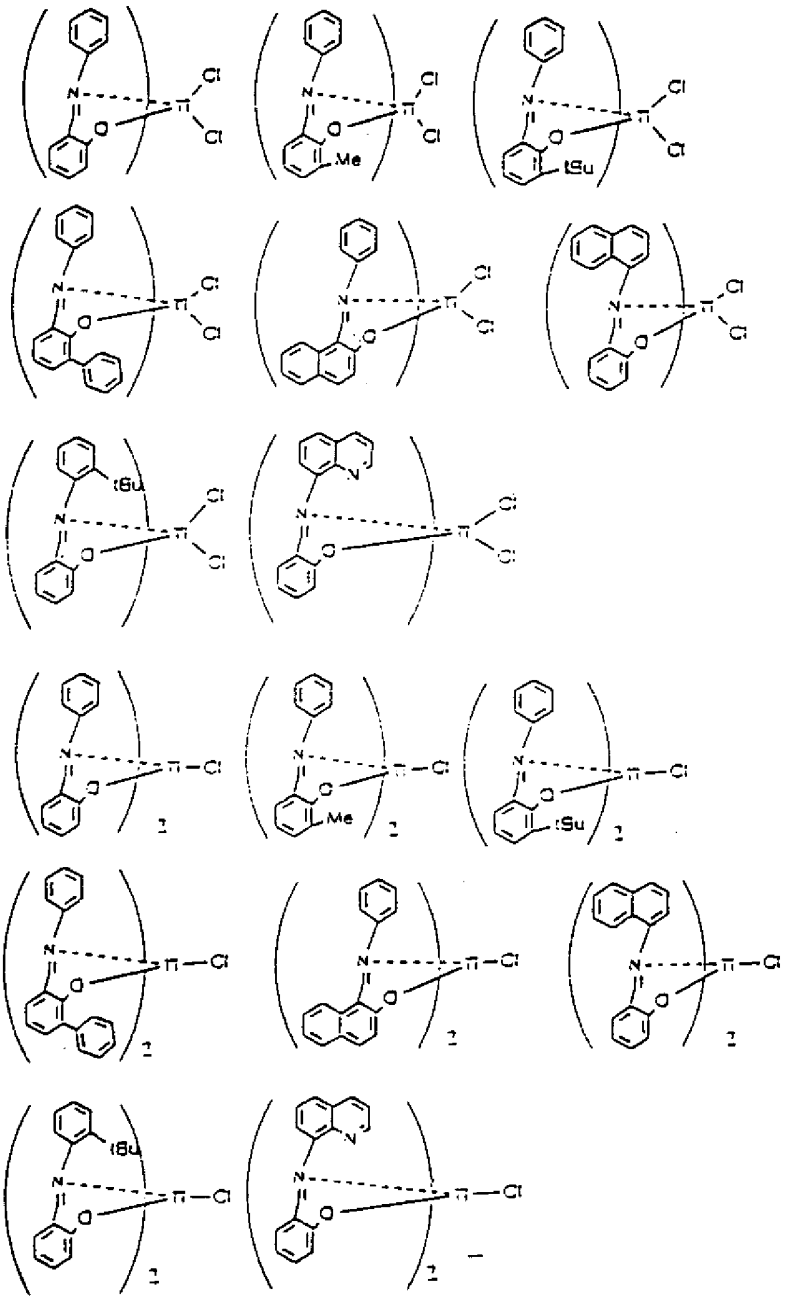
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（67）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

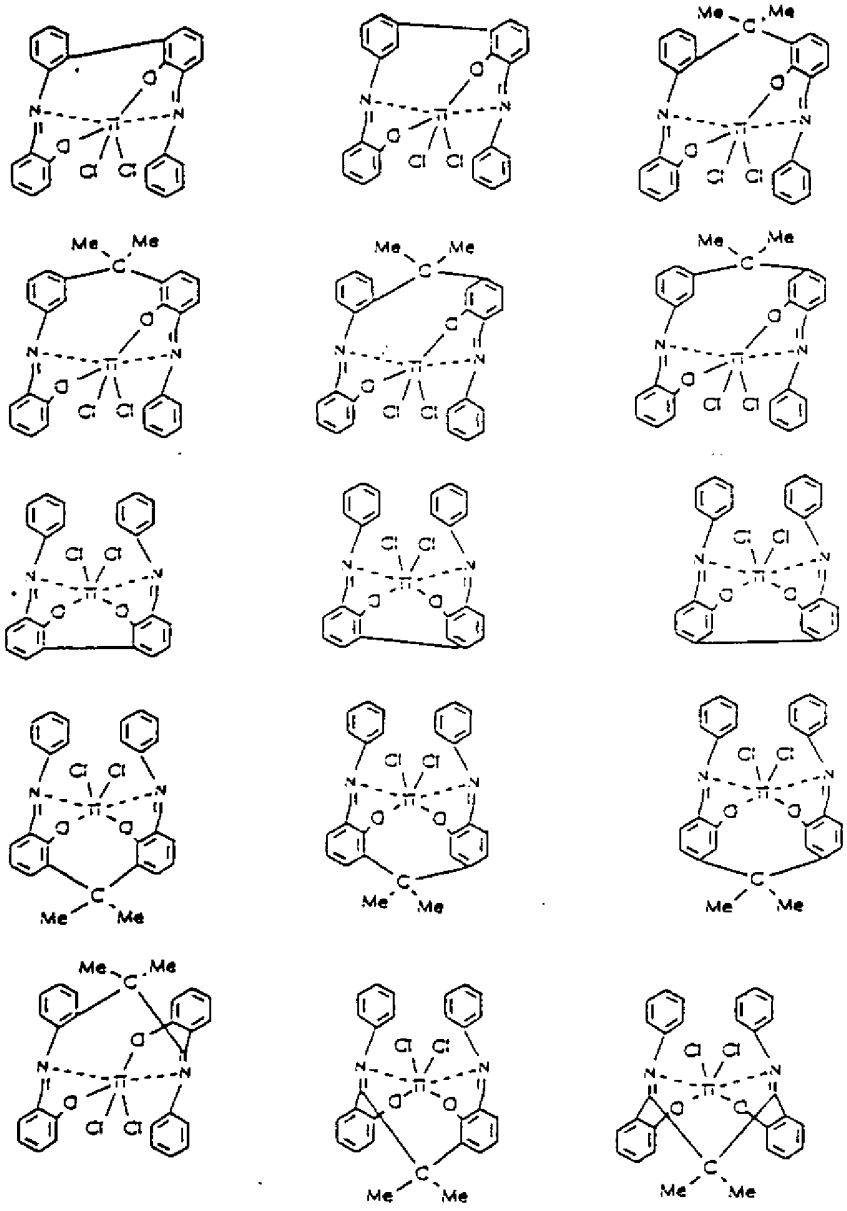
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（64）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

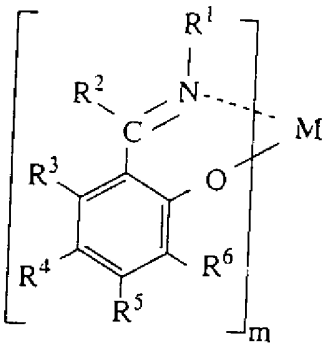
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（65）

在根據本發明之烯煙聚合觸媒中，特別適合於使用一種如式（III）之新穎過渡金屬化合物，其將作為觸媒成份（A'）說明於後。

過渡金屬化合物（I-b）

亦可用作本發明中之過渡金屬化合物（A）者，為下式（I-b）所代表之過渡金屬化合物。



（I-b）

在式（I-b）中，M 為週期表中第3族至第11族之過渡金屬原子，較佳為第4或第9族，特佳者為鈦、鋯、鉿、鈷或鉑。

m 為1至6，較佳為1至4之整數。

R^1 至 R^6 可為相同或不同，且各自為一氫原子、鹵素原子、煙基、煙取代之矽烷基、烷氧基、芳氧基、酯基、醯胺基、胺基、磺醯胺基、氰基或硝基。

此中，特佳者為鹵素原子、煙基、煙取代之矽烷基、烷氧基、芳氧基、酯基、醯胺基、胺基、磺醯胺基、氰基或硝基。

R^1 至 R^6 各基之實例為已列舉於式（I）和式（I-a）之過渡金屬化合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

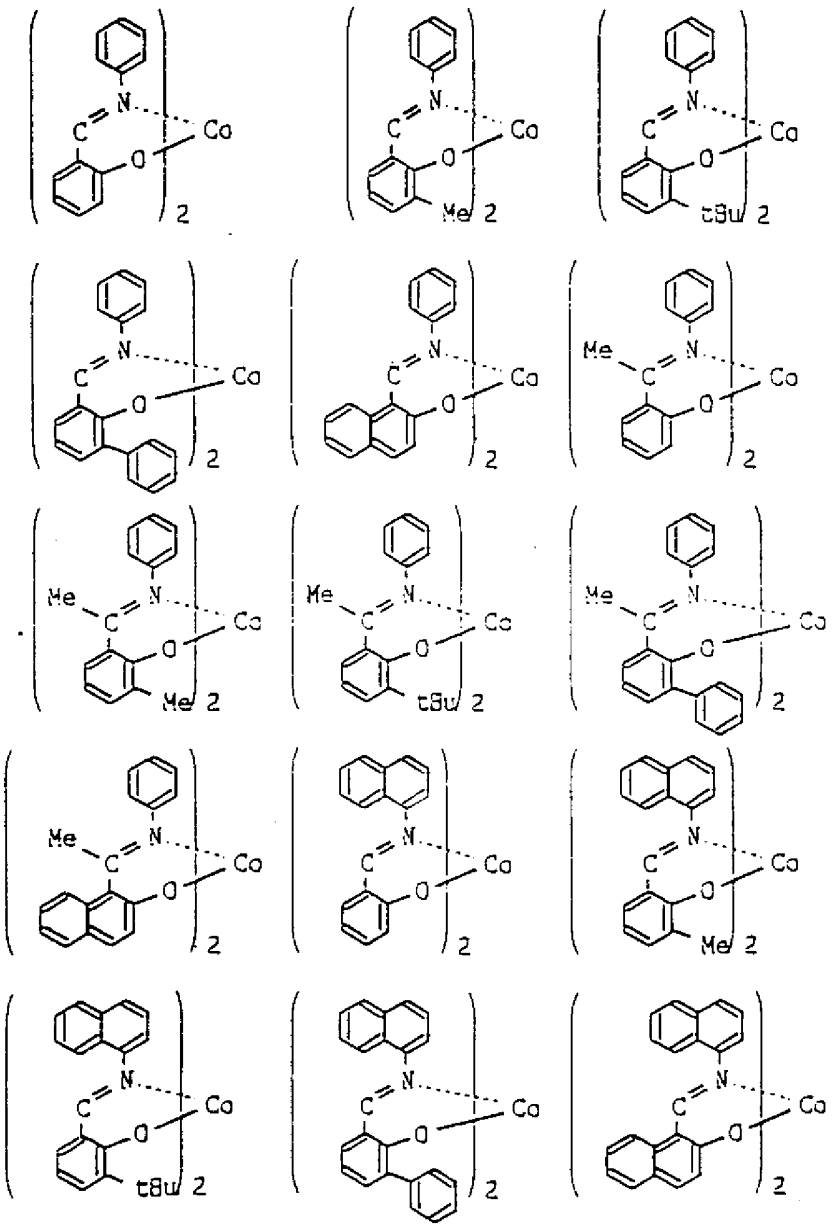
五、發明說明（66）

當m為2或更大時，R^1至R^6各基之二或多個者以相鄰為佳，可以互相鍵結成環，其條件為各R^1基不互相鍵結。

式(I-b)所代表過渡金屬化合物之實例分別如下，但非以此為限。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（67）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

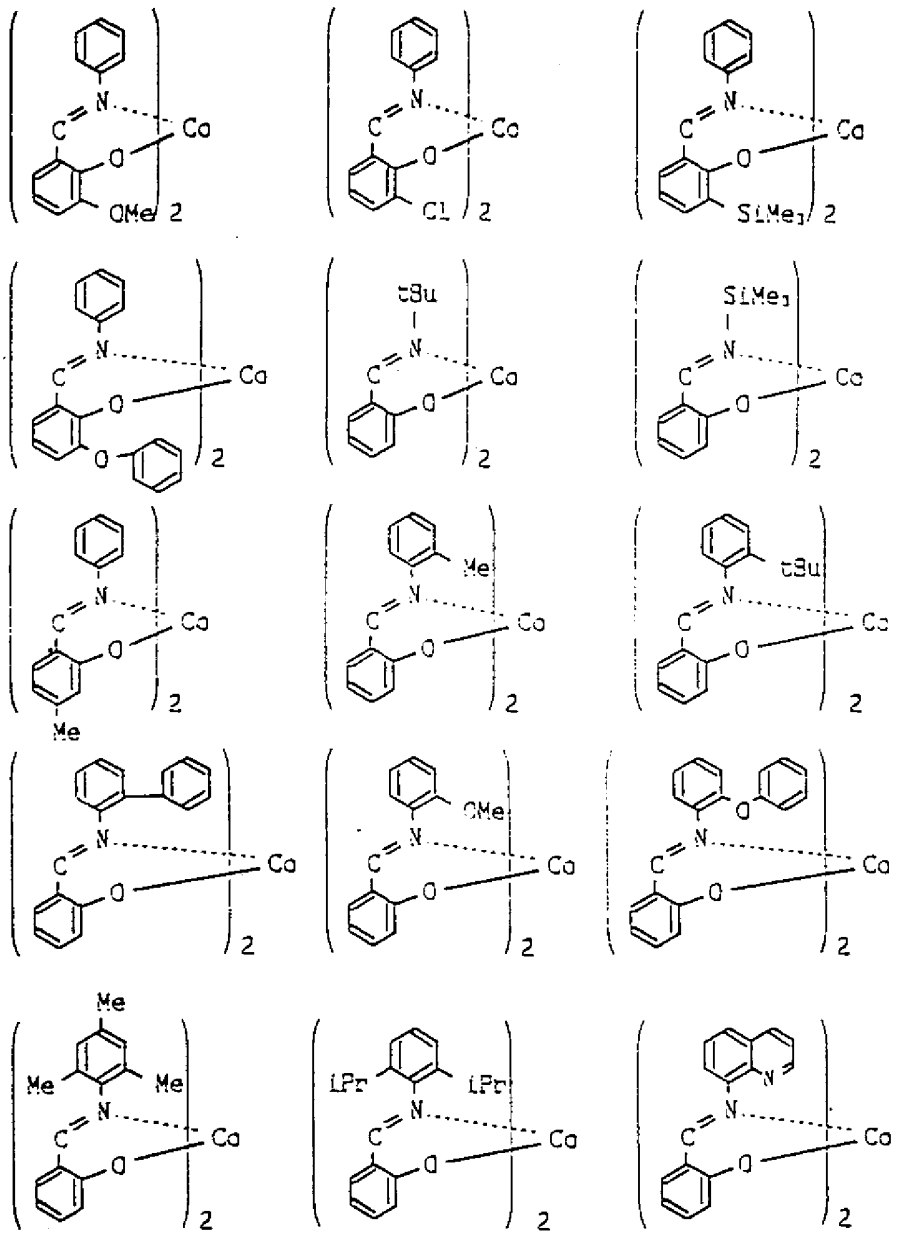
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（68）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（69）

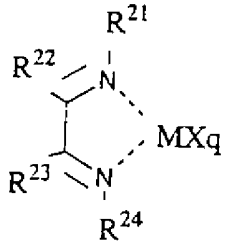
在本發明中，上列各化合物中之鈷可以採用鈦、鋯、鈴、鐵、銅或鎳予以代換而成所用之過渡金屬化合物。

上述過渡金屬化合物（A）是以單一或以兩種或多種複合使用，而且可以與其他過渡金屬化合物合用，例如習知含具有氮、氧、硫、硼或磷等雜原子之配位基之過渡金屬化合物。

其他過渡金屬化合物

若干其他過渡金屬化合物之實例列舉如下，但此等化合物並不限於此等實例。

（a-1）過渡金屬醯亞胺化合物（I-c）



（I-c）

在上式中，M為週期表中第8至10族之過渡金屬原子，較佳為鎳、鈀或鉑。

R^{21}至R^{24}可為相同或不同，且各為1至50個碳原子之煙基，1至50個碳原子之鹵煙基，煙取代之矽烷基，或被含選自氮、氧、磷、硫與矽之一元素之取代基所取代之煙基。

R^{21}至R^{24}中之二或多個基，最好為相鄰者，可以互相鍵結成環。

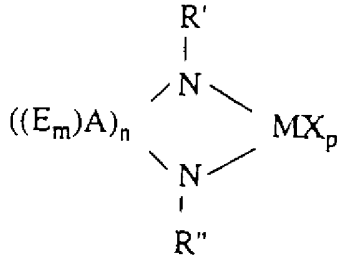
q為0至4中之整數。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（70）

X為一氫原子、鹵素原子、1至20個碳原子之烴基、1至20個碳原子之鹵烴基、含氧基、含硫基、含矽基或含氮基，而且當q為2或更大，多個X基可為相同或不同。

(a-2)過渡金屬醯胺化合物(I-d)



(I-d)

在上式中，M為週期表中第3族至第6族之過渡金屬原子，較佳為鈦、鋯或鉿。

R'和R"可為相同或不同，且各自為一氫原子、1至50個碳原子之烴基、1至50個碳原子之鹵烴基、烴取代之矽烷基，或含至少有一元素選自氮、氧、磷、硫和矽之取代基。

m為0至2之一整數。

n為1至5之一整數。

A為週期表中第13至16族之一原子，特別是硼、碳、氮、氧、矽、磷、硫、鍺、硒、錫等，較佳為碳或矽。

當n為2或更大時，多個A原子可為相同或不同。

E為一取代基而至少含一元素，選自碳、氫、氧、鹵素、氮、硫、磷、硼和矽。當多個E基出現時，可為相同或不同，而且2或多個E基可以鍵結成環。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

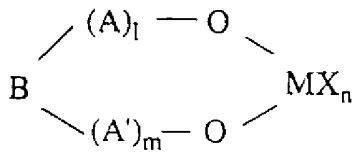
五、發明說明（71）

p 為 0 至 4 之一整數。

X 為一氫原子、鹵素原子、1 至 20個碳原子之烯基、1 至 20個碳原子之鹵烴基、含氧基、含硫基、含矽基或含氮基。當 p 為或更大時，多個 X 基可為相同或不同。

X 較佳為鹵素原子、1 至 20個碳原子之烴基或 - 磺酸酯基。

(a-3)過渡金屬二苯氧基化合物 (I-e)



(I-e)

在上式中，M 為週期表中第 3 至第 11族中之過渡金屬原子；Q 和 m 各為 0 或 1 整數；A 和 A'各為一由 1 至 50個碳原子之烴基、1 至 50個碳原子之鹵烴基、具有含氧、硫或矽之取代基之烴基，或具有含氧、硫或矽之取代基之鹵烴基；而且 A 與 A'可為相同或不同。

B 為一由 0 至 50個碳原子之烴基，1 至 50個碳原子之鹵烴基、R^1 R^2 Z、氧或硫、其間 R^1 和 R^2 各為 1 至 20個碳原子之烴基，或具 1 至 20個碳原子並含至少一個雜原子之烴基，而具 Z 為碳、氮、硫、磷或矽。

n 為滿足 m 價數之數。

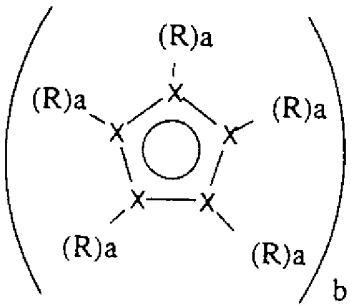
X 為一氫原子、鹵素原子、1 至 20個碳原子之烴基、1 至 20個碳原子之鹵烴基、含氧基、含硫基、含矽基或含氮基，而當 n 為 2 或更大時，多個 X 基可為相同或不同，而且可以鍵結成環。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 72 ）

(a-4)過渡金屬化合物（I-f）

含有至少一雜原子，並含具有環戊二烯骨架之配位基



（I-f）

在上式中，M 為週期表中第 3 至第 11族之過渡金屬原子。X 為第 13族，第 14族或第 15族之一原子，且至少 X 中之 1 含有碳以外之一元素。

各個 R 可為相同或不同，且為一氫原子、鹵素原子、煙基、鹵煙基、煙取代之矽烷基或15至少含選自氮、氧、磷、硫和矽中一元素之取代基所取代之煙基。二或多個 R 可以鍵結成環，而 a 為 0 或 1。

b 為 1 至 4 之一整數，當 b 之數為 2 或更大時，$[(1R)_{a1}X_5]$ 可為相同或不同，且各個 R 基可被鍵結成橋。

c 為滿足 M 價數之數。

Y 為一氫原子、鹵素原子、1 至 20個碳原子之煙基、1至20個碳原子之鹵煙基、含氧基、含硫基、含矽基、或含氮基。當 c 為 2 或更大之數時，多個 Y 基可為相同或不同，而且可鍵結成環。

(a-5)由式 $RB(Pz)_3MX_n$ 所代表之過渡金屬化合物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

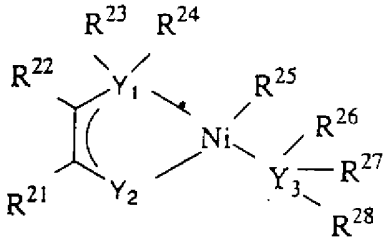
五、發明說明（77）

在上式中，M為週期表中第3至第11族之一過渡金屬原子；R為一氫原子、1至20個碳原子之煙基、或1至20個碳原子之鹵煙基；且Pz為一吡唑基或經取代之吡唑基。

n為滿足M價數之數。

X為一氫原子、鹵素原子、1至20個碳原子之煙基。1至20個碳原子之鹵煙基、含氧基、含硫基、含矽基或含氮基、且當n為2或更大之數時，多個X基可為相同或不同，而且可鍵結成環。

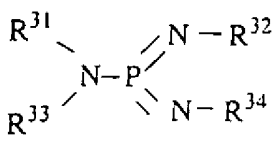
(a-6)下式(I-g)所代表之過渡金屬化合物



(I-g)

在上式中，Y_1與Y_3為週期表中第15族之一元素；Y_2為週期表中第16族之一元素；而R^{21}至R^{28}可為相同或不同，各為一氫原子、鹵素原子、1至20個碳原子之煙基、1至20個碳原子之鹵煙基、含氧基、含硫基或含矽基，而且其二或多個基可鍵結成環。

(a-7)過渡金屬化合物，含有下式(I-h)所代表之化合物和第VIII族過渡金屬原子



(I-h)

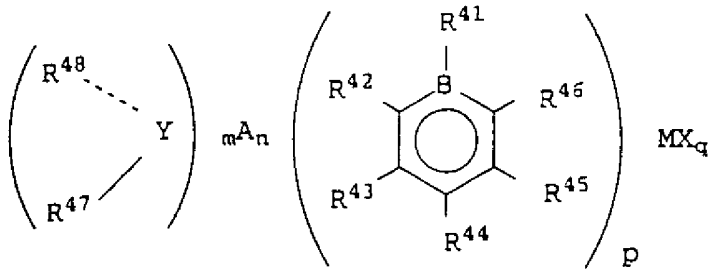
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（74）

在上式中，R^{31}至R^{34}可為相同或不同，各為一氫原子、鹵素原子、1至20個碳原子之烴基或1至20個碳原子之鹵烴基、而其中之二或多個基可鍵結成環。

(a-8)過渡金屬化合物，由下式(I-i)所代表



(I-i)

在上式中，M為週期表中第3至第11族之過渡金屬原子。

m為0至3之一整數。

n為0或1之一整數。

p為1至3之一整數。

q為滿足M價數之數。

R^{41}至R^{48}可為相同或不同，且各自為一氫原子，鹵素原子、1至20個碳原子之烴基，或1至20個碳原子之鹵烴基、含氧基、含硫基、含矽基或含氮基，且各基之二或多個可以鍵結成環。

X為一氫原子、鹵素原子、1至20個碳原子之烴基、1至20個碳原子之鹵烴基、含氧基、含硫基、含矽基或含氮基，且當q為2或更大時，多個X可為相同或不同，且可互相鍵結成環。

Y為橋搭horata苯環之基，且Y為碳、矽或鍺。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（75）

A為週期表中第14族、第15族或第16族之一元素。

(B-1)有機金屬化合物

作為有機金屬化合物(B-1)，下列週期表第1、第2、第12和13族金屬之有機金屬化合物可被採用於本發明。

(B-1a)有機鋁化合物，以下式代表：

$$R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$$

其中R^a與R^b可為相同或不同，且各為1至15個碳原子之烴基，較佳為1至4個碳原子之烴基；X為一鹵素原子；而m之n、p和q為滿足$0 \leqq m \leqq 3$，$0 \leqq n < 3$、$0 \leqq p < 3$、$0 \leqq q < 3$且$m+n+p+q = 3$之狀況。

(B-1b)第1族金屬與鋁之烷基絡合化合物，以下式代表：

$$M^2 AlR^a_4$$

其中M^2為Li，Na或K；而R^a為1至15個碳原子之烴基，較佳為1至4個碳原子之烴基。

(B-1c)第2族金屬或第12族金屬之二烷基化合物，以下式代表：

$$R^a R^b M^3$$

其中R^a和R^b可為相同或不同，且各為1至13個碳原子之烴基，較佳為1至4個碳原子之烴基；而M^3為Mg，Zn或Cd。

有機鋁化合物(B-1a)之實例包括如下化合物。

以下式代表之有機鋁化合物：

$$R^a Al(OR^b)_{3-m}$$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 76 ）

其中R^a和R^b可為相同或不同，各自為1至15個碳原子之煙基。較佳為1至4個碳原子之煙基，且m較佳為滿足1.5≦m≦3之條件之數目。

以下式代表之有機鋁化合物：

$$R^a_mAlX_{3-m}$$

其中R^a為1至15個碳原子之煙基，較佳為1至4個碳原子之煙基；X為鹵素原子；且m較佳為滿足0<m<3之條件之數目。

以下式代表之有機鋁化合物：

$$R^a_mAlH_{3-m}$$

其中R^a為1至15個碳原子之煙基，較佳為1至4個碳原子之煙基；而m較佳為滿足2≦m≦3條件之數目。

以下式代表之有機鋁化合物：

$$R^a_mAl(OR^b)_nX_q$$

其中R^a與R^b可為相同或不同，且各自為1至15個碳原子之煙基，較佳為1至4個碳原子之煙基；X為一鹵素原子；而m，n和q為滿足0<m≦3、0≦n<3、0≦q<3和m+n+q=3等條件之數目。

有機鋁化合物(B-1a)之特別實例包括：

三-正-烷基鋁，其如三甲基鋁、三乙基鋁、三-正-丁基鋁、三丙基鋁、三戊基鋁、三己基鋁、三辛基鋁和三癸基鋁；

支鏈三烷基鋁，其如三異丙基鋁、三異丁基鋁、三-第二-丁基鋁、三-第三-丁基鋁、三-2-甲基-丁基鋁、三-3-甲基丁基鋁、三-2-甲基戊基鋁、三-3-甲基戊基鋁、三-4-甲基戊基鋁、三-2-甲基己基鋁、三-3-甲基己基鋁和三-2-乙基己基鋁；

三環烷基鋁，其如三環己基鋁和三環辛基鋁；

三芳基鋁，其如三苯基鋁和三甲苯基鋁；

二烷基氫化鋁，其如二異丁基氫化鋁；

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明（77）

三烯基鋁，以式（i-C_4H_9）$_x$Al$_y$（C_5H_{10}）$_z$代表（其中x，y和z為正數且z≧2X），其如異戊間二烯基鋁；

烷基鋁烷氧化物，其如異丁基甲氧化鋁、異丁基乙氧化鋁和異丁基異丙氧化鋁；

二烷基鋁烷氧化物，其如二甲基甲氧化鋁、二乙基乙氧化鋁和二丁基丁氧化鋁；

烷基鋁倍半烷氧化物，其如乙基倍半乙氧化鋁和丁基倍半丁氧化鋁；

局部烷氧基化之烷基鋁具有以$R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$所代表之平均組成；

二烷基鋁芳氧化物，其如二乙基苯氧化鋁、二乙基（2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧化）鋁、乙基雙（2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧化）鋁、二異丁基（2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧化）鋁和異丁基雙（2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧化）鋁；

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

倍半鹵化烷基鋁，其如倍半氯化乙基鋁、倍半氯化丁基鋁和倍半溴化乙基鋁；

局部鹵化烷基鋁，其如二氯化乙基鋁、二氯化丙基鋁和二溴化丁基鋁；

氫化二烷基鋁，其如氫化二乙基鋁和氫化二丁基鋁；

局部氫化之烷基鋁，例如二氫化烷基鋁，和二氫化乙基鋁和二氫化丙基鋁；和

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（78）

局部烷氧化與鹵化之烷基鋁，其如乙氧氯化乙基鋁、丁氧氯化丁基鋁和乙氧氯化乙基鋁。

與有機鋁化合物（B-1a）類似之化合物亦可被採用。例如，可提示者如各有機鋁化合物中以二或多個鋁化合物藉由氮原子結合，其如$(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$。

有機鋁化合物（B-1b）之實例包括$LiAl(C_2H_5)_4$和$LiAl(C_7H_{15})_4$。

再者，其他化合物如甲基鋰、乙基鋰、丙基鋰、丁基鋰、溴化甲基鎂、氯化甲基鎂、溴化乙基鎂、氯化乙基鎂、溴化丙基鎂、氯化丙基鎂、溴化丁基鎂、氯化丁基鎂、二甲基鎂、二乙基鎂、二丁基鎂和丁基乙基鎂等亦可用作有機金屬化合物（B-1）。

另外，結合能夠產生上述有機鋁化合物於聚合系統中之化合物，亦可被採用，其如結合鹵化鋁與烷基鋰，和結合鹵化鋁與烷基鎂。

上述各有機金屬化合物（B-1）中以有機鋁化合物為較佳。

有機金屬化合物（B-1）可以單獨或以二或多種結合使用。

（B-2）有機鋁氧-化合物

用於本發明之有機鋁氧-化合物（B-2）可以為習用之鋁氧烷（Aluminoxane）或不溶於苯之有機鋁氧-化合物，如日本專利公開第78687／1990號公報所列舉。

習知鋁氧烷可以製自例如後記之方法，且通常以煙溶

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（79）

劑中之溶液獲得。

(1)以如三烷基鋁之有機鋁化合物加至有機介質懸浮液中，後者之中含已吸水之化合物或含有結晶水之鹽，例如氯化鎂水合物、硫酸銅水合物、硫酸鋁水合物、硫酸鎳水合物或氧化鈰水合物，以使有機鋁化合物與被吸收之水或結晶之水作用。

(2)水、冰或水蒸汽可直接與在如苯、甲苯、乙醚或四氫呋喃等介質中如三烷基鋁之有機鋁化合物作用。

(3)可使如氧化二甲基錫或氧化二丁基錫之有機錫氧化物，與在如癸烷，苯或甲苯介質中如三烷基鋁之有機鋁化合物作用。

鋁氧烷可以含有小量之有機金屬成份。另外，可以使溶劑或未反應之有機鋁化合物從回收的鋁氧烷溶液中蒸去，餘物再溶解於一溶劑中或懸浮於一對鋁氧烷之不良溶劑中。

用於製備鋁氧烷之有機鋁化合物之實例，包括對有機鋁化合物(B-1a)所述之相同有機鋁化合物。

此中，較佳者為三烷基鋁和三環烷基鋁。特佳者為三甲基鋁。

各有機鋁化合物可以單獨或以二或多種合併使用。

用於製備鋁氧烷之溶劑實例包括芳香煙，其如苯、甲苯、二甲苯、枯烯和甲基異丙基苯(Cymene)；脂肪煙，其如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷；脂環煙，如環戊烷、環己烷、環辛烷和甲基

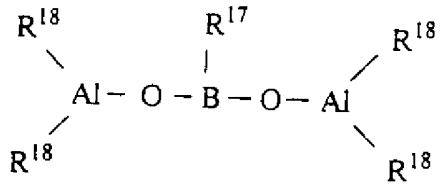
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（80）

環戊烷；石油餾份，如汽油、煤油和瓦斯油；和這些芳香、脂肪和環脂煙的鹵化物，特別為其氯化物和溴化物。而且可以用如乙醚和四氫呋喃等之醚類。在這些溶劑中，特佳者為芳香煙和脂肪煙。

用於本發明不溶於苯之有機鋁氧-化合物，其Al成份含量在60℃溶於苯者通常不超過10%，較佳不超過5%，特佳者不超過2%，以Al原子計，且不溶於苯之有機鋁氧-化合物是不溶或稍溶於苯中。

可用於本發明之有機鋁氧-化合物為例如含硼之有機鋁氧-化合物，以下式(IV)代表：



(IV)

其中R^{17}為1至10個碳原子之煙基；且各R^{18}可為相同或不同，而且為氫原子、鹵素原子或1至10個碳原子之煙基。

式(IV)所代表之含硼有機鋁化合物可製自使如下式(V)所代表之烷基硼酸與有機鋁化合物在惰性溶劑中及惰性氣氛內於-80℃至室溫之溫度作用1分鐘至24小時。

$$R^{17}-B-(OH)_2 \qquad (V)$$

其中R^{17}為與上述者相同之基。

式(V)所代表烷基硼酸之實例包括甲基硼酸、乙基硼酸、異丙基硼酸、正丙基硼酸、正丁基硼酸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（81）

、異丁基硼酸、正己基硼酸、環己基硼酸、苯基硼酸、3,5-二氟硼酸、五氟苯基硼酸和3,5-雙（三氟甲基）苯基硼酸。此中，較佳為甲基硼酸、正丁基硼酸、異丁基硼酸、3,5-二氟苯基硼酸和五氟苯基硼酸。這些烷基硼酸被以單一或以二或多種複合使用。

與烷基硼酸作用之有機鋁化合物之實例包括與已說明之有機鋁化合物（B-1a）相同之有機鋁化合物。

此中，較佳為三烷基鋁和三環烷基鋁。特佳者為三甲基鋁、三乙基鋁和三異丁基鋁。有機鋁化合物可以單獨或以二或多種複合使用。

上述有機鋁氧-化合物（B-2）是單獨或以二或多種複合使用。

(B-3)與過渡金屬化合物反應形成離子對的化合物

與過渡金屬化合物反應而形成用於本發明之離子對（下文稱為「離子化離子化合物」之化合物（B-3），為與過渡金屬化合物（A）反應而形成一離子對之化合物，且包括路易士酸、離子性化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物，如日本專利公開公報第501950／1989，502036／1989，179005／1991，179006／1991，207703／1991和207704／1991，與美國專利第5,321,106等所載。再者，作為離子化離子化合物，可用雜多－化合物（Heteropoly-compound）或同多-化合物（Isopoly-compound）。

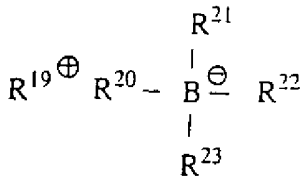
路易士酸，為例如以BR_3（R為一可有如氟、甲基或三氟甲基取代基之苯基，或一氟原子）所代表之化合物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（8）

。此類化合物之實例包括三氟硼、三苯基硼、三（4-氟苯基）硼、三（3,5-二氟苯基）硼、三（4-氟甲基苯基）硼三（五氟苯基）硼、三（對-甲苯基）硼、三（鄰-甲苯基）硼和三（3,5-二甲基苯基）硼。

離子性化合物為例如下式（VI）所代表之一種化合物。



（VI）

在上式中，R^{19} 為 H^+、碳鎓陽離子、氧鎓陽離子、銨陽離子、鏻陽離子、環庚三烯陽離子、具有過渡金屬之茂鐵鎓（Ferrocenium）陽離子或類似者。

R^{20} 至 R^{23} 可為相同或不同，其各自為一有機基，較佳為一芳香基或一被取代之芳香基。

碳鎓陽離子之實例包括三取代陽離子，其如三苯基碳鎓陽離子、三（甲基苯基）碳鎓陽離子和三（二甲基苯基）碳鎓陽離子。

銨陽離子之實例包括三烷基銨陽離子，其如三甲基銨陽離子、三乙基銨陽離子、三丙基銨陽離子和三丁基銨陽離子；N,N-二烷基苯胺鎓陽離子，其如N,N-二甲基苯胺鎓陽離子；N,N-二乙基苯胺鎓陽離子和N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓陽離子；以及二烷基銨陽離子，其如二（異丙基）銨陽離子和二環己基銨陽離子。

鏻陽離子之實例包括三芳基鏻陽離子，其如三苯基鏻

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 84 ）

陽離子、三（甲基苯基）鏻陽離子和三（二甲基苯基）鏻陽離子。

R^{19}較佳為碳鎓陽離子或銨陽離子，特佳者為三苯基碳鎓陽離子，N,N-二甲基苯胺鎓陽離子或N,N-二乙基苯胺鎓陽離子。

也可供作離子性化合物者為一種三烷基取代之銨鹽，N,N-二烷基苯胺鎓鹽、二烷基銨鹽和三芳基鏻鹽。

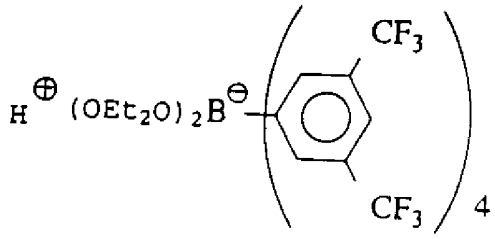
三烷基取代銨鹽之實例包括三乙基銨四（苯基）硼、三丙基銨四（苯基）硼、三（正丁基）銨四（苯基）硼、三甲基銨四（對-甲苯基）硼、三甲基銨四（鄰-甲苯基）硼、三（正丁基）銨四（五氟苯基）硼、三丙基銨四（鄰、對-二甲基苯基）硼、三（正丁基）銨四（間、間-二甲基苯基）硼、三（正丁基）銨四（對-三氟甲基苯基）硼、三（正丁基）銨四（3,5-二（三氟甲基）苯基）硼和三（正丁基）銨四（鄰-四苯基）硼。N,N-二烷基苯胺鎓鹽之實例包括N,N-二甲基苯胺鎓四（苯基）硼、N,N-二乙基苯胺鎓四（苯基）硼和N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓四（苯基）硼。

二烷基銨鹽之實例包括二（1-丙基）銨四（五氟苯基）硼和二環己基銨四（苯基）硼。

另可用作離子性化合物者為三苯基碳烯鎓四個（五氟苯基）硼酸酯，N,N-二甲基苯胺鎓4個（五氟苯基）硼酸酯，茂鐵鎓四（五氟苯基）硼酸酯、三苯基碳烯鎓五苯基環戊二烯絡合物、N,N-二乙基苯胺鎓五苯基環戊二烯基絡合物或如下式（VII）或（VIII）所代表之硼化合物。

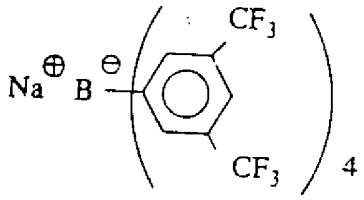
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（84）



（VII）

其中Et為乙基。



（VIII）

硼烷化合物之實例包括：

癸硼烷（14）；

陰離子之鹽類，其如雙〔三（正丁基）銨〕九硼酸酯、雙〔三（正丁基）銨〕十硼酸酯、雙〔三（正丁基）銨〕十一硼酸酯、雙〔三（正丁基）銨〕十二硼酸酯、雙〔三（正丁基）銨〕十氯十硼酸酯和雙〔三（正丁基）銨〕十二氯十二硼酸酯；以及

金屬硼烷陰離子之鹽類，其如三（正丁基）銨雙（十二氯十二硼酸酯）鈷酸酯（III）和雙〔三（正丁基）銨〕雙-（十二氯十二硼酸酯）鎳酸酯（III）。

碳硼烷化合物之實例，包括：

陰離子之鹽類，其如4-碳九硼烷（14）、1,3-二碳九硼烷（13）、6,9-二碳十硼烷（14）、十二氫-1-苯基-1,3-二碳九硼烷、十二氫-1-甲基-1,3-二碳九硼烷、十一氫-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（85）

1,3-二甲基-1,3-二碳九硼烷、7,8-二碳十一硼烷（13）、2,7-二碳十一硼烷（13）、十一氫-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼烷、十二氫-11-甲基-2,7-二碳十一硼烷，三（正丁基）銨-1-碳十硼酸酯、三（正丁基）銨-1-碳十一硼酸酯、三（正丁基）銨-1-碳十二硼酸酯、三（正丁基）銨-1-三甲基矽烷基-1-碳十硼酸酯、三（正丁基）銨溴-1-碳十二硼酸酯、三（正丁基）銨-6-碳十硼酸酯（14）、三（正丁基）銨-6-碳十硼酸酯（12）、三（正丁基）銨-7-碳十一硼酸酯（13）、三（正丁基）銨-7,8-二碳十一硼酸酯（12）、三（正丁基）銨-2,9-二碳十一硼酸酯（12）、三（正丁基）銨十二氫-8-甲基-7,9-二碳十一硼酸酯、三（正丁基）銨十一氫-8-乙基-7,9-二碳十一硼酸酯、三（正丁基）銨十一氫-8-烯丙基-7,9-二碳十一硼酸酯、三（正丁基）銨十一氫-8-烯丙基-7,9-二碳十一硼酸酯、三（正丁基）銨十氫-9-三甲基甲矽烷基-7,8-二碳十一硼酸酯和三（正丁基）銨十一氫-4,6-二溴-7-碳十一硼酸酯；和

金屬碳硼烷陰離子之鹽類，其如三（正丁基）銨雙（九氫-1,3-二碳九硼酸酯）鈷酸酯（III），三（正丁基）銨雙（十一氫-7,8-二碳十一硼酸酯）鐵酸酯（III）、三（正丁基）銨雙（十一氫-7,8-二碳十一硼酸酯）鈷酸酯（III）、三（正丁基）銨雙（十一氫-7,8-二碳十一硼酸酯）鎳酸酯（III）、三（正丁基）銨雙（十一氫-7,8-二碳十一硼酸酯）銅酸酯（III）、三（正丁基）銨雙（十一氫-7,8-二碳十一硼酸酯）金屬酯（III）、三（正丁基）銨雙（九氫-7,8-二甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（86）

基-7,8-二碳十一硼酸酯）鐵酸（III）、三（正丁基）銨雙（九氫-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼酸酯）鉻酸酯（III）、三（正丁基）銨雙（三溴八氫-7,8-二碳十一硼酸酯）鈷酸酯（III）、三〔三（正丁基）銨〕雙（十一氫-7-碳十一硼酸酯）鉻酸酯（III）、雙〔三（正丁基）銨〕雙（十一氫-7-碳十一硼酸酯）錳酸酯（IV）、雙〔三（正丁基）銨〕雙（十一氫-7-碳十一硼酸酯）錳酸酯（III）和雙〔三（正丁基）銨〕雙（十一氫-7-碳十一硼酸酯）鎳酸酯（IV）。

雜多化合物含有諸如矽、磷、鈦、鍺、砷或錫等雜原子，而且至少含有選自釩、鈮、鉬和鎢中之一多原子。例如磷釩酸、鍺釩酸、砷釩酸、磷鈮酸、鍺鈮酸、矽鈮酸、磷鉬酸、鈦鉬酸、鍺鉬酸、砷鉬酸、錫鉬酸、磷鎢酸、鍺鎢酸、錫鎢酸、磷鉬釩酸、磷鎢釩酸、鍺鎢釩酸、磷鉬鎢釩酸、鍺鉬鎢釩酸、磷鉬鎢酸和磷鉬鈮酸，這些酸與週期表第1或2族金屬如鋰、鈉、鉀、銣、銫、鈹、鎂、鈣、鍶或鋇等金屬的鹽，以及各種有機鹽如以上各種酸的三苯基乙基鹽，以及同多化合物，但不以此為限。

上述雜多化合物和同多化合物可被單獨或以二或多種複合而使用。

上述離子化離子化合物（B-3）可被單獨或以二或多種複合而使用。

如果使用根據本發明之過渡金屬化合物作為觸媒，與以如甲基鋁氧烷之有機鋁氧－化合物（B-2）作為共觸媒

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（87）

結合，烯煙化合物能夠以高聚合活性被聚合。如果以如三苯基碳鎓四（五氟苯基）硼酸酯之被離子化之離子化合物（B-3）作為共觸媒，則具有極高分子量之聚烯煙以高活性而被產生。

在本發明之烯煙聚合觸媒中，若有需要，除上述過渡金屬化合物（A）和至少一種選自有機金屬化合物（B-1）、有機鋁氧－化合物（B-2）和被離子化之離子化合物（B-3）等之化合物（B）之外，可以使用下述之載體（C）。

（C）載體

用於本發明之載體（C）為一種無機或有機化合物，成顆粒形狀式粉碎固體粒子形狀。若為無機化合物，以多孔氧化物、無機氯化物、黏土、黏土礦物或離子交換層化化合物為較佳。

多孔氧化物之實例包括SiO_2、Al_2O_3、MgO、ZrO、TiO_2、B_2O_3、CaO、ZnO、BaO、ThO_2；和含此等氧化物之混合物，其如SiO_2-MgO、SiO_2-Al_2O_3、SiO_2-TiO_2、SiO_2-V_2O_5、SiO_2-Cr_2O_3和SiO_2-TiO_2-MgO。較佳為各含SiO_2和Al_2O_3中至少一種使為主成份之混合物。

無機氧化物可以含有少量碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽或氧化物成份，其如Na_2CO_3、K_2CO_3、$CaCO_3$、$MgCO_3$ Na_2SO_4、$Al_2(SO_4)_3$、$BaSO_4$、KNO_3、$Mg(NO_3)_2$、$Al(NO_3)_3$、Na_2O、K_2O或Li_2O.

雖然多孔性氧化物性質因其形態和製程而有所不同，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（88）

用於本發明之較佳載體粒徑為10至300微米，較佳為20至200微米，比表面積為50至1,000平方公尺／克，較佳為100至700公尺平方／克，而且孔容積為0.3至3.0公尺平方／克。載體可在100至1000℃煅燒後被使用，較佳在150至700℃，依需要而定。

本發明中可用之無機氯化物實例包括$MgCl_2$、$MgBr_2$、MnCl和$MnBr_2$。在本發明中，無機氯化物可被用於原樣或其在球磨機或振動磨機粉碎之後。無機氯化物可以被溶解於如醇之溶劑，然後再以沈澱劑使沈澱而獲沈澱物微粒以供使用。

在本發明中所有黏土通常由黏土礦物構成。離子交換層化化合物為具有結晶結構之化合物，其中各晶面由離子鍵或類似者形成，以弱之鍵結強度互相平行積疊，而其中所含離子為可交換者。大部份黏土礦物為離子交換層化化合物。作為黏土、黏土礦物和離子交換層化化合物者，不僅為天然物，且亦可用合成者。

如此之黏土、黏土礦物和離子交換層化化合物，包括具有如六角緊密裝填型、銻型、$CdCl_2$型和CdI_2型等層化結晶結構之黏土、黏土礦物和離子結晶化合物。

黏土和黏土礦物之特別實例包括高嶺土、膨潤土、Kibushi黏土、Gairome黏土、水鋁石英、矽鐵土、葉蠟石、雲母、蒙脫土、蛭石、亞氯酸鹽、坡縷石、高嶺石、珍珠陶土、地開石和多水高嶺石等。離子交換層化化合物之特別實例，包括多價金屬之結晶酸鹽，其如α-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（89）

$Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$、α-$Zr(HPO_4)_2$、α-$Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$、α-$Ti(HPO_4)_2$、α-$Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$、α-$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$、γ-$Zr(HPO_4)_2$、γ-$Ti(HPO_4)_2$和γ-$Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$。

作為黏土、黏土礦物和離子交換層化化合物者，其孔容積以水銀穿透法對半徑不小於20Å之孔所測得者，不小於0.1 cc/克，特優者具有0.3至 5 cc/克。孔容積是用水銀孔量計以水銀穿透法量測具有半徑為20至3×10^4 Å之孔而測得。當一種化合物具有量測於不小於20Å半徑之孔而得之孔容積小於0.1 cc/克者被採用，通常很難得到高聚合活性。

用於本發明之黏土和黏土礦物，其較佳者為經過化學處理。除去附於表面之雜質而作之表面處理和影響黏土結晶結構之處理，兩者均可施用。此等處理之實例包括酸處理、鹼處理、鹽處理和有機物處理。酸處理不僅造就從表面除去雜質，而且排析在晶結構中出現之Al、Fe和Mg陽離子而增大表面面積。鹼處理破壞晶結構促使黏土結構發生改變。鹽處理和有機物處理可以產生離子絡、分子絡合物或有機衍生物而改變表面積或各層間之距離。

在用於本發明之離子交換層化化合物中，各層間之可交換離子可以利用離子交換性質與其他大而鬆的離子交換，因而得到具有加大層間距離的層化化合物。此即，撐鬆的離子成為柱狀棍子以支持層結構，並被稱之為「柱」。在層化材料各層之間引入其他物質被稱之為「夾入」（intercalation）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（90）

被夾入之客體化合物之實例包括陽離子無機化合物，其如$TiCl_4$和$ZrCl_4$；金屬醇化物，其如$Ti(OR)_4$、$Zr(OR)_4$、$PO(OR)_3$和$B(OR)_3$（R為煙基或類似者）；和金屬氫氧化物離子、其如$[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$，$[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$和$[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$。這些化合物可單獨或以二或多種複合使用。這些化合物的夾入可以進行於有諸如$Si(OR)_4$、$Al(OR)_3$和$Ge(OR)_4$（R為煙基或相近者）等金屬醇化物水解所生聚合物存在時，或有如SiO_2之膠質無機化合物存在之時。柱之實例包括上述層間氫氧根離子之夾入並在加熱中脫水所產生之氧化物。

上述黏土、黏土礦物與離子交換層化化合物可被使用於其接受球磨、篩分等處理之時或之後，此外，亦可被用於接受水吸收或加熱中脫水之後。黏土、黏土礦物與離子交換層化化合物可以單獨或以二或多種複合使用。

在上述礦物之中，較佳為黏土和黏土礦物，而且特優者為蒙脫土、蛭石、針鈉鈣石、teniolite和合成雲母。

有機化合物為例如具有10至300微米粒徑之顆粒狀或粉碎粒子有機化合物。此類化合物之實例包括各種（共）聚合物，其為產自以如乙烯、丙烯、1-丁烯和4-甲基-1-戊烯等2至14個碳原子之α-烯煙為主成份者，以及以乙烯基環己烷或苯乙烯為主成份而產生者，以及其間之改質產品。

在本發明之烯煙聚合觸媒中，除過渡金屬化合物（A），至少一種選自有機金屬化合物（B-1）、有機鋁氧-化合物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（91）

(B-2)和已離子化之離子化合物(B-3)等之化合物(B)，以及微細粒子和載體(C)外，可視需要使用下述特定有機化合物(D)。

(D)有機化合物成份

可視需要而使用之有機化合物成份之功能在於改進可聚合性和所得聚合物之性質。有機化合物之實例包括醇、酚化合物、羧酸、磷化物和磺酸酯，但在本發明中可用之有機化合物不以此為限。

醇和酚化合物是以R^{31}-OH代表，其中R^{31}為1至50個碳原子之煙基，或1至50個碳原子之鹵烯煙。較佳之醇為含鹵素之煙。酚化合物之較佳者為在其中經基之α，α'位置被1至20個碳原子之煙基所取代。

羧酸以R^{32}-COOH代表，其中R^{32}為1至50個碳原子之煙基，或1至50個碳原子之鹵煙基，較佳為1至50個碳原子之鹵煙基。

磷化物之較佳實例包括有P-O-H鍵之磷酸，有P-OR鍵或P=O鍵之磷酸酯、和氧化膦等化合物。

磺酸酯以下式(IX)代表：

$$X_{m-n}-M_m\left(-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-R^{33}\right)_n \qquad (IX)$$

其中M為週期表中第1至第14族中之一原子；R^{33}為1至20個碳原子之煙基或1至20個碳原子之鹵煙基；X為一

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（92）

氫原子、鹵素原子、1至20個碳原子之烴基或1至20個碳原子之鹵烴基；m為1至7之一整數；且1≦n≦7。

第1圖表示根據本發明之第一烯烴聚合觸媒之製備步驟。

在聚合反應中，各成份可用任何方式及任何次序。製法之若干實施例分別如下。

(1)成份(A)和選自有機金屬化合物(B-1)、有機鋁氧-化合物(B-2)和已離子化之離子化合物(B-3)等之成份(B)(以下簡稱「成份B」)以任意之次序加入聚合反應器中。

(2)由成份(A)與成份(B)先接觸而獲得之觸媒加入於聚合反應器中。

(3)先使成份(A)與成份(B)接觸所得觸媒成份，與成份(B)以任意次序加入聚合反應器。在此情形中，成份(B)可為相同或不同。

(4)將觸媒成份中之成份(A)被支持於載體(C)上，和成份(B)以任意次序加入聚合反應器中。

(5)將觸媒成份中之成份(A)和成份(B)被支持於載體(C)上而加入於聚合反應器。

(6)使觸媒成份中之成份(A)和成份(B)被支持於載體(C)上，和成份(B)依任意順序被加入於聚合反應器中。在此情形中，各成份(B)可為相同或不同。

(7)使觸媒成份中之成份(B)支持於載體(C)上，與成份(A)以任意順序加入聚合反應器。

(8)使觸媒成分中之成份(B)支持於載體(C)上，與成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（99）

份（A）和成份（B）依任意順序加入聚合反應器中。於此情形中，各成份（B）可為相同或不同。

（9）其中成份（A）支持於載體（C）上之觸媒成份，與以成份（B）支持於載體（C）上之觸媒成份，依任意順序加入聚合反應器中。

（10）其中成份（A）支持於載體（C）上之觸媒成份，與以成份（B）支持於載體（C）上之觸媒成份，和成份B等，依任意順序加入於聚合反應器中。於此情形，各成份（B）可為相同或不同。

（11）將成份（A）、成份（B）和有機化合物成份（D）依任意順序加入於聚合反應器中。

（12）以先使成份（B）與成份（D）接觸而得之成份，與成份（A）依任意順序加入於聚合反應器中。

（13）以成份（B）和成份（D）支持於載體（C）上之成份，和成份（A）依任意順序加入於聚合反應器中。

（14）將先使成份（A）與成份（B）接觸而得之觸媒成份，與成份（D）依任意順序加入於聚合反應器中。

（15）將先使成份（A）和成份（B）接觸而得之觸媒成份，和成份（B）與成份（D）依任意順序加入至聚合反應器中。

（16）將先使成份（A）與成份（B）接觸而得之觸媒成份，和先使成份（B）與成份（D）接觸而得之成份，依任意順序加至聚合反應器中。

（17）其中以成份（A）支持於載體（C）上，與成份（B）和成份（D）依任意順序加至聚合反應器中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（94）

（18）其中以成份（A）支持於載體（C）上，與獲自以成份（B）與成份（D）接觸所得之成份依任意序加入於聚合反應器中。

（19）將先使成份（A）、成份（B）和成份（D）互相接觸而得之觸媒成份，加至聚合反應器中。

（20）將先使成份（A）、成份（B）和成份（D）互相接觸而得之觸媒成份，和成份（B）依任意順序加至聚合反應器中。在此情形中，各成份（B）可為相同或不同。

（21）其中將成份（A）、成份（B）和成份（D）支持於載體（C）上之觸媒成份加入至聚合反應器中。

（22）其中將成份（A）、成份（B）和成份（D）支持於載體（C）上之觸媒成份，和成份（B）依任意順序加至聚合反應器中。在此情形中，各成份（B）可為相同或不同。

烯煙可在其中以成份（A）和成份（B）支持於載體（C）上之固體觸媒成份上被聚合。

根據本發明對烯煙聚合的方法中，烯煙是在有上述烯煙聚合觸媒存在中被聚合或共聚合而獲得烯煙聚合物。

在本發明中，聚合反應可以進行於任何液相聚合，其如溶液聚合或懸浮聚合者；以及氣相聚合。

用於液相聚合之惰性煙化物包括脂肪煙，其如丙烷、丁烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二碳烷和煤油；環脂煙，其如環戊烷、環己烷和甲基環戊烷；芳香烷；如苯、甲苯和二甲苯；鹵煙，如氯化乙烯、氯苯和二氯甲烷；以及此等煙化物之混合物。烯煙本身可以用作溶劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（95）

在烯煙聚合中所用烯煙聚合觸媒中，成份(A)用量通常為10^{-12}至10^{-2}莫耳，較佳為10^{-10}至10^{-3}莫耳，以1公升反應容積為基礎。在本發明中，即使所用成份(A)在比較低之濃度，可以以高聚合活性聚合烯煙。

成份(B-1)之用量。通常以使成份(B-1)對在成份(A)中過渡金屬原子(M)之莫耳比((B-1)／(M))成為0.01至100,000，較佳為0.05至50,000。成份(B-2)之用量通常為使成份(B-2)中之鋁原子對成份(A)中過渡金屬原子(M)之莫耳比((B-2)／(M))成為10至500,000，較佳為20至100,000。成份(B-3)之用量通常為使成份(B-3)對成份(A)中過渡金屬原子(M)之莫耳比((B-3)／(M))成為1至10，較佳為1至5。

成份(D)對成份(B)之比率如下。如果成份(B)為成份(B-1)，則成份(D)之用量為使(D)／(B-1)莫耳比成為0.01至10，較佳為0.1至5。如果成份(B)為成份(B-2)，成份(D)之用量為使成份(D)對成份(B-2)中鋁原子之莫耳比((D)／(B-2))成為0.001至2，較佳為0.005至1。如果成份(B)為成份(B-3)，則成份(D)之用量為使(D)/(B-3)莫耳比成為0.01至10，較佳為0.1至5。

用烯煙聚合觸媒之烯煙聚合溫度通常在-50至200℃，較佳為0至170℃之範圍。聚合壓力通常在大氣壓力至100公斤／公分^{2}之範圍，較佳為大氣壓力至50公斤／公分^2。聚合反應可進行於批式。半連續或連續程序之任一種。聚合可在不同反應條件下之二或多個階段中進

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（96）

行。

所得聚合物之分子量可藉使氫存在於聚合系統中或改變聚合溫度而調整。此外，分子量也可用不同形式之成份（B）調節。

可以用烯烴聚合觸媒予以聚合之烯烴實例包括：

2至30，較佳為3至20個碳原子之直鏈或分枝α-烯烴，其如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-二十碳烯；以及

3至30，較佳為3至20個碳原子之環烯烴，其如環戊烯、環庚烯、原冰片烯、5-甲基-2-原冰片烯、四環十二碳烯和2-甲基-1,4,5,8-二伸甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫萘。

也可使用者為極性單體。此類單體之實例包括α,β-不飽和羧酸，其如丙烯酸、甲基丙烯酸、富馬酸、馬來酸酐、衣康酸、衣康酐和雙環(2,2,1)-5-庚烯-2,3-二羧酸；此等酸之鹽類，其如鈉鹽、鉀鹽、鋰鹽、鋅鹽、鎂鹽和鈣鹽；α,β-不飽和羧酸酯，其如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸異丁酯。乙烯乙酯，其如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（97）

酯、己酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯和三氟乙烯乙烯酯；以及不飽和縮水甘油酯，其如丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯和衣康酸單縮水甘油酯。此外，也可採用乙烯基環己烷、二烯、多元烯等等。二烯或多元烯為具4至30，較佳為4至20個碳原子且有二或多個雙鍵之環形或直鏈化合物。此類化合物之實例包括丁二烯、異戊間二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亞乙基原冰片烯、乙烯基原冰片烯和二環戊二烯；

7-甲基-1,6-辛二烯、4-亞乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯；和另外之

芳香乙烯基化合物，其如單或多烷基苯乙烯（例如苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、鄰、對-二甲基苯乙烯、鄰乙基苯乙烯、間-乙基苯乙烯和對-乙基苯乙烯），含官能基之苯乙烯衍生物（例如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙烯基苯甲酯、羥基苯乙烯、鄰氯苯乙烯、對氯苯乙烯和二乙烯基苯）；以及

3-苯基propyrene、4-苯基propyrene和α-甲基苯乙烯。

本發明之烯煙聚合觸媒展現高聚合活性，且在使用此觸媒時，可得狹窄分子量分佈之聚合物。若用二或多種

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（98）

烯烴，可得狹窄的組成分佈之烯煙共聚物。

本發明之烯煙聚合觸媒也可用於α-烯煙與共軛二烯的共聚合。

在此所用α-烯煙之實例包括2至30，較佳為2至20個碳原子之直鏈或分枝α-烯煙，如上所述。其中，較佳者為乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。特佳者為乙烯和丙烯。此類α-烯煙可以以單獨或以二或多種複合使用。

共軛二烯之實例包括4-30，較佳為4至20個碳原子之脂肪族共軛二烯，其如1,3-丁二烯、異戊間二烯、氯丁二烯、1,3-環己二烯、1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯和1,3-辛二烯。此等共軛二烯可被單獨或以二或多種合併使用。

在α-烯煙與共軛二烯之共聚合中，可另再用非共軛之二烯或多元烯，其實例包括1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亞乙基原冰片烯、乙烯基原冰片烯、二環戊二烯、 7-甲基-1,6-辛二烯、4-亞乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯。

第二種烯煙聚合觸媒

根據本發明之第二種烯煙聚合觸媒是形成自：

(A')下式(II)所代表之過渡金屬化合物，和

(B)至少一化合物選自：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（99）

（B-1）有機金屬化合物，

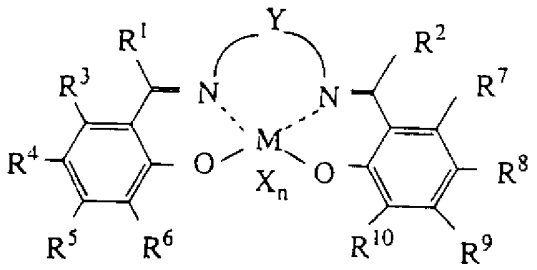
（B-2）有機鋁氧-化合物，及

（B-3）與過渡金屬化合物（A'）作用形成一離子對之化合物。

首先，說明形成本發明烯煙聚合觸媒之各成份。

（A'）過渡金屬化合物

用於本發明之過渡金屬化合物（A'）為以下式（II）所代表之過渡金屬化合物：



（II）

其中M為週期表中第3族至第11族之過渡金屬原子，

R^1至R^{10}可為相同或不同，且各為為一氫原子、鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、含氧基、含氮基、含硼基、含硫基、含磷基、含矽基、含鍺基或含錫基，且其中之二或多個基可以互相鍵結成環。

n為滿足M之價數之數。

X為一氫原子、鹵素原子、煙基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘部、含矽基、含鍺基或含錫基，而且當n為2或更大時，多個X基可以相同或不同，可被互相鍵結成環，和

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

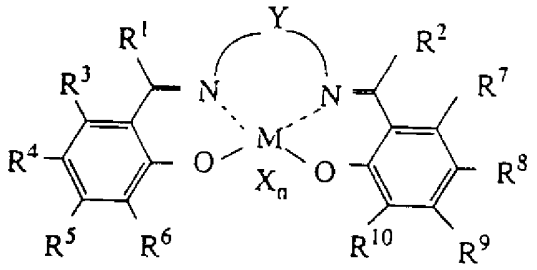
五、發明說明（100）

Y 為一二價鍵基，含有至少一元素，選自氧、硫、碳、氮、磷、矽、硒、錫和硼、且當係一煙基時，煙基具有 3 或更多個碳原子。

較佳者在式（II）中之 R^6 和 R^{10} 至少有一為鹵素原子、煙基、雜環化合物殘部、含氧基、含氮基、含硼基、含硫基、含磷基、含矽基、含鍺基或含錫基，特別二者皆然。

作為在式（II）中之 M、R^1 至 R^{10} 和 X 者，可以分別採用與在式（I）中所述用於 M，R^1 至 R^6 和 X 相同之基。Y 之特別實例將於稍後說明。

式（II）所代表之過渡金屬化合物較佳為如下式（II-a）所代表之過渡金屬化合物：



（II-a）

其中 M 為週期表中第 3 族至第 11族，較佳為第 4 或第 5 族，更佳為第 4 族之過渡金屬原子，例如鈦、鋯和鉿，尤其是鈦。

R^1 至 R^{10} 可為相同或不同，且各為為一氫原子、鹵素原子、煙基、煙取代之矽烷基、烷氧基、芳氧基、酯基、醯胺基、胺基、磺醯胺基、氰基或硝基、且其中之二或多個基可被互相鍵結成環。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（101）

n為滿足M之價數之數，通常為0至4之一整數，較佳為1至4，更佳為1至3。

X為一氫原子、鹵素原子、1至20個碳原子之煙基、含氧基、含硫基或含矽基，且當n為2或更大時，多個基可為相同或不同，而且可以互相鍵結成環。

Y為一二價鍵基，至少含一元素，選自包括氧、硫、碳、氮、磷、矽、硒、錫和硼之組合，且當為一煙基時，該煙基具有3或更多個碳原子。

鍵基Y的主鏈具有一結構，較佳含3至40，更佳為4至10個原子。鍵基可以具有一取代基。

較佳者在式(II-a)中R^6至R^{10}至少有一，且較佳為兩者，為鹵素原子、煙基、煙取代之矽烷基、烷氧基、芳氧基、酯基、醯胺基、胺基、磺醯胺基、氰基或硝基。

在式(II-a)中X和R^1至R^{10}之特別實例與在式(I)和(I-a)中所示X和R^1至R^6相同。X之特別適合者為鹵素原子，1至20個碳原子之煙基或亞磺酸酯基。當n為2或更大時，多個X基可被互相鍵結成環，如芳香族環或脂肪族環。

二價鍵基之特定實例包括硫族原子，其如-O-，-S-和-Se-；含氮基或含磷-基，其如-NH-、$-N(CH_3)-$、-PH-和$-P(CH_3)-$；含矽基如$-SiH_2-$和$Si(CH_3)_2$；含錫基如$-SnH_2-$和$-Sn(CH_3)_2-$；以及含硼基，如-BH-、$-B(CH_3)$和-BF。煙基之實例包括含有3至20個碳原子之飽和煙基其如$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_5-$和$-(CH_2)_6-$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（102）

；環狀飽和煙基如亞環己基和環伸己基；此等飽和煙基之中為局部被取代以1至10個基或原子，選自煙基、鹵素原子（例如氟氯和溴）與雜原子（例如氧、硫、氮、磷、矽、硒、錫和硼）；6至20個碳原子之環煙物殘部，其如苯、萘和蒽；含雜原子和3至20個碳原子環狀化合物之殘基，其如吡啶、哇啉、嗆吩和呋喃。

式（II）所代表過渡金屬化合物之實例列示如下，但過渡金屬化合物並非以此為限。

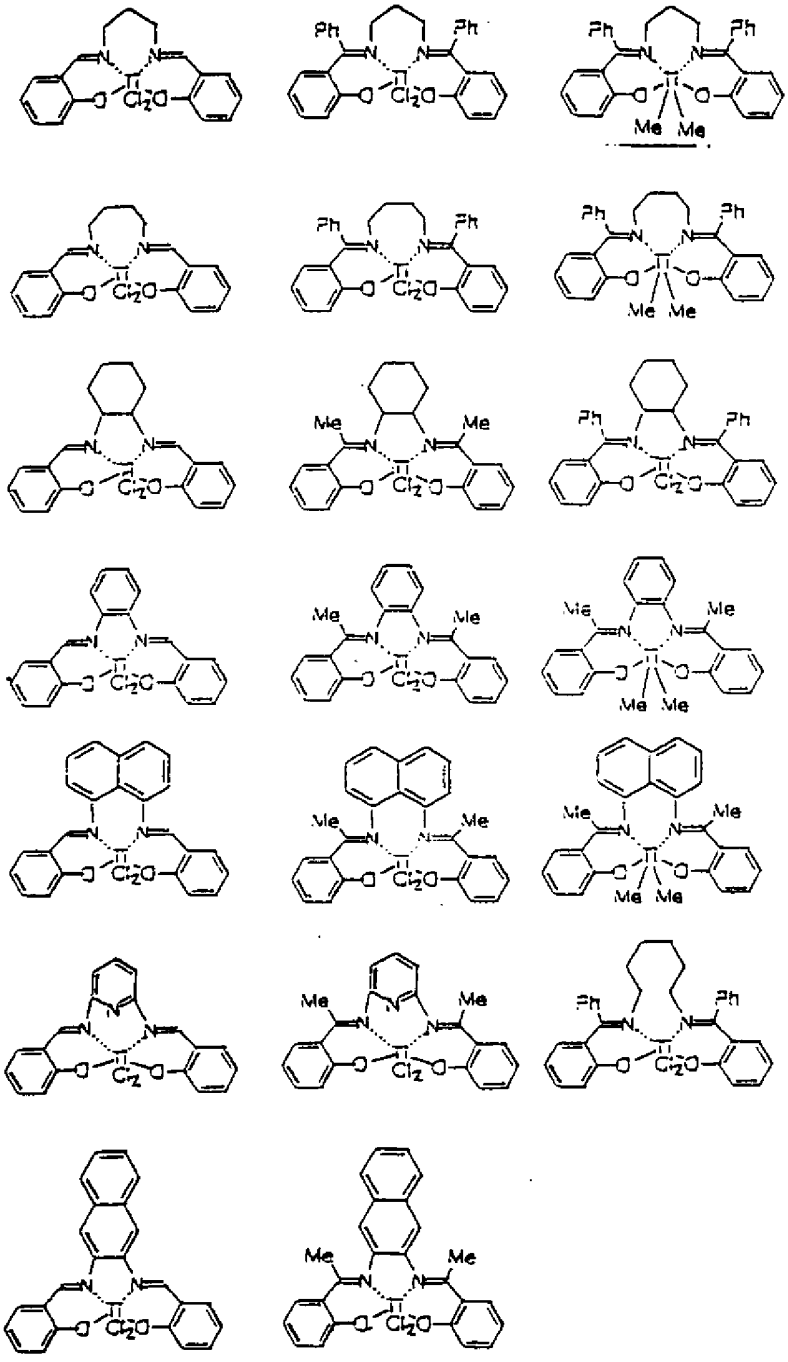
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

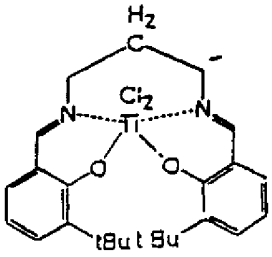
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

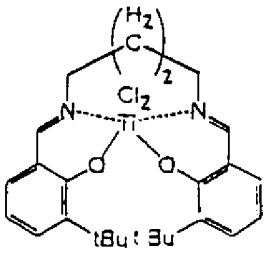
五、發明說明（107）

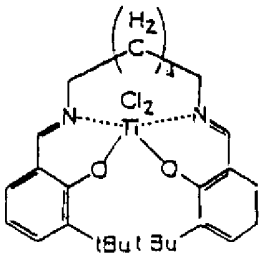


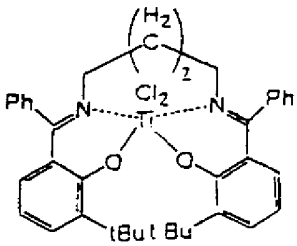
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

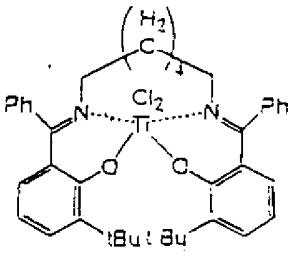
五、發明說明（104）

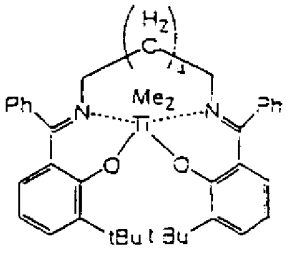


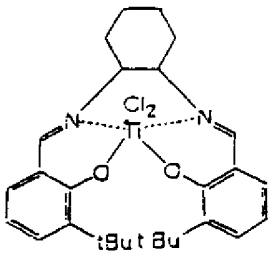


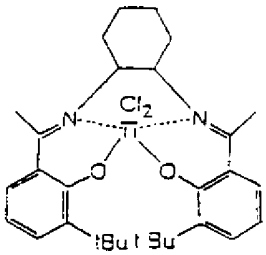


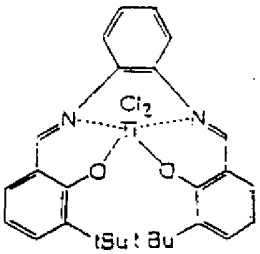


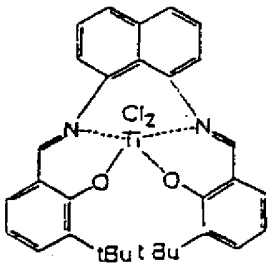


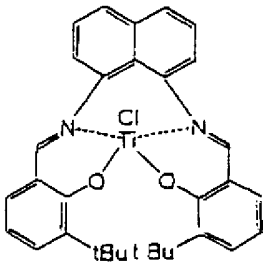


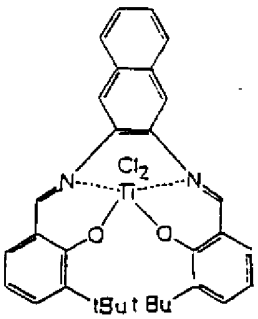


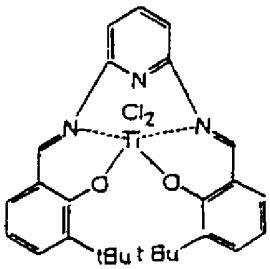


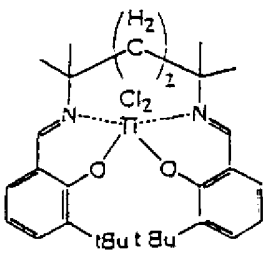


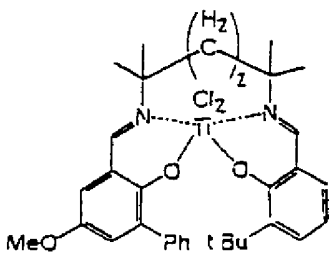












-106-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（105）

在以上各例中，Me為甲基，Ph為苯基。

在本發明中，過渡金屬化合物中之鈦，若被鈦以外之金屬如鋯或鉿所置換者，亦可用於上列化合物。

在根據本發明之第二種烯煙聚合觸媒中，過渡金屬化合物（A'），可以與先前所述過渡金屬化合物（A）合併使用。其他過渡金屬化合物之實例包括前述之化合物（a-1）至（a-8）。

根據本發明在第二種烯煙聚合觸媒中，有機金屬化合物（B-1），有機鋁氧-化合物（B-2）和與過渡金屬化合物（A'）作用形成一離子對之化合物等實例，包括前已說明者。

根據本發明在第二種烯煙聚合觸媒中，前述載體（C）可視需要，在除上述過渡金屬化合物（A'）和至少一種選自有機金屬化合物（B-1）、有機鋁氧-化合物（B-2）和被離子化之離子化合物（B-3）等之化合物（B）之外，如同在第一種烯煙聚合觸媒之中而予採用。另外，前述特別之有機化合物（D）也可視需要使用。

第2圖表示根據本發明製備第二種烯煙聚合觸媒之步驟。

根據本發明之第二種烯煙聚合觸媒可被用於在與前述第一種烯煙聚合觸媒相同之條件下聚合相同之烯煙。

新穎過渡金屬化合物

根據本發明之新穎過渡金屬化合物以下式（III）代表：

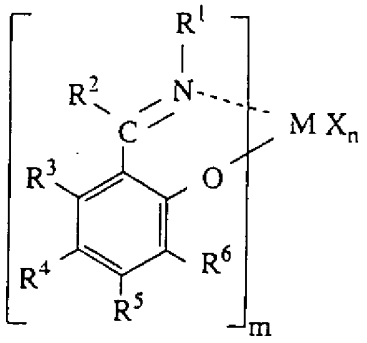
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（108）



(III)

其中M為週期表中第4族或第5族之過渡金屬原子，

m為1至3之一整數，

R^1為一烴基、烴取代之矽烷基、烴取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酯基、硫酯基、磺酸酯基或羥基。

R^2至R^5可為相同或不同，且各自為一氫原子、鹵素原子、烴基、雜環化合物殘部、烴取代之矽烷基、烴取代之矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基、胺基、亞胺基、磺酸酯基、磺醯胺基、氰基、硝基、羧基、磺基、硫醇基或羥基。

R^6為一氫原子、烴基、烴取代矽烷基、烴取代矽烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酯基、硫酯基、醯胺基、醯亞胺基、亞胺基、磺酸酯基、磺醯胺基或氰基。

R^1至R^6中之二或多個基可以相互鍵結成環。

當m為2或更大時，R^1至R^6各基中之兩個可以相互鍵結，其條件為各R^1基不互相鍵結。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

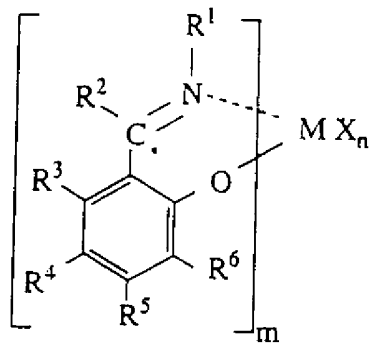
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（107）

n 為滿足 M 之價數之數，且

X 為一鹵素原子，烴基，含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含鋁基、含磷基、含鹵素基、雜環化合物殘部、含矽基、含鍺基或含錫基，且當 n 為 2 或更大時，多個 X 基可為相同或不同，而且可以互相鍵結成環。

如式（III）之過渡金屬化合物，較佳之過渡金屬化合物如下式（III-a）所示。



（III-a）

在式（III-a）中，M 為週期表中第 4 族或第 5 族之過渡金屬原子，尤其指鈦、鋯、鉿、釩、鈮或鉭。

m 為 1 至 3 之一整數，較佳為 2。

R^1 至 R^5 可為相同或不同，且各自為一烴基、烷氧基或烴取代之矽烷基。

R^6 一鹵素原子、烴基、烴取代之矽烷基、烷氧基、烷硫基或氰基。

R^1 至 R^6 之二或多個基可以互相鍵結成環。

當 m 為 2 或更大時，R^1 至 R^6 各基中之二個可以互相鍵結，其條件為各 R^1 基不互相鍵結。

n 為滿足 M 之價數之數。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（108）

X 為鹵素原子、煙基、含氧基、含硫基、含氮基、含鹵素基或含矽基。

較佳之 X 基為一鹵素原子，1 至 20個碳原子之煙基，1 至 20個碳原子之鹵烷基，含氧基，含硫基或含矽基。

當 n 為 2 或更大時，多個 X 基可為相同或不同，而且可以互相鍵結成環。

R^1 至 R^6 和 X 之特定實例包括如上述（I）所說明者。

新穎過渡金屬化合物之若干實例列後。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

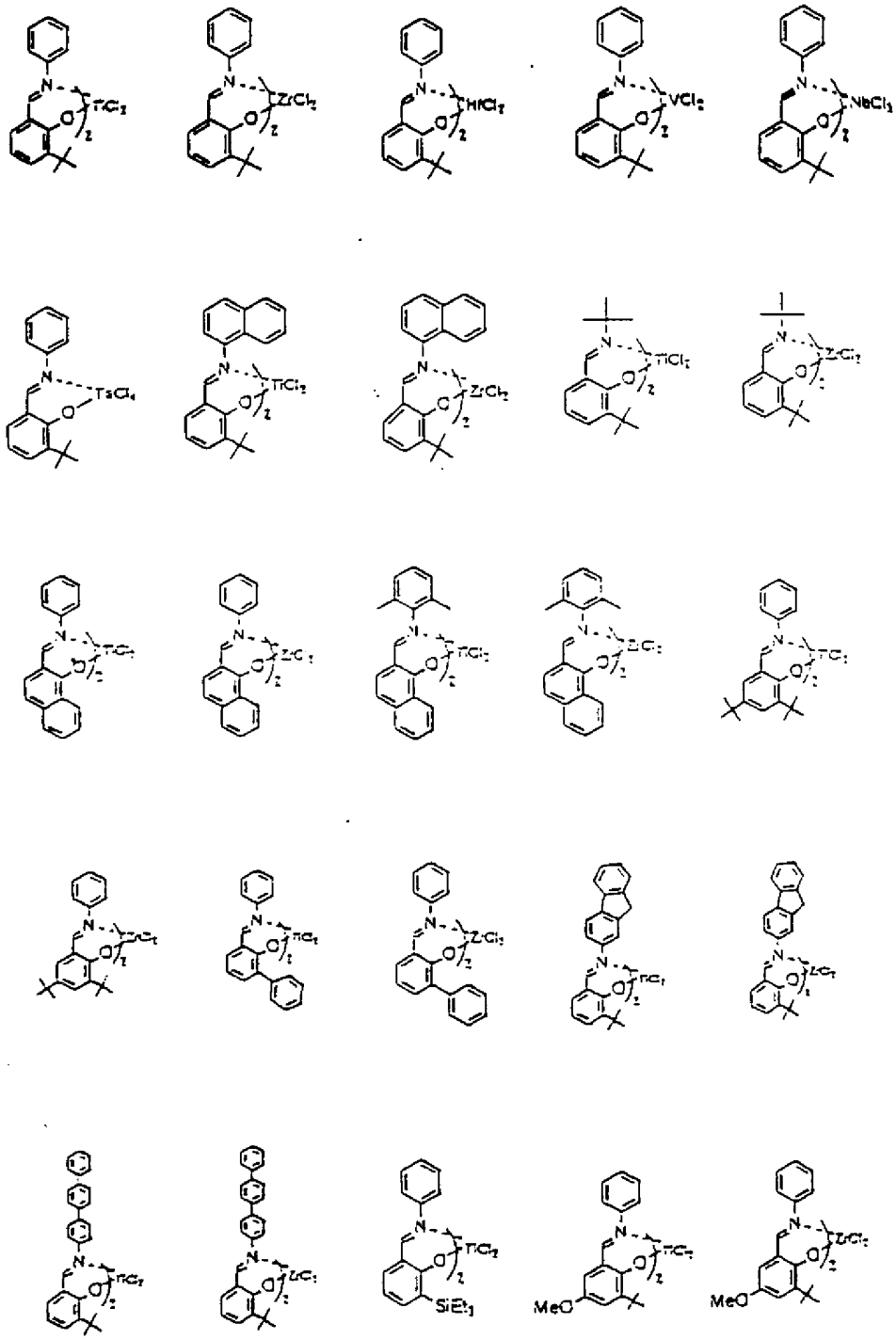
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（109）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

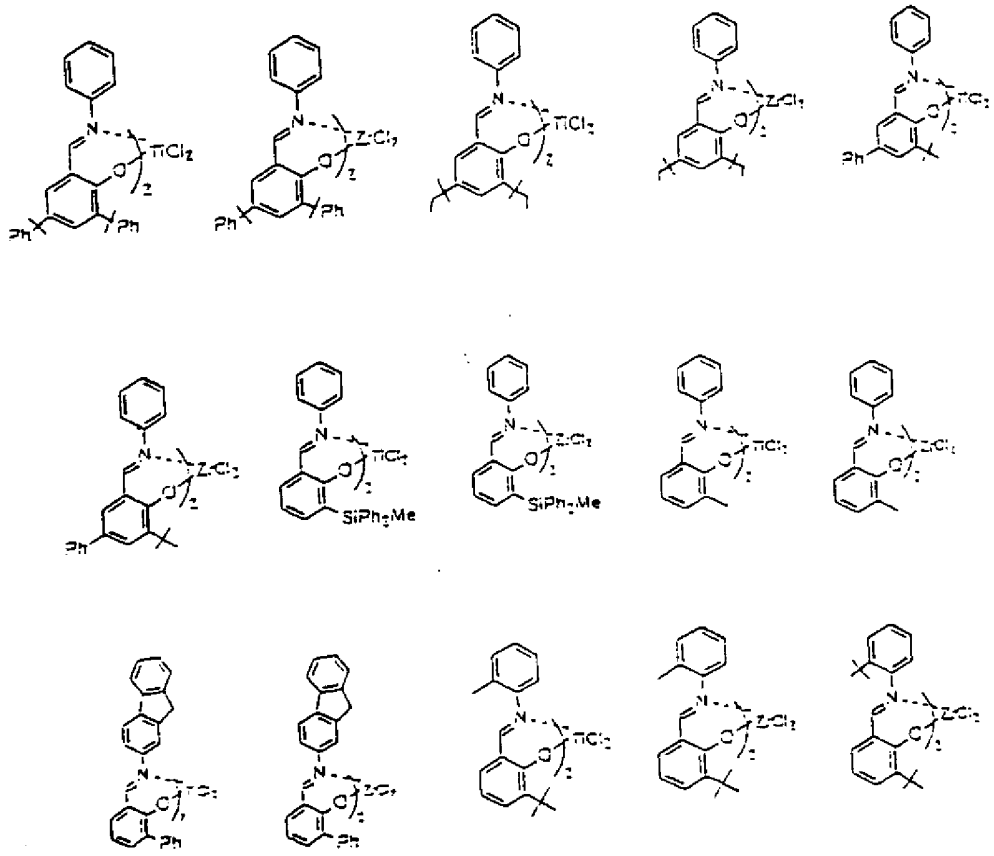
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（110）



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

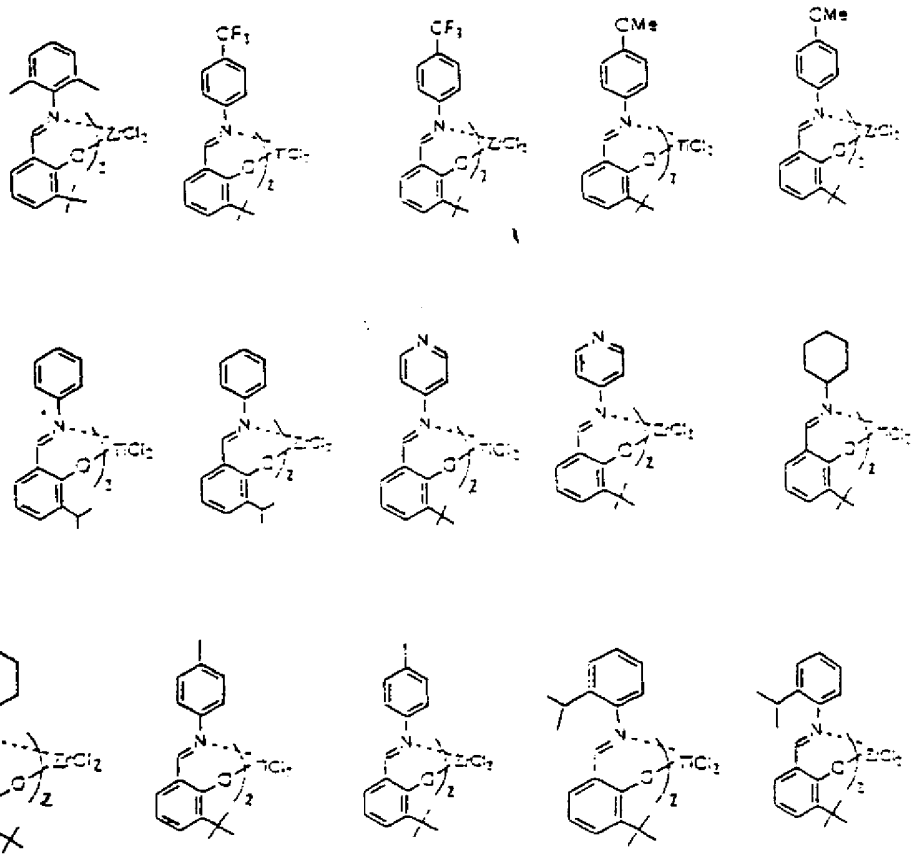
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（111）

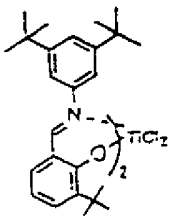


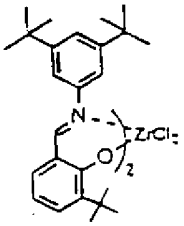
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

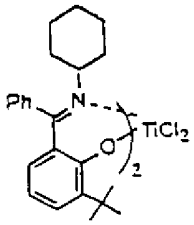
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

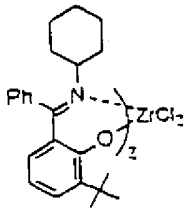
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

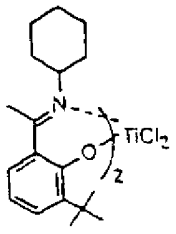
五、發明說明（112）

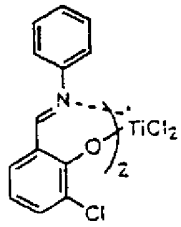


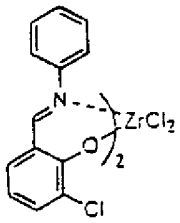


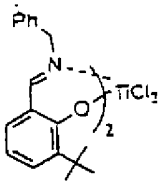


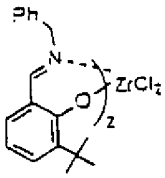


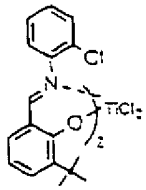


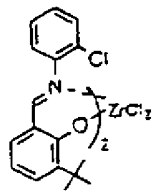


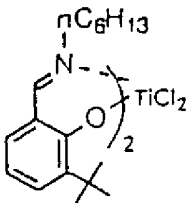


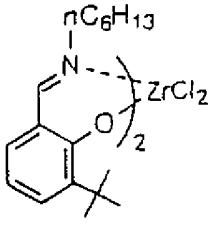












（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（11）

製備過渡金屬化合物之一般方法

式（I）、（II）和（III）等過渡金屬化合物可用任何方法製備而無特別限制、例如下述之情形。首先，含過渡金屬化合物之配合基可以得自於以水楊醛化合物與第一胺化合物 R^1-NH_2 式（其中 R^1 意義如前述）作用，後者如苯胺化合物或烷基胺化合物。更詳言之，兩種起始化合物被溶於一溶劑中，其為常用於此等反應者，較佳之醇類如甲醇和乙醇，以及煙溶劑如甲苯。所得溶液於室溫攪拌約1至48小時至於迴流溫度以獲得對等之配合基於良好之產率。

在配合基之製備中，例如酸觸媒之觸媒，其如甲酸、乙酸和甲苯磺酸等，可被採用。為使反應有效進行，也可使用脫水劑如分子篩，硫酸鎂和硫酸鈉，或以Dean Stark法脫水。

如是所得配合基然後與含過渡金屬M之化合物作用而合成所需之過渡金屬化合物。特別是，配合基被溶於溶劑之中，視需要與鹼接觸而製成酚鹽，繼而與如鹵化金屬或烷基化金屬之金屬化合物於低溫混合，攪拌約1至48小時，於-78℃至室溫，或在迴流下進行。通常用於如此反應之溶劑皆使用，較佳為極性溶劑如醚類，例如四氫呋喃（THF），和煙溶劑如甲苯。可用於製備酚鹽之鹼，其實例包括金屬鹽，如鋰鹽（例如正丁基鋰）和鈉鹽（例如氫化鈉），和有機鹼之如三乙基胺和吡啶等，但不以此為限。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（114）

隨化合物之性質，製備酚鹽之步驟可被省略，而配合基可以直接與金屬化合物作用而合成對應之過渡金屬化合物。

另外，可以使在所合成化合物中之過渡金屬M以習用方法用其他過渡金屬置換。再者，R^1至R^6之任一基，其為H者可以在任何合成步驟以H以外之任何取代基取代之。

式(III)，較佳為式(III-a)，所代表之新穎過渡金屬化合物，可以優先被用作烯煙聚合觸媒。

如此過渡金屬化合物用作烯煙聚合觸媒，則可以高聚合活性合成狹窄分子量分佈之(其)聚合物。

α-烯煙／共軛二烯共聚物

根據本發明之α-烯煙／共軛二烯共聚物，含有1至99.9莫耳%衍生自-α-烯煙之構成單元，和99至0.1莫耳%衍生自共軛二烯之構成單元，且較佳為含有50至99.9莫耳%衍生自α-烯煙構成單元和50至0.1莫耳%衍生自共軛二烯之構成單元。

α-烯煙之實例包括與上述相同之2至30，較佳為2至20個碳原子之直鏈或分枝α-烯煙。其間，較佳者為乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。特佳者為乙烯和丙烯。此等α-烯煙可以單獨或以二或多種合併使用。

共軛二烯之實例包括4至30，較佳為4至20個碳原子之脂肪族共軛二烯，其如1,3-丁二烯、異戊間二烯、氯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（115）

丁二烯、1,3-環己二烯、1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯，1,3-己二烯和1,3-辛二烯。此等共軛二烯可以單獨或合併二或多種使用。

在α-烯煙與共軛二烯之共聚合中，可再採用非共軛二烯或多元烯，其實例包括1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,5-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亞乙基原冰片烯、乙烯基原冰片烯、二環戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亞乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯。

在本發明之α-烯煙／共軛二烯共聚物之聚合物鏈中，衍生自共軛二烯之1,2-環戊烷骨架含量不多於1莫耳%，較佳者以如此之含量使1.2-環戊二烯之骨架可被視為幾乎不存在（亦即少於0.1莫耳%）。當1,2-環戊烷骨架之含量少於0.1莫耳%時，此含量被視為低於可測限度，並且不列入所有共軛二烯單元之計算。

在本發明之α-烯煙／共軛二烯共聚物之聚合物鏈中，1,2-環戊烷骨架對所有二烯單元之比例不多於20%，較佳不多於10%。其他二烯插入物（例如1,4-順，1,4-反，1,2-乙烯基）在α-烯煙／共軛二烯共聚物中之比例為不一定。各項比例可根據載於Dic Makromolekulare Chemie(高分子化學)"第192卷，第2591頁(1991)之方法用 ^{13}C-NMR和 ^{1}H-NMR測定。

α-烯煙／共軛二烯共聚物具有不大於3.5之分子量分佈(Mw/Mn)和均勻的組成分佈。共聚物之重量平均分子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（11b）

量（Mw）不小於1,000，較佳為不少於5000。

因為α-烯煙／共軛二烯共聚物在其主鏈或側鏈中具有雙鍵，故可予各種改質。例如，藉由過氧化物改質，雙鍵可被環氧化而以高反應率之環氧基引入聚合物中。如此之改質使共聚物可以用作一種熱塑性樹脂或一種反應性樹脂。雙鍵也可被利用於Diels-Alder反應或Michael加成反應。另外，若共聚物在主鏈中具有雙鍵，則共聚物可以被選擇性氫化雙鍵使其飽和而改進耐熱性和耐臭氧性。

本發明之α-烯煙／共軛二烯共聚物可以用不飽和羧酸或其衍生物或芳香乙烯基化合物，以局部或全部予以改質，且改質程度較佳在0.01至10重量%之範圍內。

改質所用單體（下稱「接枝單體」），例如為一種不飽和羧酸，其衍生物或芳香乙烯基化合物。不飽和羧酸實例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸和衣康酸。不飽和羧酸衍生物之實例包括該酸之酸酐、酯、醯胺、醯甘胺和金屬鹽，其如馬來酸酐、檸康酐、衣康酐、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、馬來酸單乙酯、馬來酸二乙酯、富馬酸單甲酯、富馬酸二甲酯、衣康酸單甲酯、衣康酸二乙酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、馬來酸單醯胺、馬來酸二醯胺、馬來酸-N-單乙醯胺、馬來酸-N,N-二乙醯胺、馬來酸-N-單丁醯胺、馬來酸-N,N-二丁醯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（117）

胺、富馬酸單醯胺、富馬酸二醯胺、富馬酸-N-單乙醯胺、富馬酸-N,N-二乙醯胺、富馬酸-N-單丁醯胺、富馬酸-N,N-二丁醯胺、馬來醯亞胺、N-丁基馬來醯亞胺、N-苯基馬來醯亞胺、丙烯酸鈉、甲基丙烯酸鈉、丙烯酸鉀和甲基丙烯酸鉀。作為接枝單體，最好用馬來酸酐。

芳香乙烯基化合物之實例包括：

苯乙烯；

單或多烷基苯乙烯、其如鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、鄰、對-二甲基苯乙烯、鄰-乙基苯乙烯、間-乙基苯乙烯和對-乙基苯乙烯；

含官能基苯乙烯衍生物，如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙烯基苯甲酯、羥基苯乙烯、鄰-氯苯乙烯、對-氯苯乙烯和二乙烯基苯；和

其他如3-苯基丙烯、4-苯基丁烯和α-甲基苯乙烯。其間以苯乙烯或4-甲氧基苯乙烯為較佳。

關於用接枝單體在α-烯煙／共軛二烯共聚物上作接枝共聚合以製備改質共聚物，已有各種方法。

例如，α-烯煙／共軛二烯共聚物與接枝單體，在或有或無溶劑和或有或無自由基起始劑之中，於高溫加熱而進行接枝共聚合。在此反應中，各接枝單體可以合併使用。

為求製備具有0.01至30重量%接枝比率之局部或全部接枝改質之α-烯煙／共軛二烯共聚物，較佳為基於工

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（118）

業生產之觀點，製成具有高接枝比率之接枝改質α-烯煙／共軛二烯共聚物，然後將如此經接枝改質之α-烯煙／共軛二烯共聚物，用來經改質之α-烯煙／共軛二烯共聚物調整接枝比率，其原因是在組成中接枝單體之濃度可依需要而調整。然也可以自始即以定量之接枝單體與α-烯煙／共軛二烯共聚物摻合而進行接枝改質。

關於α-烯煙／共軛二烯共聚物用接枝單體之改質程度，對整個樹脂組成之接枝比率，較佳在0.01至30重量%，特佳者在0.05至10重量%之範圍內。

本發明之α-烯煙／共軛二烯共聚物（包括上述改質產品）可以摻合以(i)聚烯煙樹脂以及適量之(ii)填料，使成各種樹脂組成物作為各種用途。

(i)聚烯煙樹脂

可與本發明α-烯煙／共軛二烯共聚物摻合之聚烯煙樹脂(i)可以是任何結晶態聚烯煙和非晶態聚烯煙，或為此等聚烯煙樹脂之混合物。

結晶態聚烯煙為，例如2至20個碳原子之α-烯煙或環烯煙之均聚物或共聚物。非晶態聚烯煙為例如一或多種2至20個碳原子之α-烯煙與一或多種環烯煙之共聚物。

2至20個碳原子之α-烯煙之實例包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、4,4-二甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、4-乙基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、1-辛

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（119）

烯、3-甲基-1-丁烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-廿碳烯。

環烯烴之實例包括環戊烯、環庚烯、環己烯、原冰片烯、5-乙基-2-原冰片烯、四環十二碳烯和2-乙基-1,4,5,8-二伸甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫萘。

結晶態聚烯烴樹脂之實例包括下列(1)至(11)各(共)聚合物。此等聚合物中以(3)與(5)之共聚物為特別適合。

(1)乙烯均聚物(產自低壓和高壓之任何方法)

(2)乙烯與不多於20莫耳%之另一α-烯烴、乙烯基單體(例如乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯)或環烯烴之共聚物

(3)丙烯均聚物

(4)丙烯與不多於20莫耳%之另一α-烯烴之隨機共聚物

(5)丙烯與不多於30莫耳%之另一α-烯烴之嵌塊共聚物

(6)1-丁烯均聚物

(7)1-丁烯與不多於20莫耳%之另一α-烯烴之隨機共聚物

(8)4-甲基-1-戊烯均聚物

(9)4-甲基-1-戊烯與不多於20莫耳%之另一α-烯烴之隨機共聚物

(10)環戊烯均聚物

(11)環戊烯與不多於20莫耳%之另一α-烯烴之隨機

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（120）

共聚物

作為以上(1)至(11)各(共)聚合物中之「另一α-烯煙」，以上述之乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯或1-辛烯較佳為適用。作為環烯煙者，環戊烯、環己烯、原冰片烯或四環十二碳烯為比較適合。

結晶態聚烯煙樹脂應有0.01至100克／10分鐘，較佳0.3至70克／10分鐘之熔流率（根據ASTM D1238-65T於230℃在2.16公斤負載下測定），且用X光繞射儀測定之結晶度通常為5至100%，較佳為20至80%。

結晶態聚烯煙樹脂可用習知方法製備。

非晶態聚烯煙樹脂之實例包括下列(共)聚合物。

(1)原冰片烯均聚物

(2)乙烯與原冰片烯共聚物，或乙烯、原冰片烯與另一α-烯煙之共聚物。

(3)乙烯與四環十二碳烯共聚物，或乙烯、四環十二碳烯和另一α-烯煙之共聚物。

(ii)填料

作為可與本發明α-烯煙／共軛二烯共聚物摻合之填料(ii)，通常使用即可使用而無特別限制。

無機填料之實例包括：

粉碎填料，其如矽酸鹽（例如粉碎之滑石、高嶺土、經煅燒之黏土、葉蠟石、絹雲母、矽灰石）、碳酸鹽（沈澱碳酸鈣、重碳酸鈣、碳酸鎂）氫氧化物（例如氫氧化鋁、氫氧化鎂）氧化物（例如氧化鋅、鋅白、氧化鎂）、和

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（121）

合成矽酸或矽酸鹽（例如水合矽酸鈣、水合矽酸鋁、水合矽酸、矽酸酐）；

片狀填料如雲母；纖狀填料，其如鹼性硫酸鎂晶鬚、鈦酸鈣晶鬚、硼酸鋁晶鬚、海泡石、PMF(經加工之礦物纖維-processed mineral fiber)、硬矽鈣石、鈦酸鉀和鈣矽礬；和

氣球填料，其如玻璃氣球和飄灰氣球。

此等填料可以單獨或以二或多種合併使用。

當α-烯煙／共軛二烯共聚物與聚烯煙樹脂(i)和填料(ii)摻合，以100份α-烯煙／共軛二烯共聚物，聚烯煙樹脂(i)和填料(ii)之總重量為基礎，應含10至90重量份，較佳為15至80重量，更佳為20至75重量份之α-烯煙／共軛二烯共聚物。

如果α-烯煙／共軛二烯共聚物依此量被使用，則所得α-烯煙／共軛二烯共聚物之組成物具有優異之可模塑性，而且能夠提供不但具有優異耐衝擊性、耐候性和熱穩定性之模製品，而且其剛性、強度和耐熱性亦甚優良。

聚烯煙樹脂(i)含量為1至99重量份，較佳為10至85重量份，更佳為10至85重量份而基於所得組成物總計為100重量份。

如果聚烯煙樹脂(i)以此用量，則得不但有優良之耐衝擊性和耐冷性，而且也有優異之剛性、強度、耐熱性和可模塑性之組成物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（122）

所含填料（ii）之用量為0至40重量份，較佳為0至30重量份，基於所得組成物總量為100重量份。如果所含填料（ii）為用此量，則可得具有優異剛性，表現外觀和耐熱性之組成物。

此外，對於α-烯烴／共軛二烯共聚物組成物，各種添加物，其如成核劑、抗氧化劑、氫氯酸吸收劑、熱穩定劑、光穩定劑、紫外光吸收劑、潤滑劑、抗靜電劑、阻焰劑、顏料、染料、擴散劑、銅害抑制劑（Copper harm inhibitor）、中和劑、起泡劑、助塑劑、抗泡劑、交聯劑、交聯助劑、交聯加速劑、流性改良劑（如過氧化物）、加工助劑、耐候穩定劑和起霜抑制劑等，可依無礙本發明目的之用量加入。適當之添加物可用二或多種合併加入。

發明功效

根據本發明之烯烴聚合觸媒展現在烯烴上之高聚合活性。

當α-烯烴與共軛二烯共聚時，可以產生在聚合物鏈中幾乎無1，2-環戊烷骨架之聚合物。

根據本發明之新穎過渡金屬化合物對烯烴聚合觸媒有效，並提供具高聚合活性而分子量分佈狹窄之烯烴（共）聚合物。

根據本發明之α-烯烴／共軛二烯共聚物具有狹窄的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（127）

分子量分佈，且在聚合物鏈中幾乎不含環戊烷架構。

實施例

本發明再參考以下各實施例作進一步說明，但須知本發明並非受限於此等實施例。

各合成例所得化合物之結構是用270MHz之 ^{1}H-NMR Japan Electron Optics Laboratory Co.,Ltd.(日本光電實驗室有限公司之GSH-270)，FT-IR(SHIMAZU FTIR-8200D)，FD-質譜法(Japan Electron Opticsa Laboratory Co.,Ltd.之SX-102A)、金屬含量分析儀(SHIMAZU ICPS-8000，乾灰化後用稀硝酸溶解之ICP法)和碳、氫、氮含量分析儀(Helaus 公司之CHNO型)等儀器測定。

化合物A-1和B-1之結構另再用X光結晶結構分析法決定。量測是用Rigaku AFCTR四軸繞射儀產生Mo-K之α-射線照射。結構分析用直接法(SIR 92)，且結構之最佳化是根據TeXan結晶結構分析程序。

再者，固有黏度〔η〕在十氫萘中於135℃測定。分子量分佈(Mw/Mn)以氣體滲透色層分析法(GPC)用鄰-二氯苯作溶劑而於140℃量測。

各配合基之特定合成列後。

配合基合成例1

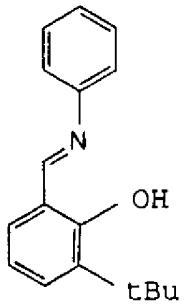
配合基(L1)之合成

對一100毫升之反應器用氮澈底沖刷，加入40毫升乙醇、0.71克(7.62毫莫耳)之苯胺和1.35克(7.58毫莫耳)之3-第三-丁基水楊酐，在室溫攪拌24小時。在減壓下

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（124）

除去溶劑以濃縮反應溶液。然後，再加入40毫升乙醇，在室溫攪拌混合物12小時。在減壓下濃縮反應溶液而獲得1.83克（7.23毫莫耳，產率：95%）以下式（L1）所代表橙色油狀化合物。



L1

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.47 (s, 9H), 6.88 (dd, 1H), 7.24-7.31 (m, 4H), 7.38-7.46 (m, 3H), 8.64 (s, 1H), 13.95 (s, 1H)

IR (neat): 1575, 1590, 1610 cm^{-1}

FD-質譜法：253

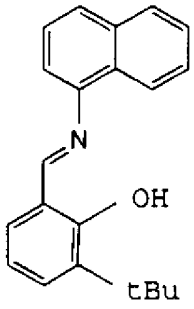
配合基合成例2

配合基（L2）之合成

對一100毫升之反應器用氬澈底沖刷，加入30毫升乙醇、1.34克（9.99毫莫耳）之a-萘胺和1.40克（7.86毫莫耳）之3-第三-丁基水楊酐，加入5克分子篩3A之後，在迴流中攪拌混合物8小時，然後在室溫中攪拌12小時。在減壓下濃縮反應溶液，並用矽石凝膠柱純化餘物而獲2.35克（7.75毫莫耳，98%產率）之橙色油狀化合物，以下式（L2）代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（115）



L2

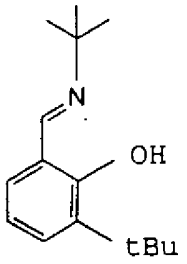
^{1}H-NMR (CDCl3): 1.50 (s, 9H), 6.90-7.90 (m, 11H), 8.30-8.50 (m, 1H), 13.90 (s, 1H)

FD-質譜法：303

配合基合成例3

配合基(L3)之合成

對一100毫升之反應器用氮澈底沖刷，加入30毫升乙醇、0.90克(12.0毫莫耳)之第三丁基胺和1.78克(10.0毫莫耳)之3-第三-丁基水楊酐，在加入5克分子篩3A之後，在室溫攪拌混合物12小時，在減壓下濃縮反應溶液，並用矽石凝膠柱純化餘物而獲2.17克(9.3毫莫耳，93%產率)之螢光黃色油狀化合物，以下式(L3)代表。



L3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（126）

^{1}H-NMR (CDCl3): 1.20 (s, 9H), 1.42 (s, 9H), 6.50-7.50 (m, 3H), 8.38 (s, 1H), 13.80 (s, 1H)

FD-質譜法：233

配合基合成例4-42

配合基L4至L42以與前述配合基各合成例相似情形合成。

各基之結構確認是用 ^{1}H-NMR和FD-質譜儀。

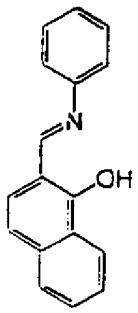
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

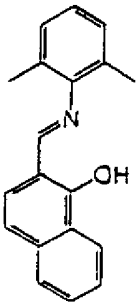
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

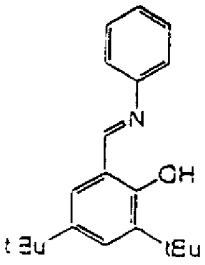
五、發明說明（127）



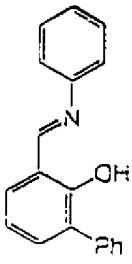
L4



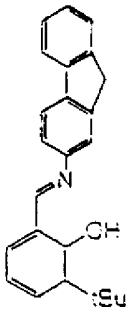
L5



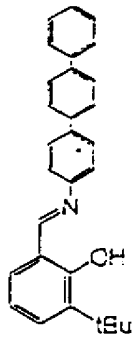
L6



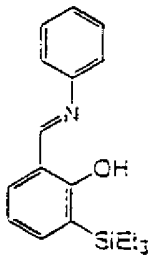
L7



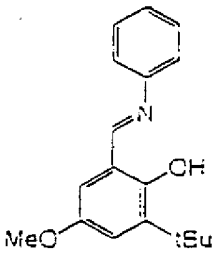
L8



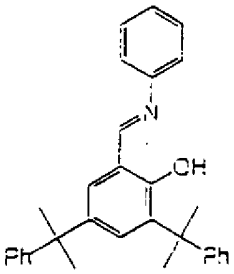
L9



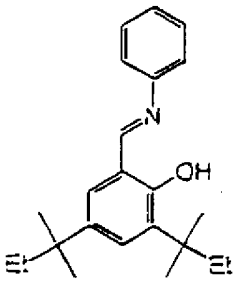
L10



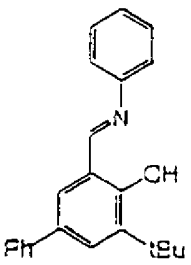
L11



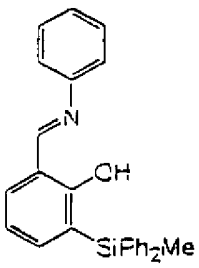
L12



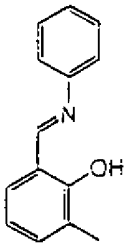
L13



L14



L15



L16

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

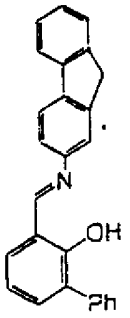
訂

線

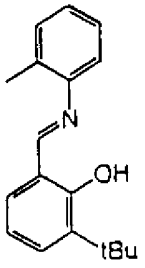
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

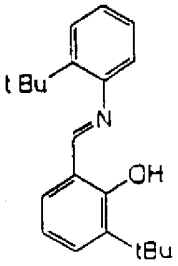
五、發明說明（128）



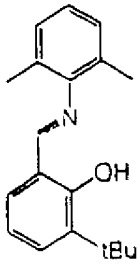
L17



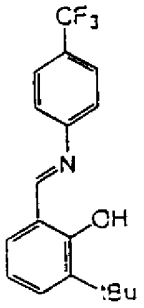
L18



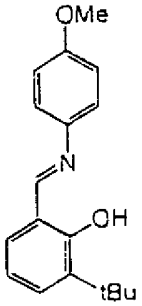
L19



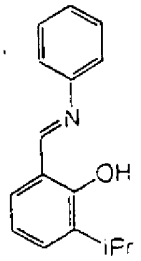
L20



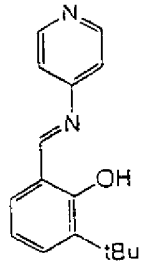
L21



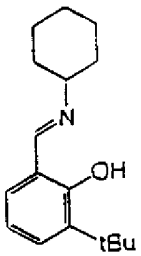
L22



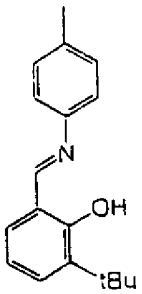
L23



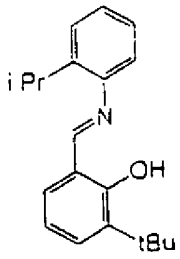
L24



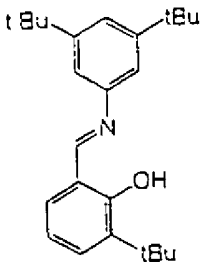
L25



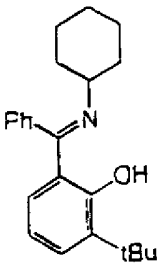
L26



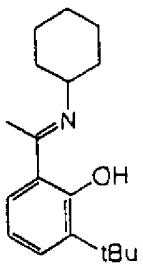
L27



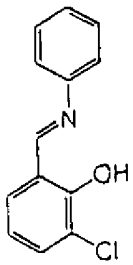
L28



L29



L30



L31

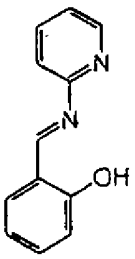
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

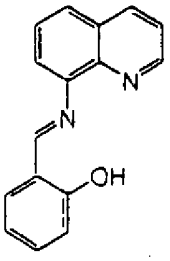
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

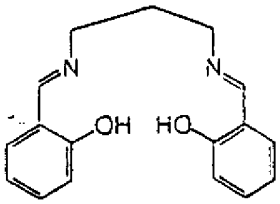
五、發明說明（29）



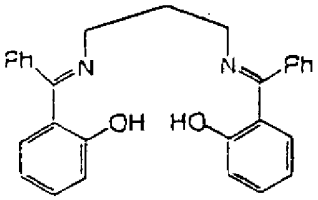
L32



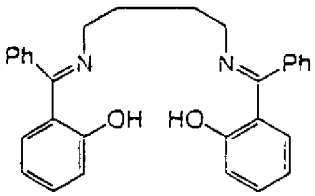
L33



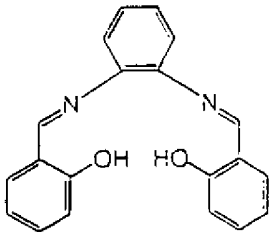
L34



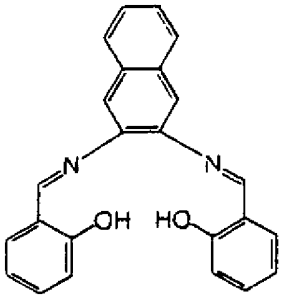
L35



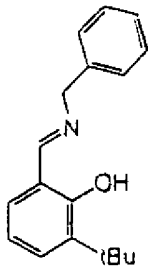
L36



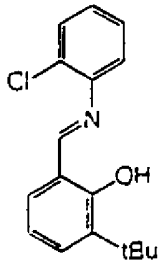
L37



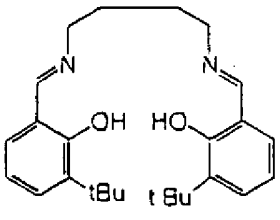
L38



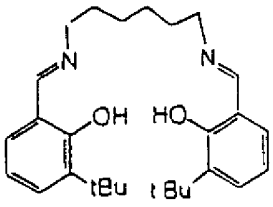
L39



L40



L41



L42

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（130）

根據本發明過渡金屬化合物之特定合成方法列後。

化合物A1之合成

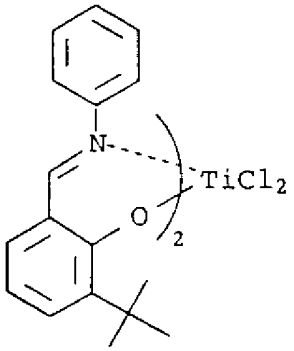
對一300毫升反應器澈底乾燥，並用氮氣沖刷，加入1.785克（7.05毫莫耳）之L1化合物和100毫升二乙基醚，使冷卻至-78℃並予攪拌。在歷時5分鐘中逐滴加入4.78毫升正-丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，7.40毫莫耳）之後，緩慢升高溫度至室溫，於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。將此溶液逐滴加至一混合物中，其為由7.05毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，3.53毫莫耳）和40毫升已冷卻至-78℃之二乙基醚所形成。

在逐滴加入完成後，溫度在攪拌中緩慢升至室溫。在室溫再另攪拌8小時後，用玻璃濾器過濾反應溶液，所得固體用50毫升二氯甲烷溶解並清洗以除去不溶物。濾液在減壓下被濃縮，而所沈澱之固體被溶於10毫升二氯甲烷中。然後對此溶液於攪拌中慢慢加入70毫升戊烷。將混合物置於室溫沈澱出紅棕色結晶。用玻璃濾器過濾分離出結晶，用戊烷清洗，然後真空乾燥而獲1.34克（2.15毫莫耳，產率：61%）紅棕色結晶之化合物A-1，如下式所代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（14）

化合物A1



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.35 (s, 18H), 6.82-7.43 (m, 16H), 8.07 (s, 2H)

IR (KBr): 1550, 1590, 1600 cm^{-1}

FD-質譜法：622(M+)

元素分析：

Ti: 7.7 % (7.7)

C: 65.8 % (65.5), H: 6.0 % (5.8), N: 4.5 % (4.5)

括符內為計算值。

熔點：265℃

X光結晶結構分析：化合物A-1之結構見第3圖。

合成例2

化合物B-1之合成

對一200毫升反應器澈底乾燥並沖以氮氣，加入1.53克(6.04毫莫耳)之L1化合物和60毫升之四氫呋喃、被冷卻至-78℃並予攪拌。歷5分鐘逐滴加入4.1毫升正-丁基鋰(1.55毫莫耳／毫升正庚烷溶液，6.34毫莫耳)，溫

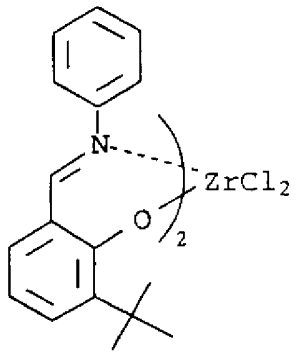
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（13）

度緩慢升至室溫，繼續在室溫攪拌4小時。對反應溶液加入10毫升四氫呋喃，將此溶液緩慢加至0.70克四氯化鋯在30毫升已先冷卻至-78℃之四氫呋喃之溶液中（純度99.9%，3.02毫莫耳）。加入之後，溫度緩慢升至室溫。在室溫攪拌反應溶液2小時，然後再在迴流下攪拌4小時。

在減壓下濃縮反應溶液，被沈澱之固體被流以50毫升二氯甲烷，並用玻璃濾器過濾以除去不溶物。濾液在減壓下被濃縮，沈澱之固體被溶於30毫升之二乙基醚中。使溶液靜置於-20℃和氮氣氣氛中一天而沈澱出黃色結晶。以過濾分離固體，用己烷清洗，然後真空乾燥而獲得1.09克（1.63毫莫耳，產率：54%）之化合物B-1，以下式代表，為螢光黃色結晶：

化合物B-1



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.33 (s, 18H), 6.78-7.42 (m, 16H), 8.12 (s, 2H)

IR (KBr): 1550, 1590, 1605 cm^{-1}

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（133）

FD-質譜法：664(M+)

元素分析：

Zr: 13.5 % (13.7)

C: 61.0 % (61.2), H: 5.5 % (5.4), N: 4.2 % (4.2)

括符內為計算值。

熔點：287℃

X光結晶結構分析：化合物B-1之結構見第4圖。

合成例3

化合物C-1之合成

對一100毫升反應器澈底乾燥並沖以氬氣，加入0.66克(2.60毫莫耳)之化合物(L1)和8毫升二乙基醚，使冷卻至-78℃並予攪拌。歷經5分鐘逐滴加入1.81毫升正-丁基鋰(1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.80毫莫耳)，溫度慢慢升至室溫，於室溫繼續攪拌2小時。對反應溶液加入10毫升四氫呋喃，將此混合物慢慢加至一溶液，其為由0.385克四氯化鈴((純度99.9%，3.02毫莫耳)在己先冷卻至-78℃之10毫升四氫呋喃中。加入之後，溫度緩慢升至室溫。反應溶液在室溫攪拌2小時，然後在50℃加熱中再攪拌另2小時。

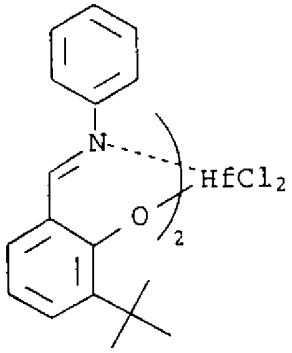
反應溶液在減壓下被濃縮，被沈澱固體被用20毫升二氯甲烷清洗並用玻璃濾器過濾以除去不溶物。濾液在減壓下濃縮，所沈澱固體在10毫升二乙基醚中打漿1小時，然後以過濾分離。用己烷清洗固體，然後真空乾燥而獲得0.33克(0.40毫莫耳，產率：33%)之化合物C-1，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（134）

如下式所代表，為螢光黃白色結晶。

化合物C-1



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.30 (s, 18H), 6.70-7.50 (m, 16H), 8.18 (s, 2H)

FD-質譜法：754(M+)

元素分析：

Hf: 23.5 % (23.7)

C: 54.4 % (54.2), H: 4.8 % (4.8), N: 3.6 % (3.7)

括符內為計算值。

熔點：277℃

合成例4

化合物D-1之合成

對100毫升反應器澈底乾燥並沖以氫氣，加入0.61克(2.40毫莫耳)之化合物(L1)和10毫升之二乙基醚，使冷卻至-78℃並予攪拌。在歷5分鐘間逐滴加入1.61毫升正丁基鋰(1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.50毫莫耳)之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫攪拌4小時。將

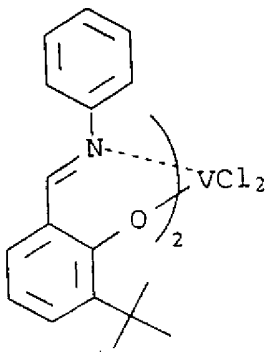
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（135）

此溶液慢慢加至一溶液，其為由0.385克四氯化鈦（純度99.9%，3.02毫莫耳）溶於10毫升已先冷卻至-78℃之二乙基醚中。加入之後，溫度慢慢升至室溫。於室溫攪拌反應溶液4小時。

反應溶液在減壓下被濃縮，被沈澱之固體用20毫升二氯甲烷清洗，並用玻璃濾器過濾以除去不溶物。濾液在減壓下被濃縮，將已沈澱固體溶解於1毫升二乙基醚中。對此溶液慢慢加入10毫升已烷並予攪拌，使沈澱出墨綠色固體。此固體用過濾分離，用已烷於室溫中予以打漿並清洗1小時，然後真空乾燥而得0.55克（0.88毫莫耳，產率：73%）之化合物D-1，由下式代表，為藍黑色粉狀。

化合物D-1



^{1}H-NMR（$CDCl_3$）：因順磁金屬絡合物而無不能測出。

FD-質譜法：625（M+）

元素分析：

V: 8.4 % (8.1)

C: 65.3 % (65.2), H: 5.5 % (5.8), N: 4.5 % (4.8)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（136）

括符內為計算值。

合成例5

化合物E-1之合成

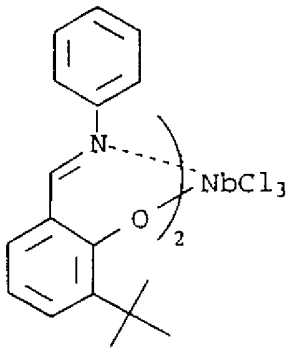
於一100毫升反應器澈底乾燥並沖以氬氣，加入0.61克（2.40毫莫耳）之化合物（L1）和10毫升二乙基醚，使冷卻至-78℃並予攪拌。在歷5分鐘中逐滴加入1.60毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.50毫莫耳），慢慢升高溫度至室溫，並在室溫繼續攪拌4小時。加入5毫升四氫呋喃於反應溶液，將此混合物慢慢加至一溶液中，其為由0.34克五氯化鈮（純度95%，1.20毫莫耳）於10毫升己冷卻至-78℃之四氫呋喃中。加入之後，慢慢升高溫度至室溫，於室溫攪拌反應溶液15小時。

反應溶液在減壓下被濃縮，並用20毫升二氯甲烷清洗被沈澱之固體，用玻璃濾器過濾以除去不溶物。在減壓下濃縮濾液，將沈澱固體溶於3毫升二乙基醚中。對此溶液於室溫緩慢逐滴加入12毫升己烷，並予攪拌，使沈澱出黑色固體。以過濾分離固體，用己烷於室溫再打漿並清洗1小時，然後真空乾燥而獲得0.36克（0.51毫莫耳，產率：43%）之螢光黃白色化合物E-1，如下式所代表：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（137）

化合物E-1



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.46 (s, 18H), 7.20-7.50 (m, 16H), 8.65 (s, 2H)

FD-質譜法：702(M+)

元素分析：

Nb: 13.0 % (13.2)

C: 58.4 % (58.0), H: 5.0 % (5.2), N: 3.9 % (4.0)

括符內為計算值。

合成例6

化合物F-1之合成

對一100毫升反應器澈底乾燥並沖以氬氣，加入0.61克（2.40毫莫耳）之化合物（L1）和10毫升甲苯，然後冷卻至-40℃，並予攪拌。對於混合物慢慢加入0.43克固體五氯化鉭（純度99.99%，1.20毫莫耳）。加入後，溫度緩慢升至室溫，然後再升在60℃，繼續攪拌16小時。

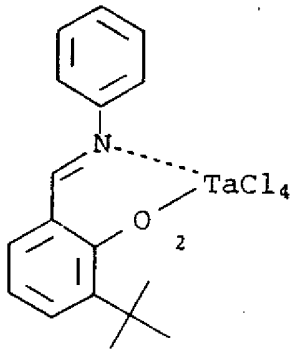
於減壓溶液加入30毫升二氯甲烷，並過濾以不溶物。濾液在減壓下被濃縮，對濃縮液加入8毫升已烷以分離

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（138）

出一種橘色黏油。分離出油部並溶解於1毫升二乙基醚中。對此溶液慢慢滴加9毫升己烷並予攪拌，使沈澱出亮黃色固體。以過濾分離固體，用己烷於室溫再打漿並清洗1小時，然後真空乾燥而得0.15克（0.26毫莫耳，產率：22%）之化合物F-1，以下式代表，為亮黃色粉。

化合物F-1



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.50 (s, 9H), 6.80-7.75 (m, 8H), 8.23 (s, 1H)

FD-質譜法：575(M+)

元素分析：

Ta: 31.0 % (31.5)

C: 58.4 % (58.0), H: 3.3 % (3.2), N: 4.5 % (4.8)

括符內為計算值。

合成例7

化合物A-2之合成

在加入0.91克（3.0毫莫耳）之化合物L2和20毫升二乙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

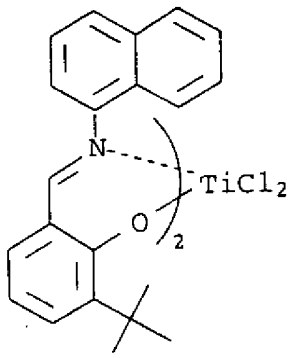
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（139）

基醚於已經適當乾燥而以氬氣沖代之一100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予以攪拌。在歷5分鐘滴加1.90毫升正丁基鋰（1.54毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.3毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫並續於室溫攪拌4小時以製成鋰鹽溶液。將此溶液於冷卻至-78℃，然後慢慢滴加至由3.0毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.50毫莫耳）和10毫升二乙基醚所成之混合物中。完成滴加之後，在緩慢升至室溫之際繼續攪拌。在另再於室溫攪拌8小時之後，用玻璃濾器過濾反應溶液。所得固體被溶解並清洗於50毫升二氯甲烷之中，以過濾除去不溶解部份。濾液在減壓下被濃縮，所澱積固體用二乙基醚和己烷再沈澱並在減壓下乾燥而獲0.53克（0.73毫莫耳，49%產率）之化合物A-2，為暗棕色結晶，由下式代表。

化合物A-2



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 0.86 (s,18H), 6.85-7.05 (m,6H), 7.15-7.30 (m,4H), 7.35-7.90 (m,10H), 8.45 (s,2H)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（140）

FD-質譜法：722(M+)

元素分析：Ti：6.6%（6.6）

C：69.9%（69.7），H：5.5%（5.6），N：3.4%（3.9）

括符內為計算值。

合成例8

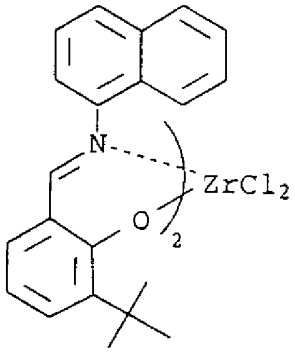
化合物B-2之合成

在加入0.91克（3.0毫莫耳）化合物L2和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並用氬氣充替之100毫升反應器中之後，使冷却至-78℃並予攪拌。在歷5分鐘中滴加1.94毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.0毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，在室溫中繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後將此溶液逐滴加至10毫升已冷卻至-78℃之含四氯化鋯（0.35克，1.50毫莫耳）之四氫呋喃溶液中。滴加完成之後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在於室溫另面攪拌8小時之後，濃縮反應溶液至乾，剩餘物被溶解並清洗於50毫升二氯甲烷中，然後以過濾除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，將澱積固體用二乙基醚和已烷再沈澱，並於減壓下乾燥而獲得0.21克（0.73毫莫耳，18%產率）之化合物B2，為下式所代表黃色結晶。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（141）

化合物B-2



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.11-1.70 (m,18H)，6,80-8.30 (m,20H)，8.33-8.48 (m,2H)

FD-質譜法：766(M+)

元素分析：Zr：12.1%（11.9）

括符內為計算值。

合成例9

化合物A-3之合成

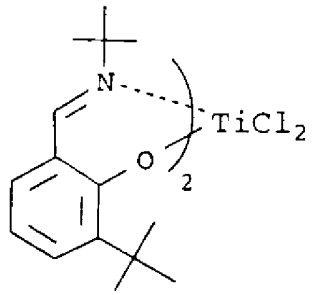
加入0.70克（3.0毫莫耳）之化合物L3和30毫升二乙基醚於經過適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經過5分鐘逐滴加入1.9毫升正丁基鋰（1.54毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.3毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並在室溫繼續攪拌4小時以製備一種鋰鹽溶液。使溶液冷卻至-78℃，然後慢慢滴加3.0毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.50毫莫耳）。完成滴加之後，在慢慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時之後，用

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（142）

玻璃濾器過濾反應溶液。所得固體被溶解並清洗於50毫升二氯甲烷中，以過濾除去不溶部份，濾液於減壓下被濃縮，澱積之固體用二乙基醚和己烷再沈澱，並於減壓下乾燥而得0.15克（0.26毫莫耳，17%產率）之化合物A-3，為黃棕色結晶，如下式所代表。

化合物A-3



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.20 (s,18H), 1.41 (s,18H), 6.85-7.05 (m,2H), 7.20-7.80 (m, 4H), 8.58 (s, 2H)

FD-質譜法：582(M+)

元素分析：Ti: 8.2% (8.2)

C: 62.1% (61.8), H: 7.1% (7.6), N: 4.7% (4.8)

括符內為計算值。

合成例10

化合物B-3之合成

加入0.70克（3.0毫莫耳）之化合物L3和30毫升四氫呋喃於經過適當乾燥並充替以氮氣之100毫升反應器之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經過5分鐘逐滴加入1.9毫升正丁基鋰（1.54毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.3毫莫耳）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

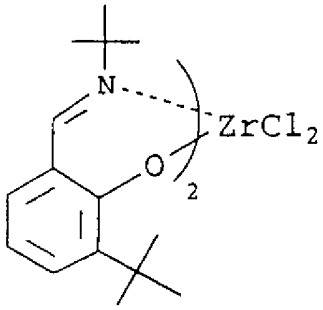
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（43）

之後，慢慢升高溫度至室溫，並在室溫繼續攪拌4小時以製備一種鋰鹽溶液。使溶液冷卻至-78℃，然後加入固體四氯化鋯（0.38克，1.65毫莫耳）。加入完成後，在慢慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時之後，將溶劑從反應溶液蒸去，將所得固體溶解並清洗於50毫升二氯甲烷中，以過濾除去不溶部份，濾液在減壓下被濃縮，所澱積固體被用二氯甲烷和己烷再沈澱，並於減壓下乾燥而獲0.31克（0.50毫莫耳，30%產率）之化合物B-3，為黃色粉狀，以下式所代表。

化合物B-3



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.34 (s,18H), 1.44 (s,18H), 6.79 (dd,2H), 7.11 (d,2H), 7.27 (d,2H), 8.34 (s,2H)

FD-質譜法：626(M+)

元素分析：Zr：15.0%（14.6）

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

括符內為計算值。

合成例11

化合物A-4之合成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

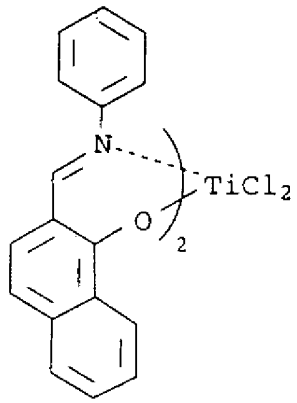
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（144）

加入0.50克（2.02毫莫耳）化合物L4和30毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。在經歷5分鐘之中逐滴加入1.36毫升正丁基鋰（1.54毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.09毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並在室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。將溶液冷卻至-78℃，然後慢慢逐滴加入2.00毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.00毫莫耳）。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌8小時之後，用玻璃濾器過濾反應溶液。所得固體被溶解並清洗於50毫升二氯甲烷中，以過濾除去不溶部份。濾液在減壓下濃縮，所澱積固體被用二氯甲烷和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥而獲0.34克（0.56毫莫耳，56%產率）之化合物A-4，為暗棕色粉狀，以下式所代表。

化合物A-4



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 7.00-7.90 (m,22H), 8.35-8.55 (m,2H)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（145）

FD-質譜法：610(M+)

元素分析：Ti：7.8%（7.8）

C：62.4%（66.8），H：4.9%（4.4），N：4.2%（4.6）

括符內為計算值。

合成例12

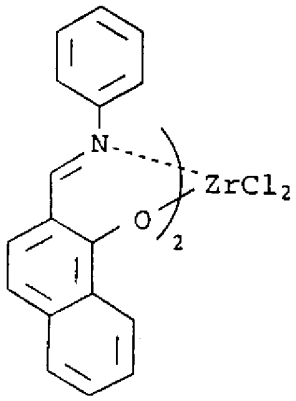
化合物B-4之合成

在加入0.46克（1.86毫莫耳）化合物L4和30毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經歷5分鐘逐滴加入1.30毫升正丁基鋰（1.54毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.00毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並在室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。溶液被冷卻至-78℃，然後加入固態四氯化鈦（0.21克，0.91毫莫耳）。加完之後，在慢慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌16小時之後，加入20毫升二乙基醚並用玻璃濾器除去不溶部份。濾液在減壓下被濃縮，所澱積固體被用二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥而獲0.25克（0.38毫莫耳，42%產率）之化合物B-4，為近黃棕之綠色粉狀，以下式代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（146）

化合物B-4



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：6.90-7.95 (m,22H)，8.40-8.60 (m,2H)

FD-質譜法：652(M+)

元素分析：Zr：14.3%（13.9）

括符內為計算值。

合成例13

化合物A-5之合成

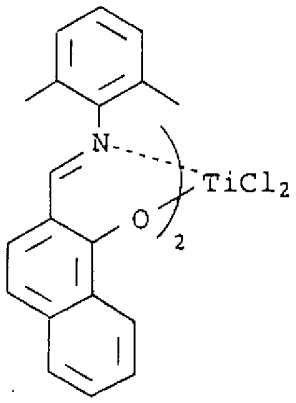
在加入0.83克（3.00毫莫耳）化合物L5和30毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經歷5分鐘逐滴加入2.00毫升正丁基鋰（1.54毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.08毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並在室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。溶液被冷卻至-78℃，然後慢慢逐滴加入3.0毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.50毫莫耳）。加完之後，當慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時，用玻璃濾器

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（147）

過濾反應溶液。濾液在減壓下被濃縮，所澱積固體被用二氯甲烷和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥而獲0.70克（0.10毫莫耳，7%產率）之化合物A-5，為赭土色粉，以下式所代表。

化合物A-5



FD-質譜法：666(M+)

元素分析：Ti：7.3 %（7.2）

括符內為計算值。

合成例14

化合物B-5之合成

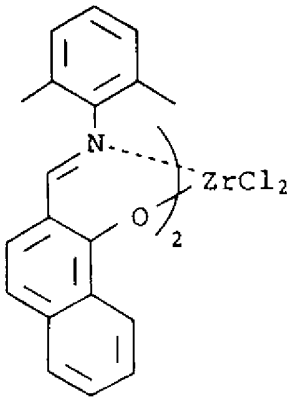
加入0.50克（1.82毫莫耳）化合物L5和15毫升四氫呋喃已適當乾燥並充替以氮氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。歷經5分鐘逐滴加入1.36毫升正丁基鋰（1.54毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.09毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並在室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。使溶液冷卻至-78℃，然後逐滴加入10毫升含四氯化鋯・2THF絡合物（0.38克，1.00毫莫耳）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（148）

之四氫呋喃溶液。滴加完後，當慢慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌10小時和於50℃攪拌4小時之後，用玻璃濾器除去不溶部份。濾液在減壓下被濃縮，所澱積固體被用二氯甲烷、二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥以獲得0.04克（0.05毫莫耳，5%產率）之化合物B-5，為近黃棕之線粉，以下式代表。

化合物B-3



FD-質譜法：710(M+)

元素分析：Zr：13.3%（12.8）

括符內為計算值。

合成例15

化合物A-6之合成

加入0.93克（3.01毫莫耳）化合物L6和30毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。歷經5分鐘逐滴加入2.1毫升正丁基鋰（1.54毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.23毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

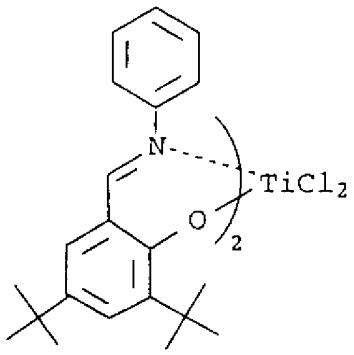
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（149）

以製備鋰鹽溶液。冷卻溶液至-78℃，然後慢慢逐滴加入3.0毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.50毫莫耳）。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時，用玻璃濾器過濾反應溶液。在減壓下濃縮濾液，所澱積固體用己烷於-78℃再結晶，並在減壓下濃縮濾液，所澱積固體用己烷於-78℃再結晶，並在減壓下乾燥以獲得0.41克（0.56毫莫耳，37%產率）之化合物A-6，為棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-6



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.21 (s,18H), 1.30 (s,18H), 6.70-7.70 (m,14H), 8.08 (s,2H)

FD-質譜法：734(M+)

元素分析：Ti：6.6% (6.5)

C: 67.9% (68.6), H: 7.4% (7.1), N: 3.9% (3.8)

括符內為計算值。

合成例16

化合物B-6之合成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

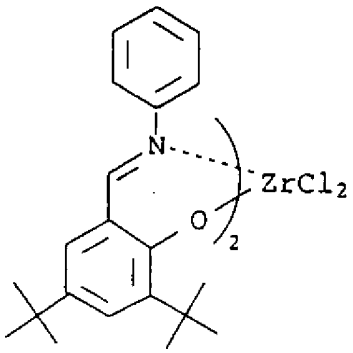
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（50）

加入0.93克（3.01毫莫耳）化合物L6和30毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。歷5分鐘逐滴加入2.1毫升正丁基鋰（1.54毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.23毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。冷卻溶液至-78℃，然後加入固體四氯化鋯（0.35克，1.50毫莫耳）。加入後，當慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫另再攪拌14小時，加入20毫升二氯甲烷，用玻璃濾器除去不溶部份。濾液在減壓下被濃縮，所澱積固體用己烷於-78℃再結晶，並在減壓下乾燥而獲得0.55克（0.71毫莫耳，47%產率）之化合物B-6，為棕綠色粉狀，以下式代表。

化合物B-6



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.20-1.80 (m,36H), 6.70-7.70 (m,14H),
7.80-7.90 (m,2H)

FD-質譜法：776(M+)

元素分析：Zr：11.2%（11.7）

括符內為計算值。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

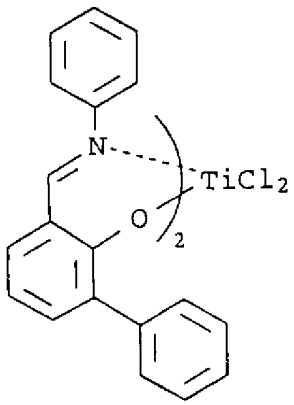
五、發明說明（151）

合成例17

化合物A-7之合成

在加入1.0克（3.66毫莫耳）化合物L7和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氮氣之100毫升反應器中之後，冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.48毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.84毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至3.66毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.83毫莫耳）和20毫升二乙基醚之混合物中，其為已先冷卻至-78℃。滴加完後，當溫度慢慢升至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時，用玻璃濾器過濾反應溶液。於減壓下濃縮濾液，用己烷將澱積固體再打漿。過濾漿體以除去溶劑，固體在減壓下被乾燥而獲0.95克（1.43毫莫耳，78%產率）之化合物A-7，為棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-7



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：6.90-7.90 (m,26H)，8.00 (s,2H)

FD-質譜法：662(M+)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（42）

元素分析：Ti：6.5%（6.5）

C：62.0%（62.2），H:3.7%（3.8），N:3.8%（3.8）

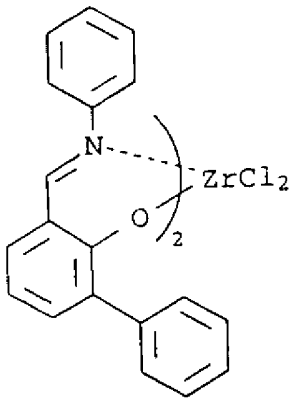
括符內為計算值。

合成例18

化合物B-7之合成

在加入1.0克（3.66毫莫耳）化合物L7和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.48毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.84毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至含有四氯化鋯溶液（0.41克，1.77毫莫耳）於30毫升二乙基醚之混合物中，其為已先冷卻至-78℃。滴加完後，當溫度慢慢升至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時，加入20毫升二氯甲烷，用玻璃濾器除去不溶部份。於減壓下濃縮濾液，用己烷將澱積固體再打漿。過濾漿體以除去溶劑，固體在減壓下被乾燥而獲0.94克（1.33毫莫耳，73%產率）之化合物B-7，為黃綠色粉狀，以下式代表。

化合物B-7



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（154）

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：7.00-7.90 (m,26H)，8.20 (s,2H)

FD-質譜法：704(M+)

元素分析：Zr：11.5%（11.7）

括符內為計算值。

合成例19

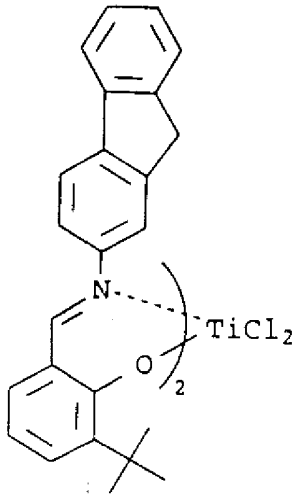
化合物A-8之合成

在加入1.0克（2.93毫莫耳）化合物L8和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.0毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.10毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至含2.9毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.45毫莫耳）和20毫升二乙基醚之混合物中，其為已先冷卻至-78℃。滴加完後，當溫度慢慢升至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時，用玻璃濾器過濾反應溶液。於減壓下濃縮濾液，用己烷將澱積固體再打漿。過濾漿體以除去溶劑，固體在減壓下被乾燥而獲1.06克（1.33毫莫耳，91%產率）之化合物A-8，為棕色粉狀，以下式代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（154）

化合物A-8



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.90-1.70 (m,18H)，3.40-3.80 (m,4H)，7.00-7.70 (m,20H)，7.80-8.20 (m,2H)

FD-質譜法：798(M+)

元素分析：Ti：6.0%（6.0）

括符內為計算值。

合成例20

化合物B-8之合成

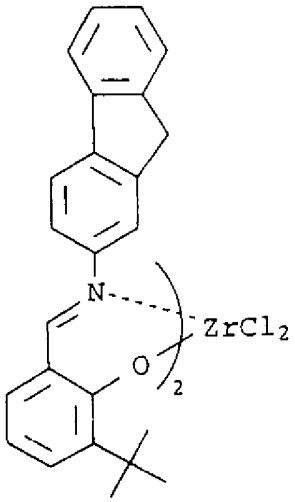
在加入1.0克（2.93毫莫耳）化合物L8和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.0毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.10毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至含四氯化鋯（0.34克，1.44毫莫耳）在20毫升二乙基醚之混合物中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（155）

，其為已先冷卻至-78℃。滴加完後，當溫度慢慢升至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌8小時，加入20毫升二乙基醚用玻璃濾器除去不溶部份。於減壓下濃縮濾液，用己烷將澱積固體再打漿。過濾漿體以除去溶劑，固體在減壓下被乾燥而獲1.02克（1.21毫莫耳，83%產率）之化合物B-8，為黃綠色粉狀，以下式代表。

化合物B-8



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 0.90-1.80 (m,18H), 3.40-3.90 (m,4H),
6.40-7.90 (m,20H), 8.00-8.30 (m,2H)

FD-質譜法：842(M+)

元素分析：Zr: 11.1% (10.8)

括符內為計算值。

合成例21

化合物A-9之合成

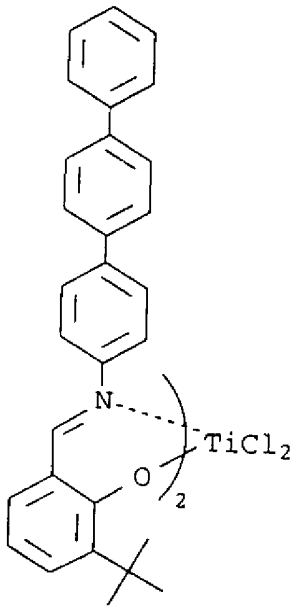
在加入0.50克（1.23毫莫耳）化合物L9和15毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（56）

，冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入0.84毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.30毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至含1.2毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，0.60毫莫耳）和15毫升二乙基醚之混合物中，其為已先冷卻至-78℃。滴加完後，當溫度慢慢升至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌8小時，用玻璃濾器過濾反應溶液。於減壓下濃縮濾液，用己烷將澱積固體再打漿。過濾漿體以除去溶劑，固體在減壓下被乾燥而獲0.33克（0.36毫莫耳，58%產率）之化合物A-9，為棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-9



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.70-1.90 (m,18H)，6.60-7.80 (m,34H)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（157）

FD-質譜法：926(M+)

元素分析：Ti：5.3%（5.2）

括符內為計算值。

合成例22

化合物B-9之合成

在加入0.50克（1.23毫莫耳）化合物L9和15毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入0.84毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.30毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至含四氯化鋯（0.14克，0.60毫莫耳）和15毫升二乙基醚之混合物中，其為已先冷卻至-78℃。滴加完後，當溫度慢慢升至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時，蒸除溶劑，所得固體溶於50毫升二氯甲烷和10毫升二乙基醚中用玻璃濾器濾去不溶部份。於減壓下濃縮濾液，用己烷將澱積固體再打漿。過濾漿體以除去溶劑，固體在減壓下被乾燥而獲0.19克（0.20毫莫耳，32%產率）之化合物B-9，為淺黃色粉狀，以下式代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

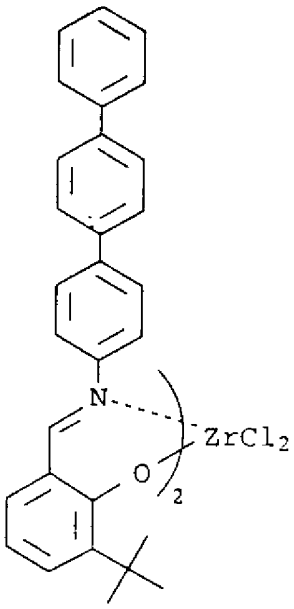
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（58）

化合物B-9



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.28-1.52 (m,18H)，6.70-7.76 (m,34H)

FD-質譜法：970(M+)

元素分析：Zr：9.6%（9.4）

括符內為計算值。

合成例23

化合物A-10之合成

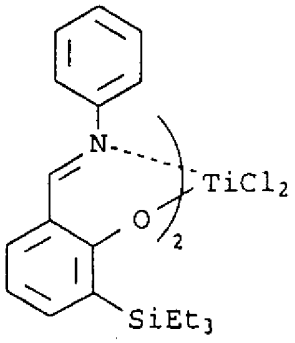
在加入0.32克（1.03毫莫耳）化合物L10和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入0.77毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.19毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（159）

含有1.0毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，0.50毫莫耳）和10毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，用玻璃濾器過濾反應溶液。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二氯甲烷和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.16克（0.22毫莫耳，43%產率）之化合物A-10，為棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-10



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 0.40-0.90 (m,30H), 6.60-7.80 (m,18H)

FD-質譜法：739(M+)

元素分析：Ti: 5.3% (5.2)

括符內為計算值。

合成例24

化合物A-11之合成

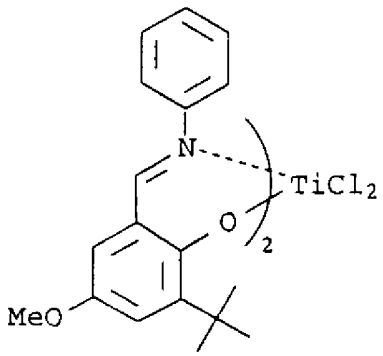
在加入0.68克（2.40毫莫耳）化合物L11和30毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.49毫升

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（160）

正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.40毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有2.4毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.20毫莫耳）和15毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，蒸去反應溶液之溶劑，所得固體溶於50毫升二氯甲烷中用玻璃濾器濾去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二氯甲烷和己烷再沈澱於0℃，並在減壓下乾燥得0.37克（0.54毫莫耳，45%產率）之化合物A-11，為紅棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-11



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.20-1.40 (m,9H), 1.50-1.55 (m,9H), 3.70-3.85 (m,6H), 6.52-7.40 (m,14H), 8.05-8.20 (m,2H)

FD-質譜法：682(M+)

元素分析：Ti: 7.0% (7.0)

括符內為計算值。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

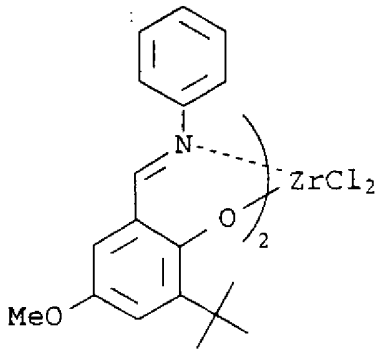
五、發明說明（61）

合成例25

化合物B-11之合成

在加入0.64克（2.26毫莫耳）化合物L11和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.40毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.26毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至四氯化鋯·2THF（0.42克，1.10毫莫耳）在20毫升四氫呋喃中之溶液內。其為已冷卻至-78℃者。完成滴加後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，蒸除溶液中之溶劑，所得固體溶於50毫升二氯甲烷中，用玻璃濾器濾去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二氯甲烷和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.25克（0.34毫莫耳，31%產率）之化合物B-11，為黃綠粉狀，以下式代表。

化合物B-11



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.20-1.60 (m,18H)，3.66-3.86 (m,6H)，

6.50-7.50 (m,14H)，8.05-8.20 (m,2H)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（162）

FD-質譜法：726(M+)

元素分析：Zr:12.4%（12.6）

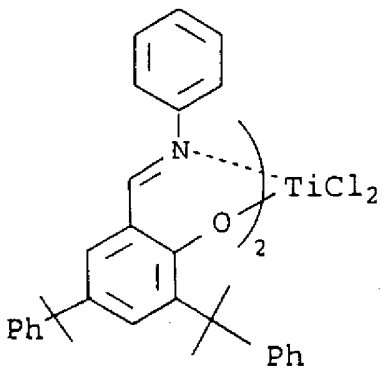
括符內為計算值。

合成例26

化合物A-12之合成

在加入1.0克（2.31毫莫耳）化合物L12和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.56毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.42毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至2.3毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.15毫莫耳）和20毫升二乙基醚之混合物中，其為已先冷卻至-78℃。滴加完後，當溫度慢慢升至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時，用玻璃濾器濾去不溶部份。於減壓下濃縮濾液，用己烷將澱積固體再打漿。過濾漿體以除去溶劑，固體在減壓下被乾燥而獲0.45克（0.45毫莫耳，40%產率）之化合物A-12，為紅棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-12



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（163）

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.30-2.20 (m,24H)，6.20-7.40 (m,34H)，
7.50-7.70 (m,2H)

FD-質譜法：982(M+)

元素分析：Ti：5.0%（4.9）

括符內為計算值。

合成例27

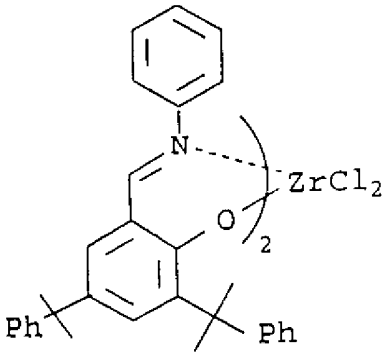
化合物B-12之合成

在加入1.0克（2.31毫莫耳）化合物L12和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氮氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.56毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.42毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有四氯化鋯（0.27克，1.15毫莫耳）和20毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷、庚烷、戊烷再沈澱，再打漿並清洗，並在減壓下乾燥得0.02克（0.02毫莫耳，1%產率）之化合物B-12，為黃綠色粉狀，以下式代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（164）

化合物B-12



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.20-2.10 (m,24H)，6.20-7.40 (m,34H)，

7.50-8.00 (m,2H)

FD-質譜法：1026(M+)

元素分析：Zr：9.1%（8.9）

括符內為計算值。

合成例28

化合物A-13之合成

在加入1.10克（3.26毫莫耳）化合物L13和22毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氮氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.2毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.41毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有3.26毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.15毫莫耳）和22毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

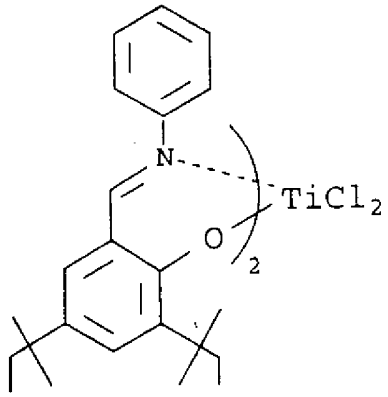
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（165）

溫再另攪拌15小時之後，反應溶液中的溶劑為蒸餾掉，用玻璃濾器除去反應溶液之不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和戊烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.22克（0.28毫莫耳，17%產率）之化合物A-13，為紅棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-13



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.60-2.41 (m,44H)，6.70-7.60 (m,34H)，7.91-8.10 (m,2H)

FD-質譜法：790(M+)

元素分析：Ti：6.3%（6.1）

括符內為計算值。

合成例29

化合物B-13之合成

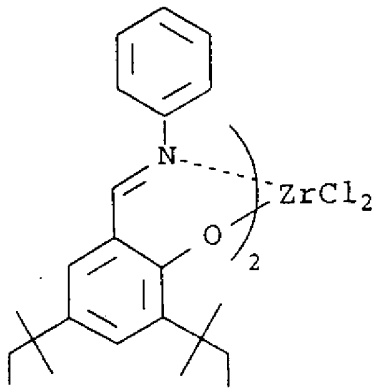
在加入1.03克（3.02毫莫耳）化合物L13和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.0毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.10毫莫耳）之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（166）

後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有四氯化鋯（0.35克，1.50毫莫耳）和20毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用戊烷再結晶，並在減壓下乾燥得0.27克（0.32毫莫耳，21%產率）之化合物B-13，為黃綠色粉狀，以下式代表。

化合物B-13



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.30-2.32 (m,44H)，6.70-7.60 (m,14H)，7.90-8.20 (m,2H)

FD-質譜法：834(M+)

元素分析：Zr：10.9%（10.9）

括符內為計算值。

合成例30

化合物A-14之合成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

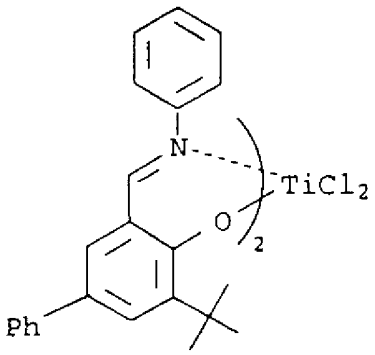
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（67）

在加入0.98克（2.97毫莫耳）化合物L14和30毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.0毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.22毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有3.0毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.50毫莫耳）和15毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時後，濾去反應溶液之不溶部份，經過濾之物質被溶於30毫升二乙基醚和50毫升二氯甲烷。用玻璃濾器除去不溶部份之後，在減壓下濃縮濾液，澱積物被用二乙基醚再結晶，並在減壓下乾燥，得0.66克（0.85毫莫耳，57%產率）之化合物A-14，為暗棕色粉狀。

化合物A-14



^{1}H-NMR($CDCl_3$):1.41 (s,18H), 6.70-7.90 (m,24H),
8.18 (s,2H)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（168）

FD-質譜法：774(M+)

元素分析：Ti: 6.2% (6.2)

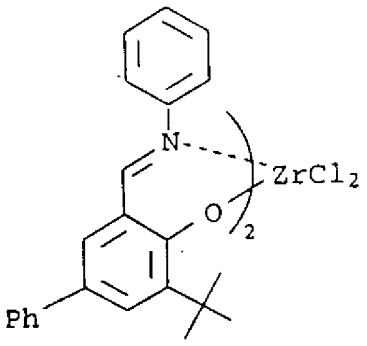
括符內為計算值。

合成例31

化合物B-14之合成

在加入1.01克（3.05毫莫耳）化合物L14和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.0毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.22毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一含有四氯化鋯（0.36克，1.52毫莫耳）之四氫呋喃溶液中，其為已被冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌8小時之後，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二氯甲烷和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.61克（0.74毫莫耳，49%產率）之化合物B-14，為螢光色黃粉，以下式代表。

化合物B-14



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（169）

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.41 (s,18H)，6.80-7.90 (m,24H)，8.24 (s,2H)

FD-質譜法：818(M+)

元素分析：Zr：11.0%（11.1）

括符內為計算值。

合成例32

化合物A-15之合成

在加入0.40克（1.01毫莫耳）化合物L15和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入0.77毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.19毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有1.0毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，0.50毫莫耳）和10毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.19克（0.21毫莫耳，42%產率）之化合物A-15，為紅棕色粉狀，以下式代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

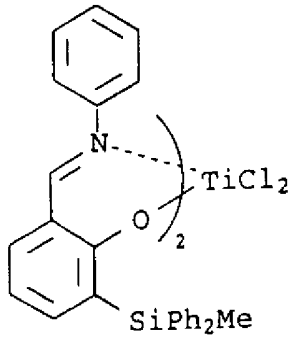
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（170）

化合物A-15



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.60-1.30 (m,6H), 6.50-7.80 (m,36H),

7.80-7.90 (m,2H)

FD-質譜法：900(M+)

元素分析：Ti：5.5%（5.3）

括符內為計算值。

合成例33

化合物B-15之合成

在加入0.40克（1.02毫莫耳）化合物L15和10毫升四氫呋喃於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入0.77毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.19毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。在溶液被冷却至-78℃之後，加入固體四氯化鋯（0.12克，0.50毫莫耳）。滴加完後，在慢慢昇高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫再另再攪拌15小時後，蒸去溶液中之溶劑。將所得固體溶於50毫

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

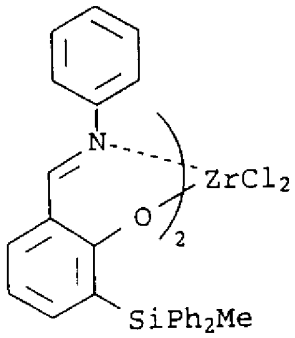
線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（17）

升二氯甲烷中。用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.20克（0.21毫莫耳，42%產率）之化合物B-15，為灰白粉狀，以下式代表。

化合物B-15



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.70-1.00 (m,6H)，6.60-7.60 (m,36H)，7.70-7.80 (m,2H)

FD-質譜法：944(M+)

元素分析：Zr：9.4%（9.6）

括符內為計算值。

合成例34

化合物A-16之合成

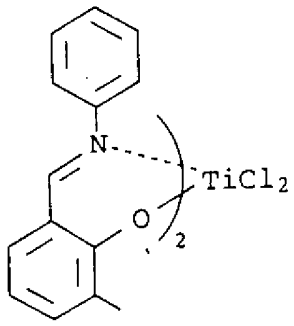
在加入1.0克（4.73毫莫耳）化合物L16和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入3.2毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，4.96毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（172）

製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有4.7毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，2.35毫莫耳）和20毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，過濾反應溶液。將已過濾物質溶於50毫升二氯甲烷。除去不溶部份，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二氯甲烷和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.96克（1.78毫莫耳，75%產率）之化合物A-16，為淺棕色粉，以下式代表。

化合物A-16



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.90 (s,6H), 6.50-7.30 (m,16H), 7.90 (s,2H)

FD-質譜法：538(M+)

元素分析：Ti: 9.0% (8.9)

括符內為計算值。

合成例35

化合物B-16之合成

在加入1.0克（4.73毫莫耳）化合物L16和20毫升二乙基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

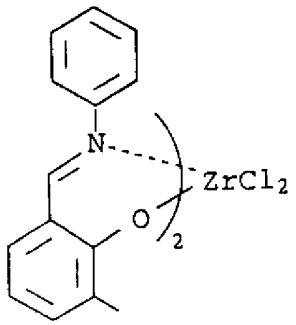
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（179）

醚於已適當乾燥並充替以氫氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入3.2毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，4.96毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有四氯化鋯（0.55克，2.36毫莫耳）和20毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，過濾反應溶液。蒸除濾液中的溶劑，所得固體被用二乙基醚、二氯甲烷和己烷再結晶，並在減壓下乾燥得0.49克（0.84毫莫耳,36%產率）之化合物B-16，為黃綠色粉狀，以下式代表。

化合物B-16



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 2.00 (s,6H), 6.40-7.40 (m,16H), 8.10 (s,2H)

FD-質譜法：582(M+)

元素分析：Zr: 15.9% (15.7)

括符內為計算值。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

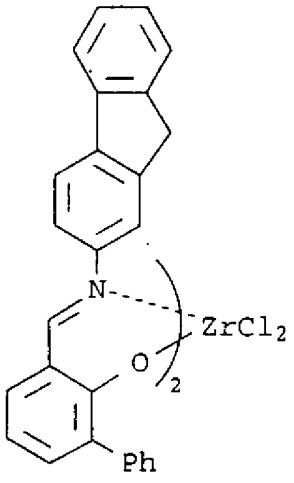
五、發明說明（74）

合成例36

化合物A-17之合成

在加入1.0克（2.77毫莫耳）化合物L17和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.87毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.90毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有2.76毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.38毫莫耳）和20毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷再打漿，過濾漿體除去溶劑，固體在減壓下乾燥得0.15克（0.18毫莫耳，13%產率）之化合物A-17，為棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-17



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（175）

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：3.20-3.80 (m,4H)，6.90-7.81 (m,30H)，8.15 (s,2H)

FD-質譜法：838(M+)

元素分析：Ti：5.9%（5.7）

括符內為計算值。

合成例37

化合物B-17之合成

在加入1.0克（2.77毫莫耳）化合物L17和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.87毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.90毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有四氯化鋯（0.32克，1.37毫莫耳）和20毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，用玻璃濾器除去反應溶液中之不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷再打漿。漿體被過濾以除去溶劑，固體在減壓下乾燥得0.71克（0.88毫莫耳，58%產率）之化合物B-17，為黃綠色粉狀，以下式代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

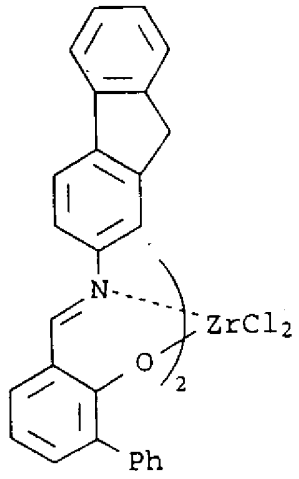
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（176）

化合物B-17



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：3.30-3.80 (m,4H)，6.71-7.72 (m,30H)，8.25 (s,2H)

FD-質譜法：882(M+)

元素分析：Zr：10.6%（10.3）

括符內為計算值。

合成例38

化合物A-18之合成

在加入0.59克（2.20毫莫耳）化合物L18和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.49毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.31毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有2.2毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.10毫莫耳）和10毫升四氫呋喃，其為已冷卻至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

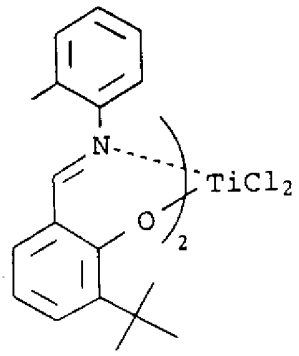
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（77）

-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，濃縮混合物至乾，將所得固體溶於20毫升之二氯甲烷，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷於-78℃再沈澱，並在減壓下乾燥得0.27克（0.41毫莫耳，37%產率）之化合物A-18，為棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-18



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.22 (s,18H), 2.40 (s,6H), 6.44-7.80 (m,14H), 8.21 (s,2H)

FD-質譜法：650(M+)

元素分析：Ti: 7.1% (7.4)

栝符內為計算值。

合成例39

化合物B-18之合成

在加入0.60克（2.25毫莫耳）化合物L18和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.52毫升

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

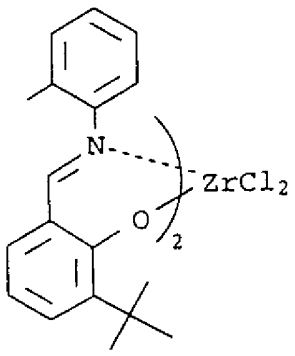
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（78）

正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.36毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至四氯化鋯（0.26克，1.12毫莫耳）於四氫呋喃中之溶液，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在緩慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌8小時，蒸去反應溶液中之溶劑。將所得固體溶於20毫升二氯甲烷中，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.16克（0.24毫莫耳，21%產率）之化合物B-18，為黃綠色粉狀，以下式代表。

化合物B-18



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.13 (s,18H), 2.39 (s,6H), 6.50-7.75 (m,14H), 8.26 (s,2H)

FD-質譜法：694(M+)

元素分析：Zr:13.1%（13.1）

括符內為計算值。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

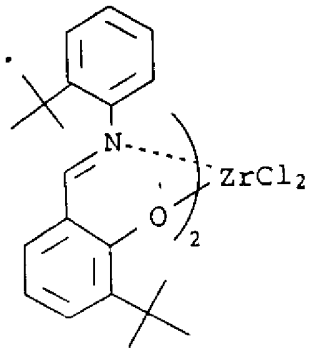
五、發明說明（179）

合成例40

化合物B-19之合成

在加入0.70克（2.25毫莫耳）化合物L19和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.52毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.36毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至四氯化鋯（0.26克，1.12毫莫耳）於10毫升四氫呋喃中之溶液。其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在緩慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，蒸除反應溶液中之溶劑。將所得固體溶於20毫升二氯甲烷中，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.16克（0.20毫莫耳，18%產率）之化合物B-19，為黃綠色粉狀，以下式代表。

化合物B-19



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.43 (s,18H), 1.47 (s,18H), 6.90-7.60 (m,14H), 8.40 (s,2H)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（180）

FD-質譜法：778(M+)

元素分析：Zr：12.1%（11.7）

括符內為計算值。

合成例41

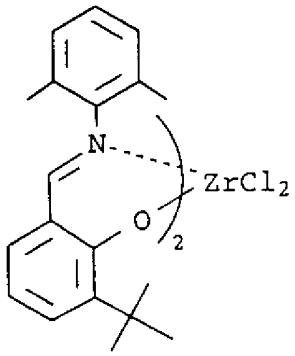
化合物B-20之合成

在加入0.63克（2.25毫莫耳）化合物L20和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.52毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.36毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至四氯化鋯（0.26克，1.12毫莫耳）於10毫升四氫呋喃中之溶液。其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，將反應溶液中之溶劑蒸去。所得固體用25毫升二氯甲烷溶解，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.35克（0.48毫莫耳，43%產率）之化合物B-20，為黃色粉狀，以下式代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（81）

化合物B-20



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.40 (s,18H), 1.50 (s,18H), 2.21 (s,12H), 6.70-7.40 (m,12H), 8.33 (s,2H)

FD-質譜法：720(M+)

元素分析：Zr:12.8%（12.6）

括符內為計算值。

合成例42

化合物A-21之合成

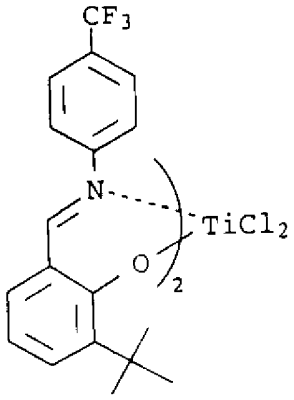
在加入0.80克（2.50毫莫耳）化合物L21和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.7毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.64毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至0℃，並於0℃繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有2.5毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.25毫莫耳）和10毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（82）

在室溫再另攪拌8小時之後，濃縮混合物至乾，將所得固體溶於50毫升二乙基醚和60毫升二氯甲烷中，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚再結晶，並在減壓下乾燥得0.07克（0.09毫莫耳，8％產率）之化合物A-21，為紅棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-21



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.34 (s,18H)，6.75-7.75 (m,14H)，8.10 (s,2H)

FD-質譜法：758(M+)

元素分析：Ti：6.5％ (6.3)

括符內為計算值。

合成例43

化合物B-21之合成

在加入1.03克（3.20毫莫耳）化合物L21和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氮氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.0毫升正

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

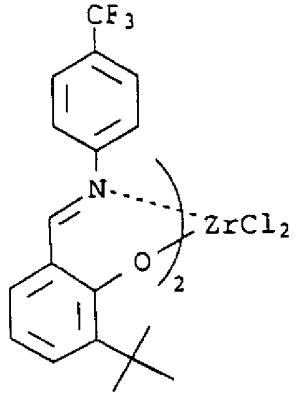
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（183）

丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.22毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至-15℃，並於-15℃繼續攪拌2小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至四氯化鋯（0.36克，1.54毫莫耳）於10毫升四氫呋喃中之溶液。其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15時之後，蒸去反應溶液中之溶劑，餘物溶於20毫升甲苯中，反應在迴流下繼續3小時，蒸去溶劑，所得固體溶於50毫升二氯甲烷，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.33克（0.41毫莫耳，27%產率）之化合物B-21，為黃赭粉狀，以下式代表。

化合物B-21



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.24 (s,18H), 6.80-7.78 (m,14H), 8.15 (s,2H)

FD-質譜法：802(M+)

元素分析：Zr:11.7%（11.4）

括符內為計算值。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

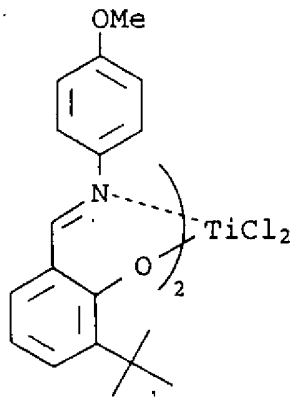
五、發明說明（84）

合成例44

化合物A-22之合成

在加入0.50克（1.77毫莫耳）化合物L22和40毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.20毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.86毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有1.77毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，0.89毫莫耳）和50毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，用玻璃濾器過濾反應溶液。用二乙基醚清洗已過濾物質後，將其溶於二氯甲烷中。除去不溶部份，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷再沈澱於-78℃，並在減壓下乾燥得0.31克（0.45毫莫耳，51%產率）之化合物A-22，為棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-22



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（85）

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.70-1.80 (m,18H)，3.50-4.00 (m,6H)，

6.40-7.70 (m,14H)，8.05 (s,2H)

FD-質譜法：682(M+)

元素分析：Ti：7.3%（7.0）

括符內為計算值。

合成例45

化合物B-22之合成

在加入0.50克（1.77毫莫耳）化合物L22和25毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.20毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.86毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至含四氯化鋯（0.21克，0.99毫莫耳）於10毫升二乙基醚和60毫升四氫呋喃中之混合溶液中，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，蒸去反應溶液中之溶劑。將所得固體溶於70毫升己烷中，用玻璃濾器除去不溶部份，濾得物質溶於100毫升二乙基醚和70毫升己烷中。除去不溶部份之後，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷清洗，並在減壓下乾燥得0.08克（0.11毫莫耳，11%產率）之化合物B-22，為黃綠色粉狀，以下式代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

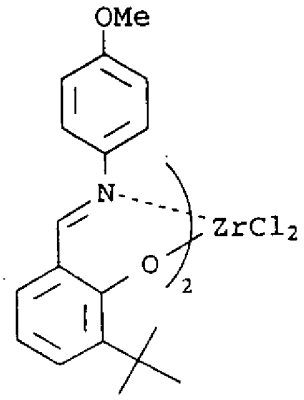
裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（186）

化合物B-22



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.40 (s,18H), 3.75 (s,6H), 6.40-7.70 (m,14H), 8.10 (s,2H)

FD-質譜法：726(M+)

元素分析：Zr:12.3%（12.6）

括符內為計算值。

合成例46

化合物A-23之合成

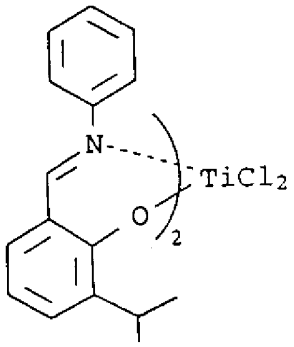
在加入1.01克（4.33毫莫耳）化合物L23和22毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.9毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，4.50毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有4.25毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，2.13毫莫耳）和20毫升二乙基醚，其為已冷卻至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（87）

-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，過濾反應溶液。濃縮濾液至乾，將所得固體用二氯甲烷、二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.26克（0.44毫莫耳，21%產率）之化合物A-23，為棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-23



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 0.82-1.40 (m,12H), 2.90-3.30 (m,2H),

6.60-7.40 (m,16H), 8.10 (s,2H)

FD-質譜法：594(M+)

元素分析：Ti: 8.0% (8.0)

括符內為計算值。

合成例47

化合物B-23之合成

在加入1.02克（4.25毫莫耳）化合物L23和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入3.43毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，5.32毫莫耳）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

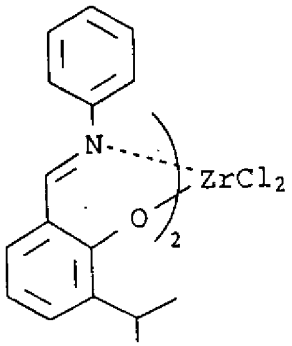
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（88）

之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有四氯化鋯（0.5克，2.15毫莫耳）和20毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚，二氯甲烷，和已烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.61克（0.96毫莫耳，45%產率）之化合物B-23，為黃綠色粉狀，以下式代表。

化合物B-23



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 0.80-1.30 (m,12H), 2.90-3.25 (m,2H),
6.72-7.43 (m,16H), 8.20 (s,2H)

FD-質譜法：638(M+)

元素分析：Zr: 14.0% (14.3)

括符內為計算值。

合成例48

化合物A-24之合成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

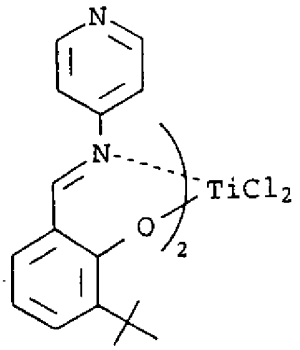
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（89）

在加入0.52克（2.05毫莫耳）化合物L24和40毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.36毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.11毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有2.04毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.02毫莫耳），40毫升二乙基醚和20毫升四氫呋喃，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，蒸去反應溶液中之溶劑。用100毫升二乙基醚將所得固體再打漿，用玻璃濾器分離去不溶部份。濾得物質用二乙基醚清洗，並溶於二氯甲烷中。除去不溶部份之後。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷清洗，並在減壓下乾燥得0.12克（0.19毫莫耳，19%產率）之化合物A-24，為橙色粉狀，以下式代表。

化合物A-24



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（190）

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.80-2.30 (m,18H)，6.30-9.20 (m,14H)，

8.35 (brs,2H)

FD-質譜法：624(M+)

元素分析：Ti：8.1%（7.7）

括符內為計算值。

合成例49

化合物B-24之合成

在加入0.76克（2.99毫莫耳）化合物L24和40毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.91毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.08毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有四氯化鋯・2THF絡合物（0.563克，1.49毫莫耳）於80毫升四氫呋喃中。其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時後，加入50毫升甲苯在攪拌中加熱於反應溶液於80℃ 10小時，然後於90℃ 30小時，蒸去反應溶液中之溶劑，所得固體用150毫升二乙基醚再打漿，用玻璃濾器分離去不溶部份。用二乙基醚清洗所得物質後，使溶於二氯甲烷，除去不溶部份之後，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷清洗，並在減壓下乾燥，得0.43克（0.64毫莫耳，43%產率）之化合物B-24，為黃色粉狀，以下式代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

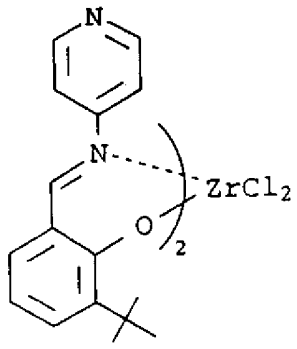
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（91）

化合物B-24



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.60-2.30 (m,18H)，6.30-9.40 (m,14H)，

8.35 (brs, 2H)

FD-質譜法：668(M+)

元素分析：Zr：13.2%（13.6）

括符內為計算值。

合成例50

化合物A-25之合成

在加入0.50克（1.93毫莫耳）化合物L25和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.42毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.20毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有1.93毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，0.97毫莫耳）和50毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌15小時後，用玻璃濾器過濾反應溶液。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

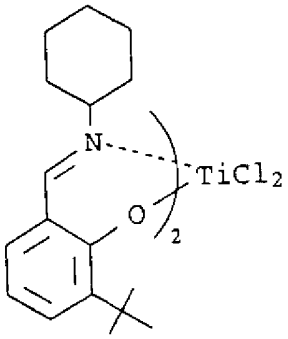
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（192）

用二乙基醚清洗濾得物質，並溶解於二氯甲烷中。除去不溶部份之後，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷清洗，並在減壓下乾燥，得0.11克（0.17毫莫耳，18%產率）之化合物A-25，為紅棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-25



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.65 (s,18H), 0.50-2.40 (m,20H), 3.85 (brdt,2H), 6.90-7.70 (m,6H), 8.20 (s,2H)

FD-質譜法：634(M+)

元素分析：Ti: 7.6% (7.5)

括符內為計算值。

合成例51

化合物B-25之合成

在加入0.50克（1.93毫莫耳）化合物L25和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.42毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.20毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

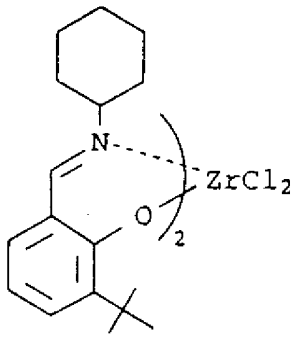
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（197）

以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有四氯化鋯（0.23克，0.99毫莫耳）於已冷卻至-78℃之50毫升二乙基醚中。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌15小時之後，用玻璃濾器過濾反應溶液。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷清洗，並在減壓下乾燥得0.28克（0.41毫莫耳，43%產率）之化合物B-25，為黃褐色粉狀，以下式代表。

化合物B-25



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.65 (s,18H), 0.70-2.50 (m,20H), 3.85 (brdt,2H), 6.70-7.70 (m,6H), 8.25 (s,2H)

FD-質譜法：678(M+)

元素分析：Zr: 13.3%（13.4）

括符內為計算值。

合成例52

化合物A-26之合成

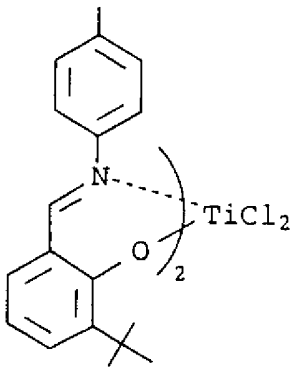
在加入0.61克（2.28毫莫耳）化合物L26和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（194）

使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.6毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.48毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有2.2毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.10毫莫耳）和10毫升四氫呋喃，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌12小時之後，用玻璃濾器除去不溶部份在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷於-78℃再沈澱，並在減壓下乾燥得0.36克（0.55毫莫耳，51%產率）之化合物A-26，為棕色粉狀，以下式代表。

化合物A-26



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.33 (s,18H), 2.14 (s,6H), 6.60-7.68 (m,14H), 8.03 (s,2H)

FD-質譜法：650(M+)

元素分析：Ti: 7.4%（7.3）

括符內為計算值。

合成例53

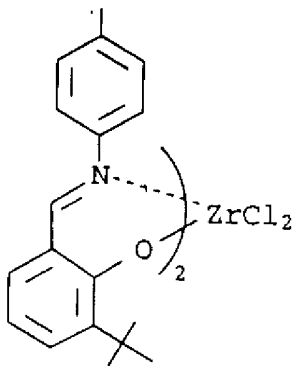
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（195）

化合物B-26之合成

在加入0.61克（2.28毫莫耳）化合物L26和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.6毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.48毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有四氯化鋯（0.27克，1.15毫莫耳）於10毫升二乙基醚中，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌12小時後，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，用二乙基醚和己烷再沈澱，已澱積之固體，並在減壓下乾燥得0.14克（0.20毫莫耳，18%產率）之化合物B-26，為黃綠色粉狀，如下式代表。

化合物B-26



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.31 (s,18H), 2.14 (s,6H), 6.69-7.65 (m,14H), 8.09 (s,2H)

FD-質譜法：694(M+)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（196）

元素分析：Zr:13.1%（13.1）

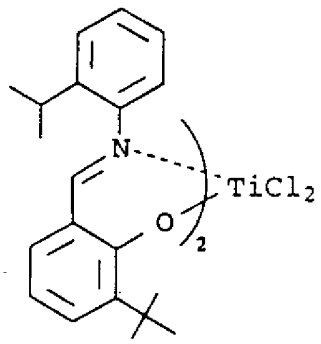
括符內為計算值。

合成例54

化合物A-27之合成

在加入0.30克（1.00毫莫耳）化合物L27和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入0.65毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.00毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有1.0毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，0.50毫莫耳）和10毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌12小時之後，在迴流中再攪拌1小時，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.18克（0.25毫莫耳，50%產率）之化合物A-27，為橙色粉狀。

化合物A-27



經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（197）

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：1.13 (s,18H)，1.25 (brd,6H)，1.28 (brd,6H)，3.29 (brdq,2H)，6.45-6.70 (m,2H)，6.80-7.20 (m,4H)，7.20-7.50 (m,8H)，8.23 (s,2H)

FD-質譜法：706(M+)

元素分析：Ti：6.8%（6.8）

括符內為計算值。

合成例55

化合物B-27之合成

在加入0.95克（3.20毫莫耳）化合物L27和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.08毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，3.22毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有四氯化鋯（0.37克，1.60毫莫耳）於10毫升已被冷卻至-78℃四氫呋喃之中。滴加完後，在緩慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。先在室溫攪拌12小時，然後在迴流中攪拌6小時，蒸去反應溶液中之溶劑。將所得固體溶於50毫升二氯甲烷中，用玻璃濾器除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二氯甲烷和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.18克（0.24毫莫耳，15%產率）之化合物B-27，為黃色粉狀。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

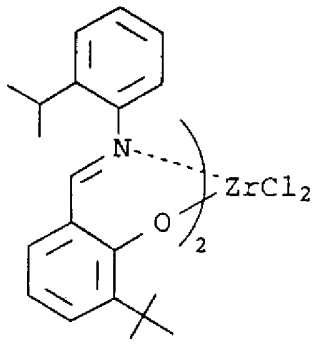
裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（198）

化合物B-27



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.10 (s,18H), 1.10-1.40 (m,12H), 3.20-3.30 (m,2H), 6.30-6.60 (m,2H), 6.70-7.10-7.60 (m,8H), 8.28 (s,2H)

FD-質譜法：750(M+)

元素分析：Zr:12.0%（12.2）

C: 63.5%（64.0）H: 6.6%（6.4）N: 3.5%（3.7）

括符內為計算值。

合成例56

化合物A-28之合成

在加入0.50克（1.37毫莫耳）化合物L28和40毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入0.92毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.43毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有1.37毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，0.69毫莫耳）和40毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

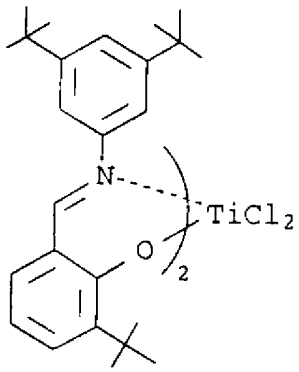
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（199）

另再攪拌8小時後，用玻璃濾器過濾反應溶液。用二乙基醚清洗濾得物質，然後過濾除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積物被用己烷清洗，並在減壓下乾燥，得0.17克（0.20毫莫耳，29%產率）之化合物A-28，為棕色粉狀。

化合物A-28



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 0.70-1.40 (m,54H), 6.65-7.75 (m,12H), 8.35 (s,2H)

FD-質譜法：846（M+）

元素分析：Ti: 5.5%（5.7）

括符內為計算值。

合成例57

化合物B-28之合成

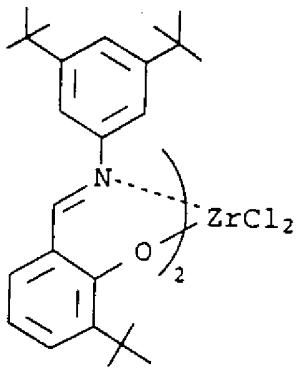
在加入0.50克（1.37毫莫耳）化合物L28和40毫升二乙基醚於已適當乾燥並換以氮氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入0.92毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.43毫莫耳）之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（202）

後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有四氯化鋯（0.16克，0.69毫莫耳）於20毫升無水二乙基醚和50毫升四氫呋喃之中，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌12小時後，蒸去反應溶液中之溶劑。所得固體用二乙基醚再打漿。用玻璃濾器除去不溶部份，在減壓下濃縮濾液，澱積物被用己烷於-78℃再沈澱，並在減壓下乾燥，得0.26克（0.29毫莫耳，43%產率）之化合物B-28，為黃色粉狀，如下式代表。

化合物B-28



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.80-1.30 (m,54H), 6.65 (m,12H), 8.35 (s,2H)

FD-質譜法：890(M+)

元素分析：Zr：9.9%（10.2）

括符內為計算值。

合成例58

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

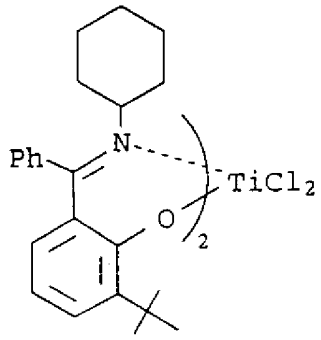
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（201）

化合物A-29之合成

在加入0.60克（1.79毫莫耳）化合物L29和40毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.17毫升正丁基鋰（1.55毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.81毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有1.79毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，0.90毫莫耳）和50毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌12小時後，用玻璃濾器過濾反應溶液以除去不溶部份之後，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷清洗，並在減壓下乾燥，得0.10克（0.13毫莫耳，14%產率）之化合物A-29，為紅棕色粉狀。

化合物A-29



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 0.80-2.30 (m,20H), 1.55 (s,18H), 3.65 (brdt,2H), 6.60-8.10 (m,16H)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明 (201)

FD-質譜法：786(M+)

元素分析：Ti:6.4% (6.1)

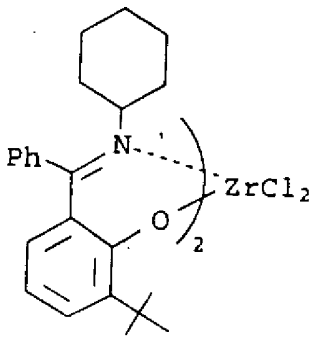
括符內為計算值。

合成例59

化合物B-29之合成

在加入0.50克(1.48毫莫耳)化合物L29和40毫升二乙基醚於一適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.02毫升正丁基鋰(1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.64毫莫耳)之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有四氯化鋯・2THF絡合物(0.26克，0.69毫莫耳)於經冷卻至-78℃之四氫呋喃40毫升之中。滴加完後，在緩慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌8小時後，加入70毫升甲苯，在攪拌中加熱至80℃ 20小時。蒸除反應溶液中之溶劑，所得固體用50毫升二乙基醚打漿。用玻璃濾器過濾漿體以除去不溶部份，然後於減壓下濃縮濾液，澱積物在-78℃用己烷再沈澱，並於減壓下乾燥，得0.04克(0.05毫莫耳，7%產率)之化合物B-29，為黃白色粉狀，如下式所代表。

化合物B-29



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（207）

^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.90-1.90 (m,20H)，1.55 (s,18H)，3.25 (brdt,2H)，6.40-7.90 (m,16H)

FD-質譜法：830(M+)

元素分析：Zr:11.3%（11.0）

括符內為計算值。

合成例60

化合物A-30之合成

在加入0.51克（1.86毫莫耳）化合物L30和50毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.20毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.93毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有1.85毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，0.93毫莫耳）和60毫升四氫呋喃，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌8小時，在攪拌中加熱反應溶液於60℃，8小時，然後蒸去溶劑。所得固體用二乙基醚再打漿，並用玻璃濾器過濾，用二乙基醚清洗濾得物質，並使溶於二氯甲烷中。以過濾除去不溶部份後，在減壓下濃縮濾液，用己烷清洗澱積固體，並減壓乾燥，得0.14克（0.21毫莫耳，23%產率）之化合物A-30，為紅橙色粉狀。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

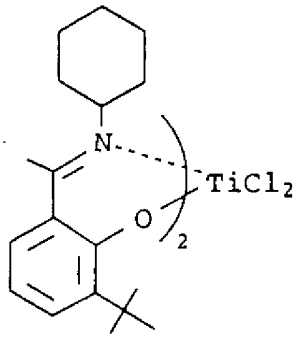
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（207）

化合物A-30



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.10-2.10 (m,20H), 1.45 (s,18H), 2.40 (s,6H), 3.85 (brdt,2H), 6.70-7.70 (m,6H)

FD-質譜法：662(M+)

元素分析：Ti: 7.1% (7.2)

括符內為計算值。

合成例61

化合物B-30之合成

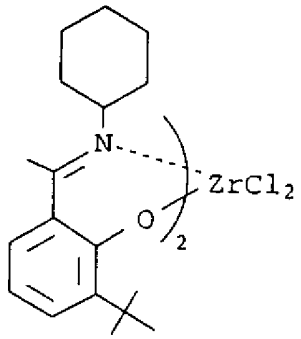
在加入0.51克（1.86毫莫耳）化合物L30和50毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.20毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.93毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有四氯化鋯（0.22克，0.94毫莫耳）於60毫升已冷卻至-78℃之四氫呋喃中。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌12小時後，加入60毫升甲苯，並在攪拌中加熱於反應溶液於85℃，12小時。蒸除反應溶

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（204）

液中之溶劑。用100毫升二乙基醚將所得固體再打漿，用玻璃濾器過濾漿體以除去不溶部份，然後在減壓下濃縮濾液，用己烷清洗澱積之固體，並在減壓下乾燥，得0.10克（0.14毫莫耳，15%產率）之化合物B-30，為乳白色粉狀，如下式所代表。

化合物B-30



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 0.80-2.10 (m,20H), 1.45 (s,18H), 2.40 (s,6H), 3.75 (brdt,2H), 6.50-7.80 (m,6H)

FD-質譜法：704(M+)

元素分析：Zr: 13.3% (12.9)

括符內為計算值。

合成例62

化合物A-31之合成

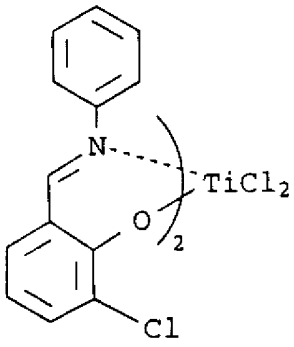
在加入1.00克（4.22毫莫耳）化合物L31和20毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氮氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.75毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，4.43毫莫耳）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（207）

之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有4.22毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，2.11毫莫耳）和20毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌12小時後，用玻璃濾器過濾反應溶液。用50毫升二氯甲烷溶解濾得物質。除去不溶部份之後，在減壓下蒸發濾液至乾，澱積固體被用二氯甲烷和二乙基醚再沈澱，並在減壓下乾燥，得0.90克（1.55毫莫耳，72%產率）之化合物A-31，為棕色粉狀。

化合物A-31



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：6.70-7.40 (m,16H), 7.90-8.20 (m,2H)

FD-質譜法：578(M+)

元素分析：Ti：8.0%（8.3）

括符內為計算值。

合成例63

化合物B-31之合成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

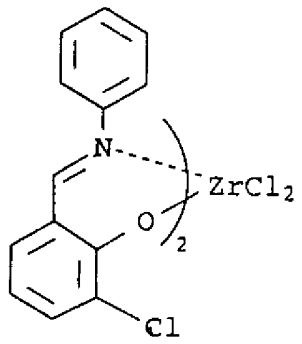
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（206）

在加入1.20克（5.18毫莫耳）化合物L31和24毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入3.38毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，5.44毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有四氯化鋯（0.60克，2.57毫莫耳）和24毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌12小時後，用玻璃濾器過濾反應溶液。用60毫升二氯甲烷溶解過濾所得物質並除去不溶部份，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二氯甲烷和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥，得0.20克（0.32毫莫耳，12%產率）之化合物B-31，為綠色粉狀。

化合物B-31



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：6.70-7.45 (m,16H)，7.90-8.25 (m,2H)

FD-質譜法：621(M+)

元素分析：Zr:14.9%（14.6）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（207）

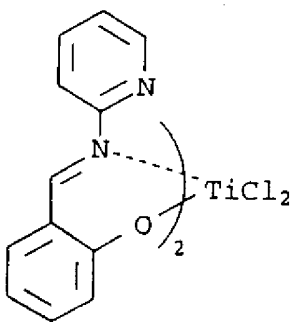
括符內為計算值。

合成例64

化合物A-32之合成

在加入1.00克（5.05毫莫耳）化合物L32和50毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入3.25毫升正丁基鋰（1.63毫莫耳／毫升正己烷溶液，5.30毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。冷卻溶液至-78℃然後逐滴緩慢加入，2.52毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.26毫莫耳）。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌12小時後，用玻璃濾器過濾反應溶液。用二乙基醚清洗濾得之物質，繼用二氯甲烷溶解。除去不溶部份之後，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷清洗，並在減壓下乾燥，得0.23克（0.45毫莫耳，43%產率）之化合物A-32，為橙色粉狀。

化合物A-32



FD-質譜法：512(M+)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

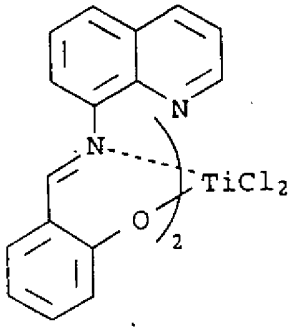
五、發明說明（208）

合成例65

化合物A-33之合成

在加入1.09克（4.39毫莫耳）化合物L33和70毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.80毫升正丁基鋰（1.63毫莫耳／毫升正己烷溶液，4.56毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被冷卻至-78℃，然後被逐滴緩慢加入8.78毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，4.39毫莫耳）。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌12小時後，用玻璃濾器過濾反應溶液。用二乙基醚清洗濾得之物質，繼用二氯甲烷溶解。除去不溶部份之後，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚清洗，並在減壓下乾燥，得0.22克（0.36毫莫耳，16%產率）之化合物A-33，為棕色粉狀。

化合物A-33



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（209）

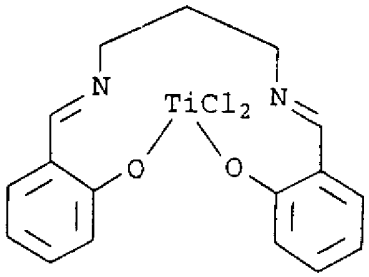
FD-質譜法：612(M+)

合成例66

化合物A-34之合成

在加入0.60克（2.13毫莫耳）化合物L34和40毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入2.75毫升正丁基鋰（1.63毫莫耳／毫升正己烷溶液，4.48毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被冷卻至-78℃，然後緩慢加入0.71克（2.13毫莫耳）之四氯化鋯・四氫呋喃絡合物。滴加完後，在升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌8小時後，用玻璃濾器過濾反應溶液。用二乙基醚清洗濾得之物質，繼溶解於二氯甲烷。除去不溶部份之後，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷清洗，並在減壓下乾燥，得0.19克（0.48毫莫耳，23%產率）之化合物A-34，為紅色粉狀。

化合物A-34



FD-質譜法：398(M+)

合成例67

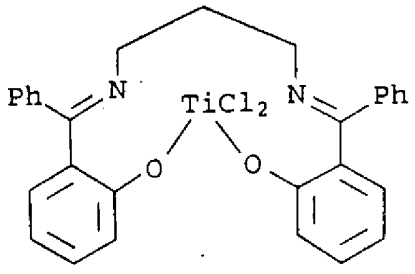
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（20）

化合物A-35之合成

在加入0.19克氫化鈉（60重量%產品，4.75毫莫耳）和50毫升四氫呋喃於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，在室溫於攪拌之際經5分鐘逐滴加入以1.00克（2.30毫莫耳）化合物L35於20毫升四氫呋喃中之溶液，其後緩慢升高溫度至室溫，繼續於50℃攪拌2小時以製成鈉鹽溶液。然後此溶液在室溫於攪拌中緩慢逐滴加入至以0.77克（2.31毫莫耳）四氯化鈦・四氫呋喃絡合物於50毫升四氫呋喃之溶液內滴加完後，在緩慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫中另再攪拌8小時之後，用玻璃濾器過濾反應溶液。用二乙基醚清洗濾得之物質，繼除去不溶部份。濾液在減壓下被濃縮，澱積固體被用二乙基醚再打漿，用玻璃濾器過濾反應溶液。用二乙基醚清洗濾得物質，並溶解於二氯甲烷中，除去雜質，濾液在減壓下濃縮，澱積固體用己烷清洗，並在減壓下乾燥，得1.10克（2.00毫莫耳，87%產率）之化合物A-35，為橙色粉狀。

化合物A-35



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（211）

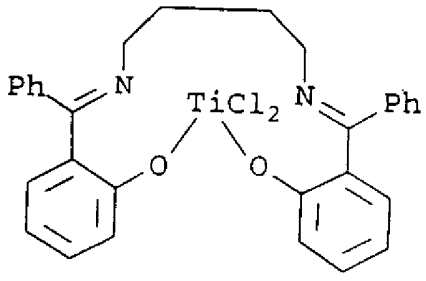
FD-質譜法：550(M+)

合成例68

化合物A-36之合成

在加入0.19克氫化鈉（60重量%產品，4.75毫莫耳）和50毫升四氫呋喃於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器之後，在室溫於攪拌中經5分鐘逐滴加入以1.00克（2.23毫莫耳）化合物L36於20毫升四氫呋喃中之溶液，其後緩慢升高溫度至室溫，繼續於50℃攪拌2小時以製成鈉鹽溶液。冷卻此溶液至-78℃，然後逐滴緩慢加入4.50毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，2.25毫莫耳）。滴加完後，在溫度緩慢昇高室溫當中繼續攪拌。在室溫中另再攪拌8小時之後。用玻璃濾器過濾反應溶液。用二乙基醚清洗濾得之物質，並溶解於二氯甲烷中，除去不溶部份之後。濾液在減壓下被濃縮，澱積固體用己烷清洗，並在減壓下乾燥，得0.55克（0.97毫莫耳，44%產率）之化合物A-36，為橙色粉狀。

化合物A-36



FD-質譜法：564(M+)

合成例69

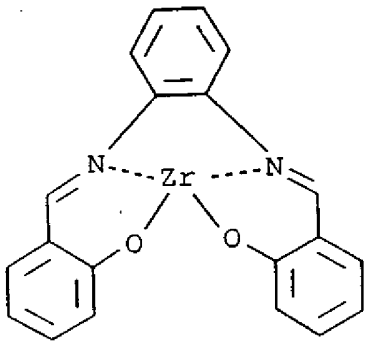
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（21）

化合物B-37之合成

在加入0.30克氫化鈉（60重量%產品，7.50毫莫耳）和50毫升四氫呋喃於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器之後，在室溫於攪拌之際經5分鐘逐滴加入以1.00克（3.16毫莫耳）之化合物L37於20毫升四氫呋喃之溶液，其後緩慢升高溫度至室溫，於60℃繼續攪拌2小時，以製成鈉鹽溶液。然後將此溶液在室溫攪拌中緩慢逐滴加入至以1.19克（3.15毫莫耳）四氯化鋯·2THF絡合物於50毫升四氫呋喃之溶液內。滴加完後，在緩慢昇高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫中再另攪拌8小時之後。用玻璃濾器過濾反應溶液。濾得物質用四氫呋喃清洗，並除去不溶物質。濾液在減壓下被濃縮至約1/3，澱積固體用玻璃濾器過濾，濾得物質冂冷四氫呋喃清洗，並在減壓下乾燥，得1.00克（2.10毫莫耳，66%產率）之化合物B-37，為黃色粉狀。

化合物B-37



FD-質譜法：474（M+）

合成例7.0

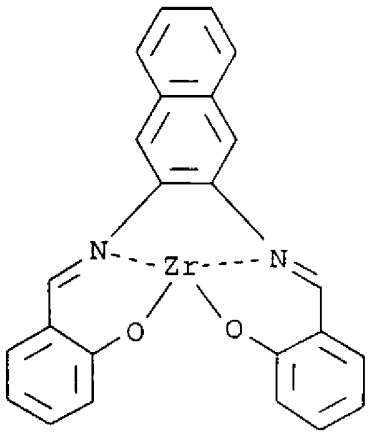
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（21）

化合物B-38之合成

在加入0.23克氫化鈉（60重量%產品，5.75毫莫耳）和50毫升四氫呋喃於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器之後，在室溫攪拌中經5分鐘逐滴加入以1.00克（2.73毫莫耳）化合物L38於20毫升四氫呋喃中之溶液，其後緩慢升高溫度至室溫，繼續於50℃攪拌2小時以製成鈉鹽溶液。冷卻於室溫及攪拌下逐滴緩慢加入以1.03克（2.73毫莫耳）四氯化鋯·2THF絡合物於50毫升四氫呋喃中之溶液。滴加完後，在溫度緩慢昇高室溫當中繼續攪拌。在室溫中另再攪拌8小時之後。用玻璃濾器過濾反應溶液。濾得之物質用四氫呋喃清洗，並以過濾除去不溶部份。靜置濾液2小時，其間有固體澱積。澱積固體用玻璃濾器過濾，濾得之物質用冷四氫呋喃清洗，並在減壓下乾燥，得1.15克（2.19毫莫耳，80%產率）之化合物B-38，為黃色粉狀。

化合物B-38



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（214）

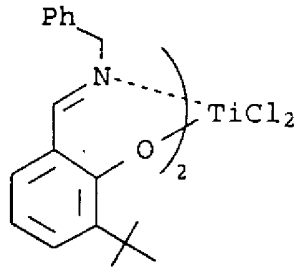
FD-質譜法：524(M+)

合成例71

化合物A-39之合成

在加入0.50克（1.87毫莫耳）化合物L39和50毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.20毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.93毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有1.87毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，0.94毫莫耳）和70毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在緩慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌8小時後，用玻璃濾器過濾反應溶液。用二乙基醚清洗濾得之物質，然後溶解於二氯甲烷。除去不溶部份之後，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷清洗，並在減壓下乾燥，得0.11克（0.17毫莫耳，18%產率）之化合物A-39，為紅色粉狀。

化合物A-39



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.65 (s,18H), 4.65 (d,2H), 5.00 (d,2H), 6.75-7.70 (m,16H), 7.75 (s,2H)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（215）

FD-質譜法：650(M+)

元素分析：Ti：7.2%（7.3）

括符內為計算值。

合成例72

化合物B-39之合成

在加入0.50克（1.87毫莫耳）化合物L39和40毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.20毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，1.93毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有四氯化鋯・2THF絡合物（0.352克，0.93毫莫耳）於50毫升已被冷卻至-78℃之四氫呋喃。滴加完後，在緩慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌8小時後，於60℃加熱反應溶液3小時，並予攪拌，然後蒸除溶劑。所得物質用50毫升二乙基醚再打漿，用玻璃濾器分離不溶部份，用100毫升二乙基醚清洗濾得之物質，並使溶於二氯甲烷。除去不溶部份之後，在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷清洗，並在減壓下乾燥，得0.30克（0.43毫莫耳，46%產率）之化合物B-39，為黃色粉狀，如下式所代表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

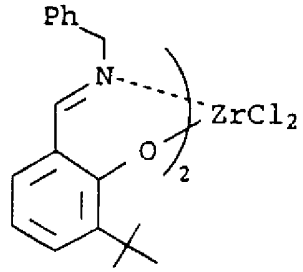
裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（216）

化合物B-39



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

FD-質譜法：694(M+)

元素分析：Zr:12.9%（13.1）

括符內為計算值。

合成例73

化合物A-40之合成

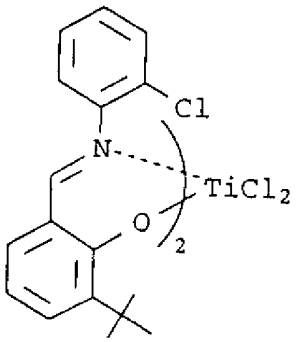
在加入0.58克（2.02毫莫耳）化合物L40和40毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.50毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.42毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被緩慢逐滴加至一混合溶液，含有2.00毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.00毫莫耳）和80毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在緩慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌8小時之後，用玻璃濾器過濾反應溶液，除去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（217）

被用已烷於-78℃再沈澱，並在減壓下乾燥得0.19克（0.28毫莫耳，28%產率）之化合物A-40，為紅橙色粉狀。以下式代表。

化合物A-40



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 0.80-1.80 (m,18H), 6.50-7.90 (m,14H), 8.00-8.20 (m,2H)

FD-質譜法：692(M+)

元素分析：Ti: 7.0% (6.9)

括符內為計算值。

合成例74

化合物B-40之合成

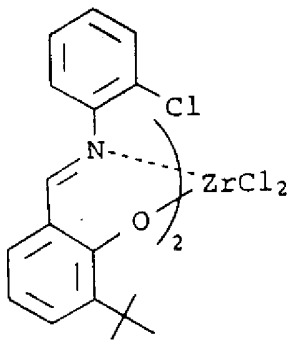
在加入0.58克（2.02毫莫耳）化合物L40和40毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氮氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.50毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.42毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被緩慢逐滴加至一混合溶

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（18）

液，含有四氯化鋯·2THF絡合物（0.38克，1.00毫莫耳）和已被冷卻至-78℃之80毫升四氫呋喃。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌8小時之後，蒸除反應溶液中之溶劑。所得固體被用150毫升二乙基醚再打漿，用玻璃濾器濾去不溶部份。然後在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用己烷於-78℃再沈澱，並在減壓下乾燥得0.23克（0.31毫莫耳，31%產率）之化合物B-40，為黃色粉狀。以下式代表。

化合物B-40



^{1}H-NMR($CDCl_3$)：0.80-1.70 (m,18H)，6.50-7.90 (m,14H)，8.20 (s,2H)

FD-質譜法：734(M+)

元素分析：Zr:12.2%（12.4）

括符內為計算值。

合成例75

化合物A-41之合成

在加入0.50克（1.15毫莫耳）化合物L41和10毫升二乙基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

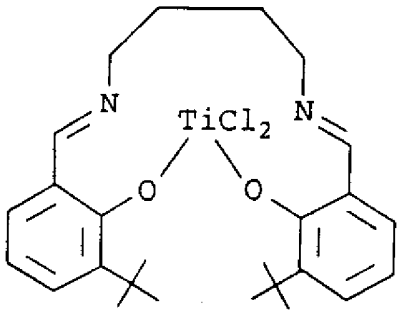
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（219）

醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.47毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.36毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一混合溶液，含有2.3毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.15毫莫耳）和10毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌8小時之後，蒸除反應溶液中之溶劑，將所得固體溶於25毫升二氯甲烷中。用玻璃濾器濾去不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚、二氯甲烷和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.49克（0.93毫莫耳，76%產率）之化合物A-41，為橙色粉狀。

化合物A-41



FD-質譜法：525(M+)

元素分析：Ti：8.9%（9.1）

括符內為計算值。

合成例76

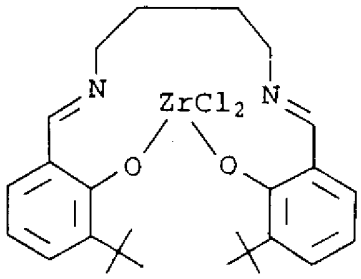
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（222）

化合物B-41之合成

在加入0.58克（1.15毫莫耳）化合物L41和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.47毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.36毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有四氯化鋯·2THF(0.43克，1.15毫莫耳)於10毫升已冷卻至-78℃之四氫呋喃中。滴加完後，在慢慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌8小時，然後並在迴流中攪拌12小時之後，蒸去反應溶液中之溶劑，將所得固體溶於25毫升二氯甲烷中，用玻璃濾器過濾不溶部份。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二氯甲烷、二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.36克（0.63毫莫耳，51%產率）之化合物B-41，為黃色粉狀。

化合物B-41



^{1}H-NMR($CDCl_3$): 1.41 (s,18H), 2.10 (s,2H), 3.70 (s,2H), 6.94 (t,2H), 7.30 (dd,2H), 7.50 (dd,2H), 8.39 (s,2H)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（27）

FD-質譜法：568(M+)

元素分析：Zr：16.2%（16.0）

括符內為計算值。

合成例77

化合物A-42之合成

在加入0.500克（1.22毫莫耳）化合物L42和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並充替以氬氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.52毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.45毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。然後此溶液被緩慢逐滴加至一混合溶液，含有2.45毫升四氯化鈦溶液（0.5毫莫耳／毫升庚烷溶液，1.23毫莫耳）和10毫升二乙基醚，其為已冷卻至-78℃者。滴加完後，在緩慢升高溫度至室溫之際繼續攪拌。在室溫再另攪拌8小時之後，蒸去反應溶液中之溶劑，所得固體被溶於25毫升二氯甲烷中。用玻璃濾器過濾不溶部份後。在減壓下濃縮濾液，澱積固體被用二乙基醚、二氯甲烷和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥得0.25克（0.45毫莫耳，40%產率）之化合物A-42，為紅棕色粉狀。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

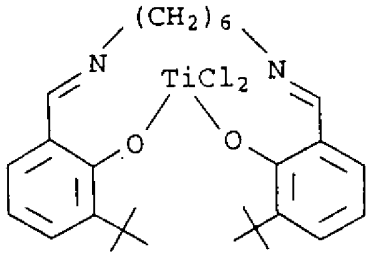
裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ㄍㄍㄍ）

化合物A-42



FD-質譜法：552(M+)

元素分析：Ti：9.0%（8.7）

括符內為計算值。

合成例78

化合物B-42之合成

在加入0.50克（1.22毫莫耳）化合物L42和10毫升二乙基醚於已適當乾燥並換充氮氣之100毫升反應器中之後，使冷卻至-78℃並予攪拌。經5分鐘逐滴加入1.52毫升正丁基鋰（1.61毫莫耳／毫升正己烷溶液，2.45毫莫耳）之後，慢慢升高溫度至室溫，並於室溫繼續攪拌4小時以製備鋰鹽溶液。此溶液被逐滴緩慢加至一溶液，含有四氯化鋯・2THF(0.46克，1.22毫莫耳)於10毫升已冷卻至-78℃之四氫呋喃之中。滴加完後，在緩慢升高溫度至室溫當中繼續攪拌。在室溫另再攪拌8小時後然後在迴流中攪拌6小時，蒸除反應溶液中之溶劑。所得固體溶於25毫升、二氯甲烷，用玻璃濾器除去不溶部份，在減壓下濃縮濾液，澱積物被用二氯甲烷、二乙基醚和己烷再沈澱，並在減壓下乾燥，得0.22克（0.37毫莫耳，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

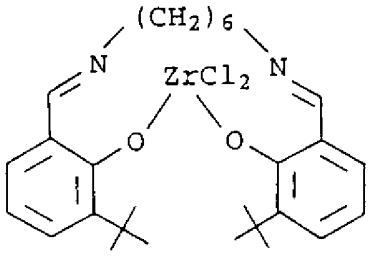
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（225）

32%產率）之化合物B-42，為黃色粉狀，以下式代表。

化合物B-42



FD-質譜法：596(M+)

元素分析：Zr：15.5%（15.3）

括符內為計算值。

所有用於過渡金屬絡合物合成之程序均在氬或氮氣氛下進行，所用溶劑為商業上供應之無水溶劑。

根據本發明聚合方法之特定實施例列舉如後。

實施例1

於一經氮徹底沖刷之500毫升玻璃壓力釜中，加入250毫升甲苯，液相和氣相被以10公升／小時之乙烯飽和。其後，加入1.1875毫莫耳之甲基鋁烷氧（MAO，以鋁原子計算），繼加入0.00475毫莫耳獲自合成例1之化合物A-1以引發聚合反應。反應進行於正常壓力之乙烯氣氛中，溫度25℃，歷30分鐘，然後加入小量異丁醇以終止聚合反應。聚合反應完成後，將反應生成物引至大量甲醇中使聚合物全量沈澱。然後，加入氫氯酸，用玻璃濾器有效過濾。所得聚合物在80℃真空乾燥10小時，得8.02克聚乙烯（PE）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（224）

聚合活性為3,400克毫莫耳-鈦・小時，聚乙烯之固有黏度〔η〕為8.44分升／克。

實施例2

於已用氮充份沖刷之500毫升玻璃壓力釜中加入250毫升甲苯，液相和氣相被飽和以100公升／小時之乙烯。其後，加入1.25毫莫耳（以鋁原子計算）之甲基鋁烷氧和0.005毫莫耳化合物A-1以引發聚合反應。反應進行於50℃，經過10分鐘，然後加入小量之異丁醇以終止聚合反應。

所得聚合物懸浮液被引至含小量氫氯酸之1.5公升甲醇中以沈澱聚合物。然後，用玻璃濾器有效過濾以除去溶劑。所得聚合物用甲醇清洗並於80℃真空乾燥10小時，得3.30克聚乙烯。聚合活度為3.960克／毫莫耳-Ti・小時，聚乙烯之固有黏度〔η〕為6.37分升／克。

實施例3

聚合反應以與實施例2相同之情形進行，但聚合溫度改為75℃，結果見表1。

實施例4

聚合反應以與實施2相同之情形進行，但聚合溫度改為25℃而以2公升／小時之氫與乙烯合併饋入。結果見表1。

實施例5（TA-1，B）

於已用氮充份沖刷之500毫升玻璃壓力釜中加入250毫升甲苯，液相和氣相被飽和以100公升／小時之乙烯。其後，加入0.25毫莫耳之三異丁基鋁（TiBA），繼加入

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（225）

0.005毫莫耳之化合物A-1和0.006毫莫耳之三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯（TrB）以引發聚合反應。反應進行於25℃正常壓力之乙烯氣氛中歷1小時，然後加入小量異丁醇以終止聚合反應。聚合完成後，將反應生成物引入大量甲醇中使聚合物全量沈澱。然後，加入氫氯酸，用玻璃濾器有效過濾。所得聚合物在80℃真空乾燥10小時，得0.50克聚乙烯。

聚合活度為100克／毫莫耳-Ti・小時，聚乙烯之固有黏度〔η〕為10.6分升／克。

實施例6

於已用氮充份沖刷之500毫升玻璃壓力釜中加入250毫升甲苯，液相和氣相被飽和以100公升／小時之乙烯。其後，加入0.25毫莫耳之三異丁基鋁，0.005毫莫耳之化合物A-1和0.006毫莫耳之三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯以引發聚合反應。反應進行於75℃歷30分鐘，然後加入小量異丁醇以終止聚合反應。

所得聚合物懸浮液被導入含小量氫氯酸之1.5公升甲醇中使聚合物沈澱。然後用玻璃濾器有效過濾以除去溶劑。所得聚合物被甲醇清洗，並於80℃真空乾燥10小時，得0.71克聚乙烯。聚合活度為280克／毫莫耳-Ti・小時，聚乙烯之固有黏度〔η〕為7.22分升／克。

實施例7

於已用氮充份沖刷之500毫升玻璃壓力釜中加入250毫升甲苯，液相和氣相被飽和以100公升／小時之乙烯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ >>b）

其後，加入2.5毫莫耳（以鋁原子計算）之甲基鋁烷氧，繼加0.005毫莫耳錯化物B-1以引發聚合反應，聚合進行於正常壓力乙烯氣氛中以25℃歷5分鐘，然後加入小量異丁醇以終止聚合。聚合完成後，將反應生成物導入大量甲醇中以全量沈澱聚合物。然後加入氫氯酸，用玻璃濾器有效過濾。所得聚合物於80℃真空乾燥10小時，得聚乙烯6.10克。

聚合活度為14,600克／毫莫耳-Zr・小時，而聚乙烯固有黏度為0.30分升／克。

實施例8-24

以與實施例7相同情形進行乙烯聚合，但聚合條件改變如表1所示。結果也在表1說明。

實施例25

於已用氮充份沖刷之500毫升玻璃壓力釜中加入250毫升甲苯，液相和氣相被飽和以100公升／小時之乙烯。其後，加入0.25毫莫耳三異丁基鋁，然後加入由0.05毫莫耳三異丁基鋁、0.005毫莫耳化合物B-1和0.006毫莫耳三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯所成預混溶液以引發聚合反應。聚合反應進行於25℃歷5分鐘，然後加入小量異丁醇以終止聚合。將所得聚合物溶液導入含小量氫氯酸之1.5公升甲醇中以沈澱聚合物。用甲醇清洗聚合物並在80℃真空乾燥10小時，得聚乙烯0.99克。聚合活度為2,380克／毫莫耳-Zr・小時，而聚乙烯之固有黏度〔η〕為22.4分升／克。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（27）

實施例26

於已用氮充份沖刷之500毫升玻璃壓力釜中加入250毫升甲苯，液相和氣相被飽和以乙烯。其後，加入0.25毫莫耳之三異丁基鋁，繼加入0.005毫莫耳之錯化物B-1和0.001毫莫耳之三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯以引發聚合，反應進行於正常壓力之乙烯氣氛中，在25℃歷10分鐘，聚合反應完成後，將反應生成物引入大量之甲醇中以全量沈澱聚合物。然後，加入氫氯酸，並用玻璃濾器有效過濾。所得聚合物在80℃真空乾燥10小時，得0.34克聚乙烯（PE）。

聚合活度為4,080克／毫莫耳-Zr·小時，而聚乙烯之固有黏度〔η〕為12.6分升／克。

實施例27-31

乙烯聚合進行於與實施例26相同之情形，但聚合條件改變如表1所示。結果說明於表1。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（28）

表 1

在正常壓力中乙烯聚合之結果

實施例	化合物	用量(毫莫耳)	共觸媒	用量(毫莫耳)	溫度(°C)	時間(分)	產量(克)	活度(克/毫莫耳-M·小時)	[η](分升/克)
1	A-1	0.00475	MAO	1.1875	25	30	9.02	3400	8.44
2	A-1	0.005	MAO	1.25	50	10	3.30	3960	6.37
3	A-1	0.005	MAO	1.25	75	10	3.14	3770	5.48
4	A-1	0.005	MAO	1.25	25	10	3.23	3880	3.53
5	A-1	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	60	0.50	100	10.6
6	A-1	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	75	30	0.71	290	7.22
7	B-1	0.005	MAO	2.5	25	5	6.10	14600	0.30
8	B-1	0.0005	MAO	0.5	25	5	4.85	116000	0.31
9	B-1	0.0002	MAO	1.25	25	5	3.29	197000	0.32
10	B-1	0.0001	MAO	0.5	25	5	2.72	326000	0.21
11	B-1	0.00002	MAO	1.25	25	5	0.77	462000	0.29
12	B-1	0.00002	MAO	1.25	40	5	0.90	540000	0.33
13	B-1	0.0002	MAO	1.25	0	5	3.09	185000	0.27
14	B-1	0.0002	MAO	1.25	10	5	3.64	218000	0.29
15	B-1	0.0002	MAO	1.25	30	5	3.70	222000	0.26
16	B-1	0.0002	MAO	1.25	40	5	4.21	253000	0.33
17	B-1	0.0002	MAO	1.25	50	5	2.95	177000	0.30
18	B-1	0.0002	MAO	1.25	60	5	2.99	179000	0.39
19	B-1	0.0002	MAO	1.25	70	5	2.11	127000	0.41
20	B-1	0.00008	MAO	1.25	25	5	2.67	401000	0.28
21	B-1	0.00008	MAO	1.25	25	15	7.58	379000	0.30
22	B-1	0.00008	MAO	1.25	25	30	12.42	311000	0.31
23	B-1	0.0002	MAO	1.25	50	15	5.89	118000	0.50
24	B-1	0.0002	MAO	1.25	50	30	9.67	96700	1.23
25	B-1	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.30	25	5	0.99	2380	22.40
26	B-1	0.0005	TrB/TIBA	0.001/0.25	25	10	0.34	4080	12.5
27	B-1	0.001	TrB/TIBA	0.002/0.25	25	10	0.31	1860	15.0
28	B-1	0.0025	TrB/TIBA	0.005/0.25	25	10	1.29	3070	14.3
29	B-1	0.0005	TrB/TIBA	0.001/0.25	25	10	0.27	3240	20.1
30	B-1	0.0005	TrB/TIBA	0.001/0.25	50	10	0.22	2640	21.1
31	B-1	0.0005	TrB/TIBA	0.001/0.25	75	10	0.12	1440	16.3

MAO：甲基鋁烷氧

TIBA：三異丁基鋁

TrB：三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯

M　：過渡金屬

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（>>9）

實施例 32-36

乙烯聚合進行於與實施例7相同之情形，但用表2所示各化合物，且聚合條件改變如表2所示。結果列明於表2。

表 2

在正常壓力下乙烯聚合之結果

實施例	化合物	用量（毫莫耳）	共觸媒	用量（毫莫耳）	溫度（℃）	時間（分）	產量（克）	活度（克/毫莫耳-M・小時）	η（分升/克）
32	C-1	0.005	MAO	1.25	25	5	2.69	6460	0.75
33	C-1	0.005	MAO	1.25	75	5	3.47	8330	0.47
34	D-1	0.005	MAO	1.25	25	30	0.03	12	3.32
35	E-1	0.005	MAO	1.25	25	30	0.02	8	2.51
36	F-1	0.005	MAO	1.25	25	30	0.01	4	1.05

實施例 37-52

若以甲基鋁烷氧用作共觸媒，乙烯聚合進行於與實施例7相同情形，但用如表3所示之化合物，和如表3所列之改變聚合條件。若用三異丁基鋁和三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯等作為共觸媒，乙烯聚合進行於與實施例26相同之情況而所用化合物如表3所示，且聚合條件亦如表3所列示改變。則結果見於表3所說明。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（加）

表 3

例	化合物	用量(毫莫耳)	共觸媒	用量(毫莫耳)	溫度(℃)	時間(分)	產量(克)	活度(克/毫莫〔π〕耳-M・小時)	(分升/克)
37	B-2	0.005	MAO	1.25	25	30	0.69	270	8.32
38	B-3	0.005	MAO	1.25	25	30	2.15	860	0.4
39	A-6	0.005	MAO	1.25	25	5	0.54	1300	4.31
40	A-6	0.005	MAO	1.25	75	5	0.76	1820	4.31
41	B-6	0.0005	MAO	1.25	25	5	1.38	33100	0.24
42	A-7	0.005	MAO	1.25	25	5	1.93	4630	6.84
43	A-7	0.005	MAO	1.25	75	5	1.48	3550	5.34
44	B-7	0.005	MAO	1.25	25	5	1.72	4130	0.10
45	A-8	0.005	MAO	1.25	25	30	0.90	360	5.70
46	A-8	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	1.03	410	4.70
47	B-8	0.0001	MAO	0.5	25	5	1.01	121000	0.21
48	B-8	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	2.57	1030	14.2
49	A-9	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.25	100	11.7
50	B-9	0.0001	MAO	0.5	25	5	0.27	32400	0.24
51	B-9	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	2.87	6890	0.30
52	A-10	0.005	MAO	1.25	25	60	0.48	96	11.0

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（21）

實施例53-78

若用甲基鋁烷氧作為共觸媒，乙烯聚合進行於與實施例7相同狀況，但用如表4所示之化合物，和如表4所列之改變聚合條件。若用三異丁基鋁和三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯等作為共觸媒，乙烯聚合進行於與實施例26相同之情況而所用化合物如表4所示，且聚合條件亦如表4所列示改變。則結果見於表4所表示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（232）

表 4

例	化合物	用量(毫莫耳)	共觸媒	用量(毫莫耳)	溫度(℃)	時間(分)	產量(克)	活度(克/毫莫耳-H・小時)	[η](分升/克)
53	A-11	0.005	MAO	1.25	25	5	2.57	6160	3.71
54	A-11	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.95	380	7.22
55	B-11	0.0005	MAO	1.25	25	5	3.34	80000	0.42
56	B-11	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	2.59	6220	0.48
57	A-12	0.005	MAO	1.25	25	5	3.28	7870	4.40
58	A-12	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	1.81	724	10.0
59	B-12	0.0001	MAO	1.25	25	5	3.71	445200	0.45
60	B-12	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	4.63	11100	0.46
61	A-13	0.005	MAO	1.25	25	5	1.13	2710	3.54
62	A-13	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.92	370	5.57
63	B-13	0.0001	MAO	1.25	25	5	2.78	333600	0.22
64	B-13	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	10	3.30	3960	10.7
65	A-14	0.005	MAO	1.25	25	5	1.93	4640	4.86
66	A-14	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.29	120	7.63
67	B-14	0.0001	MAO	1.25	25	5	2.02	242400	0.31
68	B-14	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	1.83	4390	0.69
69	A-15	0.005	MAO	1.25	25	10	2.05	2460	4.90
70	B-15	0.005	MAO	1.25	25	10	3.22	3870	0.74
71	A-16	0.005	MAO	1.25	25	30	0.71	280	3.47
72	B-16	0.005	MAO	1.25	25	10	0.41	490	0.58
73	A-17	0.005	MAO	1.25	25	30	1.52	608	5.50
74	B-17	0.005	MAO	1.25	25	30	2.16	860	0.40
75	A-18	0.005	MAO	1.25	25	30	0.34	136	3.98
76	B-18	0.0005	MAO	1.25	25	5	1.68	40300	4.42
77	B-18	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	2.22	5330	1.87
78	B-19	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.50	200	24.40

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（23）

實施例79-111

若用甲基鋁烷氧用作為共觸媒，乙烯聚合進行於與實施例7相同之狀況，但用如表5所示之化合物，和如表5所列之改變聚合條件。若用三異丁基鋁和三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯等作為共觸媒，乙烯聚合進行於與實施例26相同之狀況，而所用化合物如表5所列，且聚合條件亦如表5所列變更。則結果見於表5所列示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（234）

表 5

例	化合物	用量(毫莫耳)	共觸媒	用量(毫莫耳)	溫度(℃)	時間(分)	產量(克)	活度(克/毫莫耳-M [η](分升/克) ・小時)	
79	A-21	0.005	MAO	1.25	25	5	3.22	7730	6.34
80	A-21	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.57	230	9.06
81	B-21	0.0001	MAO	1.25	25	5	1.24	148800	0.27
82	B-21	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	1.18	2830	3.06
83	A-22	0.005	MAO	1.25	25	5	1.78	4270	4.00
84	B-22	0.0002	MAO	1.25	25	5	1.60	96000	0.41
85	B-22	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	4.64	11100	0.24
86	A-23	0.005	MAO	1.25	25	10	0.38	460	1.53
87	B-23	0.005	MAO	1.25	25	30	2.34	940	0.31
88	A-24	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.44	176	7.11
89	B-24	0.005	MAO	1.25	25	15	1.62	1300	2.03
90	B-24	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	1.10	440	0.57
91	A-25	0.005	MAO	1.25	25	5	1.71	4100	6.55
92	A-25	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	15	1.30	1040	10.5
93	B-25	0.0002	MAO	1.25	25	5	1.89	113000	0.44
94	B-25	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	4.34	10400	0.44
95	A-26	0.005	MAO	1.25	25	5	1.04	2450	3.44
96	B-26	0.0001	MAO	61.25	25	5	2.62	314000	0.43
97	B-26	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	0.95	2300	12.5
98	A-27	0.005	MAO	1.25	25	15	0.31	240	1.81
99	B-27	0.005	MAO	1.25	25	5	5.11	12300	6.34
100	B-27	5E-05	MAO	0.25	25	5	2.41	57800	10.6
101	B-27	2E-05	MAO	0.25	25	5	1.31	78400	7.73
102	B-27	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	1.98	4750	5.67
103	A-28	0.005	MAO	1.25	25	5	1.35	3240	4.92
104	A-28	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.34	140	12.4
105	B-28	0.0001	MAO	1.25	25	5	2.03	244000	0.76
106	B-28	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	10	4.20	5040	19.6
107	A-29	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.18	72	13.2
108	B-29	0.005	MAO	1.25	25	30	0.49	200	8.43
109	A-30	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.16	60	19.7
110	B-30	0.005	MAO	1.25	25	30	0.30	120	12.0
111	B-30	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.45	180	23.0

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（　）

實施例112-121

若用甲基鋁烷氧用作為共觸媒，乙烯聚合進行於與實施例7相同狀況，但用如表6所列之化合物，和如表6所列之改變聚合條件。若用三異丁基鋁和三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯等作為共觸媒，乙烯聚合進行於與實施例26相同之狀況，所用化合物列如表6，且聚合條件變更如表6所示。則結果見於表6。

表6

例	化合物	用量(毫莫耳)	共觸媒	用量(毫莫耳)	溫度(°C)	時間(分)	產量(克)	活度(克/毫莫耳-M·小時)	[η](分升/克)
112	A-31	0.005	MAO	1.25	25	30	0.63	250	5.49
113	A-31	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	30	0.49	200	15.30
114	B-31	0.005	MAO	1.25	25	30	1.38	550	0.99
115	A-32	0.005	MAO	1.25	25	60	0.02	2	8.81
116	A-35	0.005	MAO	1.25	25	60	0.01	4	9.09
117	A-39	0.005	MAO	1.25	25	30	0.10	40	1.66
118	B-39	0.005	MAO	1.25	25	5	1.06	2540	0.29
119	B-39	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	20	1.10	660	4.42
120	A-40	0.005	MAO	1.25	25	30	1.10	440	4.59
121	B-40	0.005	MAO	1.25	25	30	0.25	200	1.28

實施例122-130

若用甲基鋁烷氧用作為共觸媒，乙烯聚合進行於與實施例7相同之狀況，但用如表7所列之化合物，和如表7所示之改變聚合條件。若用三異丁基鋁和三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯作為共觸媒，乙烯聚合進行於與實施例26相同之狀況，所用化合物列如表7，且聚合條件變更如表7所示。則結果見於表7。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（236）

表 7

例	化合物	用量(毫莫耳)	共觸媒	用量(毫莫耳)	溫度(℃)	時間(分)	產量(克)	活度(克/毫莫耳-Ti·小時)	[η](分升/克)
122	A-34	0.005	MAO	1.25	25	60	0.01	2	6.31
123	A-35	0.005	MAO	1.25	25	60	0.05	10	5.88
124	A-36	0.005	MAO	1.25	25	60	0.03	6	7.77
125	B-37	0.005	MAO	1.25	25	60	0.01	2	6.09
126	B-38	0.005	MAO	1.25	25	60	0.01	2	8.03
127	A-41	0.005	MAO	1.25	25	15	0.96	770	4.00
128	B-41	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	5	0.59	1420	7.07
129	A-43	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	15	0.18	140	6.81
130	B-43	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.25	25	15	1.35	1080	0.84

實施例131

於一經氮充份沖刷之500毫升玻璃壓力釜中加入250毫升甲苯，及在液相與氣相飽和以50公升／小時之乙烯和150公升／小時之丙烯之混合氣體。隨後加入1.25毫莫耳（以鋁原子計算）之甲基鋁烷氧和0.005毫莫耳之化合物A-1，使引發聚合作用。聚合進行於25℃歷須15分鐘，然後加入小量異丁醇以終止聚合作用。

所得聚合物懸浮液被導入含小量氫氯酸之1.5公升甲醇中使聚合物沈澱。然後，用玻璃濾器完成過濾以除去溶劑。用甲醇清洗所得聚合物並於80℃真空乾燥10小時，獲得0.95克乙烯／丙烯共聚物。聚合活度為760克／毫莫耳-Ti·小時，丙烯含量以IR（紅外光譜）測得為4.67莫耳%，而共聚物之固有黏度〔η〕為2.21分升／克。

實施例132

於一經氮充份沖刷之500毫升玻璃壓力釜中加入250毫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（27）

升甲苯，並在液相與氣相飽和以100公升／小時之乙烯和100公升／小時之丙烯之混合氣體。隨後，加入0.25毫莫耳之三異丁基鋁，然後加入由0.025毫莫耳三異丁基鋁、0.0025毫莫耳化合物B-1和0.005毫莫耳之三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯等預先混合之溶液以引發聚合。聚合進行於50℃歷5分鐘，然後加入小量異丁醇以終止聚合作用。

所得聚合物溶液被導入含有小量氫氯酸之1.5公升甲醇中以沈澱聚合物。用甲醇清洗聚合物並於130℃真空乾燥10小時，得1.63克乙烯／丙烯共聚物。聚合活度為7,820克／毫莫耳-Zr・小時，丙烯含量以IR測定為20.7莫耳%，共聚物固有黏度〔η〕為13.4分升／克。

實施例133

共聚合進行於與實施例132相同之狀況，但用化合物B-1，且乙烯與丙烯之流動速率分別改為50公升／小時和150公升／小時，聚合溫度和觸媒用量改變為如表8所列。

結果見於表8。

實施例134-149

共聚合進行於與實施例131相同之狀況，但所用化合物為如表8所示。結果見於表8。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（248）

表 8

乙烯／丙烯在正常壓力中共聚合之結果

實施例	化合物	用量(毫莫耳)	共觸媒	用量(毫莫耳)	溫度(°C)	時間(分)	產量(克)	活度(克/毫莫耳-M小時)	[η](分升/克)	丙烯含量(莫耳%)
131	A-1	0.005	MAO	1.25	25	15	0.95	760	2.31	4.67
132	B-1	0.0025	TrB/TIBA	0.005/0.275	50	5	1.63	7820	13.40	20.7
133	B-1	0.005	TrB/TIBA	0.006/0.3	25	10	1.28	1540	12.40	31.3
134	B-1	0.005	MAO	1.25	25	10	8.42	10100	0.03	29.2
135	C-1	0.005	MAO	1.25	25	10	2.30	2760	0.32	7.19
136	B-6	0.005	MAO	1.25	25	10	3.64	4370	0.14	10.2
137	B-8	0.005	MAO	1.25	25	10	4.15	4980	0.13	12.43
138	B-9	0.005	MAO	1.25	25	10	3.31	3970	0.13	9.3
139	A-11	0.005	MAO	1.25	25	10	0.69	830	0.30	7.3
140	A-12	0.005	MAO	1.25	25	10	0.37	400	0.41	3.3
141	B-12	0.005	MAO	1.25	25	10	4.14	4970	0.11	18.5
142	B-13	0.005	MAO	1.25	25	10	7.86	9430	0.05	30.1
143	B-18	0.005	MAO	1.25	25	10	1.92	2300	3.63	3.09
144	A-21	0.005	MAO	1.25	25	10	0.74	890	1.92	8.2
145	A-22	0.005	MAO	1.25	25	10	6.85	8220	0.08	15.1
146	B-25	0.005	MAO	1.25	25	10	3.86	4630	0.16	12.1
147	B-26	0.005	MAO	1.25	25	10	4.29	5140	0.05	26.3
148	B-27	0.005	MAO	1.25	25	10	3.55	4260	1.11	6.5
149	B-28	0.005	MAO	1.25	25	10	4.51	5410	0.19	14.5

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（249）

實施例150

於一經過充份用氮沖刷之500毫升玻璃壓力釜中，加入250毫升甲苯。然後，以100公升／小時之乙烯和20公升／小時丁二烯通入系統中。10分鐘後，加入5.0毫莫耳（以鋁原子計算）之甲基鋁烷氧，繼加入0.01毫莫耳之鈦化合物A-1以引發聚合作用。反應在25℃於正常壓力通入乙烯和丁二烯混合氣體20分鐘中進行，然後加入小量甲醇以終止聚合作用。將反應生成物導入於大量的氫氯酸／甲醇中使全量沈澱聚合物。用玻璃濾器過濾聚合物並於80℃真空乾燥10小時而獲得0.53克乙烯／丁二烯共聚物。

每毫莫耳鈦之聚合活度為149克，而共聚物的固有黏度〔η〕為1.46分升／克。共聚物中所有丁二烯單元之含量，用NMR分析測定，為0.9 莫耳％（1,4-順式+1,4-反式：0.8莫耳％，1,2-乙烯基式：0.1莫耳％，環戊烷架構：少於0.1莫耳％（低於檢測限度））。

實施例151

聚合進行於與實施例150相同之情形，但用錯化合物B-1代替鈦化合物A-1。共聚物產量為2.65克。

聚合活性為每1 毫莫耳錯為3,180克，而共聚物之固有黏度〔η〕為0.70分升／克。在共聚物中所有的丁二烯單元，用NMR分析測定，為1.2莫耳％（1,4-順式+1,4-反式：1.1莫耳％，1,2-乙烯基式：0.1莫耳％，環戊烷架構：少於0.1莫耳％（低於測驗限度））。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（240）

實施例152

聚合進行於與實施例151相同之情形，但聚合時間改為20分鐘而乙烯和丁二烯之流動速率分別改為20公升／小時和80公升／小時。共聚物之產量為0.74克。

每1毫莫耳鋯之聚合活度為446克，而共聚物之固有黏度〔η〕為0.87分升／克。共聚物中所有的丁二烯單元之含量，用NMR分析測定，為5.3莫耳％（1,4-順式+1,4-反式：4.7莫耳％，1,2-乙烯基式：0.6莫耳％，環戊烷架構：少於0.1莫耳％（低於測驗限度））。

實施例153

聚合進行於與實施例151相同之情形，但聚合時間改為5分鐘而乙烯和丁二烯之流動速率分別改為50公升／小時和50公升／小時。共聚物之產量為0.57克。

每1毫莫耳鋯之聚合活度為342克，而共聚物之固有黏度〔η〕為0.34分升／克。在共聚物中所有丁二烯單元之含量，用NMR分析測定，為2.4莫耳％（1,4-順式+1,4-反式：2.3莫耳％，1,2-乙烯基式：0.1莫耳％，環戊烷架構：少於0.1莫耳％（低於測驗限度））。

實施例154

聚合進行於與實施例153相同之情形，但聚合溫度改50℃，共聚物產量為0.627克。

聚合活度為1.488克／毫莫耳-Zr·小時，且共聚物之固有黏度〔η〕為0.16分升／克。在共聚物中丁二烯單元之含量，用NMR分析測定，為3.3莫耳％（1,4-順式+1,

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（241）

4-反式：3.2莫耳%，1,2-乙烯基式：0.1莫耳%，環戊烷架構：少於0.1莫耳%（低於測驗限度））。

實施例155

聚合進行於與實施例153相同之情形，但聚合溫度改為50℃，而乙烯和丁二烯之流動速率分別改為40公升／小時與60公升／小時。共聚物產量為0.37克。

聚合活度為888克／毫莫耳-Zr・小時，而共聚物之固有黏度〔η〕為0.17分升／克。在共聚物中丁二烯單元含量，用NMR分析測定，為4.8莫耳%（1,4-順式+1,4-反式：4.6莫耳%，1,2-乙烯基式：0.2莫耳%，環戊烷架構：少於0.1莫耳%（低於測驗限度））。

實施例156

聚合進行於與實施例153相同之情形，但聚合溫度改為60℃，而乙烯和丁二烯之流動速率分別改為40公升／小時與60公升／小時。共聚物產量為0.417克。

聚合活度為984克／毫莫耳-Zr・小時，且共聚物之固有黏度為0.12分升／克。在共聚物中丁二烯單元之含量，用NMR分析測定，為5.8莫耳%（1,4-順式+1,4-反式：5.6莫耳%，1,2-乙烯基式：0.2莫耳%，環戊烷架構：少於0.1莫耳%（低於測驗限度））。

實施例157

聚合進行於與實施例153相同的情形，但聚合溫度改為50℃，乙烯與丁二烯之流動速率分別改為30公升／小時與70公升／小時。共聚物的產量為0.24克。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（244）

聚合活度為576克／毫莫耳-Zr・小時，而共聚物之固有黏度為0.14分升／克。在共聚物中丁二烯單元之含量，用NMR分析測定，為6.6莫耳％（1,4-順式+1,4-反式：6.3莫耳％，1,2-乙烯基式：0.2莫耳％，環戊烷架構：少於0.1莫耳％（低於測驗限度））。分子量分佈（Mw/Mn）用GPC測定為2.05。

實施例158

於經充份用氮沖刷之1公升SUS壓力釜中，加入500毫升庚烷，在氣相和液相於50℃用乙烯飽和。然後，加入1.25毫莫耳（以鋁計算）之甲基鋁烷氧和0.001毫莫耳之化合物A-1，且聚合作用在8公斤／公分^2 G乙烯壓力下進行15分鐘。

對所得聚合物懸浮液，加入含小量氫氯酸之1.5公升甲醇使聚合物沈澱。然後，用玻璃濾器有效過濾以除去溶劑。用甲醇清洗所得聚合物，並在80℃真空乾燥10小時，得11.22克聚乙烯。聚合活度為44.9克／毫莫耳-Ti・小時，而聚乙烯之固有黏度〔η〕為7.91分升／克。

實施例159-162

聚合進行於與實施例158相同之情形，但所用化合物列於表9之中，而聚合條件依表9所示改變。

結果列於表9。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（243）

表 9

在壓力下乙烯聚合之實施例

實施例	化合物	用量(毫莫耳)	共觸媒	用量(毫莫耳)	溫度(℃)	時間(分)	產量(克)	活度(克/毫莫耳-M·小時)	[η](分升/克)
158	A-1	0.001	MAO	1.25	50	15	11.22	449	7.91
159	A-1	0.001	MAO	1.25	75	15	11.96	478	7.31
160	B-1	0.00005	MAO	1.25	50	15	14.90	1192	1.15
161	C-1	0.00025	MAO	1.25	50	15	8.29	132	2.30
162	A-7	0.001	MAO	1.25	50	15	4.83	19.3	4.11

實施例163

固體觸媒成份之製備

在154公升甲苯中，懸浮10公斤曾於250℃乾燥10小時之矽石，並冷卻懸浮液至0℃。然後，於1小時期間逐滴加入57.5公升甲基鋁烷氧溶液（Al＝1.33莫耳／公升）。在加入中，系統之溫度維持0℃，且反應在0℃進行30分鐘。然後，於1.5小時期間升高系統溫度至95℃，在此溫度進行反應20小時。然後降低系統溫度至60℃，並將上層液體傾去。用甲苯清洗所得固體觸媒兩次，並用甲苯再懸浮，獲得固體觸媒成份（A）（全容積：200公升）。

取上述所得固體觸媒成份（A）之懸浮液22.4毫升置於一200毫升之玻璃燒瓶中，然後加入175毫升甲苯和4.8毫升化合物A-1在甲苯中之溶液（Ti＝0.01毫莫耳／公升）。於室溫攪拌此混合物2小時。所得懸浮液用200毫升己烷清洗三次，並加入己烷而獲得200毫升之懸浮液及固體觸媒成份（B）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（244）

聚合

於一經過徹底用氮沖刷之2公升SUS壓力釜加入1公升庚烷，氣相和液相於50℃用乙烯飽和。然後，加入1.0毫莫耳之三異丁基鋁和0.005毫莫耳（以Ti原子計算）固體觸媒成份（B），聚合在8公斤／公分^{2}G之乙烯壓力下進行90分鐘。

所得聚合物懸浮液用玻璃濾器有效過濾，用500毫升己烷清洗兩次，並在80℃真空乾燥10小時，獲得8.96克聚乙烯。聚合活度為1,790克／毫莫耳-Ti·小時，聚乙烯之固有黏度為11.7分升／克。

實施例164

於一經過氮氣充份沖刷之200毫升反應器中，加入60毫升庚烷和40毫升1-己烷，於25℃予以攪拌。其後，加入0.25毫莫耳之三異丁基鋁，然後加入由0.1毫莫耳三異丁基鋁、0.01毫莫耳化合物A-1和0.012毫莫耳之三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯所成混合溶液以引發聚合作用。反應在25℃進行1小時，然後加入小量異丁醇以終止聚合作用。

將聚合物懸浮液一點一點加至1公升丙酮中使聚合物沈澱。聚合物從溶劑分開，並在130℃真空乾燥10小時，獲3.15克聚己烯。聚合活度為315克／毫莫耳-Ti·小時。分子量（Mw）用GPC測定，為1,460,000（以聚苯乙烯為基準），而分子量分佈（Mw/Mn）為2.06。

實施例165

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（245）

於一經過氮氣充份沖刷之500毫升反應器中，加入250毫升甲苯，於25℃以乙烯飽和液相和氣相。其後，通入80公升／小時之丁二烯，加入1.0毫莫耳三異丁基鋁，繼加0.01毫莫耳鈦化合物A-1和0.02毫莫耳三苯基碳烯陽離子四（五氟苯基）硼酸酯使引發聚合作用。反應在25℃進行20分鐘，然後加入小量異丁醇以終止聚合作用。聚合完成後，將反應生成物引入於大量甲醇中使聚合物全量沈澱。加入氫氯酸，並用玻璃濾器有效過濾。所得聚合物在80℃真空乾燥10小時，得聚丁二烯1.481克。

聚合活度為444克／毫莫耳-Ti·小時，共聚物之分子量（Mw）為1,760,000（以聚苯乙烯為基準）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

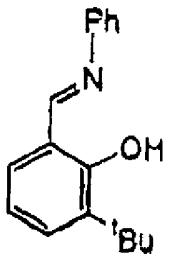
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明 (246)

實驗例 1

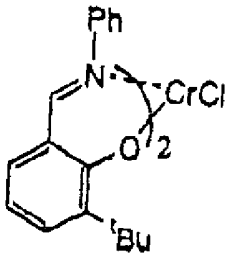
＜化合物(G1)之合成＞

於經充分乾燥且充滿氬氣之 50 毫升反應器內，裝入下式(L1)



(L 1)

所示之配位子 0.76 克(3.0 毫莫耳)及 THF 15 毫升，冷卻至 -78 ℃並予以攪拌。以 10 分鐘之時間將正丁基鋰 1.92 毫升(正丁烷溶液、1.56M、3.04 毫莫耳)滴入其中，之後緩慢地加溫至室溫，並於室溫下持續攪拌 4 小時，調製出鋰鹽溶劑。將此溶液冷卻至 -78 ℃，加入三氯化鉻 0.24 克(1.5 毫莫耳)中。於滴入終了後，緩慢地加溫至室溫，同時持續攪拌。再於室溫下攪拌 15 小時後，餾去反應液之溶劑。將所得固體溶解於二氯甲烷中，使用玻璃濾器進行過濾以去除不溶物後，將濾液予以減壓濃縮。以乙醚 - 己烷混合溶液使所得固體再結晶，將析出固體予以減壓乾燥，藉此製得下式(G1)所示之化合物 0.50 克(產率 56%)之綠色粉末。



FD-質量分析： 591　　(G 1)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明 (247)

＜聚合＞

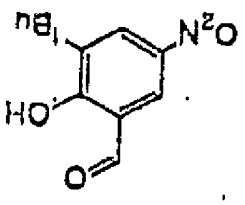
於完全充滿氮氣之500毫升玻璃熱壓器中，裝入甲苯250毫升，以100升/小時之乙烯使液相及氣相均達飽和。其後，加入鋁原子換算量爲1.0毫莫耳之甲基鋁稀酸，及以上述方法合成之化合物(G1)0.02毫莫耳，以開始聚合。於25℃下進行10分鐘之聚合後，添加少量異丁醇以終止聚合。

於聚合終了後，將反應物投入大量的甲醇中，使聚合物完全析出後，加入鹽酸，使用玻璃濾器予以過濾。於80℃下將聚合物予以減壓乾燥10小時後，製得聚乙烯(PE)2.03克。每毫莫耳鉻之聚合活性相當於602克。

實驗例2

＜配位子(43)之合成＞

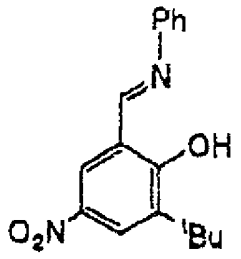
於完全充滿氮氣之100毫升反應器內，裝入乙酸40毫升及3-第三丁基柳醛5.68克(30毫莫耳)，於室溫下將硝酸5.48毫升(69%，60毫莫耳)加入其中，持續攪拌3小時，將反應液注入400毫升的水中，過濾分離析出之固體，以水將其充分洗淨後，予以乾燥，而製得下式所示之3-第三丁基-5-硝基柳醛(產量6.28克、產率90%)。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明 (248)

於完全充滿氮氣之100毫升反應器中，裝入乙醇60毫升、苯胺1.68克(18毫莫耳)及上述所得之硝基柳醛3.50克(15毫莫耳)，於室溫下持續攪拌24小時。將反應液予以減壓濃縮，製得下式(L43)所示之配位子3.94克(產率88%)之黃色粉末。



(L43)

FD-質量分析：298

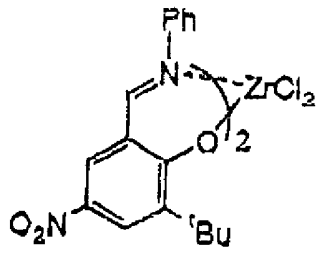
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)：1.48 (s, 9H), 7.32-7.61 (m, 5H), 8.31 (m, 1H), 8.83 (s, 1H)

<化合物(B43)之合成>

於經充分乾燥且充滿氬氣之200毫升反應器中，裝入$ZrCl_4(THF)_2$ 0.38克(1.0毫莫耳)及THF 10毫升，冷卻至-78℃並加以攪拌。將配位子(L43)0.60克之THF溶液10毫升滴入其中，之後緩慢地加溫至室溫，於室溫下持續攪拌12小時。於反應液中加入己烷100毫升，加以過濾並去除不溶物後，將其濃縮至15毫升，再加入乙醚30毫升。過濾分離析出之固體，並將其減壓乾燥，而製得下式(B43)所示之化合物0.086克(產率11%)之黃色粉末。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（249）

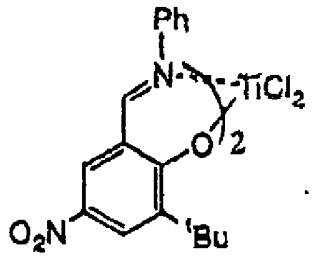


（B43）

FD-質量分析：756

＜化合物(A43)之合成＞

於經充分乾燥且充滿氬氣之200毫升反應器中，裝入$TiCl_4$(庚烷溶液)0.5毫升(1.0毫莫耳)及乙醚20毫升，冷卻至-78℃並加以攪拌。將配位子(L43)0.60克之乙醚溶液30毫升滴入其中，之後緩慢地加溫至室溫，於室溫下持續攪拌12小時。過濾分離析出之固體，並將其減壓乾燥，而製得下式(A43)所示之化合物0.225克(產率32%)之橘色粉末。



（A43）

FD-質量分析：712

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

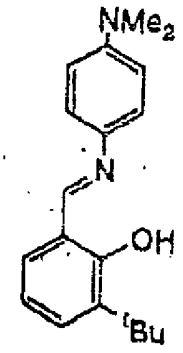
訂

線

五、發明說明 (25)

＜配位子(L44)之合成＞

於完全充滿氮氣之100毫升反應器中，裝入乙醇60毫升、N,N-二甲基-1,4-苯二胺2.45克(18毫莫耳)及3-第三丁基柳醛2.84克(15毫莫耳)，於室溫下持續攪拌24小時。將反應液予以減壓濃縮，而製得下式(L44)所示之配位子4.22克(產率95%)之黃色粉末。



(L44)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)：1.52 (s, 9H), 3.04 (s, 6H), 6.70-7.90 (m, 3H), 7.20-7.40 (m, 4H), 8.65 (s, 1H), 14.35 (s, 1H)

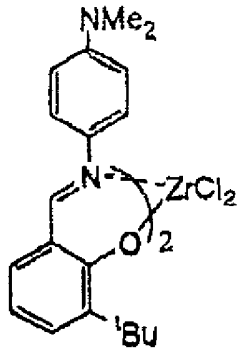
＜化合物(B44)之合成＞

於經充分乾燥且充滿氬氣之100毫升反應器中，裝入配位子(L44)1.09克(3.68毫莫耳)及乙醚22毫升，將其冷卻至0℃並加以攪拌。以5分鐘之時間將正丁基鋰2.5毫升(正丁烷溶液、1.54M、3.68毫莫耳)滴入其中，之後緩慢地加溫至室溫，並於室溫下持續攪拌3小時，調製出鋰鹽溶液。將此溶液冷卻至-78℃，緩慢滴入四氯化鋯0.43克(3.68毫莫耳)之醚溶液20毫升中。於滴入終了後，緩慢地加溫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明(751)

至室溫，於室溫下攪拌24小時後，並過濾反應液。以二氯甲烷2毫升、已烷10毫升、醚5毫升洗淨所得固體後，予以減壓乾燥，以製得下式(B44)所示之化合物0.35克(0.46毫莫耳、產率25%)之黃綠色粉末。



(B44)

FD-質量分析：752

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)：1.42 (s, 18H), 2.76 (s, 6H), 2.98 (s, 6H), 6.30-7.45 (m, 14H), 8.00 (s, 2H)

<聚合1>

於完全充滿氮氣之500毫升玻璃熱壓器中，裝入甲苯250毫升，以100升/小時之乙烯使液相及氣相均達飽和。其後，加入鋁原子換算量爲1.25毫莫耳之甲基鋁稀酸，及以上述方法合成之化合物(B43)0.005毫莫耳，以開始聚合。於25℃下進行15分鐘之聚合後，添加少量異丁醇以終止聚合。

於聚合終了後，將反應物投入大量的甲醇中，使聚合物完全析出後，加入鹽酸，使用玻璃濾器予以過濾。於80℃

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明(152)

下將聚合物予以減壓乾燥10小時後，製得聚乙烯(PE)1.52克。每毫莫耳鋯之聚合活性相當於1.21公斤，所得PE之固有黏度爲0.89厘升/克。

＜聚合2＞

以與聚合1相同之方式進行聚合，惟係使用化合物(A43)取代化合物(B43)。所得PE之產量爲2.59克，每1毫莫耳鈦之聚合活性相當於6.21公斤，所得PE之固有黏度爲3.62厘升/克。

＜聚合3＞

以與聚合1相同之方式進行聚合，惟係使用化合物(B44)取代化合物(B43)，且其添加量爲0.0001毫莫耳。所得PE之產量爲0.60克，每1莫耳鋯之聚合活性相當於71.4公斤，所得PE之固有黏度爲0.81厘升/克。

＜聚合4＞

以與聚合1相同之方式進行聚合，惟係使用化合物(B44)取代化合物(B43)，其添加量爲0.0001毫莫耳，且聚合溫度爲50℃。所得PE之產量爲1.38克，每1莫耳鋯之聚合活性相當於165.7公斤，所得PE之固有黏度爲0.73厘升/克。

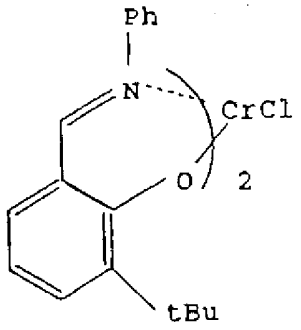
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明 (253)

實驗例 3

<化合物 CrA-1 之合成>

在氬氣之環境氣體中，於經充分乾燥之 100 毫升反應器中裝入 L1 配位子 0.76 克(3.0 毫莫耳)，溶解於 15 毫升之 THF 中，冷卻至 -78℃。其次，於所得溶液中滴入 1.56N 之 n-BuLi／己烷溶液 1.92 克(3.0 毫莫耳)，昇溫至 0℃，同時攪拌 1 小時。將此溶液再度冷卻至 -78℃後，添加入三氯化鉻之固體 0.24 克(1.5 毫莫耳)，加以攪拌，同時使其自然地昇溫至室溫後，於室溫下持續攪拌約 8 小時。濾除溶劑後，將濾渣溶解於二氯甲烷 20 毫升中，以玻璃過濾器過濾分離沈澱物。濾除濾液之溶劑後，以甲醚／己烷使所得固體再沈澱，藉此獲得 0.50 克下述式(CrA-1)所示化合物之綠色粉末。(產率：56%)



(CrA-1)

FD-質量分析：592

<聚合 1(使用 MAO)>

於充滿氮氣之 500 毫升玻璃聚合容器(附有攪拌葉片)中，緩緩裝入甲苯 250 毫升，予以穩定地攪拌，同時自吹入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明 (254)

管使乙烯於甲苯中流通 10 分鐘。其次，依序加入 Al 濃度 1.210 M 之 MAO 甲苯溶液 1.03 毫升 (1.25 毫莫耳)、與含濃度 0.005 毫莫耳/毫升之化合物 CrA-1 之甲苯溶液 3.92 毫升 (0.02 毫莫耳)，以 100 升/小時之速率使乙烯流通，同時於 25℃下攪拌 10 分鐘。於反應液中加入異丁醇 25 毫升與鹽酸 5 毫升，使反應終止，於室溫下攪拌 30 分鐘後，加入甲醇 1.5 升，以玻璃過濾器過濾取得生成之漿體，而製得聚乙烯 1.839 克。經分析的結果得知，其爲 [η]=1.47 之聚乙烯。

實驗例 4

< 化合物 CuA-1 之合成 >

於 100 毫升茄形燒瓶中裝入 L1 配位子 500 毫克 (1.97 毫莫耳)，溶解於 30 毫升之甲醇中，加溫至 50℃。於另一 50 毫升茄形燒瓶中裝入乙酸銅 (II) 200 毫克 (1.10 毫莫耳)，加入甲醇 15 毫升，昇溫至 50℃，同時加以攪拌。以滴液管將所得乙酸銅-甲醇溶液加入前述之 L1 配位子-甲醇溶液中，同時加以攪拌。此時析出茶褐色的固體。其次，將反應溶液冷卻至室溫後，以玻璃過濾器過濾取得析出之茶褐色固體。以 20 毫升之甲醇清洗所得固體 2 次，加以減壓乾燥，而得 510 毫克下述式 (CuA-1) 所示化合物之茶褐色固體。(產率：81.5%)

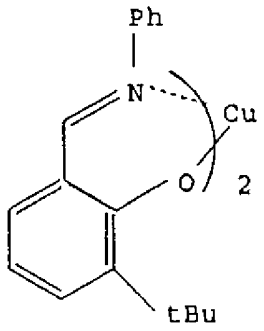
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

五、發明說明（257）



(CuA-1)

FD-質量分析：567

＜聚合1(使用MAO)＞

於充滿氮氣之500毫升玻璃聚合容器(附有攪拌葉片)中裝入甲苯250毫升，予以穩定地攪拌，同時自吹入管使乙烯於甲苯中流通10分鐘。其次，依序加入Al濃度1.475 M之MAO甲苯溶液3.39毫升(5毫莫耳)、與含濃度0.01 M之化合物CuA-1之甲苯溶液2.5毫升(0.025毫莫耳)，以50升/小時之速率使乙烯流通，同時於20℃下攪拌6小時(600 rpm)。於反應液中加入異丁醇25毫升與鹽酸5毫升，使反應終止，於室溫下攪拌30分鐘後，加入甲醇1.5升，以玻璃過濾器過濾取得生成之聚體，而製得聚乙烯300毫克。經分析的結果得知，其爲Tm=132.5℃、[η]=4.04之聚乙烯。

＜聚合2(使用TIBA/TrB)＞

於充滿氮氣之500毫升玻璃聚合容器(附有攪拌葉片)中裝入甲苯250毫升，予以穩定地攪拌，同時自吹入管使乙烯於甲苯中流通10分鐘。依序加入0.5 M之三異丁基鋁甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明(25)

苯溶液 2.5 毫升(1.25 毫莫耳)、含濃度 0.01 M 之化合物 CuA-1 之甲苯溶液 2.5 毫升(0.025 毫莫耳)、與四(五氟苯基)硼酸三苯碳鎓(0.03 毫莫耳),以 50 升/小時之速率使乙烯流通,同時於 20 ℃下攪拌 6 小時(600 rpm)。於反應液中加入異丁醇 25 毫升與鹽酸 5 毫升,使反應終止,於室溫下攪拌 30 分鐘後,加入甲醇 1.5 升,以玻璃過濾器過濾取得生成之漿體,而製得聚乙烯 300 毫克。以 DSC 行解析的結果得知,其爲 Tm=132.8 ℃之聚乙烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

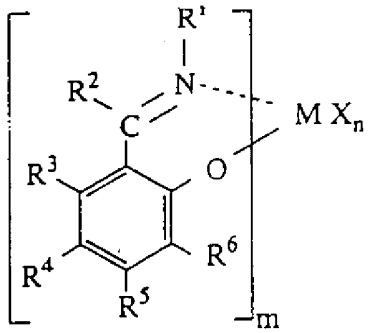
A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：

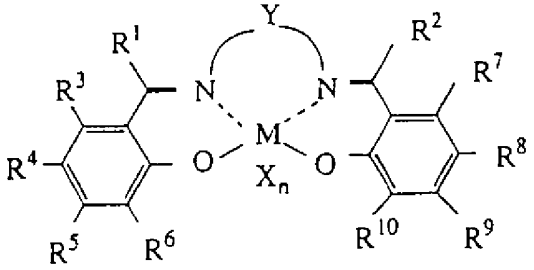
烯烴聚合觸媒、過渡金屬化合物及α-烯烴／共軛二烯共聚物

）

本發明提供展現優異之聚合活度之烯烴聚合觸媒，一種用於此觸媒之新穎過渡金屬化合物，和具有特殊性質之α－烯烴／共軛二烯共聚物。本發明烯烴聚合觸媒含有(A)一種式(I)或(II)之過渡金屬化合物，和(B)一種有機金屬化合物，一種有機鋁氧・化合物或一種離子化之離子化合物。本發明之新穎過渡金屬化合物為一種式(I)之化合物，其中M為週期表第3族或第4族之過渡金屬原子；m為1至3之一整數；R^1為烴基等；R^2至R^5各自為H、鹵素、烴基等；R^6為鹵素、烴基等；n為滿足M價之數；而X為一鹵素、烴基等，



(I)



(II)

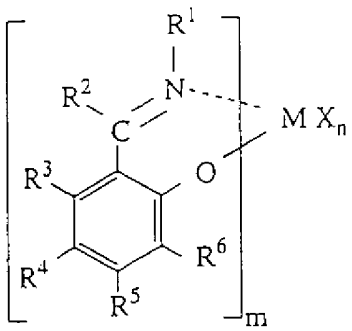
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

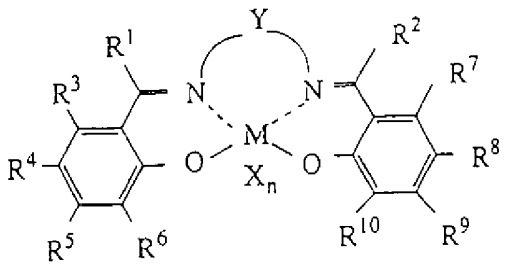
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS, TRANSITION METAL COMPOUNDS, AND α-OLEFIN/CONJUGATED DIENE COPOLYMERS

The invention provides olefin polymerization catalyst exhibiting excellent polymerization activities, a novel transition metal compound useful for the catalyst, and an α-olefin/conjugated diene copolymer having specific properties. The olefin polymerization catalyst of the invention comprises (A) a transition metal compound of formula (I) or (II), and (B) an organometallic compound, an oranoaluminum oxy-compound or an ionizing ionic compound. The novel transition metal compound of the invention is a compound of formula (I) wherein M is a transition meal atom of Group 3 or 4 of the periodic table; m is an integer of 1 to 3; R^1 is a hydrocarbon group, etc.; R^2 to R^5 are each H, a halogen, a hydrocarbon group, etc.; R^6 is a halogen, a hydrocarbon group, etc.; n is a number satisfying a valence of M; and X is a halogen, a hydrocarbon group, etc.



(I)



(II)

（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

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

公告本

A8
B8
C8
D8

89年10月21日修正
補充

六、申請專利範圍

第 87106235 號「烯烴聚合觸媒、過渡金屬化合物及α-烯烴／共軛二烯共聚物」專利案

(89年10月 21日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種烯烴聚合觸媒，含有：

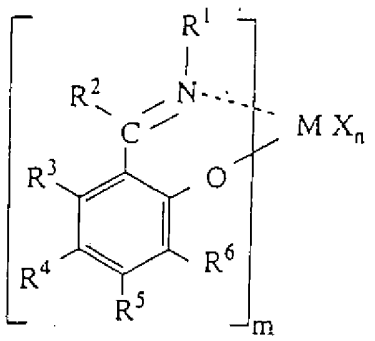
(A)一種過渡金屬化合物，如下式(I)所代表，及

(B)至少一種化合物，選自：

(B-1)一種有機鋁化合物，

(B-2)一種有機鋁氧-化合物，和

(B-3)一種化合物，其爲與過渡金屬化合物(A)作用而形成一離子對者：



(I)

其中 M 爲週期表中第 4～6族及第11族之過渡金屬原子，

m 爲 1 或 2，

R^1至 R^6可爲相同或不同，且

R^1係選自碳數爲 1 至 20 之烴基、含氮之雜環化合物殘部及醚基，

R^2係選自氫原子及碳數爲 1 至 8 之烴基，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

R^3為氫原子，

R^4係選自氫原子、碳數為1至11之烴基、烷氧基及硝基，

R^5係選自氫原子及碳數為1至6之烴基，

R^6係選自氫原子、鹵素原子、碳數為1至11之烴基及烴取代之矽烷基，而且其間之二或多個可以互相被鍵結而形成一環，

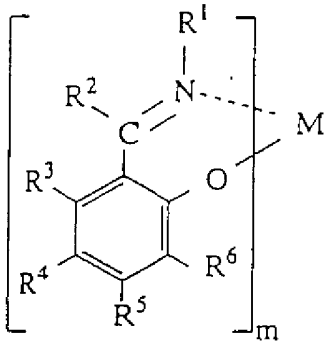
若m為2時，R^1至R^6等基之二可以互相鍵結，其條件為各個R^1不互相鍵結，

n為滿足M之價數之數，和

X為鹵素原子，且當n為2或更大時，多個X基可為相同或不同，並且可以互相鍵結成環。

2. 如申請專利範圍第1項之烯烴聚合觸媒，其中在式(I)內之R^6為不含氫原子在內之取代基。

3. 如申請專利範圍第1項之烯烴聚合觸媒，其中式(I)所代表之過渡金屬化合物較佳為下式(I-b)所代表之過渡金屬化合物：



(I-b)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

其中M為週期表中第4～6族及第11族之過渡金屬原子，

m為1或2，

R^1至R^6可相同或不同，且

R^1係選自碳數為1至20之烴基、含氮之雜環化合物殘部及醚基，

R^2係選自氫原子及碳數為1至8之烴基，

R^3為氫原子，

R^4係選自氫原子、碳數為1至11之烴基、烷氧基及硝基，

R^5係選自氫原子及碳數為1至6之烴基，

R^6係選自氫原子、鹵素原子、碳數為1至11之烴基及烴取代之矽烷基，而且其間之二或多個基可以互相鍵結而形成環，而且

當m為2時，R^1至R^6各基之二可以互相鍵結，但須各個R^1基不互相鍵結為條件。

4. 如申請專利範圍第3項之烯烴聚合觸媒，其中式(I-b)內之R^6為不含氫原子在內之取代基。

5. 如申請專利範圍第1、2、3或4項之烯烴聚合觸媒，其中M為選自週期表內第4～5族及第11族之至少一種過渡金屬原子。

6. 如申請專利範圍第1或2項之烯烴聚合觸媒，除過渡金屬化合物(A)和選自有機鋁化合物(B-1)，有機鋁氧化合物(B-2)及與過渡化合物(A)反應形成離子對之化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

合物(B-3)之至少一種化合物(B)等之外，另含一種載體(C)。

7. 一種烯烴聚合觸媒，含有：

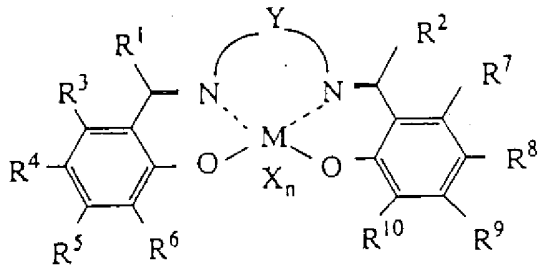
(A')一種以下式(II)代表之過渡金屬化合物，和

(B)至少一種化合物，選自：

(B-1)一種有機鋁化合物，

(B-2)一種有機鋁氧-化合物，和

(B-3)一種化合物，其爲與過渡金屬化合物(A')作用而形成一離子對者：



(II)

其中M爲週期表內第4至6族及第11族之過渡金屬原子，

R^1至R^{10}可爲相同或不同，且

R^1及R^2各係選自氫原子及碳數爲1至8之烴基，

R^3及R^7各爲氫原子，

R^4及R^8各係選自氫原子、碳數爲1至11之烴基、烷氧基及硝基，

R^5及R^9各係選自氫原子及碳數爲1至6之烴基，

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

R^6及R^{10}各係選自氫原子、鹵素原子、碳數爲1至11之烴基及烴取代之矽烷基，且其間之二或多個基可以互相鍵結而成環，

n爲滿足M之價數之數，

X爲鹵素原子，且當n爲2或更大時，多個X基可爲相同或不同，而且可以互相鍵結成環，及

Y爲碳數爲3至12之雙鍵烴基。

8. 如申請專利範圍第7項之烯烴聚合觸媒，其中在式(II)內之R^6至R^{10}，至少有一爲不含氫原子在內之取代基。

9. 如申請專利範圍第7或8項之烯烴聚合觸媒，其中在過渡金屬化合物(A')內之M爲週期表中第4族或第5族之一過渡金屬原子。

10. 如申請專利範圍第7或8項之烯烴聚合觸媒，除過渡金屬化合物(A')和選自有機鋁化合物(B-1)，有機鋁氧-化合物(B-2)和與過渡金屬化合物(A')反應形成一離子對之化合物(B-3)等之至少一種化合物(B)之外，另含一種載體(C)。

11. 如申請專利範圍第9項之烯烴聚合觸媒，除過渡金屬化合物(A')和選自有機鋁化合物(B-1)，有機鋁氧-化合物(B-2)和與過渡金屬化合物(A')反應形成一離子對之化合物(B-3)等之至少一種化合物(B)之外，另含一種載體(C)。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

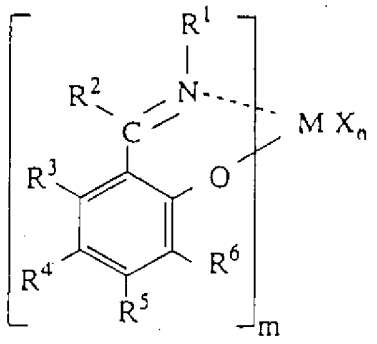
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

12. 一種過渡金屬化合物，由下式(III)所代表：



(III)

其中 M 爲週期表中第 4 族或第 5 族之過渡金屬原子，

m 爲 1 至 3 之一整數，

R^1係選自碳數爲 1 至 20 之烴基、含氮之雜環化合物殘部及醚基，

R^2至R^5可爲相同或不同，且

R^2係選自氫原子及碳數爲 1 至 8 之烴基，

R^3爲氫原子，

R^4係選自氫原子、碳數爲 1 至 11 之烴基、烷氧基及硝基，

R^5係選自氫原子及碳數爲 1 至 6 之烴基，

R^6係選自鹵素原子、碳數爲 1 至 11 之烴基及烴取代之矽烷基，

R^1至R^6之二或多個基可以互相鍵結成環，

當 m 爲 2 或更大時，R^1至R^6各基之二可以互相鍵結，但須以R^1各基不互相鍵結爲條件，

n 爲滿足 M 價數之數，且

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

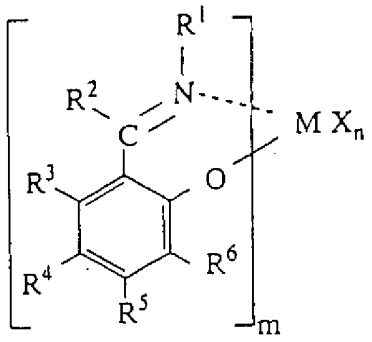
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

X 爲鹵素原子，且當 n 爲 2 或更大時，多個 X 基可爲相同或不同，而且可以互相鍵結成環。

13. 如申請專利範圍第 12 項之過渡金屬化合物，其爲下式(III-a)所代表者：



(III-a)

其中 M 爲週期表中第 4 族或第 5 族之過渡金屬原子，

m 爲 1 或 2，

R^1 爲碳數 1 至 20 之烴基、含氮之雜環化合物殘部，

R^2 至 R^5 各可爲相同或不同，且

R^2 係選自碳數爲 1 至 8 之烴基，

R^3 爲氫原子，

R^4 係選自碳數爲 1 至 11 之烴基、烷氧基及硝基，

R^5 係選自碳數爲 1 至 6 之烴基，

R^6 爲鹵素原子或碳數爲 1 至 11 之烴基，

R^1 至 R^6 之二或多個基可以互相鍵結成環，

當 m 爲 2 時，R^1 至 R^6 各基之二可以互相鍵結，但須以各 R^1 基不互相鍵結爲條件，

n 爲滿足 M 價數之數，且

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

X 爲一鹵素原子，且當 n 爲 2 或更大時，多個 X 基可爲相同或不同。

14. 如申請專利範圍第 13 項之過渡金屬化合物，其中之 m 爲 2。

15. 一種烯烴聚合觸媒，含有：

(A")一種如申請專利範圍第 12 至 14 項中任一項所申請之過渡金屬化合物，但 m 爲 3，和

(B)至少一種化合物，選自：

(B-1)一種有機金屬化合物，

(B-2)一種有機鋁氧-化合物，和

(B-3)一種化合物，其爲與過渡金屬化合物(A)作用而形成一離子對者。

16. 如申請專利範圍第 15 項之烯烴聚合觸媒，除過渡金屬化合物(A")和選自有機金屬化合物(B-1)，有機鋁氧-化合物(B-2)和與過渡金屬化合物(A")反應形成一離子對之化合物(B-3)等之至少一種化合物(B)之外，另含一載體(C)。

17. 一種 α-烯烴／共軛二烯共聚物，具有不大於 3.5 之分子量分佈(Mw/Mn)，衍生自 α-烯烴之成份單元之含量在 1 至 99.9 莫耳%範圍內，而衍自共軛二烯之成份單元之含量在 99 至 0.1 莫耳%之範圍內，在其中聚合物鏈含有衍自共軛二烯之 1,2-環戊烷架構之量不大於 1 莫耳%。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

18. 如申請專利範圍第17項之α-烯烴／共軛二烯共聚物，其中聚合物鏈實質上不含衍生自共軛二烯之1,2-環戊烷架構。

19. 如申請專利範圍第17項或第18項之α-烯烴／共軛二烯共聚物，其中衍生自α-烯烴之成份單元含量在50至99.9莫耳%範圍內，而衍生自共軛二烯之成份單元含量爲在50至0.1莫耳%範圍內。

20. 如申請專利範圍第17項或第18項之α-烯烴／共軛二烯共聚物，其中之α-烯烴爲乙烯及／或丙烯，而共軛二烯爲丁二烯及／或異戊間二烯。

21. 如申請專利範圍第19項之α-烯烴／共軛二烯共聚物，其中之α-烯烴爲乙烯及／或丙烯，而共軛二烯爲丁二烯及／或異戊間二烯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

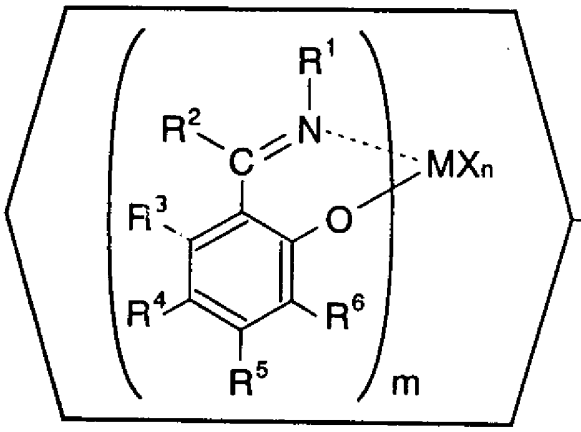
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

公告本

9814624

87106235

(A) 過渡金屬化合物



M：週期表3-11族之過渡金屬原子

R^1-R^6：H，烴基等

m：1-6

n：滿足 M 價數之數

X：鹵素、烴基等

(B)

有機金屬化合物

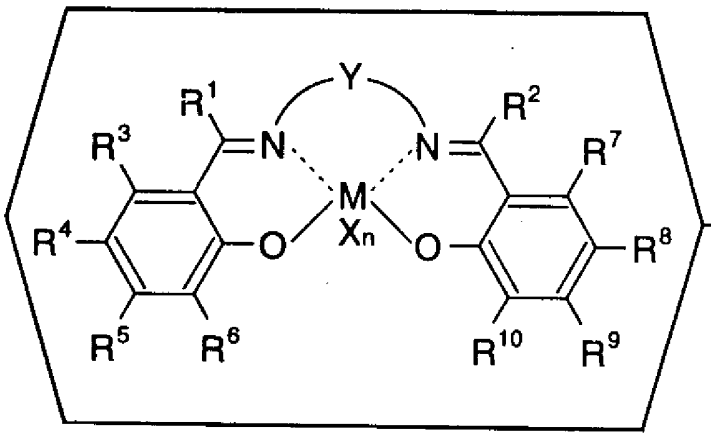
有機鋁氧-化合物

與過渡金屬化合物作用
形成離子對之化合物

烯烴

第1圖

(A) 過渡金屬化合物



M：週期表3-11族之過渡金屬原子

R^1-R^6：鹵素，煙基等

m：1-6

n：滿足M價數之數

X：鹵素等

Y：C_3或更大之煙基等

(B)

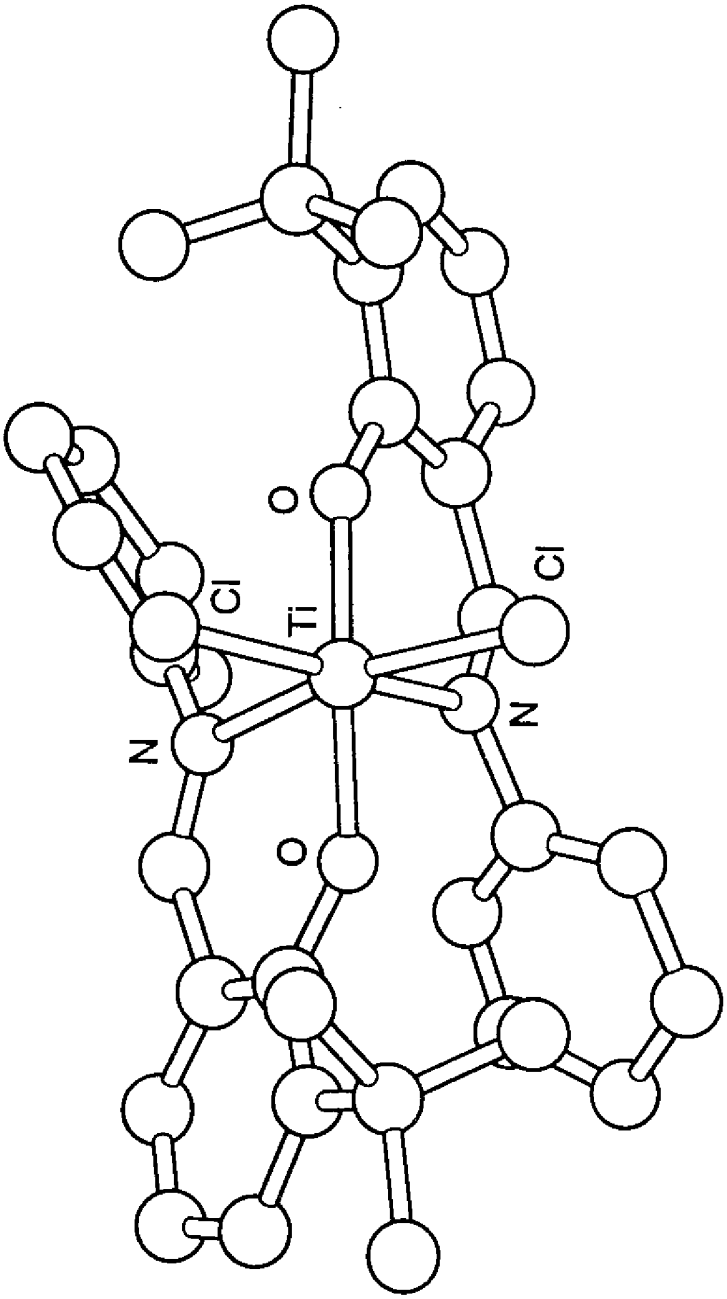
有機金屬化合物

有機鋁氧-化合物

與過渡金屬化合物作用
形成離子對之化合物

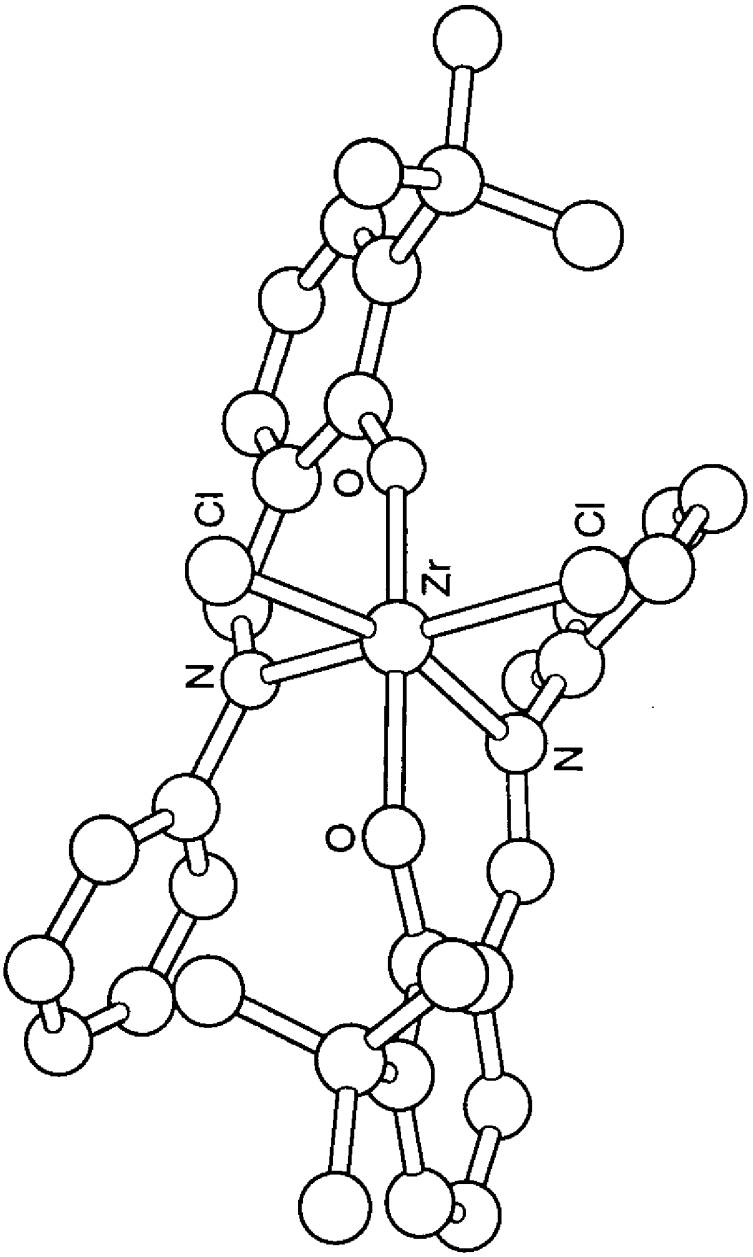
烯煙

第2圖



X 光結晶結構分析所得化合物 A-1 之結構

第 3 圖



X 光結晶結構分析所得化合物 B-1之結構

第4圖

公告本

9814624

申請日期	April 23, 1998
案號	87106235
類別	C08F 4/00

A4
C4
420693

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	烯烴聚合觸媒、過渡金屬化合物及α-烯烴／共軛二烯共聚物 （89年7月21日修正）
	英文	OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS, TRANSITION METAL COMPOUNDS, AND α-OLEFIN/CONJUGATED DIENE COPOLYMERS
二、發明創作人	姓名	1.藤田照典 6.二田原正利 2.土肥靖 7.杉清明 3.三谷誠 8.楨尾晴之 4.松居成和 9.筒井俊之 5.齋藤純治（齋藤純治）
	國籍	1-9.皆屬日本
	住、居所	1.山口縣玖珂郡和木町和木六丁目1番2號 三井化學株式會社內 2.同上 3.同上 4.同上 5.同上 6.同上 7.同上 8.同上 9.同上
三、申請人	姓名（名稱）	三井化學股份有限公司 （三井化學株式會社）
	國籍	日本
	住、居所（事務所）	東京都千代區霞が關三丁目2番5號
	代表人姓名	佐藤彰夫

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 1 ）

發明範疇

本發明是關於新穎之烯煙聚合觸媒和過渡金屬化合物

本發明也關於具有狹窄分子量分佈而適於被用作橡膠之α-烯煙／共軛二烯共聚物。

發明背景

就烯煙聚合觸媒而言，卡敏斯基觸媒（Kaminsky catalysts）為習知。卡敏斯基觸媒具有極高之聚合活性，且若予採用，可得狹窄之分子量分佈。已知可用於卡敏斯基觸媒之過渡金屬化合物，例如，雙（環戊二烯基）二氯化鋯（見：日本專利公開第19309／1083號公報）和乙烯雙（4,5,6,7-四氫茚基）二氯化鋯（見：日本專利公開第130314／1086公報）。且亦已知烯煙聚合活性或所得聚烯煙之性質因在聚合中使用不同過渡金屬化合物而有重大變異。此外，具有二亞胺結構配合基之過渡金屬化合物通近已被提出作為新穎之烯煙聚合觸媒（見：國際專利公告第9623010號）。

而且，聚烯煙通常具有優異之機械性質，因而被採用於例如各種模製成品之類的場合。然而，對各種聚烯煙之不同要求，近年來期望有不同性質的聚烯煙。尤其，也希望增進生產力。

在上述如此環境下，企求發展出具有優良的烯煙聚合活性的烯煙觸媒，並因而產生優良性質的聚烯煙。

習知使用戚格拉-納塔（Ziegher-Natta）聚合觸媒時得

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9 ）

發明目的

本發明之目的在提供一種具有優良烯烴聚合活性之烯烴聚合觸媒。

發明之另一目的在提供一種可用於如此觸媒之新穎過渡金屬化合物。

發明之再另一目的為提供一種α-烯烴／共軛二烯共聚物，具有狹窄分子量分佈和幾乎不含環戊烷骨架於其聚合物鏈之中。

發明概述

根據本發明之第一烯烴聚合觸媒，含有：

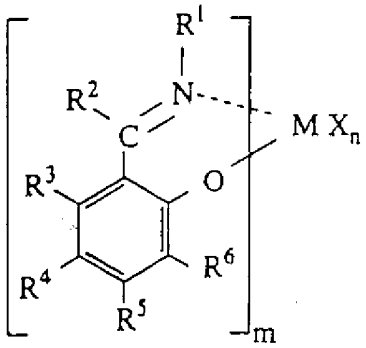
(A)如下式(I)所代表之一種過渡金屬化合物，和

(B)至少一種化合物，選自：

(B-1)一種有機金屬化合物，

(B-2)一種有機鋁氧-化合物，和

(B-3)一種與過渡金屬化合物(A)反應會形成一離子對的化合物：



(I)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 8 ）

（A），和選自有機金屬化合物（B-1），有機鋁氧-化合物（B-2）和與過渡化合物（A）作用以形成一離子對之化合物（B-3）之至少一種化合物（B）之外，另含一種載體（C）。

根據本發明之第二種烯烴聚合觸媒含有：

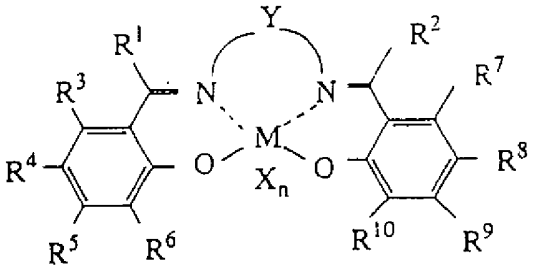
（A'）如下式（II）所代表之一種過渡金屬化合物，和

（B）至少一種化合物，選自：

（B-1）一種有機金屬化合物，

（B-2）一種有機鋁氧-化合物，和

（B-3）一種與過渡金屬化合物（A'）作用而形成一離子對之化合物。



(II)

其中M為週期表中第3至11族中之一種過渡金屬原子，

R^1至R^{10}可相同或不同，且各自為氫原子、鹵素原子、烴基、雜環化合物殘部、含氧基、含氮基、含硼基、含硫基、含磷基、含矽基、含鍺基或含錫基，而且其間之二者或更多可以互相鍵結而形成一環。

n為滿足M之價數之數，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（10）

X 為一氫原子、鹵素原子、1 至 20個碳原子之烴基、1 至 20個碳原子之鹵化烴基、含氧基、含硫基或含矽基、而且當 n 為 2 或更大時，多數個 X 基可以為相同或不同，而且可互相鍵結而形成一環，和

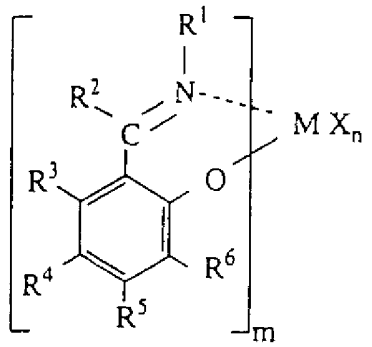
Y 為一個二價鍵基，含有一種選自包括氧、硫、碳、氮、磷、矽、硒、錫和硼之元素，且當其為烴基時，烴基具有 3 或更多的碳原子。

在上式（II-a）中，至少 R^6 與 R^{10} 之一較佳為一鹵素原子、烴基、烴基取代之矽烷基、烷氧基、芳氧基、酯基、醯胺基、胺基、磺酸胺基、氰基或硝基。

在過渡金屬化合物（A'）中之 M，較佳為週期表中第 4 與 5 族中至少一過渡金屬原子。

根據本發明第二種烯烴聚合觸媒，除過渡金屬化合物（A'）和選自有機金屬化合物（B-1），有機鋁氧-化合物（B-2）和與過渡金屬化合物（A'）作用而生成一離子對的化合物（B-3）之至少一種化合物（B）外，可另含載體（C）。

根據本發明之新穎過渡金屬化合物為如下式（III）之所代表



（III）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（14）

(B-1)一有機金屬化合物，

(B-2)一有機鋁氧-化合物，和

(B-3)一種與過渡金屬化合物(A)作用而形成一離子對之化合物。

根據本發明之第三種烯烴聚合觸媒，除過渡金屬化合物(A")和選自有機金屬化合物(B-1)，有機鋁氧-化合物(B-2)和與過渡金屬化合物(A")作用而生成一離子對之化合物(B-3)之至少一種化合物(B)外，可以另含一載體(C)。

根據本發明之α-烯烴／共軛二烯共聚物，為具有分子量分佈(Mw/Mn)不大於3.5之α-烯烴／共軛二烯共聚物，其衍自α-烯烴之構成單元含量在1至99.9莫耳%範圍內，而衍自共軛二烯之構成單元含量在99至0.1莫耳%範圍內，在其中聚合物鏈所含有衍自共軛二烯之1,2-環戊烷架構不多於1莫耳%，而較佳之聚合物鏈實質上不含1,2-環戊烷架構。

在根據本發明之α-烯烴／共軛二烯共聚物中，較佳者衍生自α-烯烴之構成單元含量在50至99.9莫耳%範圍內，而衍生自共軛二烯之構成單元含量在50至0.1莫耳%範圍內。

在根據本發明之α-烯烴／共軛二烯共聚物中，較佳者之α-烯烴為乙烯及／或丙烯，而共軛二烯為丁二烯

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線

五、發明說明（122）

所含填料（ii）之用量為0至40重量份，較佳為0至30重量份，基於所得組成物總量為100重量份。如果所含填料（ii）為用此量，則可得具有優異剛性，表現外觀和耐熱性之組成物。

此外，對於α-烯烴／共軛二烯共聚物組成物，各種添加物，其如成核劑、抗氧化劑、氫氯酸吸收劑、熱穩定劑、光穩定劑、紫外光吸收劑、潤滑劑、抗靜電劑、阻焰劑、顏料、染料、擴散劑、銅害抑制劑（Copper harm inhibitor）、中和劑、起泡劑、助塑劑、抗泡劑、交聯劑、交聯助劑、交聯加速劑、流性改良劑（如過氧化物）、加工助劑、耐候穩定劑和起霜抑制劑等，可依無礙本發明目的之用量加入。適當之添加物可用二或多種合併加入。

發明功效

根據本發明之烯烴聚合觸媒展現在烯烴上之高聚合活性。

當α-烯烴與共軛二烯共聚時，可以產生在聚合物鏈中幾乎無1，2-環戊烷骨架之聚合物。

根據本發明之新穎過渡金屬化合物對烯烴聚合觸媒有效，並提供具高聚合活性而分子量分佈狹窄之烯烴（共）聚合物。

根據本發明之α-烯烴／共軛二烯共聚物具有狹窄的

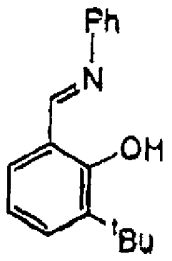
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明 (246)

實驗例 1

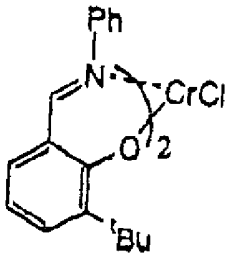
＜化合物(G1)之合成＞

於經充分乾燥且充滿氬氣之 50 毫升反應器內，裝入下式(L1)



(L 1)

所示之配位子 0.76 克(3.0 毫莫耳)及 THF 15 毫升，冷卻至 -78 ℃並予以攪拌。以 10 分鐘之時間將正丁基鋰 1.92 毫升(正丁烷溶液、1.56M、3.04 毫莫耳)滴入其中，之後緩慢地加溫至室溫，並於室溫下持續攪拌 4 小時，調製出鋰鹽溶劑。將此溶液冷卻至 -78 ℃，加入三氯化鉻 0.24 克(1.5 毫莫耳)中。於滴入終了後，緩慢地加溫至室溫，同時持續攪拌。再於室溫下攪拌 15 小時後，餾去反應液之溶劑。將所得固體溶解於二氯甲烷中，使用玻璃濾器進行過濾以去除不溶物後，將濾液予以減壓濃縮。以乙醚 - 己烷混合溶液使所得固體再結晶，將析出固體予以減壓乾燥，藉此製得下式(G1)所示之化合物 0.50 克(產率 56%)之綠色粉末。



FD-質量分析： 591　　(G 1)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

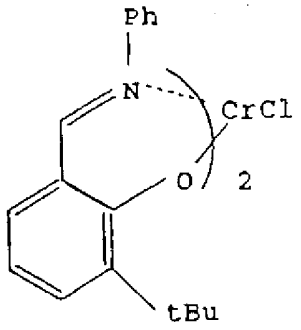
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明 (253)

實驗例 3

<化合物 CrA-1 之合成>

在氬氣之環境氣體中，於經充分乾燥之 100 毫升反應器中裝入 L1 配位子 0.76 克(3.0 毫莫耳)，溶解於 15 毫升之 THF 中，冷卻至 -78℃。其次，於所得溶液中滴入 1.56N 之 n-BuLi／己烷溶液 1.92 克(3.0 毫莫耳)，昇溫至 0℃，同時攪拌 1 小時。將此溶液再度冷卻至 -78℃後，添加入三氯化鉻之固體 0.24 克(1.5 毫莫耳)，加以攪拌，同時使其自然地昇溫至室溫後，於室溫下持續攪拌約 8 小時。濾除溶劑後，將濾渣溶解於二氯甲烷 20 毫升中，以玻璃過濾器過濾分離沈澱物。濾除濾液之溶劑後，以甲醚／己烷使所得固體再沈澱，藉此獲得 0.50 克下述式(CrA-1)所示化合物之綠色粉末。(產率：56%)



(CrA-1)

FD-質量分析：592

<聚合 1(使用 MAO)>

於充滿氮氣之 500 毫升玻璃聚合容器(附有攪拌葉片)中，緩緩裝入甲苯 250 毫升，予以穩定地攪拌，同時自吹入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

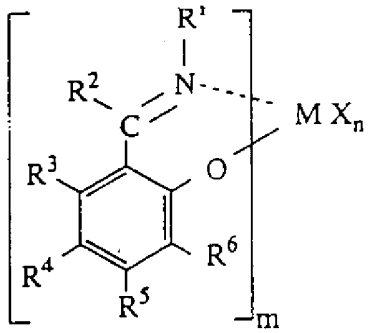
A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：

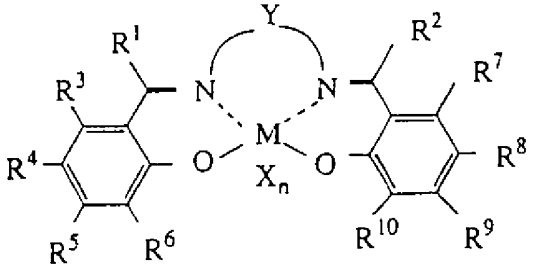
烯烴聚合觸媒、過渡金屬化合物及α-烯烴／共軛二烯共聚物

）

本發明提供展現優異之聚合活度之烯烴聚合觸媒，一種用於此觸媒之新穎過渡金屬化合物，和具有特殊性質之α－烯烴／共軛二烯共聚物。本發明烯烴聚合觸媒含有(A)一種式(I)或(II)之過渡金屬化合物，和(B)一種有機金屬化合物，一種有機鋁氧・化合物或一種離子化之離子化合物。本發明之新穎過渡金屬化合物為一種式(I)之化合物，其中M為週期表第3族或第4族之過渡金屬原子；m為1至3之一整數；R^1為烴基等；R^2至R^5各自為H、鹵素、烴基等；R^6為鹵素、烴基等；n為滿足M價之數；而X為一鹵素、烴基等，



(I)



(II)

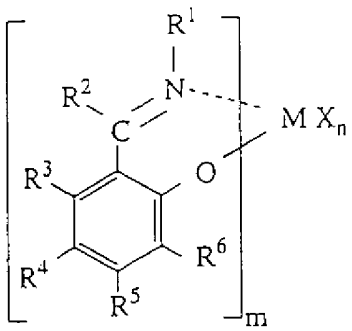
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

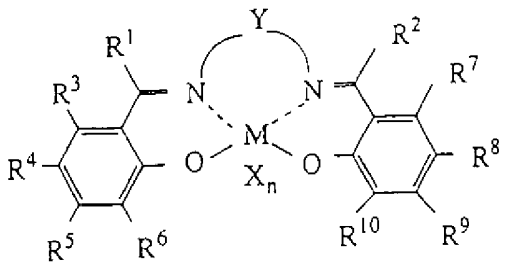
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS, TRANSITION METAL COMPOUNDS, AND α-OLEFIN/CONJUGATED DIENE COPOLYMERS

The invention provides olefin polymerization catalyst exhibiting excellent polymerization activities, a novel transition metal compound useful for the catalyst, and an α-olefin/conjugated diene copolymer having specific properties. The olefin polymerization catalyst of the invention comprises (A) a transition metal compound of formula (I) or (II), and (B) an organometallic compound, an oranoaluminum oxy-compound or an ionizing ionic compound. The novel transition metal compound of the invention is a compound of formula (I) wherein M is a transition meal atom of Group 3 or 4 of the periodic table; m is an integer of 1 to 3; R^1 is a hydrocarbon group, etc.; R^2 to R^5 are each H, a halogen, a hydrocarbon group, etc.; R^6 is a halogen, a hydrocarbon group, etc.; n is a number satisfying a valence of M; and X is a halogen, a hydrocarbon group, etc.



(I)



(II)

（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

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

公告本

A8
B8
C8
D8

89年10月21日修正
補充

六、申請專利範圍

第 87106235 號「烯烴聚合觸媒、過渡金屬化合物及α-烯烴／共軛二烯共聚物」專利案

(89年10月 21日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種烯烴聚合觸媒，含有：

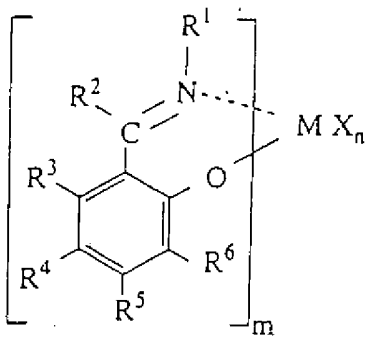
(A)一種過渡金屬化合物，如下式(I)所代表，及

(B)至少一種化合物，選自：

(B-1)一種有機鋁化合物，

(B-2)一種有機鋁氧-化合物，和

(B-3)一種化合物，其爲與過渡金屬化合物(A)作用而形成一離子對者：



(I)

其中 M 爲週期表中第 4～6族及第11族之過渡金屬原子，

m 爲 1 或 2，

R^1至 R^6可爲相同或不同，且

R^1係選自碳數爲 1 至 20 之烴基、含氮之雜環化合物殘部及醚基，

R^2係選自氫原子及碳數爲 1 至 8 之烴基，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）