

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6507262号  
(P6507262)

(45) 発行日 平成31年4月24日(2019.4.24)

(24) 登録日 平成31年4月5日(2019.4.5)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>C07F</b>	<b>9/46</b>	<b>(2006.01)</b>	C07F	9/46	CSP
<b>C07C</b>	<b>2/32</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C	2/32	
<b>C07C</b>	<b>11/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C	11/02	
<b>C07C</b>	<b>11/107</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C	11/107	
<b>B01J</b>	<b>31/26</b>	<b>(2006.01)</b>	B01J	31/26	Z

請求項の数 10 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-556205 (P2017-556205)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成27年12月21日(2015.12.21)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(65) 公表番号	特表2018-515464 (P2018-515464A)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ
(43) 公表日	平成30年6月14日(2018.6.14)	(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 -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/014032	(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
(87) 国際公開番号	W02016/200000		
(87) 国際公開日	平成28年12月15日(2016.12.15)		
審査請求日	平成29年10月26日(2017.10.26)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0083650		
(32) 優先日	平成27年6月12日(2015.6.12)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0182257		
(32) 優先日	平成27年12月18日(2015.12.18)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リガンド化合物、有機クロム化合物、オレフィンのオリゴマー化用触媒システム、およびこれを用いたオレフィンのオリゴマー化方法

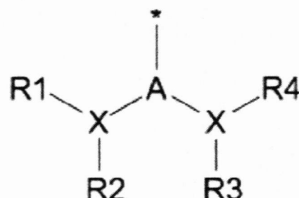
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内に下記化学式1で表されるグループを1つ以上含むリガンド化合物：

【化1】

[化学式1]



前記化学式1において、

\* は、前記化学式1で表されるグループがラジカルであることを意味し、

A は、窒素(N)であり、

X は、それぞれ独立に、リン(P)であり、

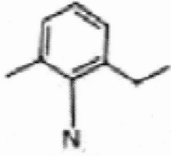
\* - A は、下記化学式I又は化学式IIで表される構造を有し、

R1 ~ R4 は、それぞれ独立に、X 連結部位に対してメタ(meta)位置のうちの一つのみが、炭素数1 ~ 10のアルキル基で置換または結合されているフェニル基、或いは、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、X 連結部位に対してメタ (meta) およびパラ (para) 位置のうちの 2 以上が、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基で置換または結合されているフェニル基である。

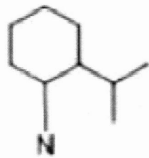
## 【化 2】

## 【化学式 I】



10

## 【化学式 I I】

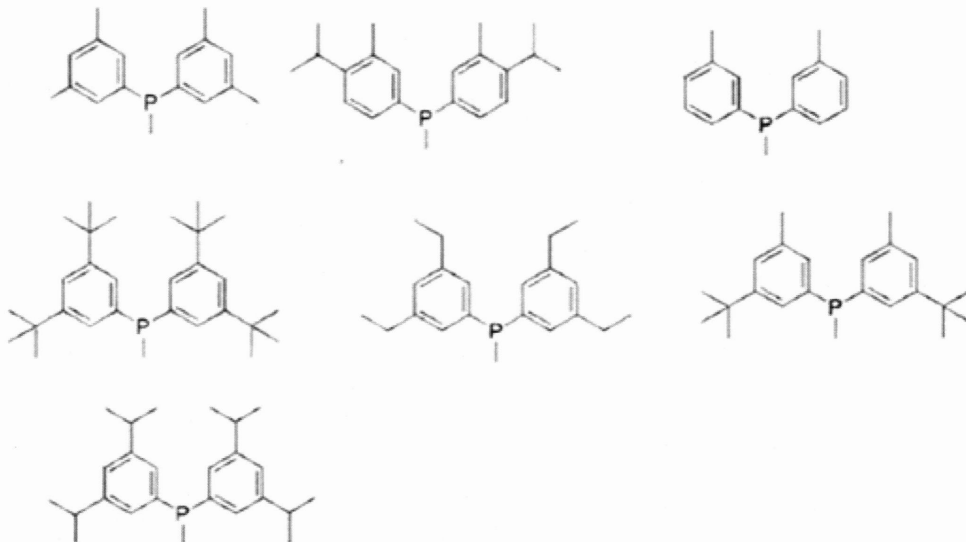


## 【請求項 2】

前記化学式 1 の (R<sup>1</sup>) (R<sup>2</sup>) X - および (R<sup>3</sup>) (R<sup>4</sup>) X - で表される残基 (Moiety) はそれぞれ、下記構造式で表される、請求項 1 に記載のリガンド化合物：

20

## 【化 3】



30

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のリガンド化合物およびクロム (Cr) を含む、有機クロム化合物。

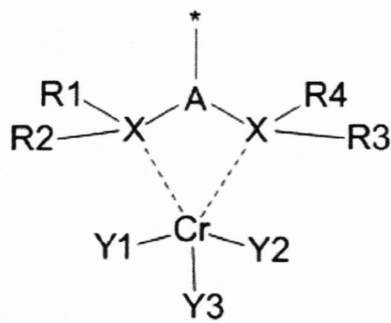
40

## 【請求項 4】

下記化学式 1 - 1 で表されるグループを含む、請求項 3 に記載の有機クロム化合物：

## 【化4】

[化学式1-1]



前記化学式1-1において、

\*は、前記化学式1-1で表されるグループがラジカルであることを意味し、

Aは、窒素(N)であり、

Xは、それぞれ独立に、リン(P)であり、

\*-Aは、下記化学式I又は化学式IIで表される構造を有し、

R1~R4は、それぞれ独立に、X連結部位に対してメタ(meta)位置のうちのいずれか1つのみが、炭素数1~10のアルキル基で置換または結合されているフェニル基、  
或いは、

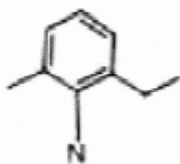
R1~R4は、それぞれ独立に、X連結部位に対してメタ(meta)およびパラ(para)位置のうちの2以上が、炭素数1~10のアルキル基で置換または結合されているフェニル基であり、

Crは、クロムであり、

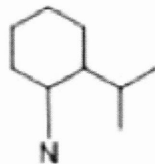
Y1~Y3は、それぞれ独立に、ハロゲン、水素、炭素数1~10のヒドロカルビル、または炭素数1~10のヘテロヒドロカルビルである。

## 【化5】

[化学式I]



[化学式II]



## 【請求項5】

i) クロムソース、請求項1または2に記載のリガンド化合物、および助触媒を含むか

;

または

ii) 下記化学式1-1で表されるグループを含む有機クロム化合物、および助触媒を含む、オレフィンのオリゴマー化用触媒システム：

10

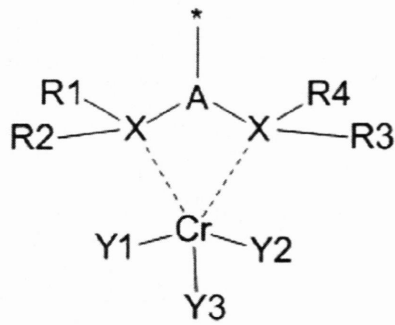
20

30

40

## 【化6】

[化学式1-1]



前記化学式1-1において、

\*は、前記化学式1-1で表されるグループがラジカルであることを意味し、

Aは、窒素(N)であり、

Xは、それぞれ独立に、リン(P)であり、

\*-Aは、下記化学式I又は化学式IIで表される構造を有し、

R1~R4は、それぞれ独立に、X連結部位に対してメタ(meta)位置のうちのいずれか1つのみが、炭素数1~10のアルキル基で置換または結合されているフェニル基、  
或いは、

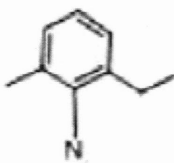
R1~R4は、それぞれ独立に、X連結部位に対してメタ(meta)およびパラ(para)位置のうちの2以上が、炭素数1~10のアルキル基で置換または結合されているフェニル基であり、

Crは、クロムであり、

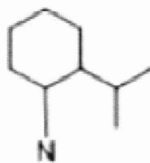
Y1~Y3は、それぞれ独立に、ハロゲン、水素、炭素数1~10のヒドロカルビル、または炭素数1~10のヘテロヒドロカルビルである。

## 【化7】

[化学式I]



[化学式II]



## 【請求項6】

前記クロムソースは、クロミウム(III)アセチルアセトネート、クロミウム(III)クロライドテトラヒドロフラン、クロミウム(III)2-エチルヘキサノエート、クロミウム(III)アセテート、クロミウム(III)ブチレート、クロミウム(III)ペンタノエート、クロミウム(III)ラウレート、クロミウム(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)、およびクロミウム(III)ステアレートからなる群より選択された1種以上を含む、請求項5に記載のオレフィンのオリゴマー化用触媒システム。

## 【請求項7】

前記助触媒は、トリメチルアルミニウム(trimethylaluminum)

10

20

30

40

50

、トリエチルアルミニウム (triethyl aluminium)、トリイソプロピルアルミニウム (triisopropyl aluminium)、トリイソブチルアルミニウム (triisobutyl aluminium)、エチルアルミニウムセスキクロライド (ethylaluminum sesquichloride)、ジエチルアルミニウムクロライド (diethylaluminum chloride)、エチルアルミニウムジクロライド (ethylaluminium dichloride)、メチルアルミノキサン (methylaluminumoxane)、および改質されたメチルアルミノキサン (modified methylaluminumoxane) からなる群より選択された 1 種以上を含む、請求項 5 または 6 に記載のオレフィンのオリゴマー化用触媒システム。

10

## 【請求項 8】

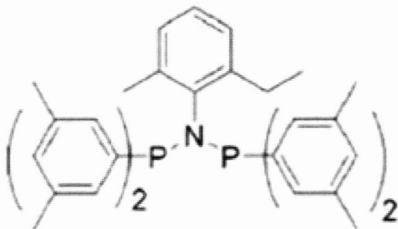
エチレンの四量化反応に用いる請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の触媒システム。

## 【請求項 9】

請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の触媒システム (但し、リガンド化合物が下記化学式 I I I で表される化合物である場合を除く。) の存在下、オレフィンのオリゴマー化反応を進行させて、アルファ - オレフィン形成する段階を含む、オレフィンのオリゴマー化方法。

## 【化 8】

## 【化学式 III】



20

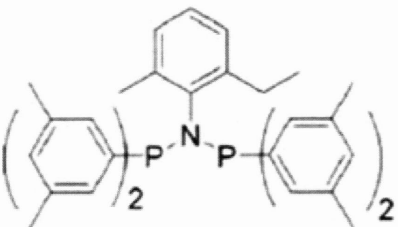
## 【請求項 10】

請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の触媒システム (但し、リガンド化合物が下記化学式 I I I で表される化合物である場合を除く。) の存在下、エチレンの四量化反応を進行させて、1 - オクテンを形成する段階を含む、1 - オクテンの製造方法。

30

## 【化 9】

## 【化学式 III】



40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## [関連出願との相互参照]

本出願は、2015年6月12日付の韓国特許出願第10-2015-0083650号および2015年12月18日付の韓国特許出願第10-2015-0182257号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明

50

細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、リガンド化合物、有機クロム化合物、前記リガンド化合物または有機クロム化合物を含むオレフィンのオリゴマー化用触媒システム、およびこれを用いたオレフィンのオリゴマー化方法に関する。

【背景技術】

【0003】

1 - ヘキセン、1 - オクテンなどのような線状アルファ - オレフィン (Linear alpha - olefin) は、洗浄剤、潤滑剤、可塑剤などに使用され、特に、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) の製造時、ポリマーの密度調節のための共単量体として多く使用される。

10

【0004】

このような線状アルファ - オレフィンは、Shell Higher Olefin Process により主に生産された。しかし、前記方法は、Schultz - Flory 分布に応じて多様な長さのアルファ - オレフィンが同時に合成されるため、特定のアルファ - オレフィンを得るためには、別途の分離工程を経なければならない煩わしさがあった。

【0005】

このような問題点を解決するために、エチレンの三量化反応により 1 - ヘキセンを選択的に合成したり、エチレンの四量化反応により 1 - オクテンを選択的に合成する方法が提案された。そして、このような選択的なエチレンのオリゴマー化を可能にする触媒システムに対する多くの研究が行われている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、オレフィンのオリゴマー化反応において高い触媒活性と選択度の発現を可能にする新規なリガンド化合物を提供する。

【0007】

また、本発明は、オレフィンのオリゴマー化反応において高い触媒活性と選択度の発現を可能にする新規な有機クロム化合物を提供する。

30

【0008】

さらに、本発明は、前記リガンド化合物または有機クロム化合物を含むオレフィンのオリゴマー化用触媒システムを提供する。

【0009】

なお、本発明は、前記触媒システムを用いたオレフィンの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】

【0010】

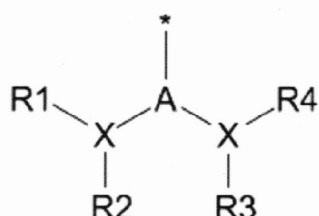
本発明は、分子内に下記化学式 1 で表されるグループを 1 つ以上含むリガンド化合物を提供する。

40

【0011】

【化 1】

[化学式 1]



50

## 【0012】

前記化学式1において、

\*は、前記化学式1で表されるグループがラジカルであることを意味し、

Aは、ホウ素(B)、窒素(N)、リン(P)、またはアンチモン(Sb)であり、

Xは、それぞれ独立に、リン(P)、砒素(As)、またはアンチモン(Sb)であり、

R1~R4は、それぞれ独立に；

メタまたはパラ位置に選択的に、アルキル基、アルコキシ、アルキルスルファニル基、およびアルキルシリル基からなる群より選択された1種以上の置換基が置換または結合された、炭素数6~20のアリール基である。

10

## 【0013】

また、本発明は、前記リガンド化合物およびクロム(Cr)を含む、有機クロム化合物を提供する。

## 【0014】

さらに、本発明は、前記リガンド化合物、クロムソース、および助触媒を含むオレフィンのオリゴマー化用触媒システムを提供する。

## 【0015】

なお、本発明は、上述した触媒システムの存在下、オレフィンのオリゴマー化反応を進行させて、アルファ-オレフィンを形成する段階を含む、オレフィンのオリゴマー化方法を提供する。

20

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によるオレフィンのオリゴマー化触媒システムは、優れた触媒活性を有しながらも1-ヘキセンまたは1-オクテンに対する高い選択度を示し、より効率的なアルファ-オレフィンの製造を可能にする。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0017】

以下、本発明の実現例によるリガンド化合物、有機クロム化合物、オレフィンのオリゴマー化用触媒システム、およびこれを用いたオレフィンのオリゴマー化方法について、より詳細に説明する。

30

## 【0018】

それに先立ち、本明細書で使用される用語は、単に例示的な実施例を説明するために使用されたものであり、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明らかに異なって意味しない限り、複数の表現を含む。本明細書において、「含む」、「備える」または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであり、1つまたはそれ以上の他の特徴や、数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加の可能性を予め排除しないことが理解されなければならない。

## 【0019】

本発明は、多様な変更を加えられて様々な形態を有し得るが、特定の実施例を例示して下記に詳細に説明する。しかし、これは、本発明を特定の開示形態に対して限定しようとするものではなく、本発明の思想および技術範囲に含まれるあらゆる変更、均等物乃至代替物を含むことが理解されなければならない。

40

## 【0020】

また、本明細書全体における「触媒システム」とは、クロムソース、リガンド化合物、および助触媒を含む3成分、または代案的に、有機クロム化合物、および助触媒の2成分が同時にまたは任意の順序で添加され、活性のある触媒組成物として得られる状態のものを意味する。前記触媒システムの3成分または2成分は、溶媒および単量体の存在または不存在下で添加されてもよいし、担持または非担持状態で使用されてもよい。

## 【0021】

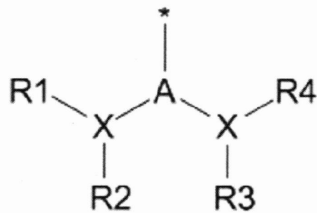
50

本発明の一側面によれば、分子内に下記化学式 1 で表されるグループを 1 つ以上含むリガンド化合物が提供される。

【0022】

【化 2】

[化学式 1]



10

【0023】

前記化学式 1 において、

\* は、前記化学式 1 で表されるグループがラジカルであることを意味し、

A は、ホウ素 (B)、窒素 (N)、リン (P)、またはアンチモン (Sb) であり、

X は、それぞれ独立に、リン (P)、砒素 (As)、またはアンチモン (Sb) であり、

R1 ~ R4 は、それぞれ独立に；

メタまたはパラ位置に選択的に、アルキル基、アルコキシ、アルキルスルファニル基、およびアルキルシリル基からなる群より選択された 1 種以上の置換基が置換または結合された、炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。

20

【0024】

本発明者らの継続的な実験の結果、前記リガンド化合物をオレフィンのオリゴマー化用触媒システムに適用する場合、優れた触媒活性を示しながらも 1 - ヘキセンまたは 1 - オクテンに対する高い選択度を示し、より効率的なアルファ - オレフィンの製造を可能にすることが確認された。

【0025】

発明の一実施例によれば、前記リガンド化合物は、分子内に前記化学式 1 で表されるグループ (特に、ジホスフィノアミニル残基 (diphosphino aminyl moiety)) を含み、ジホスフィノアミニル残基の末端に、特定の置換基を有するアリールグループと連結され、それ自体で強い電子供与グループの役割を果たす形態を有することができる。

30

【0026】

このような構造的特徴に起因して、前記リガンド化合物は、オレフィンのオリゴマー化触媒システムに適用され、高いオリゴマー化反応活性を示すことができ、特に、1 - ヘキセン、1 - オクテンなどに対する高い選択度を示すことができる。これは、それぞれの隣接したクロム活性点間の相互作用によると考えられ、特に、ジホスフィノアミニル基のリン (P) 原子に特定の置換基が置換または連結されたアリールが連結される場合、ジホスフィノアミニル基に含まれているリン (P) 原子および窒素 (N) 原子で電子密度が増加し、全体リガンド化合物の電気的、立体的性質が変化し得る。

40

【0027】

これによって、リガンドとクロム原子との間の結合に変化が生じて、触媒の構造がさらに安定になり得、既存の metallacycloheptane、または metallacyclononane 形態に比べて、遷移状態のエネルギー、つまり、反応の活性化エネルギーを変化させて、より高い活性と選択度でアルファ - オレフィンを形成することができ、PE Wax のような分子量の大きい固形アルファ - オレフィンなどの副産物の量をさらに減少させることができる。

【0028】

さらに、オリゴマー化反応において少量でも生成物に大きな影響を及ぼす 1 - ヘキセン

50

異性体の量を大きく減少させることができ、付随的には、1 - ヘキセンの増加および1 - ヘキセン異性体の減少により分離不要となり得ることによるエネルギー節減の効果をもたらすこともできる。

【0029】

一方、発明の一実現例によれば、前記化学式1において、Xは、それぞれ独立に、リン(P)、砒素(As)、またはアンチモン(Sb)であってもよい。好ましくは、前記化学式1で表されるグループは、それぞれのXがリン(P)であるジホスフィノアミノニル残基(diphosphino aminyl moiety)であってもよい。

【0030】

そして、前記化学式1において、R1 ~ R4は、それぞれ独立に；

アルキル基、アルコキシ、アルキルスルファニル基、およびアルキルシリル基からなる群より選択された1種以上の置換基が置換または結合された、炭素数6 ~ 20のアリール基である。

【0031】

前記化学式1のR1 ~ R4をより具体的に説明すれば、R1 ~ R4は、それぞれ独立に；炭素数1 ~ 10のアルキル基、炭素数1 ~ 10のアルコキシ基、炭素数1 ~ 10のアルキルスルファニル基、および炭素数1 ~ 10のアルキルシリル基からなる群より選択された1種以上の置換基が置換または結合された、炭素数6 ~ 20のアリール基であってもよい。

【0032】

R1 ~ R4の置換形態は、具体的には、例えば、R1 ~ R4は、それぞれ独立に、総炭素数6 ~ 20のフェニル基の形態で；X連結部位に対してメタ(meta)位置のうちのいずれか1つのみが、炭素数1 ~ 10のアルキル基、炭素数1 ~ 10のアルコキシ基、炭素数1 ~ 10のアルキルスルファニル基、および炭素数1 ~ 10のアルキルシリル基からなる群より選択された1種の置換基で置換または結合されたものであってもよい。

【0033】

あるいは、R1 ~ R4は、それぞれ独立に、総炭素数6 ~ 20のフェニル基であり；X連結部位に対してメタ(meta)およびパラ(para)位置のうちの2以上が、炭素数1 ~ 10のアルキル基、炭素数1 ~ 10のアルコキシ基、炭素数1 ~ 10のアルキルスルファニル基、および炭素数1 ~ 10のアルキルシリル基からなる群より選択された1種

【0034】

発明の一実施例によれば、前記化学式1のXは、リン(P)であり、前記化学式1の(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)X - および(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)X - で表される残基(Moiety)はそれぞれ、下記構造式で表されるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

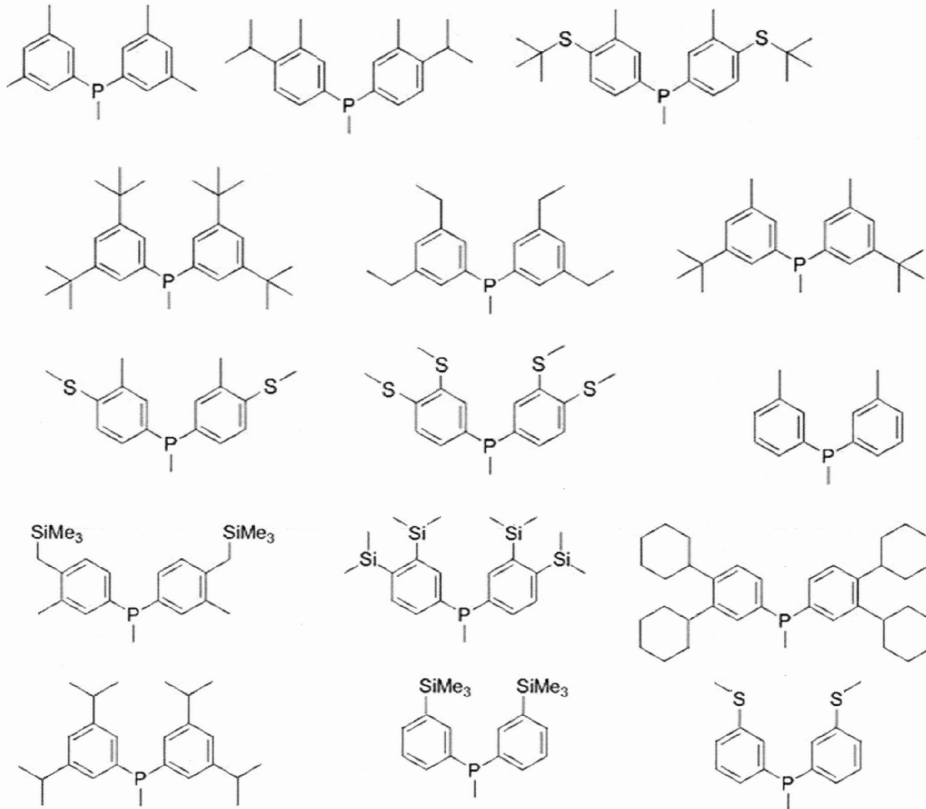
【0035】

10

20

30

## 【化3】



10

20

## 【0036】

また、前記化学式1で表されるグループは、1化合物内に2以上含まれてもよいし、この場合、2つのグループを連結するリンカーは、炭素数2～20の脂肪族グループ、炭素数2～20のヘテロ脂肪族グループ、炭素数2～20の脂環族グループ、炭素数2～20のヘテロ脂環族グループ、または前記脂肪族グループ、ヘテロ脂肪族グループ、脂環族グループ、およびヘテロ脂環族グループを含むことができ、より具体的には、例えば、非制限的な例として、前記リンカーは、前記化学式1で表される2以上のグループの間をそれぞれ2～8個の炭素原子で連結する炭素数2～20の脂肪族グループ（例えば、アルキレングループ、アルケニレングループ、アルキニレングループ、または前記脂肪族グループにヘテロ原子が含まれているヘテロ脂肪族グループ）、炭素数2～20の脂環族グループ（例えば、シクロアルキレングループ、シクロアルケニレングループ、シクロアルキニレングループ、または前記脂環族グループにヘテロ原子が含まれているヘテロ脂環族グループ）、または前記脂肪族（またはヘテロ脂肪族）グループと脂環族（またはヘテロ脂環族）グループとが結合された形態であってもよい。

30

## 【0037】

上述したリガンド化合物の非制限的な例として、次のような構造を有する化合物が挙げられる。下記の例示において、前記化学式1で表されるグループは、便宜上、[A]、[A']または[A'']で表され、[A]、[A']および[A'']は、同一であっても異なってもよい。

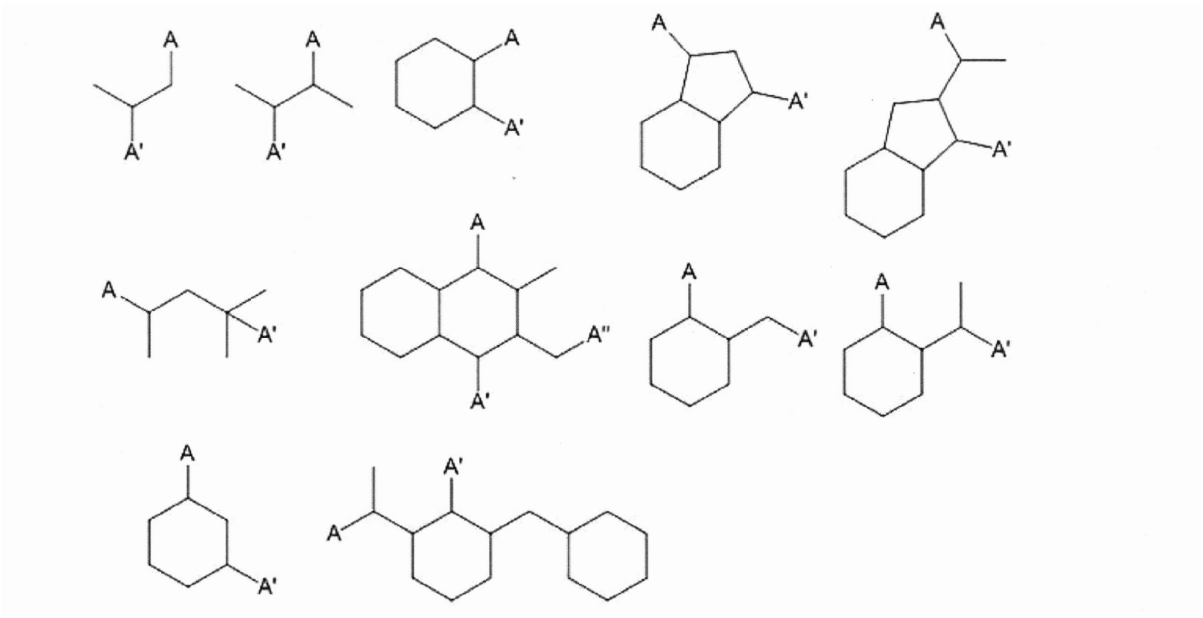
40

## 【0038】

(i) 複数のAの間を2または3個の炭素原子で連結するグループを有する化合物：

## 【0039】

【化4】



10

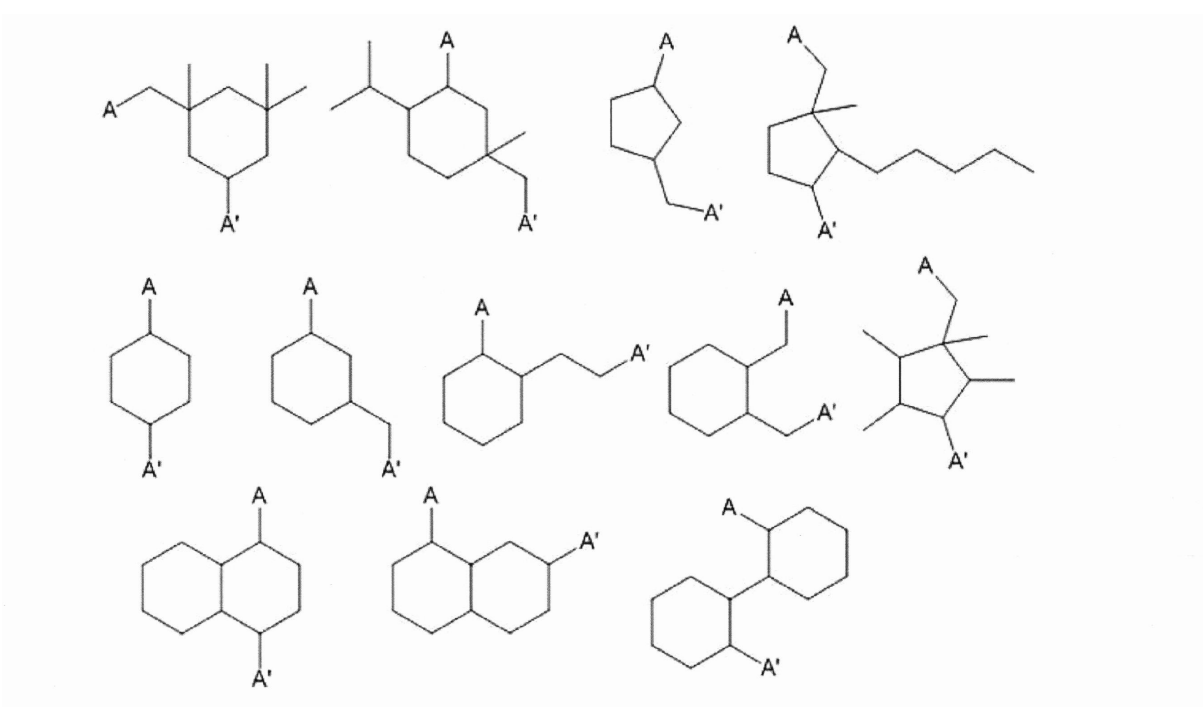
【0040】

(ii) 複数のAの間を4個の炭素原子で連結するグループを有する化合物：

【0041】

20

【化5】



30

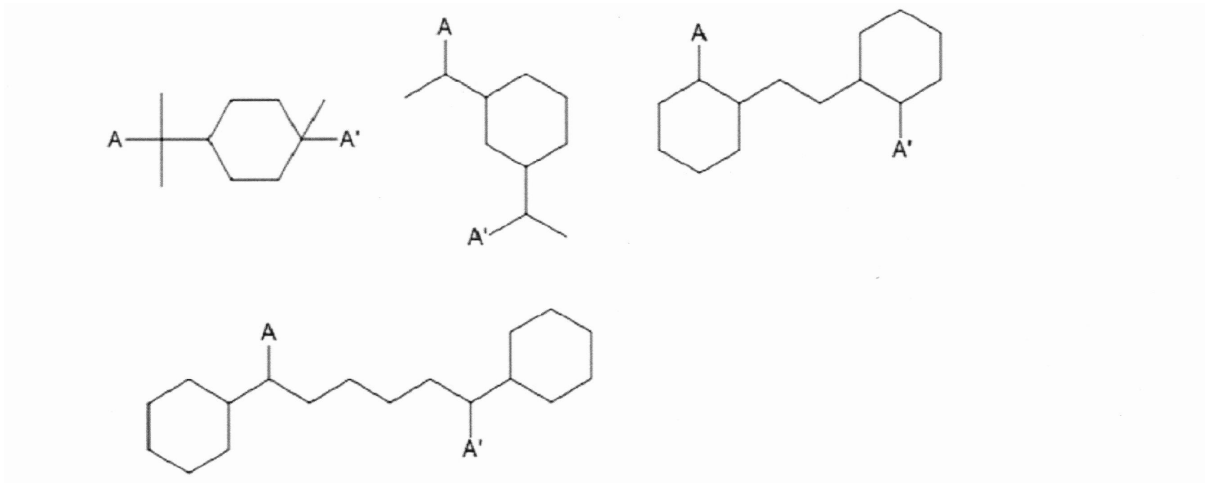
【0042】

(iii) 複数のAの間を5個以上の炭素原子で連結するグループを有する化合物：

【0043】

40

## 【化6】



10

## 【0044】

本発明によるリガンド化合物は、前記例以外にも、上述した条件を満足する範囲で多様な組み合わせで実現できる。そして、前記リガンド化合物は、公知の反応を応用して合成され、より詳細な合成方法は、実施例の部分で詳述する。

## 【0045】

一方、本発明の他の側面によれば、上述したリガンド化合物およびクロム (Cr) を含む、有機クロム化合物が提供される。

20

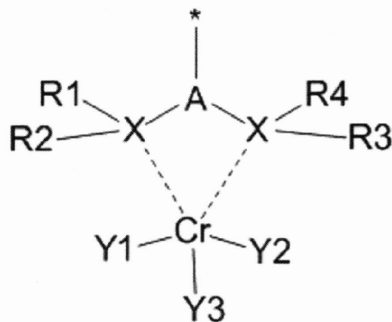
## 【0046】

前記有機クロム化合物は、配位子とし、クロム原子を中心金属として、上述したリガンド化合物が配位された形態の化合物であってもよいし、例えば、下記化学式 1 - 1 で表されるグループを含むことができる。

## 【0047】

## 【化7】

[化学式 1 - 1]



30

## 【0048】

前記化学式 1 - 1 において、

\* は、前記化学式 1 - 1 で表されるグループがラジカルであることを意味し、

40

A は、ホウ素 (B)、窒素 (N)、リン (P)、またはアンチモン (Sb) であり、

X は、それぞれ独立に、リン (P)、砒素 (As)、またはアンチモン (Sb) であり、

R 1 ~ R 4 は、それぞれ独立に；

メタまたはパラ位置に選択的に、アルキル基、アルコキシ、アルキルスルファニル基、およびアルキルシリル基からなる群より選択された 1 種以上の置換基が置換または結合された、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり；

Cr は、クロムであり、

Y 1 ~ Y 3 は、それぞれ独立に、ハロゲン、水素、炭素数 1 ~ 10 のヒドロカルビル、または炭素数 1 ~ 10 のヘテロヒドロカルビルである。

50

## 【0049】

前記有機クロム化合物は、上述したリガンド化合物のクロム錯化合物（complex compound）であって、クロムソースのクロムが前記化学式1で表されるグループのX部分に配位結合をなした形態を有することができる。このような有機クロム化合物は、オレフィンのオリゴマー化反応用触媒システムに適用され、優れた触媒活性と1-ヘキセンまたは1-オクテンに対する高い選択度を示すことができる。

## 【0050】

そして、前記化学式1-1において、XとR1～R4に関する説明と具体的な例は、前記化学式1のリガンド化合物で説明した通りである。

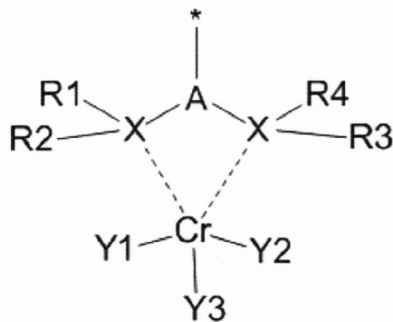
## 【0051】

一方、本発明のさらに他の側面によれば、i)クロムソース、上述したリガンド化合物、および助触媒を含むか；またはii)下記化学式1-1で表されるグループを含む有機クロム化合物、および助触媒を含む、オレフィンのオリゴマー化用触媒システムが提供される。

## 【0052】

## 【化8】

[化学式1-1]



## 【0053】

前記化学式1-1において、

\*は、前記化学式1-1で表されるグループがラジカルであることを意味し、

Aは、ホウ素（B）、窒素（N）、リン（P）、またはアンチモン（Sb）であり、

Xは、それぞれ独立に、リン（P）、砒素（As）、またはアンチモン（Sb）であり、

R1～R4は、それぞれ独立に；

メタまたはパラ位置に選択的に、アルキル基、アルコキシ、アルキルスルファニル基、およびアルキルシリル基からなる群より選択された1種以上の置換基が置換または結合された、炭素数6～20のアリール基であり；

Crは、クロムであり、

Y1～Y3は、それぞれ独立に、ハロゲン、水素、炭素数1～10のヒドロカルビル、または炭素数1～10のヘテロヒドロカルビルである。

## 【0054】

ここで、前記リガンド化合物および有機クロム化合物に関する説明と具体的な例は、上述した内容に替わる。

## 【0055】

発明の一実現例によれば、前記オレフィンのオリゴマー化用触媒システムは、i)クロムソース、上述したリガンド化合物、および助触媒を含む3成分系触媒システム、またはii)上述した有機クロム化合物、および助触媒を含む2成分系触媒システムであってもよい。

## 【0056】

前記触媒システムにおいて、前記クロムソースは、クロムの酸化状態が0～6の有機または無機クロム化合物であって、例えば、クロム金属であるか、または任意の有機または

10

20

30

40

50

無機ラジカルがクロムに結合された化合物であってもよい。ここで、前記有機ラジカルは、ラジカルあたり1～20の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ、エステル、ケトン、アミド、カルボキシレートラジカルなどであってもよく、前記無機ラジカルは、ハライド、硫酸塩、酸化物などであってもよい。

【0057】

好ましくは、前記クロムソースは、オレフィンのオリゴマー化に高い活性を示すことができ、使用および入手が容易な化合物であって、クロミウム(III)アセチルアセトネート、クロミウム(III)クロライドテトラヒドロフラン、クロミウム(III)2-エチルヘキサノエート、クロミウム(III)アセテート、クロミウム(III)ブチレート、クロミウム(III)ペンタノエート、クロミウム(III)ラウレート、クロミウム(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)、およびクロミウム(III)ステアレートからなる群より選択された1種以上の化合物であってもよい。

10

【0058】

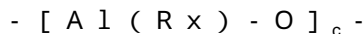
好ましくは、前記助触媒は、13族金属を含む有機金属化合物であって、一般に、遷移金属化合物の触媒下でオレフィンを重合する時に用いられるものであれば特に限定なく適用可能である。

【0059】

例えば、前記助触媒は、下記化学式4～6で表される化合物からなる群より選択された1種以上の化合物であってもよい：

20

[化学式4]



前記化学式4において、R<sub>x</sub>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、

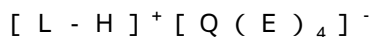
[化学式5]



前記化学式5において、Dは、アルミニウムまたはボロンであり、R<sub>y</sub>は、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、

30

[化学式6]



前記化学式6において、

Lは、中性ルイス塩基であり、[L-H]<sup>+</sup>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。

【0060】

一実現例によれば、前記化学式4で表される化合物は、メチルアルミノキサン、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のアルキルアルミノキサンであってもよい。

40

【0061】

そして、一実現例によれば、前記化学式5で表される化合物は、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

50

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。

【 0 0 6 2 】

また、一実施例によれば、前記化学式 6 で表される化合物は、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、ジエ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、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。

【 0 0 6 3 】

また、非制限的な例として、前記助触媒は、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機リチウム化合物、またはこれらの混合物であってもよい。一実施例によれば、前記助触媒は、有機アルミニウム化合物であることが好ましく、より好ましくは、トリメチルアルミニウム ( trimethyl aluminum )、トリエチルアルミニウム ( triethyl aluminum )、トリイソプロピルアルミニウム ( triisopropyl aluminum )、トリイソブチルアルミニウム ( triisobutyl aluminum )、エチルアルミニウムセスキクロライド ( ethylaluminum sesquichloride )、ジエチルアルミニウムクロライド ( diethylaluminum chloride )、エチルアルミニウムジクロライド ( ethylaluminum dichloride )、メチルアルミノキサン ( methylaluminoxane )、および改質されたメチルアルミノキサン ( modified methylaluminoxane ) からなる群より選択された 1 種以上の化合物であってもよい。

【 0 0 6 4 】

一方、前記触媒システムを構成する成分の含有量比は、触媒活性と線状アルファ - オレフィンに対する選択度などを考慮して決定される。一実施例によれば、前記 3 成分系触媒システムの場合、前記リガンド化合物のジホスフィノアミニル残基 : クロムソース : 助触

10

20

30

40

50

媒のモル比は、約 1 : 1 : 1 ~ 10 : 1 : 10 , 000、または約 1 : 1 : 100 ~ 5 : 1 : 3 , 000 に調節されることが有利である。そして、前記 2 成分系触媒システムの場合、前記有機クロム化合物のジホスフィノアミニル残基 : 助触媒のモル比は、1 : 1 ~ 1 : 10 , 000、または 1 : 1 ~ 1 : 5 , 000、または 1 : 1 ~ 1 : 3 , 000 に調節されることが有利である。

【0065】

そして、前記触媒システムを構成する成分は、同時にまたは任意の順序で、適切な溶媒および単量体の存在または不在で添加され、活性のある触媒システムとして作用できる。この時、好適な溶媒としては、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、1 - オクテン、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、アセトンなどが使用できる。

10

【0066】

また、発明の一実現例によれば、前記触媒システムは、担体をさらに含んでもよい。つまり、前記化学式 1 のリガンド化合物は、担体に担持された形態でエチレンのオリゴマー化に適用可能である。前記担体は、通常の担持触媒に適用される金属、金属塩、または金属酸化物などであってもよい。非制限的な例として、前記担体は、シリカ、シリカ - アルミナ、シリカ - マグネシアなどであってもよいし、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  などのような金属の酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩成分を含むことができる。

20

【0067】

このような触媒システムは、好ましくは、エチレンの四量化反応に使用され、上述したところによって、高い選択度で 1 - オクテンを製造することができる。

【0068】

一方、本発明のさらに他の側面によれば、上述した触媒システムの存在下、オレフィンのオリゴマー化反応を進行させて、アルファ - オレフィン形成する段階を含む、オレフィンのオリゴマー化方法が提供される。

【0069】

好ましくは、前記オレフィンのオリゴマー化反応は、エチレンの四量化反応であってもよく、反応結果物として 1 - オクテンを形成するものであってもよい。

30

【0070】

本発明によるオレフィンのオリゴマー化方法は、オレフィン（例えば、エチレン）を原料として、上述した触媒システムと通常の装置および接触技術を適用して行われる。非制限的な例として、前記オレフィンのオリゴマー化反応は、不活性溶媒の存在または不在での均質液相反応、または前記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、または生成物のアルファ - 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行われる。

【0071】

そして、前記オレフィンのオリゴマー化反応は、不活性溶媒下で行われる。非制限的な例として、前記不活性溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、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、n - ヘキサン、1 - ヘキセン、1 - オクテンなどであってもよい。

40

【0072】

そして、前記オレフィンのオリゴマー化反応は、約 0 ~ 約 200、または約 0 ~ 約 150、または約 30 ~ 約 100、または約 50 ~ 約 100 の温度下で行われる。また、前記反応は、約 15 ~ 約 3000 psig、または約 15 ~ 約 1500 psig、または約 15 ~ 約 1000 psig の圧力下で行われる。

【0073】

以下、発明の具体的な実施例により、発明の作用および効果をより詳述する。ただし、このような実施例は発明の例として示されたものに過ぎず、これによって発明の権利範囲

50

が定められるものではない。

【0074】

<実施例>

全ての反応は、Schlenk techniqueまたはglove boxを用いて、アルゴン下で進行した。合成されたリガンドは、Varian 500MHz spectrometerを用いて、 $^1\text{H}$  (500MHz)と $^{31}\text{P}$  (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で表した。Phosphorous probeは、aqueous  $\text{H}_3\text{PO}_4$ でcalibrationした。

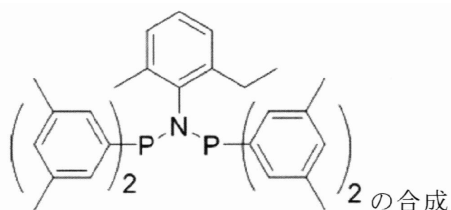
10

【0075】

リガンド化合物の合成

[合成例1]

【化9】



20

【0076】

アルゴン下、2-ethyl-6-methylaniline (10mmol)とtriethylamine (3equiv. 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、chlorobis(3,5-dimethylphenyl)phosphine (20mmol)をゆっくり入れて、一晚攪拌した。真空状態で溶媒を除去した後、他の溶媒のdiethyl ether、tetrahydrofuranまたは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生成物を得た。

30

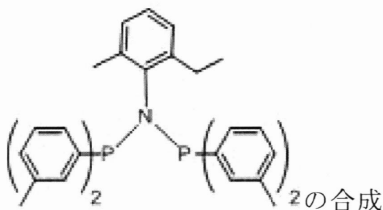
【0077】

$^{31}\text{P}$  NMR (202MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 49.6 (br m), 53.8 (br m), 61.8 (br s)

【0078】

[合成例2]

【化10】



40

【0079】

アルゴン下、2-ethyl-6-methylaniline (10mmol)とtriethylamine (3equiv. 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、chlorobis(3-methylphenyl)phosphine (20mmol)をゆっくり入れて、一晚攪拌した。真空状態で溶媒を除去した後、他の溶媒のdi

50

ethyl ether、tetrahydrofuranまたはhexaneを入れて十分に攪拌して、air-free glass filterでtriethyl ammonium chloride saltを除去した。ろ過液から溶媒を除去して生成物を得た。

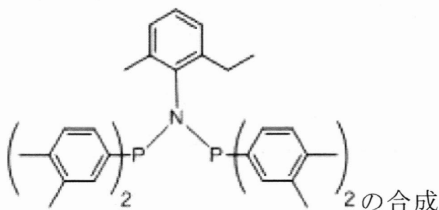
【0080】

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 56.2 (br s)

【0081】

[合成例3]

【化11】



10

【0082】

アルゴン下、2-ethyl-6-methylaniline (10 mmol) と triethylamine (3 equiv. to amine) を dichloromethane (80 mL) に溶かした。フラスコをwater bathに浸漬した状態で、chlorobis(3,4-dimethylphenyl)phosphine (20 mmol) をゆっくり入れて、一晚攪拌した。真空状態で溶媒を除去した後、他の溶媒のdiethyl ether、tetrahydrofuranまたはhexaneを入れて十分に攪拌して、air-free glass filterでtriethyl ammonium chloride saltを除去した。ろ過液から溶媒を除去して生成物を得た。

20

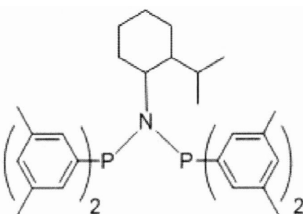
【0083】

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 50.0 (m)

【0084】

[合成例4]

【化12】



30

【0085】

アルゴン下、2-isopropylcyclohexan-1-amine (10 mmol) と triethylamine (3 equiv. to amine) を dichloromethane (80 mL) に溶かした。フラスコをwater bathに浸漬した状態で、chlorobis(3,5-dimethylphenyl)phosphine (20 mmol) をゆっくり入れて、一晚攪拌した。真空状態で溶媒を除去した後、他の溶媒のdiethyl ether、tetrahydrofuranまたはhexaneを入れて十分に攪拌して、air-free glass filterでtriethyl ammonium chloride saltを除去した。ろ過液から溶媒を除去して生成物を得た。

40

【0086】

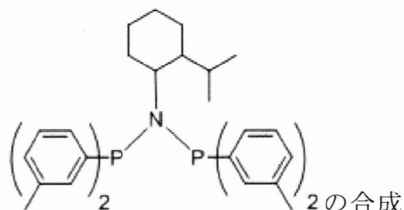
$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 52.3 (s)

50

## 【0087】

[合成例5]

## 【化13】



10

## 【0088】

アルゴン下、2-isopropylcyclohexan-1-amine (10 mol) と triethylamine (3 equiv. to amine) を dichloromethane (80 mL) に溶かした。フラスコを water bath に浸漬した状態で、chlorobis(3-methylphenyl)phosphine (20 mmol) をゆっくり入れて、一晚撹拌した。真空状態で溶媒を除去した後、他の溶媒の diethyl ether、tetrahydrofuran または hexane を入れて十分に撹拌して、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生成物を得た。

20

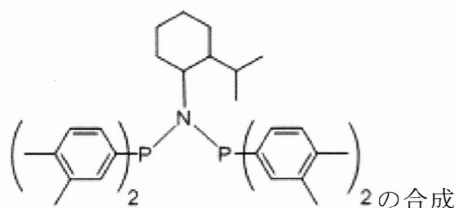
## 【0089】

 $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 51.8 (br s)

## 【0090】

[合成例6]

## 【化14】



30

## 【0091】

アルゴン下、2-isopropylcyclohexan-1-amine (10 mol) と triethylamine (3 equiv. to amine) を dichloromethane (80 mL) に溶かした。フラスコを water bath に浸漬した状態で、chlorobis(3,4-dimethylphenyl)phosphine (20 mmol) をゆっくり入れて、一晚撹拌した。真空状態で溶媒を除去した後、他の溶媒の diethyl ether、tetrahydrofuran または hexane を入れて十分に撹拌して、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生成物を得た。

40

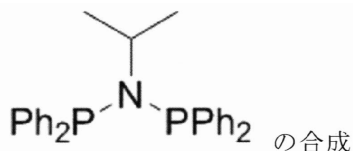
## 【0092】

 $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 54.5 (br s)

## 【0093】

[比較合成例1]

## 【化15】



## 【0094】

アルゴン下、2-aminopropane (10 mmol) と triethylamine (3 ~ 10 equiv. to amine) を dichloromethane (80 ml) に溶かした。フラスコを water bath に浸漬した状態で、chlorodiphenylphosphine (20 mmol) をゆっくり入れて、一晩撹拌した。真空状態で溶媒を除去した後、テトラヒドロフランを入れて十分に撹拌して、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前記化合物を得た。

10

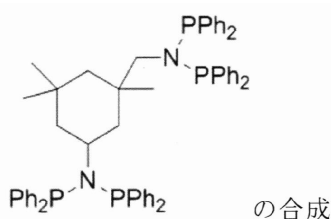
## 【0095】

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 48.4 (br s)

## 【0096】

[比較合成例2]

## 【化16】



20

## 【0097】

アルゴン下、3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamine (5 mmol) と triethylamine (3 ~ 10 equiv. to amine) を dichloromethane (80 ml) に溶かした。フラスコを water bath に浸漬した状態で、chlorodiphenylphosphine (20 mmol) をゆっくり入れて、一晩撹拌した。真空状態で溶媒を除去した後、テトラヒドロフランを入れて十分に撹拌して、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前記化合物を得た。

30

## 【0098】

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 45.6 (br s), 56.2 (br s)

## 【0099】

触媒システムの製造およびエチレンのオリゴマー化反応の進行

40

[実施例1~6および比較例1~2]

アルゴンガス雰囲気下、クロミウム(III)アセチルアセトネート(17.5 mg、0.05 mmol) と前記合成例および比較合成例によるリガンド化合物(0.025 mmol) をフラスコに入れた後、これに10 ml のシクロヘキサンを入れて撹拌して、5 mM (Cr 基準) の触媒溶液を準備した。

## 【0100】

600 ml 容量の Parr 反応器を準備して、120 で2時間真空をとった後、内部をアルゴンに置換し、温度を60 に下げた。その後、180 ml のシクロヘキサンおよび2 ml の MMAO (isoheptane solution, Al/Cr = 1200) を注入し、前記触媒溶液0.5 ml (2.5 マイクロモルの Cr) を注入した。2分間

50

500 rpmで攪拌後、60 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内をエチレンで満たした後、45 に制熱されるように調節して、500 rpmで15分間攪拌した。エチレンラインバルブを閉じて、反応器をドライアイス/アセトンbathを用いて0 に冷やした後、未反応エチレンをゆっくりventした後、0.5 mlのノナン(GC internal standard)を入れた。10秒間攪拌した後、反応器の液体部分を2ml取って水でquenchし、得られた有機部分をPTFE syringe filterでフィルタして、GC-FIDサンプルを作った。そして、liquid productのdistributionをGCで分析した。また、残りの反応液にethanol/HCl(10 vol% of aqueous 12M HCl solution)400mlを入れて攪拌し、フィルタして、固体の量を分析した。得られたポリマーは、65 のvacuum ovenにて一晩乾燥した。

10

## 【0101】

前記実施例および比較例の結果を下記表にまとめた。

## 【0102】

## 【表1】

	Activity	1-C6	1-C8	C10-C40	HAO	HAO+	PE	C6 iso.	C8 iso.	Total
	ton/molCr/hr	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
実施例 1	156	39.2	52.6	6.4	91.9	98.3	0.1	1	0.3	99.8
実施例 2	308	35.6	56.4	5.8	92	97.7	0.2	1.4	0.4	99.7
実施例 3	212	19.2	68.6	9	87.8	96.8	0.6	1.6	0.4	99.6
実施例 4	110	42.1	50.6	5.8	92.7	98.5	0.4	0.66	0.17	99.8
実施例 5	254	60.4	31.9	6.7	92.3	98.9	0.03	0.7	0.2	99.8
実施例 6	44	42.4	49.9	5.4	92.3	97.7	0.8	0.9	0.2	99.6
比較例 1 <sup>a</sup>	4	11.2	68.8	-	80.7	-	0.5	4.5	-	-
比較例 2	162	49.5	40.5	5.9	90	95.9	1.6	1.5	0.3	99.3

比較例 1<sup>a</sup> = 45°C / 45 bar,  
Cr(acac)<sup>3</sup> / [cat] = 0.014 mM / Al/Cr = 1200 (MMAO) / 60°C / 60 bar / 15 min

20

30

## 【0103】

前記表1を参照すれば、本願発明の実施例の場合、比較例に比べて、HAO(higher alpha olefin)の選択度が向上したことを確認することができ、また、固形アルファ-オレフィンのPE Waxの含有量が減少したことを確認することができる。

## 【0104】

つまり、本願発明のように、特定の構造を有するリガンド化合物のジホスフィングループに別途の置換基で置換されたアリール基を含ませる場合には、オリゴマー化反応においてアルファ-オレフィン(1-ヘキセンおよび1-オクテン)に対する選択度を向上させることができ、望ましくない異性体形態のアルファ-オレフィンおよび固形アルファ-オレフィンのPE Waxの量を低減させることを確認することができる。

40

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>B 0 1 J</b>	<b>31/24</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	31/24	Z
C 0 7 F	11/00	(2006.01)	C 0 7 F	11/00	A
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

- (72)発明者 シン、ウン - チ  
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、1 8 8、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 イ、キ - ス  
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、1 8 8、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 パク、チン - ヨン  
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、1 8 8、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 イム、スル - キ  
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、1 8 8、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 特表2006 - 517528 (JP, A)  
特表2006 - 511694 (JP, A)  
国際公開第2005 / 123633 (WO, A1)  
特表2006 - 511625 (JP, A)  
特表2018 - 508591 (JP, A)  
Chem. Commun., 2005年, 622 - 624

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F 9 / 4 6  
B 0 1 J 3 1 / 2 4  
B 0 1 J 3 1 / 2 6  
C 0 7 C 2 / 3 2  
C 0 7 C 1 1 / 0 2  
C 0 7 C 1 1 / 1 0 7  
C 0 7 B 6 1 / 0 0  
C 0 7 F 1 1 / 0 0  
CAplus / REGISTRY (STN)