

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6126741号

(P6126741)

(45) 発行日 平成29年5月10日 (2017. 5. 10)

(24) 登録日 平成29年4月14日 (2017. 4. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 9/50 (2006. 01)

C O 7 F 9/50 C S P

B O 1 J 31/24 (2006. 01)

B O 1 J 31/24 Z

C O 8 L 23/06 (2006. 01)

C O 8 L 23/06

C O 8 F 4/22 (2006. 01)

C O 8 F 4/22

C O 7 F 11/00 (2006. 01)

C O 7 F 11/00 A

請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-515297 (P2016-515297)
 (86) (22) 出願日 平成26年11月10日 (2014. 11. 10)
 (65) 公表番号 特表2016-520597 (P2016-520597A)
 (43) 公表日 平成28年7月14日 (2016. 7. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/010744
 (87) 国際公開番号 W02015/076520
 (87) 国際公開日 平成27年5月28日 (2015. 5. 28)
 審査請求日 平成27年11月20日 (2015. 11. 20)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0140873
 (32) 優先日 平成25年11月19日 (2013. 11. 19)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0153906
 (32) 優先日 平成26年11月6日 (2014. 11. 6)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
 (74) 代理人 110000040
 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
 (72) 発明者 シン、ウン-チ
 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
 -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72) 発明者 イ、ヨン-ホ
 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
 -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク

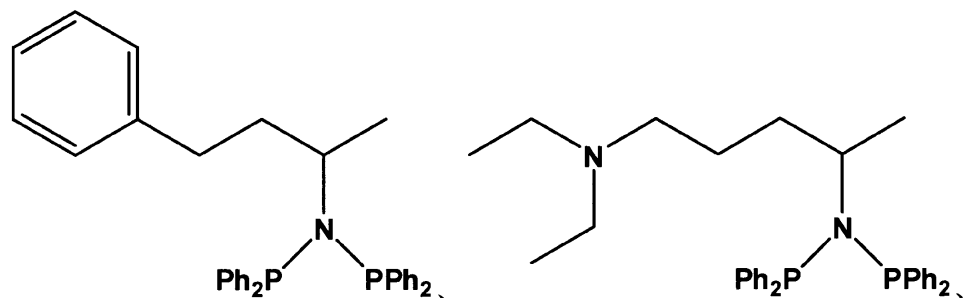
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リガンド化合物、オレフィンオリゴマー化用触媒系、およびこれを用いたオレフィンオリゴマー化方法

(57) 【特許請求の範囲】

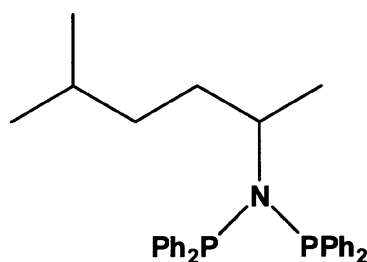
【請求項 1】

【化 10】



10

および



20

からなる群より選択されるものであるリガンド化合物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリガンド化合物、遷移金属供給源、および助触媒を含むオレフィンオリゴマー化用触媒系であって、

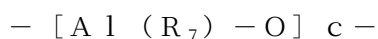
前記遷移金属供給源は、クロム (I I I) アセチルアセトネート、三塩化クロムトリステトラヒドロフラン、クロム (I I I) - 2-エチルヘキサノエート、およびクロム (I I I) トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート) からなる群より選択されるいずれか 1 つ以上であるオレフィンオリゴマー化用触媒系。

【請求項 3】

前記助触媒は、下記化学式 2 ~ 4 で表される化合物からなる群より選択された 1 種以上である請求項 2 に記載のオレフィンオリゴマー化用触媒系：

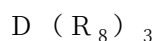
30

〔化学式 2〕



前記化学式 2 において、 R_7 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、ハロゲンラジカル、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルラジカル、またはハロゲンで置換された炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルラジカルであり、 c は、2 以上の整数であり、

〔化学式 3〕



前記化学式 3 において、

D は、アルミニウムまたはボロンであり、 R_8 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素またはハロゲン、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル、またはハロゲンで置換された炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビルであり、

40

〔化学式 4〕



前記化学式 4 において、

L は、中性ルイス塩基であり、 $[L-H]^+$ は、ブレンステッド酸であり、 Q は、+3 形式酸化状態のホウ素またはアルミニウムであり、 E は、それぞれ独立に、1 以上の水素原子がハロゲン、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル、アルコキシ官能基またはフェノキシ官能基で置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基、または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である。

50

【請求項4】

請求項2または3に記載のオレフィンオリゴマー化用触媒系の存在下、オレフィンを多量化反応させる段階を含むオレフィンオリゴマー化方法。

【請求項5】

前記オレフィンは、エチレンである請求項4に記載のオレフィンオリゴマー化方法。

【請求項6】

前記多量化反応温度は、5～200℃である請求項4または5に記載のオレフィンオリゴマー化方法。

【請求項7】

前記多量化反応圧力は、1～300barである請求項4～6のいずれか1項に記載のオレフィンオリゴマー化方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リガンド化合物、オレフィンオリゴマー化用触媒系、およびこれを用いたオレフィンオリゴマー化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

線状アルファオレフィン (Linear alpha-olefin) は、共単量体、洗浄剤、潤滑剤、可塑剤などに使用される重要な物質で商業的に幅広く用いられ、特に、1-ヘキセンと1-オクテンは、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) の製造時、ポリエチレンの密度を調節するための共単量体として多く用いられる。

20

【0003】

従来のLLDPE (Linear Low-Density Polyethylene、線状低密度ポリエチレン) の製造過程には、エチレンと共にポリマー骨格 (polymer backbone) に分枝 (branch) を形成し、密度 (density) を調節するためにアルファオレフィン、例えば、1-ヘキセン、1-オクテンのような共単量体と共重合が行われるようにした。

【0004】

したがって、共単量体の含有量が高いLLDPEの製造のためには、共単量体の価格が製造費用の大きな部分を占める問題があった。このような問題を解決するために、多様な方法への試みがあった。

30

【0005】

また、アルファオレフィンは、種類によって応用分野や市場規模が異なるため、特定オレフィンを選択的に生産できる技術は商業的に大きく重要であり、最近、選択的なエチレンオリゴマー化 (ethylene oligomerization) により1-ヘキセンまたは1-オクテンを高い選択度で製造するクロム触媒技術に対する研究が多くなされている。

【0006】

1-ヘキセンまたは1-オクテンを製造する既存の商業的製造方法としては、シェルケミカル (Shell Chemical) のSHOPプロセス (SHOP process)、シェブロンフィリップス (Chevron Phillips) のチーグラーププロセス (Ziegler Process) などがあり、これを用いると、炭素数C4～C20の広い分布のアルファオレフィンを生成することができる。

40

【0007】

エチレンの三量体化触媒として、一般式 (R1) (R2) X-Y-X (R3) (R4) のリガンドを用いたクロム系触媒が提示された。式中、Xは、リン、砒素、またはアンチモンであり、Yは、-N (R5)-のような連結グループであり、R1、R2、R3およびR4のうちの少なくとも1つが極性または電子授与置換体を有する。

【0008】

50

また、触媒条件下、1-ヘキセンに対して触媒活性を示さないリガンドとして、R₁、R₂、R₃およびR₄のうちの少なくとも1つに極性置換体を有していない化合物の(o-エチルフェニル)₂PN(Me)P(o-エチルフェニル)₂に対する研究がなされてきた(Chem. Commun., 2002, 858)。

【0009】

しかし、前記従来技術のヘテロ原子を含むリガンドは、1-オクテンまたは1-ヘキセンの製造反応時、反応中に一貫して持続する多量化反応活性と高い選択性に対する要求が依然としてあるのが現状である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

10

【0010】

【非特許文献1】Chem. Commun., 2002, 858

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、高い触媒活性、選択度でオレフィンをオリゴマー化できる新規なリガンド化合物、これを含むオレフィンオリゴマー化用触媒系、およびこれを用いたオレフィンオリゴマー化方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

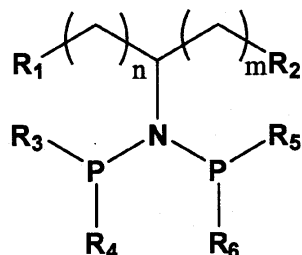
20

本発明は、下記化学式1で表されるリガンド化合物を提供する。

【0013】

【化1】

【化学式1】



30

【0014】

前記化学式1において、

R₁およびR₂のうちの少なくとも1つは、炭素数3～20の分枝状アルキル基、N、O、F、SまたはPのヘテロ元素が1つ以上含まれている炭素数1～20の線状もしくは分枝状炭化水素基、炭素数6～40のアリール基、または炭素数3～30のヘテロアリール基であり、

R₁およびR₂の残りの1つは、水素、または炭素数1～20の線状もしくは分枝状炭化水素基になっていてもよいし、

40

R₃～R₆は、それぞれ独立に炭素数6～40のアリール基であり、m、nは、それぞれ独立に0～10の整数である。

【0015】

また、本発明は、前記リガンド化合物；遷移金属供給源；および助触媒を含むオレフィンオリゴマー化用触媒系を提供する。

【0016】

さらに、本発明は、前記オレフィンオリゴマー化用触媒系の存在下、オレフィンを多量化反応させる段階を含むオレフィンオリゴマー化方法を提供する。

【0017】

50

以下、発明の具体的な実施形態に係るリガンド化合物、オレフィンオリゴマー化用触媒系、オレフィンオリゴマー化方法に関してより詳細に説明する。

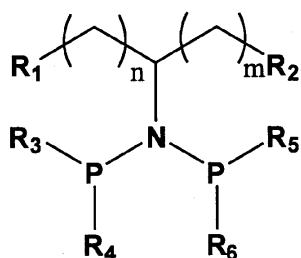
【0018】

発明の一実施形態によれば、下記化学式1で表されるリガンド化合物が提供される。

【0019】

【化2】

[化学式1]



10

【0020】

前記化学式1において、

R₁およびR₂のうちの少なくとも1つは、炭素数3～20の分枝状アルキル基、N、O、F、SまたはPのヘテロ元素が1つ以上含まれている炭素数1～20の線状もしくは分枝状炭化水素基、炭素数6～40のアリール基、または炭素数3～30のヘテロアリール基であり、

20

R₁およびR₂の残りの1つは、水素、または炭素数1～20の線状もしくは分枝状炭化水素基になっていてもよいし、

R₃～R₆は、それぞれ独立に炭素数6～40のアリール基であり、m、nは、それぞれ独立に0～10の整数である。

【0021】

本発明者らは、以前に知られていないリガンド化合物を新たに合成し、前記リガンド化合物に導入される置換体を適切に調節すると、遷移金属周囲の電子的、立体的環境を容易に制御することができて、高い触媒活性および選択度でオレフィンのオリゴマー化が可能であることを、実験を通して確認し、発明を完成した。

30

【0022】

特に、前記化学式1のリガンド化合物は、ジホスフィノアミン(Diphosphinoamine)基にバルキー(bulky)なアルキル基、アリール基などが連結された構造で、前記リガンド化合物は、メタルセンター近傍のstericが大きくなってエチレンのinsertionを調節して、1-hexeneと1-octeneへの選択性が向上する特徴がある。

【0023】

以下、前記化学式1で定義された各置換基について詳細に説明する。

【0024】

前記アリール基(aryl group)は、炭素数6～40の芳香族環であることが好ましく、炭素数1～10のアルキル基で置換された芳香族環も含む。このようなアリール基の具体例としては、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ジメチルアニリニル、アニソリルなどのような芳香族環基と、炭素数1～10のアルキル基が導入されたこれらの芳香族環基などがあるが、これらに限定されるものではない。

40

【0025】

そして、ヘテロ元素は、N、O、F、S、Pを意味し、ヘテロアリール基は、ヘテロ元素が1以上含まれているアリール基を意味する。

【0026】

50

また、ハロゲン基は、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) を意味する。

【0027】

この時、前記化学式 1 の R_1 および R_2 のうちの少なくとも 1 つは、炭素数 3 ~ 20 の分枝状アルキル基、N、O、F、S または P のヘテロ元素が 1 つ以上含まれている炭素数 1 ~ 20 の線状もしくは分枝状炭化水素基、炭素数 6 ~ 40 のアリール基、または炭素数 3 ~ 30 のヘテロアリール基であってもよい。つまり、前記化学式 1 のリガンド化合物は、 $R_1 \sim R_2$ のうちの少なくとも 1 つにバルキー (bulky) なアルキル基、アリール基などが置換されるが、このような化合物は、 R_1 および R_2 に水素、メチル、エチルなどのバルキー (bulky) でない官能基のみが導入された化合物に比べて、メタルセンター近傍の steric を増加させ、より高い触媒活性および選択度でオレフィンのオリゴマー化を可能にする。

10

【0028】

前記化学式 1 において、 R_1 および R_2 のうちの少なくとも 1 つは、炭素数 3 ~ 10 の分枝状アルキル基、N、O、F、S または P のヘテロ元素が 1 つ以上含まれている炭素数 1 ~ 20 の線状もしくは分枝状炭化水素基、または炭素数 6 ~ 20 のアリール基であってもよい。

【0029】

また、前記 R_1 および R_2 の残りの 1 つは、炭素数 1 ~ 10 の線状もしくは分枝状アルキル基、または炭素数 6 ~ 20 のアリール基であってもよい。

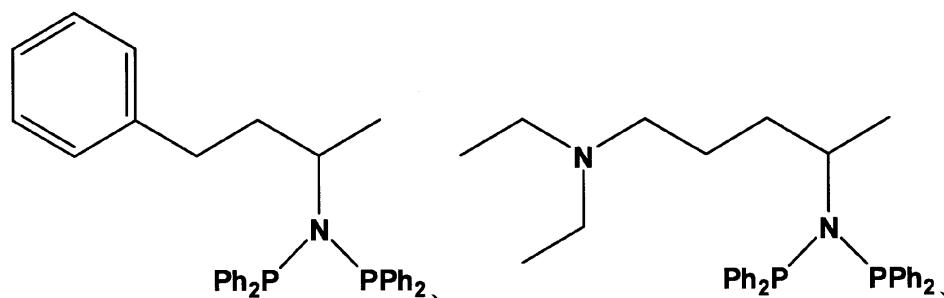
20

【0030】

さらに、前記化学式 1 で表されるリガンド化合物の代表例は、下記の通りである。

【0031】

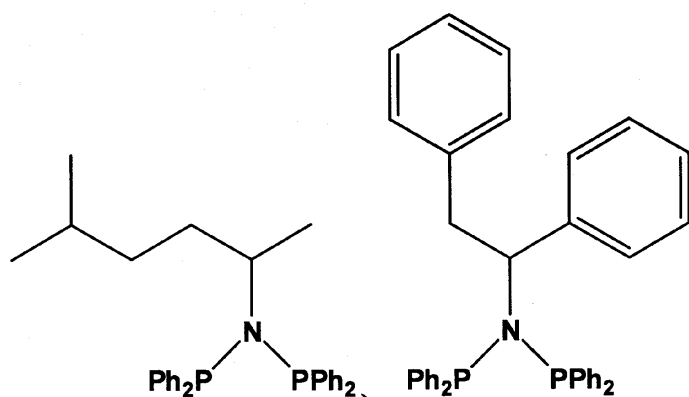
【化 3】



30

【0032】

【化 4】



40

【0033】

前記化学式 1 で表される化合物は、可能な光学異性体を全て含む。

50

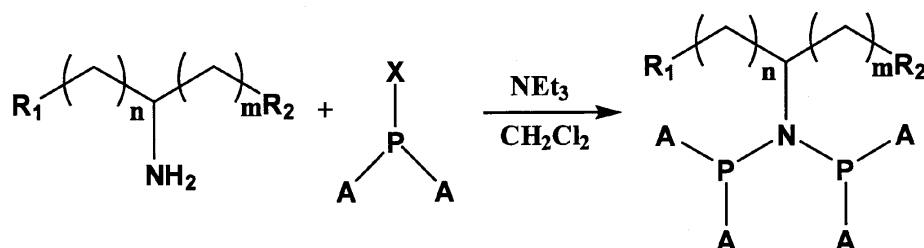
【0034】

一方、前記化学式1で表されるリガンド化合物は、下記反応式1のような方法で合成することができるが、これに限定されるものではない。前記化学式1で表される化合物を製造する方法は、後述する実施例でより具体化して説明する。

【0035】

【化5】

[反応式1]



10

【0036】

前記反応式1において、 $R_1 \sim R_2$ の定義は、前記化学式1における定義と同じであり、Aは、それぞれ独立に同一または異なり、化学式1の $R_3 \sim R_6$ の定義と同じであり、Xは、ハロゲンである。

【0037】

一方、他の実施形態によれば、前記一実施形態に係るリガンド化合物、遷移金属供給源、および助触媒を含むオレフィンオリゴマー化用触媒系が提供される。

20

【0038】

本発明で使う用語「オレフィンオリゴマー化」とは、オレフィンが小重合されることを意味する。重合されるオレフィンの個数によって三量化 (trimerization)、四量化 (tetramerization) と呼ばれ、これを総称して多量化 (multimerization) という。特に、本発明では、エチレンからLLDPEの主要共単量体の1-ヘキセンおよび1-オクテンを選択的に製造することを意味する。

【0039】

このような選択的なオレフィンオリゴマー化反応は、使用する触媒システムと密接な関係がある。オレフィンオリゴマー化反応時に使用される触媒系は、主触媒の役割を果たす遷移金属供給源と、助触媒とを含むが、この時、リガンドの化学構造に応じて活性触媒の構造を変化させることができ、これによるオレフィン選択度が異なって現れる。

30

【0040】

上述のように、前記一実施形態のリガンド化合物は、ジホスフィノアミン (Diphosphinoamine) 基にバルキー (bulky) なアルキル基、アリール基などが連結された構造を有するため、これを含む触媒系は、遷移金属周囲の電子的、立体的環境を容易に制御することができ、これによって、高い触媒活性および選択度でオレフィンのオリゴマー化反応が可能であると判断される。

【0041】

前記一実施形態のオレフィンオリゴマー化用触媒系の遷移金属供給源は、主触媒の役割を果たすもので、クロム (III) アセチルアセトネート、三塩化クロムトリステトラヒドロフラン、クロム (III) - 2-エチルヘキサノエート、およびクロム (III) トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート) からなる群より選択されるいずれか1つ以上であることが好ましい。

40

【0042】

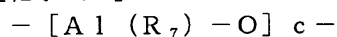
また、前記助触媒は、13族金属を含む有機金属化合物であって、一般に遷移金属化合物の触媒下でオレフィンを多量化する時に使用できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、前記助触媒は、下記化学式2~4で表される化合物からなる群より選択されるいずれか1つ以上のものを用いることができる。

50

【0043】

【化6】

〔化学式2〕



【0044】

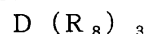
前記化学式2において、 R_7 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、ハロゲンラジカル、炭素数1～20のヒドロカルビルラジカル、またはハロゲンで置換された炭素数1～20のヒドロカルビルラジカルであり、 c は、2以上の整数であり、

【0045】

10

【化7】

〔化学式3〕



【0046】

前記化学式3において、

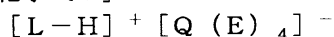
D は、アルミニウムまたはボロンであり、 R_8 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素またはハロゲン、炭素数1～20のヒドロカルビル、またはハロゲンで置換された炭素数1～20のヒドロカルビルであり、

【0047】

20

【化8】

〔化学式4〕



【0048】

前記化学式4において、

L は、中性ルイス塩基であり、 $[L-H]^+$ は、ブレンステッド酸であり、 Q は、+3形式酸化状態のホウ素またはアルミニウムであり、 E は、それぞれ独立に、1以上の水素原子がハロゲン、炭素数1～20のヒドロカルビル、アルコキシ官能基、またはフェノキシ官能基で置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基、または炭素数1～20のアルキル基である。

30

【0049】

前記化学式2で表される化合物としては、例えば、改質メチルアルミノキサン(MMAO)、メチルアルミノキサン(MAO)、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサンなどになっていてもよい。

【0050】

前記化学式3で表されるアルキル金属化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、ジメチルイソブチルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルクロロアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-*s*-ブチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、エチルジメチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ-*p*-トリルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリイソブチルボロン、トリプロピルボロン、トリブチルボロンなどであってもよい。

40

【0051】

前記化学式4で表される化合物としては、例えば、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリブチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアン

50

モニウムテトラ（p-トリル）ボロン、トリプロピルアンモニウムテトラ（p-トリル）ボロン、トリエチルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ボロン、トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボロン、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボロン、N, N-ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリメチルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリエチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）アルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ（p-トリル）アルミニウム、トリエチルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）アルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルアルミニウム、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルアルミニウム、N, N-ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、ジエチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリフェニルカルボニウムテトラフェニルボロン、トリフェニルカルボニウムテトラフェニルアルミニウム、トリフェニルカルボニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリフェニルカルボニウムテトラペンタフルオロフェニルボロンなどであってもよい。

【0052】

前記一実施形態のオレフィンオリゴマー化用触媒系の助触媒として、好ましくは、アルミノキサンを用いることができ、より好ましくは、メチルアルミノキサン（MAO）を用いることができる。

【0053】

前記オレフィンオリゴマー化用触媒系は、線状アルファオレフィンに対する選択度を高め、多量化反応活性を高めるために、前記リガンド化合物：遷移金属供給源：助触媒のモル比は、約1：1：1～約10：1：10，000であってもよく、好ましくは、約1：1：100～約5：1：3，000であってもよい。ただし、本発明がこれに限定されるものではない。

【0054】

前記化学式1で表されるリガンド化合物、遷移金属供給源、および助触媒を含む触媒系において、前記触媒系の3つの成分は同時にまたは任意の順序で順次に、任意の適した溶媒で単量体の存在または不在下で共に添加され、活性のある触媒として得られる。適した溶媒としては、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、1-ヘキセン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、メタノール、アセトンなどが含まれ、これらに制限されない。

【0055】

一方、本発明のさらに他の実施形態によれば、前記オレフィンオリゴマー化用触媒系の存在下、オレフィンを多量化反応させる段階を含むオレフィンオリゴマーの製造方法が提供される。前記一実施形態のオレフィンオリゴマー化用触媒系を用いると、反応の活性度および選択度が向上したオレフィンのオリゴマー化方法を提供することができる。この時、前記オレフィンは、エチレンであることが好ましい。

【0056】

本発明に係るオレフィンオリゴマー化は、前記オレフィンオリゴマー化用触媒系と、通

常の装置および接触技術を利用して不活性溶媒の存在または不在下で均質液相反応、触媒システムが一部溶解しないか全部溶解しない形態のスラリー反応、2相液体／液体反応、または生成物のオレフィンが主媒質として作用するバルク相反応またはガス相反応で可能であり、均質液相反応が好ましい。

【0057】

前記オレフィンオリゴマー化反応は、触媒化合物および活性剤と反応しない任意の不活性溶媒中で行われてもよい。適した不活性溶媒には、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ヘキサン、ペンタン、ブタン、イソブタンなどがあり、これらに限定されない。この時、前記溶媒は、少量のアルキルアルミニウムで処理することにより、触媒毒として作用する少量の水または空気などを除去して用いることができる。

10

【0058】

前記オレフィンオリゴマー化反応は、約5℃～約200℃の温度、好ましくは約30℃～約150℃の温度で行われてもよい。また、前記オレフィンオリゴマー化反応は、約1bar～約300barの圧力で、好ましくは約2bar～約150barの圧力で行われてもよい。

【発明の効果】

【0059】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式1で表される化合物をリガンドとして用いた触媒系でエチレンをオリゴマー化した結果、1-ヘキセンと1-オクテンを選択的に合成できることを確認することができた。

20

【0060】

本発明に係るリガンド化合物を含む触媒系を用いると、既存の触媒系に比べて、高い触媒活性、および選択度でエチレンをオリゴマー化することができる。

【発明を実施するための形態】

【0061】

発明を下記の実施例でより詳細に説明する。ただし、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の内容が下記の実施例によって限定されるのではない。

【0062】

<リガンド化合物の合成>

30

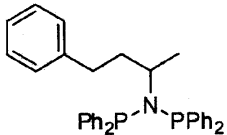
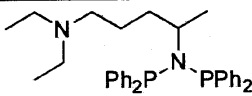
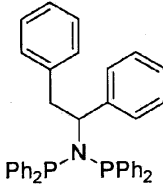
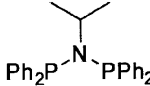
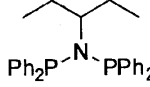
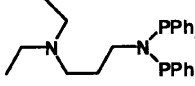
合成例

全ての反応は、Schlenk techniqueやglove boxを用いて、アルゴン下で行われた。合成されたリガンドは、Varian 500MHz spectrometerを用いて、 ^1H (500MHz) と ^{31}P (202MHz) NMR spectraを撮って分析した。Shiftは、residual solvent peakをreferenceとして、TMSからdownfieldでppmで示した。Phosphorous probeは、aqueous H_3PO_4 でcalibrationした。Ar下、amine (10mmol) と triethylamine (3~10equiv. to amine) を、dichloromethane (80mL) に溶かした。フラスコをwater bathに浸漬した状態で、chlorodiphenylphosphine (20mmol) をゆっくり入れて、一晚攪拌した。真空を取って溶媒を飛ばした後、他の溶媒 (diethylether、tetrahydrofuran or hexane) を入れて十分に攪拌して、air-free glass filterでtriethylammonium chloride saltを除去した。ろ過液から溶媒を除去して、productを得た。各実施例および比較例に使用されたりガンドを作るためのstarting amineは、下記表1に示した。

40

【0063】

【表 1】

合成例	Starting amine	リガンド
合成例 1	2-amino-4-phenylbutane	
合成例 2	4-Amino-1-diethylaminopentane	
合成例 3	1,2-diphenylethylamine	
比較合成例 1	2-aminopropane	
比較合成例 2	3-aminopentane	
比較合成例 3	2-amino-1-diethylaminopropane	

【0064】

<エチレンオリゴマー化反応>

実施例 1

アルゴンガス下、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (17.5 mg、0.05 mmol) と、前記合成例により製造されたリガンド (0.1 mmol) (合成例 1) をフラスコに入れて、10 ml のトルエンを添加し攪拌して、5 mM 溶液を製造した。

【0065】

600 ml 容量の Parr 反応器を準備して、120℃で2時間真空を取った後、温度を45℃に下げ、内部をアルゴンに置換した。その後、270 g のシクロヘキサン、および MAO (10 wt % トルエン溶液) 2 mL ($\text{Al}/\text{Cr} = 300$) を注入し、前記 5 mM 溶液 2 mL (10 μmol) を反応器に注入した。2 分間 500 rpm で攪拌後、45 bar に合わされたエチレンラインのバルブを開けて反応器中をエチレンで満たした後、500 rpm で 15 分間攪拌した。エチレンラインのバルブを閉じ、0℃に温度を合わせて、反応器をドライアイス/アセトン bath で冷やした後、vent 後、ノナン (GC internal standard) を 0.5 ml 入れた。その後、反応器の液体部分を 2 ml 取って水で quench し、有機部分を PTFE シリンジフィルタでフィルタして GC サンプルを作った。このような GC サンプルを GC で分析した。残りの反応液にエタノール/HCl (10 vol %) 400 ml を入れて攪拌しフィルタリングして、ポリマーを得た。得られたポリマーは、65℃の vacuum オープンで一晩乾燥した。

【0066】

実施例 2

触媒 5 mM 溶液を 1 ml (5 μmol) を用いたことを除いては、前記実施例 1 と同様に反応させた。

【0067】

実施例 3

前記合成例によるリガンド (合成例 2) を用いたことを除いては、前記実施例 1 と同様

に反応させた。

【0068】

実施例 4

前記合成例によるリガンド（合成例 2）を用いたことを除いては、前記実施例 2 と同様に反応させた。

【0069】

実施例 5

前記合成例によるリガンド（合成例 3）を用いたことを除いては、前記実施例 1 と同様に反応させた。

【0070】

比較例 1

アルゴンガス下、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ （17.5mg、0.05mmol）と、前記合成例により製造されたリガンド（0.1mmol）（比較合成例 1）をフラスコに入れて、10ml のトルエンを添加し攪拌して、5mM 溶液を製造した。

【0071】

600ml 容量の Parr 反応器を準備して、120℃で2時間真空を取った後、温度を45℃に下げ、内部をアルゴンに置換した。その後、300g のトルエン、および MAO（10wt%トルエン溶液）2mL（Al/Cr=300）を注入し、前記 5mM 溶液 2ml（10μmol）を反応器に注入した。2分間 500rpm で攪拌後、45bar に合わされたエチレンラインのバルブを開けて反応器中をエチレンで満たした後、500rpm で30分間攪拌した。エチレンラインのバルブを閉じ、0℃に温度を合わせて、反応器をドライアイス／アセトン bath で冷やした後、vent 後、ノナン（GC internal standard）を0.5ml 入れた。その後、反応器の液体部分を2ml 取って水で quench し、有機部分を PTFE シリンジフィルタでフィルタして GC サンプルを作った。このような GC サンプルを GC で分析した。残りの反応液にエタノール/HCl（10vol%）400ml を入れて攪拌しフィルタリングして、ポリマーを得た。得られたポリマーは、65℃の vacuum オープンで一晩乾燥した。

【0072】

比較例 2

前記合成例によるリガンド（比較合成例 2）を用い、触媒 5mM 溶液を 1ml（5μmol）用いたことを除いては、前記比較例 1 と同様に反応させた。

【0073】

比較例 3

前記合成例によるリガンド（比較合成例 3）を用いたことを除いては、前記比較例 1 と同様に反応させた。

【0074】

前記実施例 1～5 および比較例 1～3 の結果を、下記表 2 に示した。

【0075】

【表 2】

	Activity (kg/mol/Cr/hr)	Selectivity (wt%)			Solid PE (wt%)
		1-ヘキセン	1-オクテン	合計	
比較例 1	5182	14.4	69.6	84.0	1.1
比較例 2	10269	14.0	70.1	84.1	0.11
比較例 3	1600	9.9	36.5	46.4	2.3
実施例 1	14177	17.5	69.1	86.6	0.53
実施例 2	11280	15.8	70.3	86.1	0.85
実施例 3	8111	20.6	66.6	87.2	0.53
実施例 4	12603	15.2	70.1	85.3	0.18
実施例 5	6017	19.6	67.2	86.8	0.80

10

20

30

40

50

【0076】

前記表2に示された結果によれば、比較例に比べて、実施例の場合、非常に高い多量化反応活性を示し、1-ヘキセンおよび1-オクテンに対する選択度がはるかに向上し、副産物のsolid PEの量も少ないことが分かった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0
C 0 7 C 2/32	(2006.01)	C 0 7 C 2/32
C 0 7 C 11/02	(2006.01)	C 0 7 C 11/02
C 0 7 C 11/107	(2006.01)	C 0 7 C 11/107

(72)発明者 サ、ソクービル
大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 イ、キース
大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 三木 寛

(56)参考文献 国際公開第2013/168102 (WO, A1)
米国特許出願公開第2012/0172645 (US, A1)
米国特許出願公開第2012/0316303 (US, A1)
米国特許出願公開第2012/0041241 (US, A1)
国際公開第2013/168103 (WO, A1)
特表2006-511694 (JP, A)
国際公開第2013/168106 (WO, A1)
韓国公開特許第10-2012-0138309 (KR, A)
特表2006-516265 (JP, A)
特表2006-517528 (JP, A)
国際公開第2008/004986 (WO, A1)
国際公開第2007/088329 (WO, A1)
特表2008-537905 (JP, A)
特表2009-516672 (JP, A)
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007年, Vol.270, p.214-218
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013年, Vol.378, p.17-21
Inorganic Chemistry, 2013年, Vol.52(5), p.2268-2270
Dalton Transactions, 2010年, Vol.39(33), p.7792-7799
Journal of Catalysis, 2007年, Vol.249(2), p.244-249
Chemistry - An Asian Journal, 2013年, Vol.8(8), p.1795-1805
European Journal of Inorganic Chemistry, 2009年, Vol.(20), p.3016-3024
Organometallics, 2006年, Vol.25(22), p.5255-5260
Inorganica Chimica Acta, 2013年, Vol.398, p.1-10
Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2009年, Vol.47(20), p.5241-5250
Journal of Organic Chemistry, 2003年, Vol.68(22), p.8431-8446
Inorganic Chemistry, 2013年, Vol.52(19), p.11618-11626
Dalton Transactions, 2006年, Vol.(19), p.2342-2349
Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2002年, Vol.(22), p.4289-4295
Dalton Transactions, 2003年, Vol.(16), p.3250-3257

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 F 9/50
B 0 1 J 31/24

C08L 23/06

C08F 4/22

C07F 11/00

CAplus/REGISTRY (STN)