

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-501246

(P2004-501246A)

(43) 公表日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 8/06

C08F 4/60

C08F 10/00

C09D 123/30

F I

C08F 8/06

C08F 4/60

C08F 10/00 510

C09D 123/30

テーマコード (参考)

4J038

4J100

4J128

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2002-504332 (P2002-504332)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月15日 (2001.6.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年12月18日 (2002.12.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/006823
 (87) 国際公開番号 W02001/098377
 (87) 国際公開日 平成13年12月27日 (2001.12.27)
 (31) 優先権主張番号 100 29 330.1
 (32) 優先日 平成12年6月20日 (2000.6.20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, US

(71) 出願人 595123069
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン (番地なし)
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ミハン, シャーラム
 ドイツ、67061、ルートヴィッヒスハ
 ーフェン、ロッシーニシュトラーセ、12
 (72) 発明者 デカース, アンドレアス
 ドイツ、55234、フロムボルン、シュ
 ールシュトラーセ、11
 Fターム(参考) 4J038 CB181 PB02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化ポリオレフィンワックス

(57) 【要約】

周期表の第5族～8族の遷移金属錯体のシングルサイト触媒反応によって得られるポリオレフィンの酸化によって得られ、分子量 M_w が $1000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ の範囲内である酸化ポリオレフィンワックス。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周期表の第 5 族～8 族の遷移金属の錯体を主成分とし金属原子 1 個当たり 1 個以下のシクロペンタジエニル構造を有するシングルサイト触媒を使用した触媒反応によって製造されるポリオレフィンの酸化によって得られる、分子量 M_w が $1000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ の範囲内の酸化ポリオレフィンワックス。

【請求項 2】

前記シングルサイト触媒が、周期表の第 5 族～8 族の遷移金属のトリ - ニコゲン - シクロヘキサン錯体を触媒活性成分として含む請求項 1 に記載の酸化ワックス。

【請求項 3】

前記シングルサイト触媒が、周期表の第 5 族～8 族の遷移金属の 1, 3, 5 - トリアザシクロヘキサン錯体、1, 3 - ジアザ - 5 - ホスファシクロヘキサン錯体、または 1, 3, 5 - トリホスファシクロヘキサン錯体を触媒活性成分として含む請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の酸化ワックス。

【請求項 4】

前記シングルサイト触媒が、Cr 錯体を触媒活性成分として含む請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の酸化ワックス。

【請求項 5】

前記ポリオレフィンがエチレンホモポリマーまたはコポリマーを含む請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の酸化ワックス。

【請求項 6】

酸価のけん化価に対する比が $1 : 1 \sim 1 : 4$ の範囲である請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の酸化ワックス。

【請求項 7】

分子量 M_w が $1000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ の範囲内のポリオレフィンを、 $140 \sim 350$ の範囲の温度で酸素剤を使用して酸化することによる酸化ポリオレフィンワックスの製造方法であって、周期表の第 5 族～8 族の遷移金属の錯体を主成分とし金属原子 1 個当たり 1 個以下のシクロペンタジエニル構造を有するシングルサイト触媒を使用した触媒反応によって得ることができるポリオレフィンを使用することを含む方法。

【請求項 8】

前記酸素剤が空気を含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記酸化が、有機酸または無機酸を添加して行われる請求項 6 または 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリオレフィンがエチレンホモポリマーまたはコポリマーを含む請求項 6 から 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

コーティング組成物として、またはその成分としての請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の酸化ワックスの使用。

【請求項 12】

床手入れ用または皮革手入れ用組成物として、またはそれらの成分としての請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の酸化ワックスの使用。

【請求項 13】

柑橘類果実用のコーティング組成物として、またはその成分としての請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の酸化ワックスの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、周期表の第 5 族～8 族の遷移金属の錯体を主成分とし金属原子 1 個当たり 1 個以下のシクロペンタジエニル構造を有するシングルサイト触媒を使用した触媒反応によっ

10

20

30

40

50

て製造されるポリオレフィンの酸化によって得られる、分子量 M_w が $1000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ の範囲内の酸化ポリオレフィンワックスに関する。

【0002】

本発明は、分子量 M_w が $1000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ の範囲内のポリオレフィンを、 $140 \sim 350$ の温度で酸素剤を使用して酸化することによる酸化ポリオレフィンワックスの製造方法、コーティング、床手入れまたは皮革手入れ用組成物またはその成分としての酸化ワックスの使用、ならびに柑橘類果実用のコーティング組成物またはその成分としての酸化ポリオレフィンワックスの使用に関する。

【0003】

酸化ポリオレフィンワックス自体は公知である。通常は低分子量チーグラー (Ziegler) ポリエチレン、フィリップス (Phillips) ポリエチレン (PE-HD)、または高圧ポリエチレン (PE-LD) を空気または純酸素を使用して酸化することで一般に得られ、例えば、Kunststoff-Handbuch, Vol. 4, 161 ページ以降、カール・ハンザ・フェアラーク (Carl-Hanser-Verlag), 1969、を参照されたい。

【0004】

このような酸化ワックスは、床や柑橘類果実の表面処理などの種々の分野のコーティング組成物として使用されている。

【0005】

ポリオレフィンワックスの酸化は、特にポリオレフィン出発物質のポリマー鎖内またはポリマー鎖上にカルボキシル基を形成することによって実施され、これらの基の数は酸値として知られる方法で求めることができる。ワックスは酸化が高いと、ワックスのより効率的な分散および使用が可能となるので、一般には好都合である。

【0006】

公知のフィリップスポリエチレン、チーグラーポリエチレン、または特に高圧ポリエチレンワックスの酸化によって、ポリマー出発物質に酸化ワックスの融点が大きく低下することが観察され、これに伴い酸化ワックスの硬度の望ましくない低下も起こる。しかしながら、例えばコーティング組成物、床手入れ用組成物、または柑橘類果実などとしてまたはその成分として使用する場合、酸化ワックスは高硬度、すなわち高融点であると好都合である。

【0007】

DE-A 196 17 230 号は、メタロセン触媒反応によって製造されるワックスを酸化することによって得られる酸化ポリエチレンワックスを開示している。

【0008】

さらに、EP-A 0 890 583 号は、有機酸または無機酸がポリエチレン溶融物に転化されるポリエチレンワックスの酸化方法を開示している。

【0009】

しかしながら、DE-A 196 17 230 号および EP-A 0 890 583 号により得られワックスの溶融粘度は出発物質と比べると全体的に低下する。これはポリマー鎖の分解が原因である。しかしながら、ポリマー鎖の分解が激しいと性能特性が低下するため不都合である。特に、例えば床手入れ剤、または柑橘類果実コーティング組成物またはその成分としての従来技術の酸化ワックスの用途において硬度の向上に関する余地がなお存在する。

【0010】

さらに、酸化の反応時間は数時間続き、そのためこの長さは不都合であり、プラントの能力が低下する。

【0011】

本発明の目的は、上記欠点に対処することであり、特に、比較的高い分子量と高い酸価、高いけん化価、比較的高い硬度、および高融点を兼ね備える酸化ポリオレフィンワックスを提供することである。

【 0 0 1 2 】

本発明のさらに別の目的は、前述の所望の特性を有する酸化ポリオレフィンワックスを得るためのポリオレフィンの酸化方法を提供することである。

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、周期表の第5族～8族の遷移金属の選択された錯体を使用する触媒反応によって得られるポリオレフィンワックスを酸化することによって製造される酸化ワックスによってこれらの目的が実現されることを発見した。本発明の酸化ワックスは分子量 M_w が $1000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ の範囲内である。本発明者らは、分子量 M_w が $1000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ の範囲内であるポリオレフィンを、酸素剤を使用して $140 \sim 350$ の範囲の温度で酸化することによる、本発明の酸化ポリオレフィンワックスの製造方法も発見した。 10

【 0 0 1 4 】

さらに本発明者らは、コーティング組成物またはその成分としての酸化ワックスの用途、床手入れ用組成物またはその成分としての酸化ワックスの用途、あるいは柑橘類果実用のコーティング組成物またはその成分としての酸化ワックスの用途を発見した。

【 0 0 1 5 】

酸化ワックスの主成分であるポリオレフィン、ポリエチレンまたはポリプロピレン標準物質を使用して 135°C で $1, 2, 4$ -トリクロロベンゼン中で測定されるゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法によって測定した重量平均分子量 M_w が、 $1000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ の範囲内であり、好ましくは $2000 \sim 20,000 \text{ g/mol}$ の範囲内である。酸化ワックスの主成分であるポリオレフィンの上記 GPC 法で測定される多分散性 M_w / M_n は、一般に $1.5 \sim 3.0$ の範囲内であり、好ましくは $1.8 \sim 2.5$ の範囲内である。 20

【 0 0 1 6 】

酸化ワックスの主成分であるポリオレフィン、式 I a ~ c の錯体の存在下で対応するモノマーを重合させることによって得ることができる。

【 0 0 1 7 】

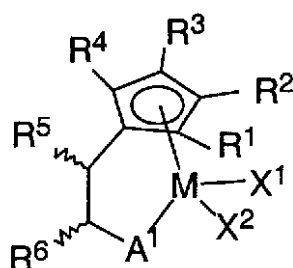
遷移金属原子1個当たり1個以下のシクロペンタジエニル構造を有する周期表の第5族～8族の遷移金属のこのようなシングルサイト触媒を使用して製造できるワックスそのものは公知である。この製造に必要なクロム錯体は式 I a ~ c の化合物を含む。 30

【 0 0 1 8 】

式 I a において、

【 0 0 1 9 】

【 化 1 】



I a

40

【 0 0 2 0 】

M は、酸化状態が +3 の V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、および Fe からなる群より選択される元素であり、好ましくは V、Cr、または Mo であり、特に好ましくは Cr であり、

X^1 および X^2 は、

ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素、特に好ましくは塩素および臭素、トリフルオロアセテート、

50

BF_4^- 、 PF_6^- 、または SbF_6^- 、

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 tert -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、 sec -ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、 sec -ヘキシル、 n -ヘプチル、イソヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、および n -ドデシル、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 tert -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、 sec -ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、 sec -ヘキシル、特に好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、および n -ブチル、

$\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、およびシクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、およびシクロヘプチル、

$\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ アラルキル、好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ フェニルアルキル、例えば、ベンジル、1-フェネチル、2-フェネチル、1-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1-フェニルブチル、2-フェニルブチル、3-フェニルブチル、および4-フェニルブチル、特に好ましくはベンジル、

$\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリール、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、および9-フェナントリル、好ましくはフェニル、1-ナフチル、および2-ナフチル、特に好ましくはフェニル、

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシ、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、イソブトキシ、 sec -ブトキシ、 tert -ブトキシ、 n -ペントキシ、イソペントキシ、 n -ヘキソキシ、およびイソヘキソキシ、特に好ましくはメトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、および n -ブトキシ、あるいは

NR^8R^9 (式中、 R^8 および R^9 は、互いに独立に、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル、および $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリールから選択され、これらは飽和または不飽和の5~10員環を形成してもよく、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、およびジフェニルアミノ基である。飽和環のアミノ基の例は、 N -ピペリジル基および N -ピロリジニル基であり、不飽和環を有するアミノ基の例は、 N -ピリル基、 N -インドリル基、および N -カルバゾリル基である)、

から選択される。

【0021】

好ましくは、 X^1 と X^2 は同種であり、特に好ましくは X^1 および X^2 は塩素である。

【0022】

$\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、互いに独立に、
水素、

ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素、特に好ましくは塩素および臭素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 tert -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、 sec -ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、 sec -ヘキシル、 n -ヘプチル、イソヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、および n -ドデシル、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 tert -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、 sec -ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、 sec -ヘキ

10

20

30

40

50

シル、特に好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、および *tert*-ブチル、
1個以上の供与原子で置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、例えば、非環状または環状エーテル、アルコール、ケタール、チオエーテル、またはアミン、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、エトキシエチル、 α -ヒドロキシエチル、 α -エトキシプロピル、(2-エチルヘキシルオキシ)プロピリデン、メトキシエトキシプロピリデン、または α -ジメチルアミノプロピル、

モノハロゲン化またはポリハロゲン化 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、例えば、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、プロモメチル、ジプロモメチル、トリプロモメチル、ペンタフルオロエチル、パーフルオロプロピル、およびパーフルオロブチル、特に好ましくはフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、およびパーフルオロブチル、

$C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、好ましくは $C_2 \sim C_8$ アルケニル、例えば、ビニル、アリル、ブト-3-エン-1-イル、 α -ペンテニル、 α -ヘキセニル、 α -ヘプテニル、および α -オクテニル、

$C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、およびシクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、およびシクロヘプチル、

$C_7 \sim C_{20}$ アラルキル、好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ フェニルアルキル、例えばベンジル、1-フェネチル、2-フェネチル、1-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1-フェニルブチル、2-フェニルブチル、3-フェニルブチル、および4-フェニルブチル、特に好ましくはベンジル、

$C_6 \sim C_{14}$ アリール、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、および9-フェナントリル、好ましくはフェニル、1-ナフチル、および2-ナフチル、特に好ましくはフェニル、

シリル $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ ($R^{10} \sim R^{12}$ は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル、および $C_6 \sim C_{14}$ アリールから選択される)、好ましくはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、ジメチルヘキシルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、*tert*-ブチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、トリフェニルシリル基、およびトリ-*p*-キシリルシリル基、特に好ましくはトリメチルシリル基および *tert*-ブチルジメチルシリル基、

シロキシ $OSiR^{10}R^{11}R^{12}$ ($R^{10} \sim R^{12}$ は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル、および $C_6 \sim C_{14}$ アリールから選択される)、好ましくはトリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリイソプロピルシリルオキシ基、ジエチルイソプロピルシリルオキシ基、ジメチルヘキシルシリルオキシ基、*tert*-ブチルジメチルシリルオキシ基、*tert*-ブチルジフェニルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、およびトリ-*p*-キシリルシリルオキシ基、特に好ましくはトリメチルシリルオキシ基および *tert*-ブチルジメチルシリルオキシ基、

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、イソペントキシ、*n*-ヘキソキシ、およびイソヘキソキシ、特に好ましくはメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、および *n*-ブトキシ、

$C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、シリル基 $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、シロキシ基 $OSiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、または $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基の1個以上で置換された $C_1 \sim C_{12}$ アリ

10

20

30

40

50

ール（これらの基の詳細は前述の通りである）、から選択され、

A^1 は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $O - R^{13}$ 、 $S - R^{13}$ 、 $N(R^{13})_2$ 、
または $P(R^{13})_2$ 、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、置換または未置換 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、または $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基から選択され、これらの基は $R^1 \sim R^6$ で規定されている。

【0023】

本発明の特定の実施形態では、2つの隣接する基は、親芳香構造と合わせて5～10員環を形成することができる。したがって式 Ia において、例えば R^3 と R^4 を合わせたものが、
 $-(CH_2)_3-(\text{トリメチレン})$ 、 $-(CH_2)_4-(\text{テトラメチレン})$ 、 $-(CH_2)_5-(\text{ペンタメチレン})$ 、 $-(CH_2)_6-(\text{ヘキサメチレン})$ 、 $-CH_2-CH=CH-$ 、 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-O-CH_2-O-$ 、 $-O-CH(CH_3)-O-$ 、 $-O-CH-(C_6H_5)-O-$ 、 $-O-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-NCH_3-CH_2-CH_2-NCH_3-$ 、 $-NCH_3-CH_2-NCH_3-$ 、または $-O-Si(CH_3)_2-O-$ となりうる。

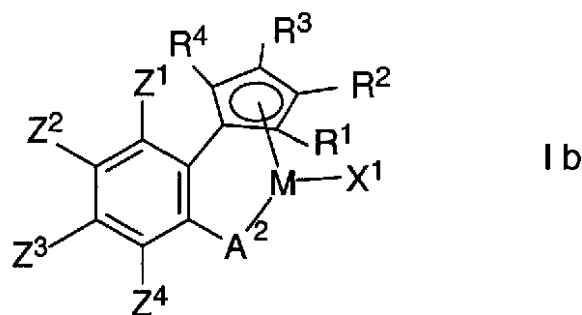
10

【0024】

本発明の別の実施形態では、使用される触媒活性成分は式 Ib の化合物を含み、

【0025】

【化2】



Ib

20

【0026】

式中、

$Z^1 \sim Z^4$ は、互いに独立に、

水素、

ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素、特に好ましくは塩素および臭素、
 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、および *n*-ドデシル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、特に好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、および *tert*-ブチル、

40

1個以上の供与原子で置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、例えば、非環状または環状エーテル、アルコール、ケタール、チオエーテル、またはアミン、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、エトキシエチル、 α -ヒドロキシエチル、 α -エトキシプロピル、(2-エチルヘキシルオキシ)プロピリデン、メトキシエトキシプロピリデン、または α -ジメチルアミノプロピル、

モノハロゲン化またはポリハロゲン化 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、例えば、フルオロメチル

50

、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブロモメチル、ジブロモメチル、トリブロモメチル、ペンタフルオロエチル、パーフルオロプロピル、およびパーフルオロブチル、特に好ましくはフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、およびパーフルオロブチル、

$C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、好ましくは $C_2 \sim C_8$ アルケニル、例えば、ビニル、アリル、ブト-3-エン-1-イル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、およびオクテニル、

$C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、およびシクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、およびシクロヘプチル、

$C_7 \sim C_{20}$ アラルキル、好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ フェニルアルキル、例えば、ベンジル、1-フェネチル、2-フェネチル、1-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1-フェニルブチル、2-フェニルブチル、3-フェニルブチル、および4-フェニルブチル、特に好ましくはベンジル、

$C_6 \sim C_{14}$ アリール、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、

2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、および9-フェナントリル、好ましくはフェニル、1-ナフチル、および2-ナフチル、特に好ましくはフェニル、シリル $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ ($R^{10} \sim R^{12}$ は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル、および $C_6 \sim C_{14}$ アリールから選択される)、好ましくはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、ジメチルヘキシルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、トリフェニルシリル基、およびトリ-p-キシリルシリル基、特に好ましくはトリメチルシリル基およびtert-ブチルジメチルシリル基、

シロキシ $OSiR^{10}R^{11}R^{12}$ ($R^{10} \sim R^{12}$ は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル、および $C_6 \sim C_{14}$ アリールから選択される)、好ましくはトリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリイソプロピルシリルオキシ基、ジエチルイソプロピルシリルオキシ基、ジメチルヘキシルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジフェニルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、およびトリ-p-キシリルシリルオキシ基、特に好ましくはトリメチルシリルオキシ基およびtert-ブチルジメチルシリルオキシ基、

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、n-ペントキシ、イソペントキシ、n-ヘキソキシ、およびイソヘキソキシ、特に好ましくはメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、およびn-ブトキシ、

$C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、シリル基 $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、シロキシ基 $OSiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、または $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基の1個以上で置換された $C_1 \sim C_{12}$ アリール (これらの基の詳細は前述の通りである)、であり、

A^2 は、酸素、硫黄、N- R^{13} 、またはP- R^{13} 、好ましくはN- R^{13} またはP- R^{13} から選択され、 R^{13} は前述の通りである。

【0027】

本発明の特定の実施形態では、2つの隣接する基は、親芳香構造と合わせて5～10員環を形成することができる。したがって式Ibにおいて、例えば、 R^3 と R^4 または Z^1 と Z^2 を合わせたものが、-(CH₂)₃-(トリメチレン)、-(CH₂)₄-(テトラ

10

20

30

40

50

メチレン)、 $-(CH_2)_5-$ (ペンタメチレン)、 $-(CH_2)_6-$ (ヘキサメチレン)、 $-CH_2-CH=CH-$ 、 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-O-CH_2-O-$ 、 $-O-CH(CH_3)-O-$ 、 $-O-CH-(C_6H_5)-O-$ 、 $-O-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-NCH_3-CH_2-CH_2-NCH_3-$ 、 $-NCH_3-CH_2-NCH_3-$ 、または $-O-Si(CH_3)_2-O-$ となりうる。

【0028】

その他の変量は式 I a の規定の通りである。

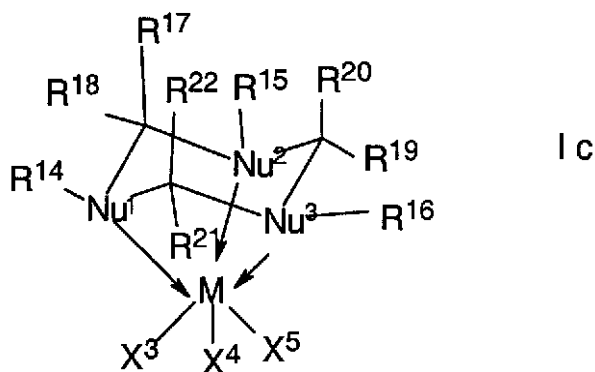
【0029】

式 I c において、

10

【0030】

【化3】



20

【0031】

X^3 、 X^4 、および X^5 は、互いに独立に、

ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素、特に好ましくは塩素および臭素、トリフルオロアセテート、

BF_4^- 、 PF_6^- 、または SbF_6^- 、

$C_1 \sim C_{18}$ アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、および*n*-ドデシル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、特に好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、および*n*-ブチル、

30

$C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、およびシクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、およびシクロヘプチル、

40

$C_7 \sim C_{20}$ アラルキル、好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ フェニルアルキル、例えば、ベンジル、1-フェネチル、2-フェネチル、1-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1-フェニルブチル、2-フェニルブチル、3-フェニルブチル、および4-フェニルブチル、特に好ましくはベンジル、

$C_6 \sim C_{14}$ アリール、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、および9-フェナントリル、好ましくはフェニル、1-ナフチル、および2-ナフチル、特に好ましくはフェニル、

50

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、イソペントキシ、*n*-ヘキソキシ、およびイソヘキソキシ、特に好ましくはメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、および *n*-ブトキシ、あるいは、

NR^8R^9 (式中、 R^8 および R^9 は、互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、および $C_6 \sim C_{14}$ アリールから選択され、これらは飽和または不飽和の 5 ~ 10 員環を形成してもよく、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、およびジフェニルアミノ基である。飽和環のアミノ基の例は、*N*-ピペリジル基および *N*-ピロリジニル基であり、不飽和環を有するアミノ基の例は、*N*-ピリル基、*N*-インドリル基、および *N*-カルバゾリル基である)、

から選択される。

【0032】

好ましくは、 $X^3 \sim X^5$ は同種であり、特に好ましくは $X^3 \sim X^5$ は塩素である。

【0033】

$Nu^1 \sim Nu^3$ は、互いに独立に、*N* または *P* から選択され、好ましくは Nu^1 および Nu^2 はそれぞれ *N* であり、特に好ましくは $Nu^1 \sim Mu^3$ がそれぞれ *N* である。

【0034】

$R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、

水素、

ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素、特に好ましくは塩素および臭素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、および *n*-ドデシル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、特に好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、および *tert*-ブチル、

1 個以上の供与原子で置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、例えば、非環状または環状エーテル、アルコール、ケタール、チオエーテル、またはアミン、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、エトキシエチル、 α -ヒドロキシエチル、 α -エトキシプロピル、(2-エチルヘキシルオキシ)プロピリデン、メトキシエトキシプロピリデン、または α -ジメチルアミノプロピル、

モノハロゲン化またはポリハロゲン化 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、例えば、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、プロモメチル、ジプロモメチル、トリプロモメチル、ペンタフルオロエチル、パーフルオロプロピル、およびパーフルオロブチル、特に好ましくはフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、およびパーフルオロブチル、

$C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、好ましくは $C_2 \sim C_8$ 、例えば、ビニル、アリル、ブト-3-エン-1-イル、 α -ペンテニル、 α -ヘキセニル、 α -ヘプテニル、および α -オクテニル、

$C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、およびシクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、およびシクロヘプチル、

$C_7 \sim C_{20}$ アラルキル、好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ ベンジル、1-フェネチル、2-フェ

10

20

30

40

50

ネチル、1 - フェニルプロピル、2 - フェニルプロピル、3 - フェニルプロピル、1 - フェニルブチル、2 - フェニルブチル、3 - フェニルブチル、および4 - フェニルブチル、特に好ましくはベンジル、

$C_6 \sim C_{14}$ アリール、例えば、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、1 - アントリル、2 - アントリル、9 - アントリル、1 - フェナントリル、2 - フェナントリル、3 - フェナントリル、4 - フェナントリル、および9 - フェナントリル、好ましくはフェニル、1 - ナフチル、および2 - ナフチル、特に好ましくはフェニル、

シリル $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ ($R^{10} \sim R^{12}$ は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル、および $C_6 \sim C_{14}$ アリールから選択される)、好ましくはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、ジメチルヘキシルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、tert - ブチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、トリフェニルシリル基、およびトリ - p - キシリルシリル基、特に好ましくはトリメチルシリル基および tert - ブチルジメチルシリル基、

シロキシ $OSiR^{10}R^{11}R^{12}$ ($R^{10} \sim R^{12}$ は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル、および $C_6 \sim C_{14}$ アリールから選択される)、好ましくはトリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリイソプロピルシリルオキシ基、ジエチルイソプロピルシリルオキシ基、ジメチルヘキシルシリルオキシ基、tert - ブチルジメチルシリルオキシ基、tert - ブチルジフェニルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、およびトリ - p - キシリルシリルオキシ基、特に好ましくはトリメチルシリルオキシ基および tert - ブチルジメチルシリルオキシ基、

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、イソブトキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、n - ペントキシ、イソペントキシ、n - ヘキソキシ、およびイソヘキソキシ、特に好ましくはメトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、および n - ブトキシ、

$C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、シリル基 $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、シロキシ基 $OSiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、または $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基の1個以上で置換された $C_1 \sim C_{12}$ アリール (これらの基の詳細は前述の通りである)、である。

【0035】

好ましくは、 $R^{14} \sim R^{16}$ は同種である。

【0036】

$R^{17} \sim R^{22}$ は、互いに独立に、水素、

$C_1 \sim C_{18}$ アルキル、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、イソペンチル、sec - ペンチル、ネオペンチル、1, 2 - ジメチルプロピル、イソアミル、n - ヘキシル、イソヘキシル、sec - ヘキシル、n - ヘプチル、イソヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシル、および n - ドデシル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、イソペンチル、sec - ペンチル、ネオペンチル、1, 2 - ジメチルプロピル、イソアミル、n - ヘキシル、イソヘキシル、sec - ヘキシル、特に好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、および tert - ブチル、

モノハロゲン化またはポリハロゲン化 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、例えば、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、プロモメチル、ジプロモメチル、トリプロモメチル、ペンタフルオロエチル、パーフルオロプロピル、およびパーフルオロブチル、特に好ましくはフルオロメチル、ジフ

10

20

30

40

50

ルオロメチル、トリフルオロメチル、およびパーフルオロブチル、

1個以上の供与原子で置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、例えば、非環状または環状エーテル、アルコール、ケタール、チオエーテル、またはアミン、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、エトキシエチル、 α -ヒドロキシエチル、 α -エトキシプロピル、(α -エチルヘキシルオキシ)プロピリデン、メトキシエトキシプロピリデン、または α -ジメチルアミノプロピル、

$C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、好ましくは $C_2 \sim \alpha$ - C_8 アルケニル、例えば、ビニル、アリル、ブト-3-エン-1-イル、 α -ペンテニル、 α -ヘキセニル、 α -ヘプテニル、および α -オクテニル、

$C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、およびシクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、およびシクロヘプチル、

$C_7 \sim C_{20}$ アラルキル、好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ フェニルアルキル、例えば、ベンジル、1-フェネチル、2-フェネチル、1-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1-フェニルブチル、2-フェニルブチル、3-フェニルブチル、および4-フェニルブチル、特に好ましくはベンジル、

$C_6 \sim C_{14}$ アリール、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、および9-フェナントリル、好ましくはフェニル、1-ナフチル、および2-ナフチル、特に好ましくはフェニル、

シリル $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ ($R^{10} \sim R^{12}$ は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル、および $C_6 \sim C_{14}$ アリールから選択される)、好ましくはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、ジメチルヘキシルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、トリフェニルシリル基、およびトリ-p-キシリルシリル基、特に好ましくはトリメチルシリル基およびtert-ブチルジメチルシリル基、

シロキシ $OSiR^{10}R^{11}R^{12}$ ($R^{10} \sim R^{12}$ は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル、および $C_6 \sim C_{14}$ アリールから選択される)、好ましくはトリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリイソプロピルシリルオキシ基、ジエチルイソプロピルシリルオキシ基、ジメチルヘキシルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジフェニルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、およびトリ-p-キシリルシリルオキシ基、特に好ましくはトリメチルシリルオキシ基およびtert-ブチルジメチルシリルオキシ基、

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、n-ペントキシ、イソペントキシ、n-ヘキソキシ、およびイソヘキソキシ、特に好ましくはメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、およびn-ブトキシ、

$C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、シリル基 $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、シロキシ基 $OSiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、または $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基の1個以上で置換された $C_1 \sim C_{12}$ アリール(これらの基の詳細は前述の通りである)、である。

【0037】

好ましくは R^{17} 、 R^{19} 、および R^{21} のそれぞれが同種であり、好ましくは R^{18} 、 R^{20} 、および R^{22} がそれぞれ水素である。特に好ましくは $R^{17} \sim R^{22}$ が水素である。これらの特に好ましい化合物を合成するために必要なトリアザシクロヘキサンリガンドは、特に合成に好適である。

【0038】

式 I c の特定の実施形態では、2つの隣接する基が1個になって、飽和または不飽和4～9員環を形成することができ、例えば2つの基を合わせたものが、 $C_3 \sim C_9$ アルキリデン、例えば、 $-(CH_2)_3-$ (トリメチレン)、 $-(CH_2)_4-$ (テトラメチレン)、 $-(CH_2)_5-$ (ペンタメチレン)、 $-(CH_2)_6-$ (ヘキサメチレン)、 $-CH_2-CH=CH-$ 、 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-O-CH_2-O-$ 、 $-O-CH(CH_3)-O-$ 、 $-O-CH-(C_6H_5)-O-$ 、 $-O-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-N(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)-$ 、 $-N(CH_3)-CH_2-N(CH_3)-$ 、または $-O-Si(CH_3)_2-O-$ となりうる。

10

【0039】

その他の変量は式 I a の規定の通りである。

【0040】

式 I a ~ c の遷移金属錯体の製造自体は公知である。式 I a および b の錯体の好適な合成方法は、DE - A 197 10 615 号、A. ドーリング (Dohring) ら、Organometallics 2000, 19, 388、および J. C. ウェーバー (Weber), Dissertation, MPI Muhlheim/Ruhr, 1999 に見ることができる。

【0041】

トリアザシクロアルカンリガンドの製造方法自体は公知である。 $R^{17} \sim R^{22}$ がそれぞれ水素であり、基 $R^{14} \sim R^{16}$ がそれぞれ同種である式 I c の特に非常に好ましい化合物の合成のためのリガンドは、ホルマリン溶液の形態のホルムアルデヒドを例えば関連するアミン $R^{14}-NH_2$ によって合成すると特に好適である。これらの錯体リガンドの種々の合成経路は、例えば、F. ワイトル (Weitl) ら、J. Am. Chem. Soc. 1979, 101 2728、M. タカハシ (Takahashi), S. タカモト (Takamoto), Bull. Chem. Soc. Japan 1977, 50, 3413、T. アリシマ (Arishima) ら、日本化学会誌 1973, 1119、L. クリスチャンセン (Christiansen) ら、Inorg. Chem. 1986, 25, 2813、L. R. ガーハン (Gahan) ら、Aust. J. Chem. 1982, 35, 1119、B. A. セイヤー (Sayer) ら、Inorg. Chim. Acta, 1983, 77, L63、K. ウィグハルト (Wieghardt) ら、Z. Naturforsch., 1983, 38b, 81、および I. A. ファリス (Fallis) ら、J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 665 に記載されている。

20

30

【0042】

金属錯体、特にクロム錯体は、金属塩化物または金属カルボニルなどの対応する金属塩を、例えば P. チャウドゥーリー (Chaudhuri), K. ウィグハルト (Wieghardt), Prog. Inorg. Chem. 1987, 35, 329、または G. P. スターレイ (Stahley) ら、Acta Crystall. 1995, C51, 18 に記載のリガンドなどと反応させることによって簡単に得ることができる。

40

【0043】

上記式 I a ~ c の錯体は触媒活性であるので、陽イオン生成化合物によって活性化する。好適な陽イオン生成化合物は、電子吸引基を有するアルミニウム化合物またはホウ素化合物から選択される (例えば、トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリスペンタフルオロフェニルアルミニウム、テトラキスペンタフルオロフェニルホウ酸 N, N - ジメチルアニリニウム、テトラキスペンタフルオロフェニルホウ酸トリ - n - ブチルアンモニウム、テトラキス (3, 5 - ビスパーフルオロメチル) フェニルホウ酸 N, N - ジメチルアニリニウム、テトラキス (3, 5 - ビスパーフルオロメチル) フェニルホウ酸トリ - n - ブチルアンモニウム、およびテトラキスペンタフルオロフェニルホウ酸トリチリウム)。式 I a ~ c の錯体のこれらの活性化剤は、DE - A 199 35 407 号、PCT/EP

50

0002716号、および *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1994, Vol. 33, p. 1877に記載されている。テトラキスペンタフルオロフェニルホウ酸ジメチルアニリニウム、テトラキスペンタフルオロフェニルホウ酸トリチリウム、およびトリスペンタフルオロフェニルボランが好ましい。

【0044】

ホウ素化合物またはアルミニウム化合物が式 I a ~ c の錯体の活性化剤として使用される場合、Mを基準にして一般にモル比 1 : 10 ~ 10 : 1 で使用され、好ましくは 1 : 2 ~ 5 : 1、特に好ましくは 1 : 1.5 ~ 1.5 : 1 で使用される。

【0045】

陽イオン生成化合物のもう1個の好適な種類は式 II a ~ b のアルミノキサンを含む。

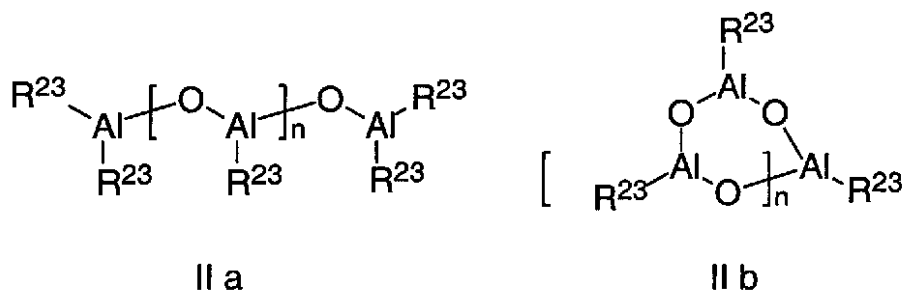
10

【0046】

アルミノキサンの厳密な構造は知られていない。これらは、アルミニウムアルキルを注意深く部分的に加水分解することによって得られる生成物を含む（参照 DE - A 30 07 725号）。これらお生成物は純物質の形態では存在せず、タイプ II a および b の開鎖および環構造の混合物として存在する。これらの混合物は動的平衡にあると推定されている。

【0047】

【化4】



20

【0048】

式 II a および b において、基 R^{23} は、互いに独立に、

$C_1 \sim C_{12}$ アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、および *n*-ドデシル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、特に好ましくはメチル、

30

$C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、およびシクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、およびシクロヘプチル、

40

$C_7 \sim C_{20}$ アラルキル、好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ フェニルアルキル、例えば、ベンジル、1-フェネチル、2-フェネチル、1-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1-フェニルブチル、2-フェニルブチル、3-フェニルブチル、および4-フェニルブチル、特に好ましくはベンジル、あるいは

$C_6 \sim C_{14}$ アリール、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、および9-フェナントリル、好ましくはフェニル、1-ナフチル、および2-ナフチル、特に好ましくはフェニル、

50

であり、

n は 0 ~ 40 の整数であり、好ましくは 1 ~ 25 の整数であり、特に好ましくは 2 ~ 22 の整数である。

【0049】

文献には、アルミノキサンのかご状構造についても議論されている (Y. コイデ (Koidé), S. G. ボット (Bott), A. R. バレン (Barren), *Organometallics* 1996, 15, 2213-26, A. R. バレン (Barren), *Macromol. Symp.* 1995, 97, 15-25)。アルミノキサンの実際の構造がどのようなものであるかとは無関係に、これらは式 Ia ~ c の遷移金属錯体の好適な活性化剤である。

10

【0050】

パラフィン溶液、 n -ヘプタン、またはイソドデカンなどの中で重合が実施される場合、種々のアルミノキサンの混合物は特に好ましい活性化剤である。特に好ましい混合物の 1 個は、ウィットコ (Witco GmbH) より COMAO で市販されており、これは式 $[(CH_3)_0.9(iso-C_4H_9)^{0.1}AlO]_n$ を有する。

【0051】

式 Ia ~ c の錯体をアルミノキサンで活性化させるためには、 M を基準にして過剰のアルミノキサンが一般には必要である。有用なモル比 $M:A1$ は、1:10 ~ 1:100 ~ 1:1000 であり、好ましくは 1:50 ~ 1:1000 であり、特に好ましくは 1:100 ~ 1:500 である。

20

【0052】

選択された式 Ia ~ c の錯体と陽イオン生成化合物を合わせたものが触媒系となる。式 $Al(R^{2,3})_3$ のアルミニウムアルキル化合物をさらに 1 種類以上加えることによって、前記触媒系の活性をさらに増加させることができる。

【0053】

さらに別の式 $Al(R^{2,3})_3$ のアルミニウムアルキルまたはアルミノキサンを加えることによって、触媒系の活性をさらに増加させることができ、式 $Al(R^{2,3})_3$ のアルミニウムアルキルまたはアルミノキサンは分子量調整剤としても作用しうる。別の有効な分子量調整剤は水素である。分子量は、反応温度および滞留時間によって特によく制御することができる。

30

【0054】

ポリオレフィンワックスの現在の工業的製造方法は、溶液法、懸濁法、液体または超臨界モノマーのバルク重合法、および気相法であり、気相法としては攪拌気相法または気相流動床法が挙げられる。

【0055】

式 Ia ~ c の錯体を懸濁法、バルク重合法、または気相法での使用に好適にするために、固体担体に錯体を固定すると好都合である。そうしないと、ポリマーの形態の問題 (塊状化、壁面への付着、ラインまたは熱交換器の閉塞) によってプラントの停止が起こりうる。担持された式 Ia ~ c の錯体は DE-A 199 35 407 号により公知である。

【0056】

非常に好適なモノマーは、エチレン、および $C_3 \sim C_{10}$ -アルク-1-エン、すなわちプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、および 1-デセンである。使用されるモノマーエチレンおよび/またはプロピレンが好ましい。

40

【0057】

モノマーは単独重合させる場合もあるし、任意の比率で共重合させる場合もある。酸化ワックスの主成分として好ましいポリオレフィン、密度が $0.90 \sim 0.98 \text{ g/cm}^3$ の範囲、好ましくは $0.94 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり、前述のように GPC 法で測定した M_w が $1000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ の範囲、好ましくは $2000 \sim 20,000 \text{ g/mol}$ の範囲であるエチレンホモポリマーである。

50

【0058】

さらに別の好適なポリオレフィン出発物質は、アルク - 1 - エンから誘導される構造単位の全量が、コポリマーを基準にして 0.1 ~ 15 mol % の範囲、好ましくは 1 ~ 10 mol % であるエチレン / C₃ ~ C₁₀ - アルク - 1 - エンコポリマーである。好ましいエチレン / アルク - 1 - エンコポリマーは、コポリマー中のプロピレンから誘導される構造単位の含有率が、コポリマーを基準にして 0.1 ~ 10 mol % の範囲、好ましくは 1 ~ 5 mol % であるエチレン - プロピレンコポリマーである。これらのコポリマーは、前述のように GPC 法で測定した M_w が一般に 1000 ~ 40,000 g/mol の範囲であり、好ましくは 2000 ~ 20,000 g/mol の範囲である。

【0059】

酸化ワックスの主成分としてさらに別の好ましいポリオレフィンは、¹³C - NMR 分光法で測定したイソタクチック 5 連子含有率 mmm が 90 ~ 98 % の範囲であり、前述のように GPC 法で測定した M_w が 1000 ~ 40,000 g/mol の範囲、好ましくは 2000 ~ 20,000 g/mol の範囲であるイソタクチックプロピレンホモポリマーである。

【0060】

さらに、プロピレンと、エチレンおよび / または C₄ ~ C₁₀ - アルク - 1 - エンのコポリマーも、ベースポリオレフィンとして好適である。プロピレンコポリマーの場合、エチレンおよび / または C₄ ~ C₁₀ - アルク - 1 - エンから誘導される構造単位の全量は、コポリマーを基準にして 0.1 ~ 15 mol % の範囲であり、好ましくは 1 ~ 10 mol % の範囲である。好ましいプロピレンコポリマーは、エチレンから誘導される構造単位の含有率が、コポリマーを基準にして 0.1 ~ 10 mol % の範囲であり、好ましくは 1 ~ 5 mol % であるプロピレン - エチレンコポリマーである。これらのプロピレンコポリマーは、前述のように GPC 法で測定した M_w が一般に 1000 ~ 40,000 g/mol の範囲であり、好ましくは 1000 ~ 20,000 g/mol の範囲である。

【0061】

式 Ia ~ c の錯体の存在下でモノマーの単独重合または共重合が実施される。

【0062】

ポリマーまたはコポリマーの製造に好適な反応器としては、連続攪拌タンク反応器が挙げられ、希望するなら一列に連続して接続された攪拌タンクを使用することもできる。重合反応は、気相、懸濁液、液体および超臨界のモノマー中、あるいは不活性溶媒中で実施することができる。

【0063】

酸化ワックスの主成分となるポリオレフィンの酸化は、純酸素、または酸素含有ガスを使用して実施することができる。好ましくは、ポリオレフィンの酸化には空気が使用される。酸化を促進するために、過酸化ジ - tert - ブチルなどの有機か酸化物を加えることができ、酢酸マンガンのなどの重金属塩を加えることもできる。さらに、酸化反応を促進するために有機酸または無機酸を加えることもできる。好適な無機酸は塩酸または硝酸である。有機酸としてはモノカルボン酸、ジカルボン酸、またはトリカルボン酸を挙げることができる。好適なモノカルボン酸は 1 ~ 3 個の炭素原子を有し、ギ酸および酢酸が好ましい。より高級なモノカルボン酸は、不快な臭気のためあまり好ましくはない。好適なジカルボン酸は 2 ~ 6 個の炭素原子を有する。好ましいジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、酒石酸、リンゴ酸、およびアジピン酸を挙げることができる。特に好ましいジカルボン酸は、酒石酸、リンゴ酸、およびアジピン酸であり、特に好ましいトリカルボン酸はクエン酸である。しかしながら、酸化過程で酢酸およびアジピン酸が生成されることも多いので、さらなる酸の添加は必ずしも必要ではない。

【0064】

ポリオレフィンワックスの好適な酸化方法は、DE - A 20 35 706 号などによって基本的には公知である。

【0065】

10

20

30

40

50

好ましい方法の１個では、本発明のメタロセンポリオレフィン（好ましくはエチレンホモポリマー）と酸素含有ガス（好ましくは空気）の反応が、チューブ反応器または攪拌オートクレープ中、 $140 \sim 350$ の範囲の温度、好ましくは $150 \sim 250$ の範囲の温度、 $100 \sim 20,000$ kPaの範囲の圧力、好ましくは $500 \sim 4000$ kPaの範囲の圧力で行われる。供給される酸素量は、一般に $0.1 \sim 1000$ l 酸素 / 時・kg ワックスの範囲であり、好ましくは $1 \sim 50$ l 酸素 / 時・kg ワックスの範囲である。

【0066】

得られる酸化ポリオレフィンワックス、特にエチレンホモポリマーから得られる酸化ワックスは、酸価のけん化価に対する比が $1 : 1 \sim 1 : 4$ の範囲であり、好ましくは $1 : 1 \sim 1 : 2$ の範囲である。

10

【0067】

酸価は、DIN 53402に準拠した滴定により測定される。けん化価は、DIN 53401に準拠した滴定により測定される。好適な酸価は $1 \sim 150$ mg KOH / g であり、好ましくは $10 \sim 50$ mg KOH / g、特に好ましくは $15 \sim 30$ mg KOH / g である。DIN 51007に準拠して示差走査熱分析（DSC）法で測定される本発明の酸化ワックスの融点は、通常 $90 \sim 125$ の範囲内であり、好ましくは $110 \sim 125$ の範囲内である。

【0068】

本発明の酸化ワックスの硬度は、DIN 50133に準拠したボール圧力硬度法により測定される。これは通常 $800 \sim 2000$ N / mm² の範囲内であり、好ましくは $1000 \sim 1500$ N / mm² の範囲内である。

20

【0069】

DIN 51562に準拠したウベローデ（Ubbelohde）溶融粘度法で 140 において測定される本発明の酸化ワックスの粘度は、通常 $100 \sim 10,000$ cStの範囲であり、好ましくは $200 \sim 5000$ cStの範囲である。

【0070】

本発明のワックスは、コーティング組成物として、あるいはコーティング組成物の成分として非常に好適である。一般に、本発明のコーティング組成物は、高硬度および高光沢を特徴とする。

【0071】

例えば、本発明の酸化ワックスは、床手入れまたは皮革手入れ用組成物の成分として特に好適であり、特に靴手入れ用組成物の成分に好適である。

30

【0072】

製造実施例

試料１の製造

10 リットル鋼製オートクレープ（ビュッヒ（Bulchi）製）中で、トルエンに溶解した 50 mg（ $67 \mu\text{mol}$ ）の $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NCH}_2)_3\text{CrCl}_3$ （Angew. Chem., Int. Ed., 1994, Vol. 33, p. 1877と同様にして製造した）を、 14 mlの 30% MAO（ウイトコ製）（Al : Cr比が $1000 : 1$ となる）で活性化させた。 4 lのイソブタンと 80 l（ 3.8 mol ）の水素を注入し、続いてオートクレープを 90 に加熱した。その後 40 barのエチレンを注入し、 30 分間重合を実施し、さらにエチレンを加えることで圧力を 40 barに維持した。

40

【0073】

オートクレープを減圧して重合を停止した。この実験を３回繰り返した。

【0074】

収量： 460 g、 $14,000$ kg PE（mol Cr・時）の活性に対応。

【0075】

得られたワックスの性質は、融点 128.5 、 $M_w : 5200$ g、 $M_n : 2100$ g、 $M_w / M_n = 2.5$ であった。

【0076】

50

チーグラー・ナッタ (Ziegler-Natta) 触媒反応で製造されたクラリアント (Clariant) ワックス P E 130 を比較例 V 1 として使用した。D E - A 196 17 230 に準拠してメタロセン触媒反応により製造されたポリエチレンワックスを比較例 V 2 として使用した。

【0077】

【表1】

表1

試料	融点 [°C]	硬度 [bar]	溶融粘度 [140°C] [cSt]	ビニルおよびビニリデン 二重結合数/1000炭素原子 (IR分光法により測定)
1	128.5	1250	410	2.3
V1	128.7	1270	380	0.2
V2	128.3	1170	350	0.3

融点：D I N 51007 に準拠して測定、硬度：D I N 50133 に準拠して測定
【0078】

実施例1、V1、V2

ワックス1、V1、およびV2（上の表を参照）の酸化を、攪拌式（インペラー攪拌機）1 l 鋼製オートクレーブで圧力を保持しながら実施した。最初に酸化するワックス（800 g）を投入し、160 に加熱した。ワックスが溶融してから、攪拌機のスイッチを入れ、空気（30 l / 時・kg）を流した。所望の酸価に到達したときに反応を停止し、酸化ワックスを取り出して分析した。

【0079】

【表2】

表2

試料	融点 [°C]	硬度 [N/mm ²]	溶融粘度 (140°C) [cSt]	酸価 [mg KOH/g]
1	122.3	810	215	20.5
V1	117.2	660	150	20.5
V2	121.5	730	125	20.4

D I N 53402 に準拠して酸価を測定した。

【0080】

使用実施例

本発明および比較例の酸化ワックス1ならびにV1およびV2のそれぞれ20部を、2倍重量のモルホリンおよび5倍重量のオレインと、68倍重量の水中で混合し、その混合物を加圧オートクレーブ中150 で15分間加熱した。得られたエマルションを室温まで冷却し、ろ過して、光沢度測定用の試料を採取した。3 ml の懸濁液を60 mm 箱型コーティングバーに入れ、皮革に適用し、摩耗後に光沢度 [85 °] を測定した (D r . ランゲ (L a n g e) の装置、U M E - 2) 。

【0081】

コーティングなし 5 . 8
実施例1の分散液を使用 9 . 7
実施例V1の分散液を使用 6 . 4

実施例 V 2 の分散液を使用

8 . 6

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/98377 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
(C08F 8/06; 8:10)

C08F 8/06

[IR/DE]: Rossenstr. 12, 67061 Ludwigshafen (DE);
DECKERS, Andreas [DE/DE]: Schulstr. 11, 55234
Hornbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06623

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juni 2001 (15.06.2001)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT, 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LC, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 29 330.1 20. Juni 2000 (20.06.2000) DE

Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MIHAN, Shatram

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gesetze verwiesen.



WO 01/98377 A2

(54) Title: OXIDISED POLYOLEFIN WAXES

(54) Bezeichnung: OXIDIERTE POLYOLEFINWACHSE

(57) Abstract: The invention relates to a method whereby oxidised waxes are obtained through the oxidation of polyolefin which is produced by means of a single site catalysis of transition metal complex of the groups 5 & 8 of the periodic system, having a molecular weight M_n ranging from 1000 - 40000 g/mol.

(57) Zusammenfassung: Oxidierte Wachse, erhältlich durch Oxidation von Polyolefinen, die mittels Single-Site-Katalysen von Übergangsmetallkomplexen der Gruppen 5 bis 8 des Periodensystems der Elemente hergestellt sind, mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol.

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

Oxidierete Polyolefinwachse

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft oxidierete Polyolefinwachse mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol, die durch Oxidation von Polyolefinen, die mittels Katalyse mit einem Single-Site-Katalysator auf Basis eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppen 5 bis 9 des Periodensystems der Elemente mit nicht mehr als einem Cyclopentadienyl-System pro Metallatom erhalten wurden.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von oxidierten Polyolefinwachsen durch Oxidation von Polyolefinen mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol mit sauerstoffhaltigen Agenzien bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350°C, sowie die Verwendung von oxidierten Wachsen als oder in Überzugsmassen, als oder in Bodenpflegemitteln oder Lederpflegemitteln, sowie die Verwendung von oxidierten Polyolefinwachsen als oder in Überzugsmassen für Zitrusfrüchte.

Oxidierete Polyolefinwachse sind als solche bekannt. Sie werden im allgemeinen durch Oxidation von in der Regel niedermolekularem Ziegler-Polyethylen, Phillips-Polyethylen (PE-HD) oder auch Hochdruckpolyethylen (PE-LD) mit Luft oder reinem Sauerstoff erhalten, s. beispielsweise Kunststoff-Handbuch, Bd.4, S.161 ff. Carl Hanser-Verlag, 1969.

Derartige oxidierte Wachse finden Verwendung als Überzugsmasse für verschiedene Anwendungsgebiete, beispielsweise bei der Oberflächenbehandlung von Fußböden oder Zitrusfrüchten.

Bei der Oxidation von Polyolefinwachsen bilden sich unter anderem Carboxyl-Gruppen in oder an den Polymerketten des Ausgangspolyolefins, deren Anzahl über die sogenannte Säurezahl bestimmt werden kann. Eine hohe Säurezahl der Wachse ist generell von Vorteil, da die Wachse besser dispergierbar und anwendbar sind.

Bei der Oxidation von bekannten Phillips-Polyethylen-, Ziegler-Polyethylen- oder insbesondere Hochdruckpolyethylen-Wachsen beobachtet man eine starke Reduktion der Schmelzpunkte der oxidierten Wachse im Vergleich zum Ausgangspolymeren, die einhergeht mit einer unerwünschten Verminderung der Härte der oxidierten Wachse. Gerade aber für den Einsatz als oder in Überzugsmassen, beispielsweise in Bodenpflegemitteln oder bei der Zitrusfrüchte-

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

2

konservierung, ist eine hohe Härte und somit ein hoher Schmelzpunkt der oxidierten Wachse von Vorteil.

Aus DE-A 196 17 230 sind oxidierte Polyethylenwachse bekannt, die durch Oxidation von mittels Metallocenkatalyse hergestellten Wachsen gewonnen werden.

Weiterhin ist aus EP-A 0 890 583 ein Verfahren zur Oxidation von Polyethylenwachsen bekannt, bei dem der Polyethylenschmelze anorganische oder organische Säuren zugesetzt werden.

Die nach DE-A 196 17 230 und EP-A 0 890 583 erhältlichen Wachse weisen jedoch gegenüber den Ausgangsmaterialien deutlich erniedrigte Schmelzviskositäten auf. Dies ist auf einen Abbau der Polymerketten zurückzuführen. Ein starker Abbau der Polymerketten ist jedoch unvorteilhaft, weil dadurch die anwendungstechnischen Eigenschaften verschlechtert werden. Insbesondere die Härte in Anwendungen der aus dem Stand der Technik bekannten oxidierten Wachse in oder als Bodenpflegemittel oder Überzugsmassen, beispielsweise für Zitrusfrüchte, ist noch verbesserungsfähig.

Außerdem liegen die Reaktionszeiten für die Oxidation im Bereich mehrerer Stunden und sind somit unvorteilhaft lang, was zu einer geringeren Kapazität der Anlage führt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den genannten Nachteilen abzuweichen und insbesondere oxidierte Polyolefinwachse mit relativ hohem Molekulargewicht und gleichzeitig großer Säurezahl, großer Verseifungszahl und vergleichsweise hoher Härte und mit hohem Schmelzpunkt zur Verfügung zu stellen.

Weiterhin war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Oxidationsverfahren von Polyolefinen zur Verfügung zu stellen, welches oxidierte Polyolefinwachse mit den soeben genannten erwünschten Eigenschaften zugänglich macht.

Demgemäß wurden oxidierte Wachse gefunden, die mittels Oxidation von Polyolefinwachsen hergestellt wurden, die durch Katalyse ausgewählter Komplexe von Übergangsmetallen der Gruppe 5 bis 8 des Periodensystems der Elemente erhalten wurden. Die erfindungsgemäßen oxidierten Wachse haben ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol. Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen oxidierten Polyolefinwachse durch Oxidation von Polyolefinen eines Molekulargewichts M_w im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol mit sauerstoffhaltigen Agenzien bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350°C gefunden.

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

3

Weiterhin wurde die Verwendung von oxidierten Wachsen als oder in Überzugsmassen, die Verwendung von oxidierten Wachsen als oder in Bodenspflagemittel und die Verwendung von oxidierten Wachsen als oder in Überzugsmassen für Zitrusfrüchte gefunden.

5

Die den oxidierten Wachsen zugrunde liegenden Polyolefine haben ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w , bestimmt mit der Methode der Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 135°C mit Polyethylen- oder Polypropylenstandard, im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 20000 g/mol. Die Polydispersität M_w/M_n der den oxidierten Wachsen zugrunde liegenden Polyolefine, gemessen mit der Methode der GPC wie beschrieben, liegt im Allgemeinen im Bereich von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise im Bereich von 1,8 bis 2,5.

15

Die den oxidierten Wachsen zugrunde liegenden Polyolefine können durch die Polymerisation der entsprechenden Monomeren in Gegenwart von Komplexen der allgemeinen Formeln I a bis c erhalten werden.

20

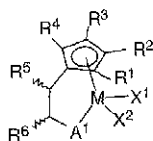
Wachse, die sich mit Hilfe von solchen Single-Site-Katalysatoren eines Übergangsmetalls der Gruppen 5 bis 8 des Periodensystems herstellen lassen, die höchstens ein Cyclopentadienyl-System pro Übergangsmetallatom enthalten, sind als solche bekannt. Es handelt sich bei den dafür notwendigen Chromkomplexen um

25

Verbindungen der allgemeinen Formel I a bis c.

In Formel I a

30



Ia

35

sind die Variablen wie folgt definiert:

M ist ein Element aus der Reihe V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe in der Oxidationsstufe +3; bevorzugt V, Cr oder Mo und besonders bevorzugt Cr;

40

X1, X2 sind ausgewählt aus

Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom besonders bevorzugt sind;
Trifluoracetat;

45

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

4

- BF_4^- , PF_6^- oder SbF_6^- ,
- C_1 - C_{12} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl;
- C_3 - C_{12} -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl,
- C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- C_6 - C_{14} -Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- C_1 - C_{12} -Alkoxy, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy oder
- NR^8R^9 , wobei R^8 und R^9 unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl und C_6 - C_{14} -Aryl ausgewählt sind, die einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden können; bevorzugt sind die Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylamino- und die Diphenylamino-Gruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die N-Piperidylgruppe und die N-Pyrrolidinylgruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten Ringen sind die N-Pyrrylgruppe, die N-Indolylgruppe und die N-Carbazolylgruppe;
- Bevorzugt sind X^1 und X^2 gleich, ganz besonders bevorzugt sind X^1 und X^2 Chlor.

R^1 bis R^6 sind unabhängig voneinander

- Wasserstoff,

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

5

- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
- C₁-C₁₈-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
- ein- oder mehrfach mit Donoratomen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, z.B. nicht-cyclische oder cyclische Ether, Alkohole, Ketale, Thioether oder Amino; beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, β -Hydroxyethyl, ω -Ethoxypropyl, (2-Ethylhexyloxy)-propyliden, Methoxyethoxypropyliden oder ω -Dimethylaminopropyl;
- ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₂-C₁₂-Alkenyl, bevorzugt C₂- bis ω -C₈-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω -Pentenyl, ω -Hexenyl, ω -Heptenyl, und ω -Octenyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇- bis C₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- Silyl SiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Aryl ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyläthylsilyl-, tert.-Butyldiphenyl-

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

6

- silyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 5 Siloxy OSiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Aryl ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders
- 10 bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- C₁-C₁₂-Alkoxy, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 15 - C₆-C₁₄-Aryl, das seinerseits substituiert ist mit einem oder mehreren C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl, Silyl SiR¹⁰R¹¹R¹², Siloxy OSiR¹⁰R¹¹R¹² oder C₁-C₁₂-Alkoxy, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;
- 20 - ist unter A¹ O-R¹³, S-R¹³, N(R¹³)₂ oder P(R¹³)₂ zu verstehen, wobei R¹³ ausgewählt wird aus Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, substituierten oder unsubstituierten C₆-C₁₄-Arylgruppen oder C₁-C₁₂-Alkoxygruppen und wobei diese Gruppen wie bei R¹ bis R⁶ definiert sind.

- In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung
- 30 können zwei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammaromaten einen 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden. So können beispielsweise in Formel I a R³ und R⁴ zusammen sein: -(CH₂)₃- (Trimethylen), -(CH₂)₄- (Tetramethylen), -(CH₂)₅- (Pentamethylen), -(CH₂)₆- (Hexamethylen),
- 35 -CH₂-CH=CH-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH₂-O-, -O-CH(CH₃)-O-, -O-CH-(C₆H₅)-O-, -O-CH₂-CH₂-O-, -O-C(CH₃)₂-O-, -NCH₃-CH₂-CH₂-NCH₃-, -NCH₃-CH₂-NCH₃- oder -O-Si(CH₃)₂-O-.

- In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als katalytisch aktive Komponenten Verbindungen der allgemeinen Formel I b verwendet.
- 40

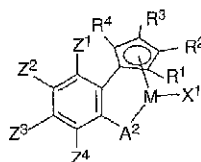
WO 01/98377

PCT/EP01/06823

7

In Formel I b

5



I b

10

sind die Variablen wie folgt definiert:

Z¹ bis Z⁴ sind unabhängig voneinander

15

- Wasserstoff,
- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
- C₁-C₁₈-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,3-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
- ein- oder mehrfach mit Donoratomen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, z.B. nicht-cyclische oder cyclische Ether, Alkohole, Ketale, Thioether oder Amine; beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, β-Hydroxyethyl, ω-Ethoxypropyl, (2-Ethylhexyloxy)-propyliden, Methoxyethoxypropyliden oder ω-Dimethylaminopropyl;
- ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₂-C₁₂-Alkenyl, bevorzugt C₂- bis ω-C₈-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω-Pentenyl, ω-Hexenyl, ω-Heptenyl, und ω-Octenyl;
- C₃-C₁₃-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

20

25

30

35

40

45

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

8

- C₇- bis C₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl.
 - 5 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.
 - 10 - silyl SiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Aryl ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
 - 15 - Siloxy OSiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Aryl ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders
 - 20 - bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
 - C₁-C₁₂-Alkoxy, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
 - 30 - C₆-C₁₄-Aryl, das seinerseits substituiert ist mit einem oder mehreren C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl, silyl SiR¹⁰R¹¹R¹², siloxy OSiR¹⁰R¹¹R¹² oder
 - 35 C₁-C₁₂-Alkoxy, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;
- A² ausgewählt aus Sauerstoff, Schwefel, N-R¹³ oder P-R¹³, bevorzugt N-R¹³ oder P-R¹³, wobei R¹³ wie oben spezifiziert ist.

40 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können zwei benachbarte Reste miteinander unter Einbeziehung des Stammaromaten einen 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden. So können beispielsweise in Formel I b R³ und R⁴ oder Z¹ und Z² zusammen sein:

- 45 - (CH₂)₃- (Trimethylen), -(CH₂)₄- (Tetramethylen), -(CH₂)₅- (Pentamethylen), -(CH₂)₆- (Hexamethylen), -CH₂-CH=CH-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH₂-O-, -O-CH(CH₃)-O-, -O-CH-(C₆H₅)-O-,

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

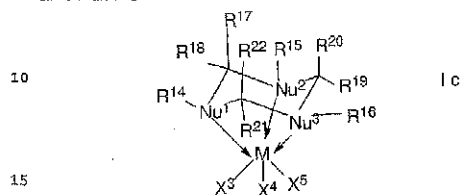
9

-O-CH₂-CH₂-O-, -O-C(CH₃)₂-O-, -NCH₂-CH₂-CH₂-NCH₂-, -NCH₂-CH₂-NCH₂-
oder -O-Si(CH₃)₂-O-.

Die übrigen Variablen sind wie in Formel I a definiert.

5

In Formel I c



sind die Variablen wie folgt definiert:

- X³, X⁴ und X⁵ sind unabhängig voneinander
- 20 - Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom besonders bevorzugt sind;
- Trifluoracetat,
- BF₄⁻, PF₆⁻ oder SbF₆⁻,
- C₁-C₁₈-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl;
- 25 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl,
- 30 - C₇- bis C₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- 35 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 40
- 45

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

10

- C₁-C₁₂-Alkoxy, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy oder
 - 5 - NR⁸R⁹, wobei R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl und C₆-C₁₄-Aryl ausgewählt sind, die einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden können; bevorzugt sind die Dimethylamino-, die
 - 10 Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylamino-Gruppe und die Diphenylamino-Gruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die N-Piperidylgruppe und die N-Pyrrolidinylgruppe; Beispiele für Aminogruppen mit
 - 15 ungesättigten Ringen sind die N-Pyrrolgruppe, die N-Indolylgruppe und die N-Carbazolylgruppe;
- Bevorzugt sind X³ bis X⁵ gleich, ganz besonders bevorzugt sind X³ bis X⁵ Chlor,
- 20 - Nu¹ bis Nu³ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus N oder P; bevorzugt sind Nu¹ und Nu² jeweils N und besonders bevorzugt sind Nu¹ bis Nu³ jeweils N.
 - R¹⁴ bis R¹⁶ sind unabhängig voneinander
 - Wasserstoff,
 - 25 - Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;
 - C₁-C₁₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie
 - 30 Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und
 - 35 tert.-Butyl,
 - ein- oder mehrfach mit Donoratomen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, z.B. nicht-cyclische oder cyclische Ether, Alkohole, Ketale, Thioether oder Amine; beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, β-Hydroxyethyl, ω-Ethoxypropyl, (2-Ethylhexyloxy)-propyliden, Methoxyethoxypropyliden oder ω-Dimethylaminopropyl;
 - ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluor-
 - 40 methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrom-
 - 45 methyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrom-

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

11

- methyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- C₂-C₁₂-Alkenyl, bevorzugt C₂- bis ω -C₈-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω -Pentenyl, ω -Hexenyl, ω -Heptenyl, und ω -Octenyl;
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇- bis C₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- Silyl SiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Aryl ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- Siloxy OSiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Aryl ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- C₁-C₂-Alkoxy, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Heptoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- C₆-C₁₄-Aryl, das seinerseits substituiert ist mit einem oder mehreren C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl, Silyl SiR¹⁰R¹¹R¹², Siloxy OSiR¹⁰R¹¹R¹² oder C₁-C₁₂-Alkoxy, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

12

Bevorzugt sind R^{14} bis R^{16} gleich. R^{17} bis R^{22} sind unabhängig voneinander

- 5 - Wasserstoff,
 - C_1 - C_{18} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
 - ein- oder mehrfach halogeniertes C_1 - C_{12} -Alkyl wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
 - ein- oder mehrfach mit Donoratomen substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, z.B. nicht-cyclische oder cyclische Ether, Alkohole, Ketale, Thioether oder Amino; beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, β -Hydroxyethyl, ω -Ethoxypropyl, (2-Ethylhexyloxy)-propyliden, Methoxyethoxypropyliden oder ω -Dimethylaminopropyl;
 - C_2 - C_{12} -Alkenyl, bevorzugt C_2 - bis ω - C_8 -Alkenyl wie Vinyl, Allyl, But-3-en-1-yl, ω -Pentenyl, ω -Hexenyl, ω -Heptenyl, und ω -Octenyl;
 - C_3 - C_{12} -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 - C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
 - C_6 - C_{14} -Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
 45 - Silyl $SiR^{10}R^{11}R^{12}$, wobei R^{10} bis R^{12} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_7 - C_{15} -Aralkyl und C_6 - C_{14} -Aryl ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

13

- lyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylthexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 5 - Siloxy OSiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl und C₆-C₁₄-Aryl ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders
- 10 - bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 15 - C₁-C₁₂-Alkoxy, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 20 - C₆-C₁₄-Aryl, die ihrerseits substituiert sind mit einem oder mehreren C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₄-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl, Silyl SiR¹⁰R¹¹R¹², Siloxy OSiR¹⁰R¹¹R¹² oder C₁-C₁₂-Alkoxy, wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;
- 25 Bevorzugt sind R¹⁷, R¹⁹ und R²¹ jeweils gleich, und bevorzugt sind R¹⁸, R²⁰ und R²² jeweils Wasserstoff. Ganz besonders bevorzugt sind R¹⁷ bis R²² Wasserstoff. Die zur Synthese dieser ganz besonders bevorzugten Verbindungen notwendigen Triazacyclohexan-Liganden lassen sich besonders gut synthetisieren.
- 30 In einer besonderen Ausführungsform der allgemeinen Formel I c können zwei benachbarte Reste gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten 4- bis 9-gliedrigen Ring bilden können, beispielsweise können zwei Reste zusammen sein: C₃-C₉-Alkyliden wie
- 35 beispielsweise -(CH₂)₃- (Trimethylen), -(CH₂)₄- (Tetramethylen), -(CH₂)₅- (Pentamethylen), -(CH₂)₆- (Hexamethylen), -CH₂-CH=CH-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH₂-O-, -O-CH(CH₃)-O-, -O-CH-(C₆H₅)-O-, -O-CH₂-CH₂-O-, -O-C(CH₃)₂-O-, -N(CH₃)-CH₂-CH₂-N(CH₃)-, -N(CH₃)-CH₂-N(CH₃)- oder -O-Si(CH₃)₂-O-.
- 40 Die übrigen Variablen sind wie in Formel I a definiert.

Die Herstellung der Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I a bis c ist an sich bekannt. Geeignete Synthesen für Komplexe der allgemeinen Formel I a und b finden sich in DE-A 197 10

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

14

615, bei A. Döhring et al., *Organometallics* 2000, 19, 388 sowie bei J.C. Weber, Dissertation, MPI Mülheim/Ruhr, 1999.

Die Herstellung von Triazacycloalkan-Liganden ist an sich be-
 5 kannt. Die zur Synthese der ganz besonders bevorzugten
 Verbindungen der allgemeinen Formel I c, bei denen R¹⁷ bis R²³ je-
 weils Wasserstoff und die Reste R¹⁴ bis R¹⁶ jeweils gleich sind,
 lassen sich ganz besonders gut durch Vermischen von Formaldehyd
 beispielsweise in der Form von Formalin-Lösung und dem zugehöri-
 10 gen Amin R¹⁴-NH₂ synthetisieren. Verschiedene Synthesewege für
 diese Komplexliganden werden z.B. beschrieben in F. Weitzl, et al.
J. Am. Chem. Soc. 1979, 101 2728; M. Takahashi, S. Takamoto,
Bull. Chem. Soc. Japan 1977, 50, 3413; T. Arishima et al., *Nippon*
Kagaku Kaishi 1973, 1119; L. Christiansen et al. *Inorg. Chem.*
 15 1986, 25, 2813; L.R. Gahan et al., *Aust. J. Chem.* 1982, 35, 1119;
 B.A. Sayer et al., *Inorg. Chim. Acta*, 1983, 77, L63; K. Wieghardt
 et al., *Z. Naturforsch.*, 1983, 38b, 81 und I.A. Fallis et al., *J.*
Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 665.

20 Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich
 auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metall-
 salze wie z.B. Metallchloride oder Metallcarbonyle mit dem Ligan-
 den umsetzt, z. B. in P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg.*
Chem. 1987, 35, 329 oder G. P. Stahley et al., *Acta Crystall.*
 25 1993, C51, 18.

Damit vorstehende Komplexe der allgemeinen Formeln I a bis c ka-
 talytisch aktiv sind, werden sie mit einer Kationen-bildenden
 Verbindung aktiviert. Geeignete Kationen-bildenden Verbindungen
 30 sind ausgewählte Aluminium- oder Bor-Verbindungen mit elektronen-
 ziehenden Resten (z.B. Tris(pentafluorphenyl)boran, Tris(pentafluor-
 phenyl)aluminium, *N,N*-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenyl-
 borat, Tri-*n*-butylammonium-tetrakis-pentafluorphenylborat, *N,N*-
 Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bis(perfluormethyl)-phenylborat,
 35 Tri-*n*-butylammonium-tetrakis-(3,5-bis(perfluormethyl)-phenylborat
 sowie Tritylium-tetrakis(pentafluorphenylborat). Diese Aktivatoren
 für Komplexe der allgemeinen Formeln I a bis c sind in
 DE-A 199 35 407, in PCT/EP 0002716 bzw. in *Angew. Chem., Int.*
Ed., 1994, Bd. 33, S. 1877 beschrieben. Bevorzugt sind Dimethyl-
 40 anilinium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Tritylium-tetrakispen-
 tafluorphenylborat sowie Tris(pentafluorphenyl)boran.

Verwendet man Bor- oder Aluminiumverbindungen als Aktivatoren für
 die Komplexe der allgemeinen Formel Ia bis c, so setzt man sie im
 45 Allgemeinen in einem molaren Verhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1,

WO 01/98377

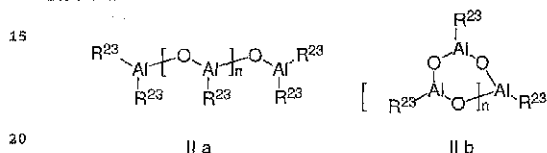
PCT/EP01/06823

15

bezogen auf M, ein; bevorzugt 1 : 3 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt 1 : 1,5 bis 1,5 : 1.

Eine andere geeignete Klasse Kationen-bildender Verbindungen sind 5 die Aluminoxane der allgemeinen Formel II a bis b.

Die Struktur der Aluminoxane ist nicht genau bekannt. Es handelt sich bei ihnen um Produkte, die durch vorsichtige partielle Hydrolyse von Aluminiumalkylen erhalten werden (s. DE-A 30 07 725). 10 Diese Produkte liegen nicht rein vor, sondern als Gemische von offenkettigen und cyclischen Strukturen des Typs II a und b. Diese Gemische liegen vermutlich in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander vor.



In Formel II a und b sind die Reste R^{23} unabhängig voneinander

- 25 - C_1 - C_{12} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt ist Methyl;
- 30 - C_3 - C_{12} -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 35 - C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl, oder
- 40 - C_6 - C_{14} -Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; und
- 45

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

16

n ist eine ganze Zahl von 0 bis 40, bevorzugt von 1 bis 25 und besonders bevorzugt von 2 bis 22.

In der Literatur werden auch käfigartige Strukturen für Alumin-oxane diskutiert (Y. Koide, S.G. Bott, A.R. Barron *Organo-metallics* 1996, 15, 2213-26; A.R. Barron *Macromol. Symp.* 1995, 97, 15-25). Unabhängig davon, wie die Struktur der Aluminoxane tatsächlich aussieht, sind sie als Aktivatoren für Komplexe von Übergangsmetallen der allgemeinen Formeln I a bis c geeignet.

10

Gemische verschiedener Aluminoxane sind in den Fällen besonders bevorzugte Aktivatoren, in denen in einer Lösung eines Paraffins, beispielsweise n-Heptan oder Isododekan, polymerisiert wird. Eine besonders bevorzugtes Gemisch ist das kommerziell bei der Firma

15

Witco GmbH erhältliche CoMAO mit einer Formel von $[(CH_3)_0,9(iso-C_4H_9)_0,1AlO]_n$.

Um die Komplexe der allgemeinen Formeln Ia bis c mit Aluminoxanen zu aktivieren, ist im Allgemeinen ein Überschuss von Aluminoxan, bezogen auf M, notwendig. Sinnvolle Molverhältnisse M : Al liegen im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 10 bis 1 : 10.000, bevorzugt 1 : 50 bis 1 : 1000 und besonders bevorzugt 1 : 100 bis 1 : 500.

Der gewählte Komplex der allgemeinen Formeln I a bis c und die Kationen-bildende Verbindung bilden zusammen ein Katalysatorsystem. Durch Zugabe einer oder mehrerer weiteren Aluminiumalkyl-Verbindungen der allgemeinen Formel $Al(R^{23})_3$, kann die Aktivität dieses Katalysatorsystems weiter gesteigert werden.

Durch Zugabe von weiterem Aluminiumalkyl der allgemeinen Formel $Al(R^{23})_3$, oder Aluminoxanen kann die Aktivität des Katalysatorsystems erhöht werden; Aluminiumalkyle der allgemeinen Formel $Al(R^{23})_3$, oder Aluminoxane können auch als Molmassenregler wirken. Ein weiterer effektiver Molmassenregler ist Wasserstoff. Besonders gut kann man die Molmasse durch die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit regeln.

Moderne großtechnische Herstellungsverfahren für Polyolefinwachse sind Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, Massepolymerisationsverfahren in flüssigem oder überkritischem Monomer sowie Gasphasenverfahren, wobei es sich bei letzteren um gerührte Gasphasen oder um Gasphasenwirbelschichtverfahren handeln kann.

Damit die Komplexe der allgemeinen Formeln I a bis c in Suspensionsverfahren, Massepolymerisationsverfahren oder Gasphasenverfahren eingesetzt werden können, ist es vorteilhaft, sie auf einem festen Träger zu immobilisieren. Andernfalls kann es zu

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

17

Morphologieproblemen des Polymers (Brocken, Wandbeläge, Verstopfungen in Leitungen oder Wärmetauschern) kommen, die zum Abschalten der Anlage zwingen. Geträgerte Komplexe der allgemeinen Formel I a bis c sind aus DE-A 199 35 407 bekannt.

5

Gut geeignete Monomere sind Ethylen und C₃- bis C₁₀-Alk-1-ene, also Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen. Vorzugsweise verwendet man Ethylen und/oder Propylen als Monomeren.

10

Die Monomeren können homopolymerisiert oder in jedem Verhältnis miteinander copolymerisiert werden. Bevorzugte Polyolefine, die den oxidierten Wachsen zugrunde liegen, sind Ethylenhomopolymerisate mit einer Dichte im Bereich von 0,90 bis 0,98 g/cm³, vorzugsweise im Bereich von 0,94 bis 0,97 g/cm³ und einem M_w, bestimmt mit der Methode der GPC wie oben beschrieben, im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 20000 g/mol.

20 Weiterhin eignen sich als Ausgangspolyolefine Ethylen/C₃- bis C₁₀-Alk-1-en-copolymerisate mit einem Gesamtgehalt an auf das Alk-1-en oder die Alk-1-ene zurückgehenden Struktureinheiten im Copolymeren im Bereich von 0,1 bis 15 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 mol-%, bezogen auf das Copolymer. Bevorzugte

25 Ethylen/Alk-1-en-copolymerisate sind Ethylen-Propylen-Copolymerisate mit einem Gehalt an, auf das Propylen zurückgehenden Struktureinheiten im Copolymerisat im Bereich von 0,1 bis 10 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 mol-%, bezogen auf das Copolymerisat. Die Copolymerisate haben im allgemeinen ein M_w, be-

30 stimmt mit der Methode der GPC wie oben beschrieben, im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 20000 g/mol.

Weitere bevorzugte Polyolefine, die den oxidierten Wachsen zugrunde liegen, sind isotaktische Propylen-Homopolymerisate mit einem Pentadengehalt mmmm an isotaktischen Pentaden, bestimmt mit der Methode der ¹³C-NMR-Spektroskopie, im Bereich von 90 bis 98 % und einem M_w, bestimmt mit der Methode der GPC wie oben beschrieben, im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol, vorzugsweise im Bereich

40 von 2000 bis 20000 g/mol.

Außerdem eignen sich auch Copolymerisate des Propylens mit Ethylen und /oder C₄- bis C₁₀-Alk-1-enen als Basispolyolefine. Diese Propylen-copolymerisate haben üblicherweise einen Gesamt-

45 gehalt an, auf das Ethylen und/oder die C₄- bis C₁₀-Alk-1-ene zurückgehenden, Struktureinheiten im Copolymeren im Bereich von 0,1 bis 15 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 mol-%, bezogen

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

18

auf das Copolymere. Bevorzugte Propylencopolymeren sind Propylen-Ethylen-Copolymerisate mit einem Gehalt an, auf das Ethylen zurückgehenden Struktureinheiten im Copolymerisat im Bereich von 0,1 bis 10 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 mol-%, bezogen auf das Copolymerisat. Die Propylencopolymerisate haben im allgemeinen ein M_w , bestimmt mit der Methode der GPC wie oben beschrieben, im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 20000 g/mol.

10 Die Monomeren werden in Gegenwart von Komplexen der allgemeinen Formeln I a bis c homo- oder copolymerisiert.

Geeignete Reaktoren zur Herstellung der Polymerisate oder Copolymerisate sind unter anderem kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinandergeschalteten Rührkesseln verwenden kann. Die Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Gasphase, in Suspension, in flüssigen und in überkritischen Monomeren oder in inerten Lösungsmitteln durchführen.

20

Die Oxidation der den oxidierten Wachsen zugrunde liegenden Polyolefine kann mit reinem Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen durchgeführt werden. Vorzugsweise verwendet man Luft zur Oxidation der Polyolefine. Zur Unterstützung der Oxidation kann man organische Peroxide, wie z.B. Di-tert.-butylperoxid zugeben; auch die Zugabe von Schwermetallsalzen wie Manganacetat ist denkbar. Weiterhin ist es möglich, anorganische oder organische Säuren zur Beschleunigung der Oxidationsreaktion zuzugeben. Geeignete anorganische Säuren sind Salzsäure oder Salpetersäure. Als organische Säuren sind Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren zu nennen. Geeignete Monocarbonsäuren haben 1 bis 3 C-Atome, wobei Ameisensäure und Essigsäure bevorzugt sind. Höhere Monocarbonsäuren sind aufgrund ihres unangenehmen Geruchs weniger bevorzugt. Geeignete Dicarbonsäuren haben 2 bis 6 C-Atome. Als bevorzugte Dicarbonsäuren seien Oxalsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Adipinsäure beispielhaft genannt. Besonders bevorzugte Dicarbonsäuren sind Weinsäure, Äpfelsäure und Adipinsäure; eine besonders bevorzugte Tricarbonsäure ist Zitronensäure. Da Essigsäure und Adipinsäure häufig im Verlauf der Oxidation gebildet werden, ist eine Zugabe von weiterer Säure aber nicht unbedingt notwendig.

Geeignete Oxidationsverfahren für Polyolefinwachse sind beispielsweise aus DE-A 20 35 706 prinzipiell bekannt.

45 In einem bevorzugten Verfahren setzt man das erfindungsgemäße Metallocen-Polyolefin, vorzugsweise ein Ethylenhomopolymerisat, in einem Rohrreaktor oder einem geführt Autoklaven bei einer

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

19

Temperatur im Bereich von 140 bis 350°C, vorzugsweise 150 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 100 bis 20000 kPa, vorzugsweise im Bereich von 500 bis 4000 kPa mit sauerstoffhaltigen Gasen, vorzugsweise Luft um. Die zugeführte Sauerstoffmenge liegt 5 dann in der Regel im Bereich von 0,1 bis 1000 l Sauerstoff/h·kg Wachs, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 50 l Sauerstoff/h·kg Wachs.

Die erhältlichlichen oxidierten Polyolefinwachse, insbesondere die 10 oxidierten Wachse aus Ethylenhomopolymerisat, haben ein Verhältnis von Säurezahl zu Verseifungszahl im Bereich von 1:1 bis 1:4, vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 1:2.

Die Säurezahl wird mittels Titration nach DIN 53402 bestimmt. Die 15 Verseifungszahl wird mittels Titration nach DIN 53401 bestimmt. Geeignete Säurezahlen sind 1 bis 150 mg KOH/g, bevorzugt 10 bis 50 mg KOH/g und besonders bevorzugt 15 bis 30 mg KOH/g. Der Schmelzpunkt der erfindungsgemäßen oxidierten Wachse, bestimmt mit der Methode der Differential Scanning Calorimetry (DSC), nach 20 DIN 51007 liegt üblicherweise in einem Bereich von 90 bis 125°C, vorzugsweise in einem Bereich von 110 bis 125°C.

Die Härte der erfindungsgemäßen oxidierten Wachse wird bestimmt mit der Methode der Kugeldruckhärte, nach DIN 50133 liegt 25 üblicherweise in einem Bereich von 800 bis 2000 N/mm², vorzugsweise in einem Bereich von 1000 bis 1500 N/mm².

Üblicherweise liegt die Viskosität der erfindungsgemäßen oxidierten Wachse, gemessen mit der Methode Ubbelohde-Schmelzviskosität 30 bei 140°C nach DIN 51562 im Bereich von 100 bis 10000 cSt, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 5000 cSt.

Die erfindungsgemäßen Wachse eignen sich gut als Überzugsmasse oder als Komponente in Überzugsmassen. Die Überzugsmasse zeichnet 35 sich in der Regel durch ihre hohe Härte und ihren hohen Glanz aus.

Beispielsweise sind die erfindungsgemäßen oxidierten Wachse besonders gut geeignet als Komponente in Bodenpflegemitteln oder 40 Lederpflegemitteln, insbesondere von Schuhpflegemitteln.

Arbeitsbeispiele

Herstellung von Probe 1

45 In einem 10-Liter-Stahlautoklav (Fa. Büchi) wurde 50 mg (67 µmol) (n-C₁₂H₂₅NCH₂)₃CrCl₃, (hergestellt analog zu Angew. Chem., Int. Ed., 1994, Bd. 33, S. 1877) gelöst in Toluol mit 14 ml 30% MAO

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

20

der Fa. Witco aktiviert, wobei ein Al:Cr-Verhältnis von 1000:1 eingestellt wurde. Es wurden 4 l Isobutan und 80 l (3,8 mol) Wasserstoff aufgepresst, danach wurde der Autoklav auf 90°C erwärmt. Anschließend wurden 40 bar Ethylen aufgepresst und 30 Minuten 5 polymerisiert, wobei der Druck durch Nachdosieren von Ethylen bei 40 bar gehalten wurde.

Die Polymerisation wurde durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen.

10

Der Versuch wurde dreimal wiederholt.

Ausbeute: 460 g, das entspricht einer Aktivität von 14000 kg PE(mol Crh).

15

Das so erhaltene Wachs hatte die folgenden Eigenschaften: Festpunkt 128,5°C; M_w : 5200 g, M_n : 2100 g. $M_w/M_n = 2,5$.

Als Vergleichsbeispiel V1 wurde Clariant-Wachs PE 130, hergestellt durch Ziegler-Natta-Katalyse, eingesetzt. Als Vergleichsbeispiel V2 wurde ein Polyethylenwachs, hergestellt durch Metallocen-Katalyse nach DE-A 196 17 230, verwendet.

Tabelle 1

25

Probe	Fp [°C]	Härte [bar]	Schmelzviskosität [140°C] [cSt]	Vinyl- und Vinyliden-Doppelbindungen/1000 C-Atome, bestimmt durch IR-Spektroskopie
1	128,5	1250	410	2,3
V1	128,7	1270	380	0,2
V2	128,3	1170	350	0,3

30

Fp: gemessen nach DIN 51007; Härte: gemessen nach DIN 50133

35

Beispiele 1, V1, V2

Die Oxidationen der Wachse 1, V1 und V2 (siehe Tabelle oben) wurden in einem gerührten (Impellerrührer) 1-1-Stahlautoklaven mit Druckhaltung durchgeführt. Man legte das zu oxidierende Wachs vor 40 (800 g) und erwärmte auf 160°C. Nachdem das Wachs geschmolzen war, wurde der Rührer eingeschaltet und Luft (30 l/h/kg) durchgeleitet. Die Reaktion wurde beim Erreichen der gewünschten Säurezahl abgebrochen, das oxidierte Wachs abgelassen und analysiert.

45

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

21

Tabelle 2

Proba	Fp [°C]	Härte [bar]	Schmelzviskosität (140°C) [cSt]	Säurezahl [mg KOH/g]
1	122,3	810	215	20,5
V1	117,2	660	150	20,5
V2	121,5	730	125	20,4

Die Säurezahl wurde nach DIN 53402 bestimmt.

Anwendungsbeispiele

Je 20 Teile Oxidatwachs aus den Beispielen 1 beziehungsweise den Vergleichsbeispielen V1 und V2 wurden mit 2 Gewichtsäquivalenten Morpholin und 5 Gewichtsäquivalenten Olein in 68 Gewichtsäquivalenten Wasser versetzt und im Druckautoklaven 15 min. bei 150°C erhitzt. Die so erhaltene Emulsion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und anschließend eine Probe zur Glanzmessung entnommen. 3 ml der Dispersion wurden in 60 mm Kastenrakel gefüllt und auf Leder aufgetragen; nach dem Tragen wurden dann die Glanzwerte [85°] gemessen (Gerät der Fa. Dr. Langco, UME-2-Gerät)

ohne Beschichtung: 5,8
 mit Dispersion aus Beispiel 1 9,7
 mit Dispersion aus Vergleichsbeispiel V1 6,4
 mit Dispersion aus Vergleichsbeispiel V2 8,6

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

22

Patentansprüche

1. Oxidierte Polyolefinwachse mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol, erhältlich durch Oxidation von Polyolefinen, die mittels Katalyse mit einem Single-Site-Katalysator auf Basis eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppen 5 bis 8 des Periodensystems der Elemente mit nicht mehr als einem Cyclopentadienyl-System pro Metallatom hergestellt wurden.
2. Oxidierte Wachse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Single-Site-Katalysator als katalytisch aktive Komponente einen Tri-pnicogen-cyclohexankomplex eines Übergangsmetalls der Gruppen 5 bis 8 des Periodensystems enthält.
3. Oxidierte Wachse gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Single-Site-Katalysator als katalytisch aktive Komponente einen 1,3,5-Triazacyclohexankomplex, einen 1,3-Diaza-5-phosphacyclohexankomplex oder einen 1,3,5-Triphosphacyclohexankomplex eines Übergangsmetalls der Gruppen 5 bis 8 des Periodensystems enthält.
4. Oxidierte Wachse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Single-Site-Katalysator einen Cr-Komplex als katalytisch aktive Komponente enthält.
5. Oxidierte Wachse nach Anspruch 1 bis 4, wobei als Polyolefine Ethylcnhomo- oder copolymerisate verwendet werden.
6. Oxidierte Wachse nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei das Verhältnis aus Säurezahl zu Verseifungszahl der oxidierten Wachse im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 4 liegt.
7. Verfahren zur Herstellung von oxidierten Polyolefinwachsen durch Oxidation von Polyolefinen mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol mit sauerstoffhaltigen Agenzien bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350°C, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyolefine solche einsetzt, die mittels Katalyse mit einem Single-Site-Katalysator auf Basis eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppen 5 bis 8 des Periodensystems der Elemente mit nicht mehr als einem Cyclopentadienyl-System pro Metallatom erhalten wurden.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als sauerstoffhaltiges Agens Luft verwendet.

WO 01/98377

PCT/EP01/06823

23

9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation unter Zugabe einer anorganischen oder organischen Säure durchführt.
- 5 10. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyolefine Ethylenhomo- oder copolymerisate verwendet.
11. Verwendung von oxidierten Wachsen gemäß den Ansprüchen 1 bis
10 5 in oder als Überzugmassen.
12. Verwendung von oxidierten Wachsen gemäß den Ansprüchen 1 bis
5 in oder als Bodenpflegemittel oder Lederpflegemittel.
- 15 13. Verwendung von oxidierten Wachsen gemäß den Ansprüchen 1 bis
5 in oder als Überzugmassen für Zitrusfrüchte.

20

25

30

35

40

45

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/098377 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: C08F 8/06 DECKERS, Andreas [DE/DE]; Schuker, 11, 55231
Fornbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06823 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juni 2001; (15.06.2001) (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 79 330.1 20. Juni 2000 (20.06.2000) (31) Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 7. November 2001

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MIHAN, Shahram Zur Erklärung der Zeichnungen Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/098377 A3

(84) Title: OXIDISED POLYOLEFIN WAXES

(84) Bezeichnung: OXIDIERTE POLYOLEFINWACHSE

(57) Abstract: The invention relates to a method whereby oxidised waxes are obtained through the oxidation of polyolefin which is produced by means of a single site catalysis of transition metal complex of the groups 5-8 of the periodic system, having a molecular weight M_n ranging from 1000 - 40000 g/mol.

(57) Zusammenfassung: Oxydierte Wachse, erhältlich durch Oxidation von Polyolefinen, die mittels Single-Site-Katalyse von Übergangsmetallkomplexen der Gruppen 5 bis 8 des Periodensystems der Elemente hergestellt sind, mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 1000 bis 40000 g/mol.

【手続補正書】

【提出日】平成14年8月17日(2002.8.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

周期表の第5族～8族の遷移金属の錯体を主成分とし金属原子1個当たり最大1個のシクロペンタジエニル構造を有するシングルサイト触媒を使用した触媒反応によって製造されるポリオレフィンの酸化によって得られる、分子量 M_w が1000～40,000g/molの範囲内の酸化ポリオレフィンワックス。

【請求項2】

前記シングルサイト触媒が、周期表の第5族～8族の遷移金属のトリ-ニコゲン-シクロヘキサン錯体を触媒活性成分として含む請求項1に記載の酸化ワックス。酸化ワックス。

【請求項3】

前記シングルサイト触媒が、周期表の第5族～8族の遷移金属の1,3,5-トリアザシクロヘキサン錯体、1,3-ジアザ-5-ホスファシクロヘキサン錯体、または1,3,5-トリホスファシクロヘキサン錯体を触媒活性成分として含む請求項1または2のいずれか1項に記載の酸化ワックス。

【請求項4】

前記シングルサイト触媒が、Cr錯体を触媒活性成分として含む請求項1から3のいずれか1項に記載の酸化ワックス。

【請求項5】

前記ポリオレフィンがエチレンホモポリマーまたはコポリマーを含む請求項1から4のいずれか1項に記載の酸化ワックス。

【請求項6】

酸価のけん化価に対する比が1:1～1:4の範囲である請求項1または2のいずれか1項に記載の酸化ワックス。

【請求項7】

分子量 M_w が1000～40,000g/molの範囲内のポリオレフィンを、140～350℃の範囲の温度で酸素剤を使用して酸化することによる酸化ポリオレフィンワックスの製造方法であって、周期表の第5族～8族の遷移金属の錯体を主成分とし金属原子1個当たり最大1個のシクロペンタジエニル構造を有するシングルサイト触媒を使用した触媒反応によって得ることができるポリオレフィンを使用することを含む方法。

【請求項8】

前記酸素剤が空気を含む請求項6に記載の方法。

【請求項9】

前記酸化が、有機酸または無機酸を添加して行われる請求項6または7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記ポリオレフィンがエチレンホモポリマーまたはコポリマーを含む請求項6から8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

コーティング組成物として、またはその成分としての請求項1から5のいずれか1項に記載の酸化ワックスの使用。

【請求項12】

床手入れ用または皮革手入れ用組成物として、またはその成分としての請求項1から5のいずれか1項に記載の酸化ワックスの使用。

【請求項 13】

柑橘類果実用のコーティング組成物として、またはその成分としての請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の酸化ワックスの使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/EP 01/06823
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F/06 //(C08F8/06,C08F10:00)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) PAQ, WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 196 17 230 A (BASF AG) 6 November 1997 (1997-11-06) cited in the application page 3, line 17 - page 7, line 16; claims 1-9	1-13
Y	EP 0 890 583 A (CLARIANT GMBH) 13 January 1999 (1999-01-13) cited in the application claims 1-10	1-13
Y	WO 98 04570 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 5 February 1998 (1998-02-05) cited in the application the whole document	1-13

-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" documents defining the general state of the art which is not deemed to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as indicated) "O" document relevant to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" new document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 July 2002		15/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5518 Patentplan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2050, Tx. 31 051 400 nl, Fax. (+31-70) 340-20 16		Authorized officer Permentier, W

Form PCT/ISA/10 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/06823
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK ⁷ C08F8/06 //(C08F8/06, C08F10:00) Nach der internationalen Patentsklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK ⁷ C08F C09D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) PAJ, WPI Data, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 17 230 A (BASF AG) 6 November 1997 (1997-11-06) in der Anmeldung angeführt Seite 3, Zeile 17 - Seite 7, Zeile 16: ansprüche 1-9	1-13
Y	EP 0 890 583 A (CLARIANT GMBH) 13 Januar 1999 (1999-01-13) in der Anmeldung angeführt ansprüche 1-10	1-13
Y	WO 98 04570 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 5 Februar 1998 (1998-02-05) das ganze Dokument	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die dem allgemeinen Stand der Technik bekannt, aber nicht als besonders betrachtet angesehen ist.</p> <p>"E" kleiner Dokument, das jedoch aus sich selbst den internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist.</p> <p>"L" Veröffentlichung, die publiziert ist, aber Patentanspruch, weil es nicht erschienen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in der Recherchebehörde gemessenen Veröffentlichung folgt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben).</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine nationale Offenbarung, eine Erfindung, eine Ausarbeitung oder andere Maßnahmen bezieht.</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem angegebenen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist.</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht korrespondiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegendes Prinzip oder der für zugrundeliegenden Thema angegeben ist.</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die besondere Erfindung kann sein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit betrachtet betrachtet werden.</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die besondere Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit betrachtet betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Veröffentlichung für einen Fachmann relevant ist.</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist.</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 3 Juli 2002 (3.07.2002)		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts 15 Juli 2002 (15.07.2002)
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde European Patent Office, P.O. Box 5510, Patentweg 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl Fax: (+31-70) 340-2010		Bevollmächtigter Beauftragter Permentier, W
Telefax:		Telefonat:

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AA02P AA03Q CA01 CA04 CA31 DA01 FA10 HA01 HB07 HB33
HC27
4J128 AA01 AB00 AC39 AC41 AC44 AC46 AC47 AD01 AD11 AD13
BA00A BA01B BB00A BB01B BC25B EB02 EB04 GA02