



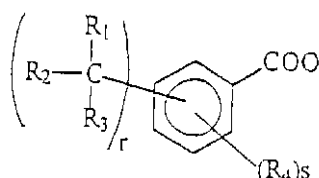
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、同一であるか、または異なるものであって、 H 、 Cl または Br 、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、または塩素または臭素を含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、から選択されるが、ただし、 $R_1 \sim R_5$ 残基の少なくとも 1 個は塩素または臭素、または塩素または臭素を含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール基から選択され、 q は $0 \sim 10$ である)

である、請求項 1 に記載の錯体。

【請求項 6】

$R - COO$ が

【化 1】

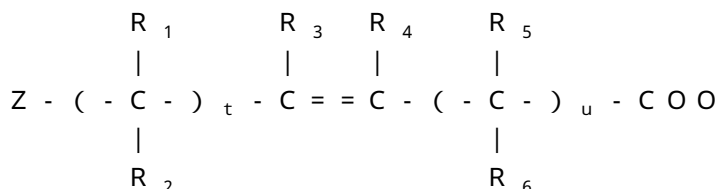


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は請求項 5 に記載の意味を有し、 r および s は、独立して、 $0 \sim 5$ であるが、 $r + s$ は 5 以下である)

である、請求項 1 に記載の錯体。

【請求項 7】

$R - COO$ が



(式中、 Z 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は、同一であるか、または異なるものであって、 H 、 Cl 、 Br 、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、または塩素または臭素を含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、から選択されるが、ただし、 Z および $R_1 \sim R_6$ 残基の少なくとも 1 個は塩素または臭素、または塩素または臭素を含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール基であり、 t および u は、独立して、 $0 \sim 10$ 、好ましくは $0 \sim 2$ である)

である、請求項 1 に記載の錯体。

【請求項 8】

R が、 $3 \sim 20$ 個の炭素原子を有し、塩素または臭素で、または塩素または臭素を含むヒドロカルビル基で置換されているシクロアルキル、ポリシクロアルキル、シクロアルケニル、ポリシクロアルケニルから選択される、請求項 1 に記載の錯体。

【請求項 9】

一般式 (I) を有するバナジウム錯体の製造方法であって、

a) 一般式 $RCOOTl$ (式中、 R は請求項 1 に記載の意味を有する) を有するタリウム (Tl) 塩を、ハロゲン化バナジウムと、脂肪族または芳香族の、エーテルまたは塩素化された炭化水素溶剤 (単独または混合物) 中、温度 $0 \sim 50$ で、 30 分間 ~ 6 時間 反応させる工程、

b) 反応により形成されたハロゲン化 Tl を分離する工程、および

c) バナジウム錯体を遊離させる工程

10

20

30

40

50

を含んでなることを特徴とする方法。

【請求項 10】

- オレフィン (共) 重合用の触媒系であって、

(a) 一般式 (I)



(式中、Rは、1～20個の炭素原子、および塩素および臭素から選択された1～6個のハロゲン原子を有する単官能性炭化水素基であり、Xは塩素または臭素であり、Lは電子供与体であり、 $p + n = 3$ 、4または5であり、nは1以上であり、mは0～3である)を有するバナジウム錯体、

(b) 一般式(II) $AlR_n X_m$ (式中、Rは $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり、Xは塩素または臭素であり、 $n + m = 3$ であるが、 $n = 0$ である化合物は除外する)を有する有機アルミニウム誘導体、および

(c) 所望により、再活性化剤からなることを特徴とする触媒系。

【請求項 11】

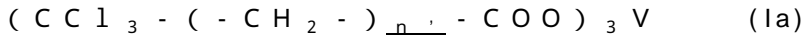
Xが塩素である、請求項10に記載の触媒系。

【請求項 12】

再活性化剤(c)が塩素化合物である、請求項10に記載の触媒系。

【請求項 13】

バナジウム錯体(I)が、一般式



(式中、 n' は0～2である)

を有する、請求項10に記載の触媒系。

【請求項 14】

有機アルミニウム誘導体(II)が一般式 AlR_3 を有し、Rが $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である、請求項10に記載の触媒系。

【請求項 15】

Rがイソブチルである、請求項14に記載の触媒系。

【請求項 16】

再活性化剤が存在しない、請求項14に記載の触媒系。

【請求項 17】

低または中程度の圧力、温度 - 5 ～ 75 における - オレフィンの液相中(共)重合方法であって、前記(共)重合を、請求項10に記載の触媒系の存在下で行なうことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、バナジウム系触媒、その製造方法、およびその、アルファ - オレフィンの(共)重合における使用に関する。より詳しくは、本発明は、バナジウム錯体、アルキルアルミニウムを基剤とする共触媒および、所望により、再活性化剤からなる触媒に関する。さらに、本発明は、該触媒の存在下における - オレフィンの(共)重合方法に関する。

【0002】

現在、バナジウム系触媒は、バナジウム錯体、アルキルアルミニウムおよび塩素化再活性化剤からなる。バナジウム錯体は、アルキルアルミニウムとの相互作用により形成される活性物質の前駆物質である。この物質は、重合を開始するが、同じアルキルアルミニウムにより容易に失活し、活性が低下する。再活性化剤は、活性物質を再構築する機能を有し、触媒の長い寿命を確保し、その結果、触媒活性を増大させる(G. Natta et al., Makromol. Chem., 81, 161-172, 1965、E. Adisson, J. Pol. Sc., Part A: Polymer Chemistry, Vol. 31, 831-839 頁、1993 参照)。しかし、触媒活性を有するためには、試薬の少なくとも1種を塩素化しなければならない(G. Natta et al., J. Polym. Sc., Vol. 51, 411-427, 1961参照)。実際、 $V(acac)_3 / AlEt_2Cl$ または $VC l_4 / Al(C$

10

20

30

40

50

$\text{V}(\text{acac})_3 / \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ の様な系は、エチレンとプロピレンの共重合では活性であるのに対し、 $\text{V}(\text{acac})_3 / \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ および $\text{V}(\text{acac})_3 / \text{AlMe}_3$ の様な他の、塩素を含まない系では重合体を与えないが、 Cl_3CCOOR や CCl_4 の様な塩素化再活性化剤をその系に加えると、活性になる (E. Adisson et al. J. Pol. Sc., Part A: Polymer Chemistry, Vol. 32, 1033-1041頁、1994参照)。

【0003】

触媒系の中に塩素が存在することは、触媒残留物、特に塩素、から精製する工程を含まない懸濁液における製法でエチレン-プロピレンエラストマー状共重合体 (EPR および EP(D)M) を製造する場合には特に有害である。このために、生成物の純度低下が避けられず、その結果、特定の用途 (例えばケーブル) に使用できなくなる。さらに、重合体中に無機塩素が存在すると、重合体を加工する際に塩酸が生じることがあり、酸防止添加剤の使用が必要になるために、製造コストが増加する。

したがって、塩素の含有量ができるだけ低く、この分野で公知の触媒の活性と同等以上の触媒活性を有するバナジウム触媒がなお必要とされている。

【0004】

ここで、残留塩素の含有量が低い共重合体を形成できる新規な触媒が開発された。これらの触媒は、配位子としてハロゲン化カルボキシル基を有するバナジウム錯体を基剤とする。

そこで本発明の第一の目的は、一般式 (I)

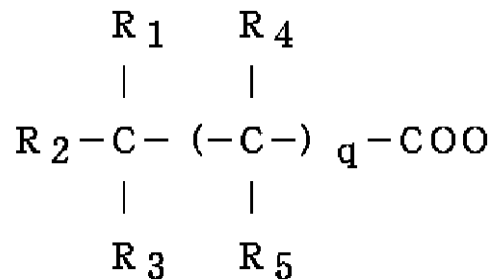


(式中、R は、1 ~ 20 個の炭素原子、および塩素および臭素から選択された 1 ~ 6 個のハロゲン原子、好ましくは塩素、を有する単官能性炭化水素基であり、X は塩素または臭素、好ましくは塩素であり、L は電子供与体であり、 $p + n = 3, 4$ または 5、好ましくは 3 であり、n は 1 以上であり、m は 0 ~ 3 である) を有するバナジウム錯体に関する。

【0005】

式 (I) 中の R - COO カルボキシル基の例は、下記の群から選択される。

1) R - COO =



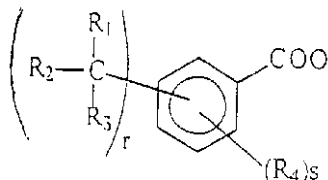
式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、同一であるか、または異なるものであって、H、Cl または Br、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、または塩素または臭素を含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、から選択されるが、ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 残基の少なくとも 1 個は塩素または臭素、または塩素または臭素を含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール基から選択され、q は 0 ~ 10 である。

これらの誘導体の例としては、 Cl_3COO 、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{COO}$ 、 $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ 、 CHCl_2COO 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{COO}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CClCOO}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{COO}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCOO}$ 、 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHClCOO}$ 、 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COO}$ 、および 2 - シクロプロピル - 2, 2 - ジクロロ - 酢酸があるが、これらに限定するものではない。

【0006】

2) R - COO =

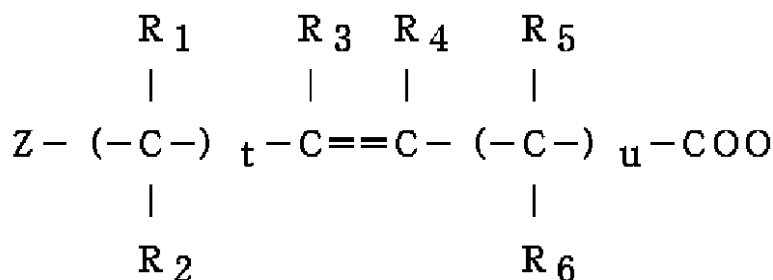
【化2】



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、同一であるか、または異なるものであって、 H 、 Cl または Br 、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、または塩素または臭素を含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、から選択されるが、ただし、 $R_1 \sim R_4$ 残基の少なくとも1個は塩素または臭素、または塩素または臭素を含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールであり、 r および s は、独立して、 $0 \sim 5$ であるが、 $r + s$ は $1 \sim 5$ である。これらの誘導体の例としては、 $Cl_3CC_6H_4COO$ 、 $ClCH_2C_6H_4COO$ 、 $ClCH_2C_6H_2Cl_2COO$ 、および C_6Cl_5COO があるが、これらに限定するものではない。

10

【0007】

3) $R - COO =$ 

20

式中、 Z 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は、同一であるか、または異なるものであって、 H 、 Cl 、 Br 、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、または塩素または臭素を含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、から選択されるが、ただし、 Z および $R_1 \sim R_6$ 残基の少なくとも1個は塩素または臭素、または塩素または臭素を含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール基であり、 t および u は、独立して、 $0 \sim 10$ 、好ましくは $0 \sim 2$ である。

30

これらの誘導体の例としては、 $Cl_3CH = CHCOO$ 、 $Cl_3CCl = CClCOO$ 、および $Cl_2 = CClCCl_2COO$ があるが、これらに限定するものではない。

【0008】

4) R が、 $3 \sim 20$ 個の炭素原子を有し、少なくとも1個の塩素または臭素で、または少なくとも1個の塩素または臭素を含むヒドロカルビル基で置換されているシクロアルキル、ポリシクロアルキル、シクロアルケニル、ポリシクロアルケニルから選択される $R - COO$ 。

40

これらの誘導体の例としては、2-クロロ-シクロヘキサンカルボン酸、2,2-ジクロロシクロプロパン-カルボン酸、2,2-3,3-テトラクロロシクロプロパン-カルボン酸、ペルクロロシクロヘキサンカルボン酸、およびシクロヘキサ-2-エン-2-トリクロロメチル-カルボン酸があるが、これらに限定するものではない。

L 、すなわち電子供与体、に関する限り、典型的な例は、アルキルおよびシクロアルキルエーテル、芳香族および脂肪族カルボン酸のアルキルエステル、脂肪族ケトン、脂肪族アミン、および脂肪族アルコールである。 L は好ましくはテトラヒドロフラン (THF)、ジメトキシメタン、およびジエトキシエタンから選択する。

【0009】

本発明の第二の目的は、一般式 (I) を有する錯体の製造方法であって、

50

a) 一般式 $RCOOTl$ (式中、Rは上記の意味を有する) を有するタリウム (Tl) 塩を、ハロゲン化バナジウム、好ましくは $VC l_3$ で、脂肪族または芳香族の、エーテルまたは塩素化された炭化水素 (単独または混合物) 中、好ましくは THF とジメトキシエタンの混合物中、温度 $0 \sim 50$ 、好ましくは $15 \sim 30$ で、30分間 ~ 6時間、好ましくは $1 \sim 4$ 時間処理する工程、

b) 反応により形成されたハロゲン化 Tl を分離、好ましくは濾過、する工程、および

c) バナジウム錯体を遊離させる工程

を含んでなる方法に関する。

【0010】

好ましい実施態様では、工程 (c) を、溶剤を蒸発させるか、または好適な析出剤、通常は炭化水素溶剤、好ましくはペンタン、を加えて錯体を析出させることにより行なう。

これらの合成の典型的な例 (これらの例に限定するものではない) を実験の項に記載するが、ここでは特に、 $VC l_3$ と Tl ($CC l_3 COO$) のモル比 $1/3$ の反応により $V(C C l_3 COO)_3$ を、 $VC l_3$ と $CH_2 Cl - C_6 H_4 COOTl$ のモル比 $1/3$ の反応により $V(CH_2 Cl - C_6 H_4 - COO)_3$ を、 $VC l_3$ と Tl ($CC l_3 COO$) のモル比 $1/2$ の反応により $V(C C l_3 COO)_2 Cl$ を、および $VC l_3$ と $CC l_3 CH_2 CH_2 COOTl$ のモル比 $1/3$ の反応により $V(C C l_3 CH_2 CH_2 COO)_3$ を製造する。

【0011】

本発明の第三の目的は、

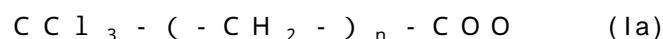
(a) 一般式 (I) を有するバナジウム錯体、

(b) 一般式 (II) $AlR_n X_m$ (式中、Rは $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり、Xは塩素または臭素、好ましくは塩素、であり、 $n + m = 3$ であるが、 $n = 0$ である化合物は除外する) を有する有機アルミニウム誘導体、および

(c) 所望により、好ましくは塩素化された再活性化剤

からなる、 α -オレフィン (共) 重合用の触媒系に関する。

一般式 (I) を有するバナジウム化合物の中で、RCOOが一般式 (Ia)



を有し、式中、nが $0 \sim 2$ の整数である化合物、すなわちトリクロロアセテート ($n = 0$)、トリクロロプロピオネート ($n = 1$)、およびトリクロロブチレート ($n = 2$) が特に効果的であることが分かった。

一般式 (II) を有する化合物の代表例は、 $AlEt_2 Cl$ (ジエチルクロロアルミニウム)、 $AlMe_3$ (トリメチルアルミニウム)、 $AlEt_3$ (トリエチルアルミニウム)、 $Al(i-Bu)_3$ (トリスイソブチルアルミニウム) である。

好ましい実施態様では、一般式 (II) を有する共触媒は、Rとして $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を有し、 $n = 3$ および $m = 0$ である。さらに好ましくは、Rはイソブチル基である。

【0012】

一般式 (II) を有する該共触媒と一般式 (I) を有する触媒のモル比は $1 \sim 500$ 、好ましくは $3 \sim 100$ 、より好ましくは $20 \sim 50$ である。

一般式 (II) を有する共触媒中で、mが0ではない場合、好ましい共触媒はジエチルクロロアルミニウムである。一般式 (II) を有する共触媒中で、 $m = 0$ である場合、好ましい共触媒はトリスイソブチルアルミニウムである。好ましい実施態様では、共触媒と触媒のモル比は $5 \sim 10$ である。

【0013】

再活性化剤は通常、塩素化有機化合物、例えばトリクロロ酢酸エチル、過塩素クロトン酸 n-ブチル、ジクロロマロン酸ジエチル、四塩化炭素、およびクロロホルム、から選択される。

可能な再活性化剤とバナジウムのモル比は $0 : 1 \sim 100 : 1$ 、好ましくは $1 : 1 \sim 40 : 1$ 、さらに好ましくは $1 : 1 \sim 10 : 1$ である。

一般式 (II) を有する共触媒中、mが0ではない場合、好ましい再活性化剤はトリクロロ酢

10

20

30

40

50

酸エチルであり、再活性化剤とバナジウムの好ましいモル比は4 : 1 ~ 10 : 1である。
一般式(II)を有する共触媒中、mが0である場合、好ましい再活性化剤は四塩化炭素であり、再活性化剤とバナジウムの好ましいモル比は10 : 1 ~ 50 : 1である。
好ましい実施態様では、再活性化剤を使用しない。

【0014】

本発明の触媒は、
- オレフィンの液相(溶液または懸濁液)中(共)重合において、低または中程度の圧力(15 ~ 50 ate)および温度 - 5 ~ 75 で使用することができる。
好ましい実施態様では、温度は25 ~ 60 であり、圧力は6 ~ 35 ateである。
こうして得られた重合体または共重合体は、平均分子量が非常に高い。分子量を低い値に調整する必要がある場合、分子量調整剤として水素を使用することができる。

10

【0015】

- オレフィンの(共)重合およびジエンとの三元共重合に使用する触媒は、アルキルアルミニウムを、脂肪族または芳香族炭化水素溶剤に溶解させたV錯体と、および所望により再活性化剤と接触させることにより、製造される。接触は別に、重合させるべきオレフィンの混合物無しに、1 ~ 30分間、好ましくは5 ~ 20分間の時間、温度0 ~ 50、好ましくは15 ~ 40 行なうか、または重合反応器中で、モノマー混合物の存在下で行なうことができる。この場合、3種類の試薬を個別に、またはこれらの中の2種類の混合物として加えることができる。触媒は好ましくは、溶剤(ヘプタンまたは液体プロピレン)、試薬混合物、および所望により、ターモノマー、をすでに含むオートクレーブ中にアルキルアルミニウムを入れ、V錯体を可能な再活性化剤と共にトルエンに入れた溶液を加えることにより、「その場で」製造する。

20

【0016】

本発明の触媒は、
- オレフィンの重合に、好ましくはエチレンの重合に、エチレンとプロピレンおよび高級
- オレフィンの共重合に、およびエチレンとプロピレンおよびジエンの三元共重合に使用し、密度が0.96 g/cm³ ~ 0.86 g/cm³である重合体を製造することができる。

エチレン-プロピレンの共重合によるEPRエラストマー系共重合体の製造およびエチレン-プロピレン-非共役ジエンの三元共重合によるEP(D)Mゴムの製造が特に好ましい。

【0017】

ジエンは、

- 直鎖を有する脂環式ジエン、例えば1,4-ヘキサジエンおよび1,6-オクタジエン、
- 分岐鎖を有する非環式ジエン、例えば5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエンおよび3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン、
- 単一の環を有する脂環式ジエン、例えば1,4-シクロヘキサジエンおよび1,5-シクロオクタジエン、
- 縮合され、ブリッジされた脂環式環を有するジエン、例えばメチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)および5-プロペニル-2-ノルボルネン

30

40

から選択することができる。

好ましい実施態様では、ジエンはENBまたは1-メチレン-2-ビニル-シクロペンタンである。

本発明の触媒により得られるEPRおよびEP(D)Mエラストマー状共重合体は、20 ~ 65モル%のプロピレンおよび15%を超えない量のENBを含む。水素の存在下で得られる重合体の重量平均分子量は50,000 ~ 500,000である。

【0018】

下記の例により本発明をより詳細に説明する。

実施例

下記の実施例に記載する ¹H-NMR分光法による分析は、Bruker MSL-200分光計で行

50

なった。

FTIR分光法による分析は、解像度 4 cm^{-1} および 64 走査を有するPerkin-Elmer 1800 FTIR分光計で行なった。

バナジウムの測定は、Perkin-Elmer Plasma IIと誘導連結したプラズマ分光計 (ICP) で原子放射検出 (AES) で行なった。

【0019】

総塩素量の測定は、Sc/Mo二重陽極管を備えたPhilips PW 1404/10逐次X線蛍光分光計 (XRF) で行なった。総塩素量は、無機塩素 (すなわち、Vおよび/またはAlに結合した塩素) および有機塩素 (すなわち、ヒドロカルビル残基に結合した塩素) の合計から得た。

測定は、バナジウム錯体のアルコール溶液を、2重量% HNO_3 のMilliQ水で、Vの測定には1:100、塩素の測定には1:1の比に希釈して行なった。VおよびClの濃度は、測定すべき元素 (VまたはCl) の滴定濃度が既知であり、試料の組成 (水、EtOH、 HNO_3) と等しい組成を有する基準溶液で得た校正曲線を基準にして計算した。

無機塩素の測定は、Titroprocessor 670および KNO_3 の飽和溶液を満たしたAg電極 (cod. 6.0404.000) (どちらもMetrohm) を使用して電位差測定により行なった。試料のアルコール溶液は3Mの H_2SO_4 で酸性化し、0.1Nの AgNO_3 で滴定した。

【0020】

分子量測定はゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により行なった。試料の分析は、1, 2, 4-トリクロロベンゼン (N, N'-m-フェニレンジマレイミドで安定化した) 中、135で、検出器としてWatersの示差屈折計を使用するWATERS 150-CVクロマトグラフで行なった。クロマトグラフィーによる分離は、細孔寸法 10^3 、 10^4 、 10^5 および 10^6 Åを有する一連の μ Styragel HTカラム (Waters) を使用し、溶離液の流量1ml/分を設定して行なった。

得られたデータをMaxima 820ソフトウェアバージョン3.30 (Millipore) で処理した。

数平均分子量 (Mn) および重量平均分子量 (Mw) の計算に使用する校正曲線は、分子量6, 500, 000 ~ 2, 000のポリスチレン標準試料を使用し、線状ポリエチレンおよびポリプロピレンに有効なMark-Houwink等式を適用して作成し、分子量の値はScholteの等式を使用して重合体の組成に関して補正した。

【0021】

重合体中のプロピレン含有量は、フィルム形態にある試料で、解像度 4 cm^{-1} および 64 走査を有するPerkin-Elmer 1800 FTIR分光計を使用し、エチレン-プロピレン共重合体では 4390 および 4255 cm^{-1} における吸収帯を測定することにより、エチレン-プロピレン-ENBターポリマーでは 4390 、 4330 、 4255 および 1688 cm^{-1} における吸収帯を測定し、それぞれ既知の組成を有する共重合体およびターポリマーで作成した校正曲線に基づいて決定した。

【0022】

実施例 1

比較用触媒 (I) $\text{V}(\text{C}_2\text{Cl}_3 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3)_3$ の合成

アセチルアセトン ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$) 3g (15ミリモル) を Na_2CO_3 (0.79g、100ml中75ミリモル) 水溶液に加え、この混合物を室温で15分間強く攪拌する。次いで、クロロホルム100mlを加え、 VCl_3 0.79g (5ミリモル) を水50mlに溶解させた溶液を滴下して加える。この混合物を室温で2時間攪拌すると、有機相が褐色になるが、水相は無色のままである。有機相を分離し、溶剤を蒸発させる。明褐色の固体2.9gが得られる。

収率: 90%、V: 7.48%、Cl: 44%、Cl/V = 8.6

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 中、ppm): シス異性体 - 56.8 ppm (CH_3)、44 ppm (CH)、トランス異性体 - 73、61、54 ppm (CH_3)、65、51、35 ppm (CH)。

【0023】

実施例 2触媒 V (CCl₃COO)₃ (THF)_n の合成

2 a) 三塩化酢酸タリウム - Tl (CCl₃COO) の合成

固体 CCl₃COOH 5.1 g (0.031 ミリモル) を、Tl₂CO₃ 7.0 g (0.0149 ミリモル) をメタノール 100 ml に入れた懸濁液に加え、この混合物を室温で攪拌する。次いで、溶液を濾過し、濾液を 15、20 mmHg で蒸発させる。得られた固体をエチルエーテル (10 × 50 ml) で洗浄し、10⁻³ mmHg で乾燥させる。三塩化酢酸タリウム 10.1 g が白色固体の形態で得られる。

収率：92%。IR (ペースト中)：1540 cm⁻¹ (ν_{CO})

【0024】

2 b) バナジウム錯体(II) V (CCl₃COO)₃ (THF)₁ の合成

TlCCl₃COO 8.43 g (23 ミリモル) を THF 70 ml に溶解させた溶液を、VCl₃ (THF)₃ (Aldrich - 97%) 2.86 g (7.7 ミリモル) を THF 60 ml に溶解させた溶液に徐々に加える。室温で 4 時間反応させることにより、白色固体 (TlCl) が沈殿し、赤色から緑がかった褐色に変色する。沈殿物を濾過し、溶剤を蒸発させ、真空下で乾燥させる。明るい緑色の固体 4.5 g が得られる。

収率：97%、V：7.98%、Cl：50%、Cl/V = 9.1、IR (ペースト)：1600 ~ 1800 cm⁻¹ (ν_{CO₂}, 非対称)、1403 cm⁻¹、1263 cm⁻¹ (ν_{CO₂}, 対称)。

【0025】

2 c) 触媒 IIa V (CCl₃COO)₃ (THF)_{1.9} の合成

TlCCl₃COO 8.4 g (22.8 ミリモル) を THF 300 ml に溶解させた溶液を、VCl₃ (THF)₃ (L.E. Manzer, Inorg. Synthesis, 21, 135, (1982)) 28.5 g (76.2 ミリモル) を THF 300 ml に溶解させた溶液に徐々に加える。室温で 4 時間反応させることにより、TlCl が沈殿し、最初は赤色であった懸濁液が緑色に変色する。沈殿物を濾過し、溶剤を蒸発させる。得られた生成物をさらに THF 200 ml およびペンタン 600 ml に溶解させ、-40 に 2 時間冷却する。沈殿した固体を濾過し、ペンタンで洗浄し、室温で 30 時間乾燥させる。緑色の生成物 47.5 g が得られる。

収率：91%、V：7.42%、Cl：47.9%、Cl/V = 9.3、THF/V = 1.88 (ν_H - NMR, CD₃CN)

IR (ペースト)：1650 ~ 1800 cm⁻¹ (ν_{CO₂}, 非対称)、1263 cm⁻¹ (ν_{CO₂}, 対称)。

【0026】

2 d) 触媒 (IIb) V (CCl₃COO)₃ の合成

触媒 (IIa) 400 mg をトルエン約 20 ml に溶解させる。数分後、沈殿物が溶液から分離し始める。この懸濁液を室温で 4 日間放置し、次いで濾過し、固体を真空下で乾燥させ、明るい緑色の固体 200 mg を得る。

収率：50%、V：9%、Cl：57.1%、Cl/V = 9.3、

THF = (ν_H - NMR, CD₃CN)：痕跡量、IR (ペースト)：1645 cm⁻¹ (ν_{CO₂}, 非対称)、1403 cm⁻¹ (ν_{CO₂}, 対称)。

【0027】

実施例 3触媒 (III) - V (CH₂Cl - C₆H₄ - COO)₃ の合成

500 ml のフラスコ中で VCl₃ (Aldrich - 97%) 0.92 g (5.8 ミリモル) をトルエン 150 ml に懸濁させ、3 - クロロメチル安息香酸 (CH₂Cl - C₆H₄ - COOH, Fluka) 3 g (17.6 ミリモル) をトルエン 50 ml に入れた懸濁液を加える。気体状 NH₃ を約 2 時間吹き込むことにより、最初は紫色の懸濁液が褐色になる。5 時間還流加熱した後、懸濁液は緑色になる。形成された塩化アンモニウムを濾別し、濾液を真空下で蒸発させる。緑色の生成物 1 g が得られる。

収率：30%、V：8.39%、Cl：16.4%、Cl/V = 2.9

10

20

30

40

50

【0028】

実施例4

触媒(IV) - $V(CCl_3COO)_2Cl$ (THF)₁ の合成

VCl_3 (THF)₃ (Aldrich-97%) 3.7g (10ミリモル)をTHF 100mlに溶解させる。得られた溶液に、 CCl_3COOTl 7.3g (20ミリモル)をTHF 80mlに溶解させた溶液を(約3.5時間かけて)徐々に加える。室温で約1時間反応させる。沈殿物($TlCl$)が形成され、懸濁液は赤色から褐色に変化する。沈殿物を濾過し、溶剤を蒸発させ、固体を真空下で乾燥させる。得られた固体を(それぞれ50mlの)ペンタンで3回洗浄し、濾過し、ポンプで乾燥させる。

収率: 83%、V: 10.54%、Cl合計: 51.35%、Cl無機: 7.33%、Cl合計/V = 7、Cl無機/V = 1

10

【0029】

実施例5

触媒(V) - $V(CCl_3CH_2CH_2COO)_3$ (THF)₁ の合成

5a) 4, 4, 4 - トリクロロ - ブチロ - ニトリルの合成 (Bruson H.A. et al. J. Am. Chem. Soc. 67, 601, (1945))

機械的攪拌機、滴下漏斗および窒素気流に接続した2ライン部品、および温度計を備えた三口フラスコに、 $CHCl_3$ 242ml (3.02ミリモル)、 $[C_6H_5CH_2N]^+ [(CH_3)_3Cl]^-$ 36.0g (0.196モル、BTMACI) およびKOH 11.0g (0.196モル)を水27mlに入れた液を加える。低温調節装置を使用して0~5℃に冷却した後、 $CH_2=CHCN$ 300ml (4.56モル)を約3時間かけて加える。混合物をこの温度で24時間攪拌する。反応混合物を3回水洗する。水相をエチルエーテルで抽出する。エーテル相およびクロロホルム相を合わせ、濃縮する。混合物を蒸留し、91~103℃ (16mmHg)の画分を集める。得られた蒸留物91.0gはフラスコ中で固化する。

20

収率: 17%

¹H-NMR (CDCl₃中、ppm): 3.08 (2H, t)、2.85 (2H, t)、IR (ペースト中): 2260 cm⁻¹ (C≡N)

【0030】

b) 4, 4, 4 - トリクロロ - 酪酸の合成

30

4, 4, 4 - トリクロロ - ブチロニトリル 40.5g (0.236モル) および濃HCl 170mlを250mlフラスコに入れる。この混合物を60℃で6時間攪拌する。沈殿した固体の酸を濾過し、水洗し、機械的ポンプで乾燥させる。4, 4, 4 - トリクロロ - 酪酸 43.4g が得られる。

収率: 97%、融点 54.8℃ (文献値 55℃)、

¹H-NMR (CDCl₃中、ppm): 10.82 (1H, s 広)、3.15 (2H, t)、2.92 (2H, t)。

IR (ペースト中): 3260 cm⁻¹ (OH)、1720 cm⁻¹ (CO)

【0031】

c) 4, 4, 4 - トリクロロ - 酪酸タリウム の合成

40

$CCl_3CH_2CH_2COOH$ 12.0g (0.063モル)をメタノール 20mlに入れた溶液を、 Tl_2CO_3 12g (0.026モル)をメタノール 100mlに入れた懸濁液に加え、攪拌する。この混合物をメタノール 50mlで希釈し、室温で2時間攪拌する。次いで、溶液を濾過し、濾液を20℃、20mmHgで蒸発させる。得られた固体をエチルエーテル (10×50ml)で洗浄し、10⁻³mmHgで乾燥させる。タリウム塩 17.6g が白色固体として得られる。

収率 86%

¹H-NMR (CD₃OD中、ppm): 3.01 (2H, t)、2.62 (2H, t)

IR (ペースト中): 1540 cm⁻¹ (CO)

【0032】

50

d) バナジウム錯体(V)の合成

$VCl_3(THF)_3$ 3.19 g (8.54ミリモル)を無水THF 160 mlに溶解させた溶液を250 mlの三口フラスコに入れる。固体の $CCl_3CH_2CH_2COOTl$ 10.11 g (26.61ミリモル)を徐々に加える。溶液が透明な赤色から暗緑色に変色する。溶液を約4時間攪拌する。この溶液を濾過し、緑色の濾液を真空下で蒸発させる。得られた固体を 10^{-3} mmHgで24時間乾燥させる。錯体4.44 gが得られる。収率75%、V:7.55%、Cl:50.2%、Cl/V=9.5

【0033】

実施例6

触媒(VI) - $V(CHCl_2COO)_3(THF)_1$ の合成a) ジクロロ酢酸タリウム $Tl(CHCl_2COO)$ の合成

CCl_2HCOOH 3.5 ml (0.045モル)をメタノール20 mlに入れた溶液を、 Tl_2CO_3 9.37 g (0.020モル)をメタノール100 mlに入れた懸濁液に加え、攪拌する。この混合物をメタノール50 mlで希釈し、室温で2時間攪拌する。次いで、溶液を濾過し、濾液を15、20 mmHgで蒸発させる。得られた固体をエチルエーテル(10 x 50 ml)で洗浄し、 10^{-3} mmHgで乾燥させる。タリウム塩10.2 gが白色固体として得られる。

収率76%

 ^1H-NMR (CD_3OD 中、ppm): 5.93 (1H, s)IR (ペースト中): 1580 cm^{-1} (C=O)

【0034】

b) バナジウム錯体(VI)の合成

$VCl_3(THF)_3$ 3.21 g (0.00863モル)を無水THF 250 mlに入れた液を、アルゴン雰囲気中で、500 mlの試験管に入れ、 $Tl(CHCl_2COO)$ 8.58 g (0.02589モル)を加える。15時間後、 $TlCl$ を濾過し、THFで洗浄する。溶剤を蒸発させ、緑色残留物が固化し難いので、固体を機械的ポンプで50 で乾燥させる。錯体2.6 gが得られる。

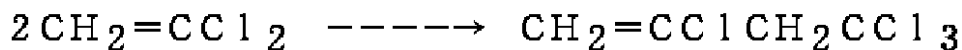
収率59%、V:10.06%、Cl:37.5%、Cl/V=5.4

【0035】

実施例7

触媒(VII) - $V(CCl_3CH_2COO)_2(THF)_1$ の合成

a) 2, 4, 4, 4 - テトラクロロプロト - 1 - エンの合成



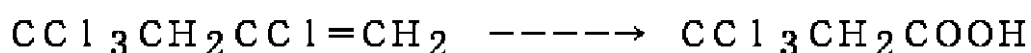
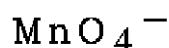
機械的攪拌機、窒素気流に接続した部品、および温度計を備えた三口フラスコに、1, 2 - ジクロロエタン80 mlおよび1, 1 - ジクロロエチレン166.6 ml (2.46モル)を入れる。混合物を-70 に冷却し、無水 $AlCl_3$ 14 g (0.105モル)を加える。温度を徐々に-25 に上げ、混合物を8時間攪拌する。溶液は暗青色になる。次いで、温度が-20 を超えない様に水および氷で加水分解する。溶液を塩化メチレンで抽出し、中性になるまで水洗し、 Na_2SO_4 で除湿する。過剰の溶剤を30、20 mmHgで蒸留する。残留物を0.9 mmHgで蒸留し、生成物53.0 gが得られる。

収率: 22.3%

 ^1H-NMR ($CDCl_3$ 中、ppm): 5.6 (1H, t)、5.55 (1H, t)、3.67 (2H, s)

【0036】

b) 3, 3, 3 - トリクロロプロピオン酸の合成



機械的攪拌機および温度計を備えた750mlフラスコに、テトラクロロブテン6g、炭酸ナトリウム1g、水250mlおよび過マンガン酸カリウム13.7gを入れる。混合物全体を攪拌し、水および氷で温度を45℃に維持する。続いて、テトラクロロブテン6gおよび KMnO_4 13.7gを15分間の規則的な間隔で、5回、テトラクロロブテンの合計が30gになる様に加える。

次いで、重亜硫酸ナトリウム54.0gを、十分な希硫酸と共に加え、透明な溶液を形成する。溶液をエチルエーテルで抽出し、水洗し、硫酸ナトリウムで除湿し、溶剤を蒸発させる。酸15.0gが黄色固体として得られる。

収率：45%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中、ppm) : 10.50 (1H, s 広い)、3.83 (2H, s)

【0037】

c) 3,3,3-トリクロロプロピオン酸タリウム Tl ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{COO}$) の合成
3,3,3-トリクロロプロピオン酸5.14g (0.029モル)を、 Tl_2CO_3 6.80g (0.0145モル)をメタノール100mlに入れた懸濁液に加え、攪拌する。この混合物を室温で一晩攪拌する。次いで、溶液を濾過し、濾液を15、20mmHgで蒸発させる。得られた固体をエチルエーテル(10×50ml)で洗浄し、 10^{-3} mmHgで乾燥させる。タリウム塩10.05gが白色固体の形態で得られる。

収率89.6%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD 中、ppm) : 4.85 (2H, s)

【0038】

d) バナジウム錯体(VII) の合成

結晶 VCl_3 2.5g (0.0067モル)、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{COOTl}$ 7.34g (0.019モル)および混合物全体を溶解させるためのTHFを500mlの試験管に入れる。この混合物を約15時間攪拌し、次いで濾過し、濾液を真空下で乾燥させ、緑色固体5.12gが得られる。

収率、V : 9.84%、Cl : 43.5%、Cl/V = 6.3

【0039】

実施例8

触媒(VIII) - V ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO}$)₃ (THF)₂ の合成

a) 2,2-ジクロロプロピオン酸タリウム Tl ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO}$) の合成

2,2-ジクロロプロピオン酸6.83g (0.0477モル)を、 Tl_2CO_3 11.28g (0.0248モル)をメタノール180mlに入れた懸濁液に加え、攪拌する。この混合物を室温で一晩攪拌する。次いで、溶液を濾過し、濾液を15、20mmHgで蒸発させる。得られた固体をエチルエーテル(10×50ml)で洗浄し、 10^{-3} mmHgで乾燥させる。タリウム塩15.05gが白色固体の形態で得られる。

収率：93.8%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD 中、ppm) : 4.5 (3H, s)

【0040】

b) バナジウム錯体(VIII)の合成

$\text{VCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ 1g (2.66ミリモル)を無水THF $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO}$ Tl 60mlに溶解させた溶液を、アルゴン雰囲気中で、150mlの試験管に入れる。固体2.81g (8.06ミリモル)を徐々に加える。この混合物を約4時間攪拌し、次いで濾過する。緑色溶液を蒸発させ、得られた固体を 10^{-3} mmHgで24時間乾燥させる。錯体1.29gが得られる。

収率：87%、V : 8.21%、Cl : 30.7%、Cl/V = 5.4

【0041】

実施例9

触媒(IX) - V ($\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCOO}$)₃ (THF)₁ の合成

a) 4,4,4-トリクロロ-ブト-2-エン酸の合成

10

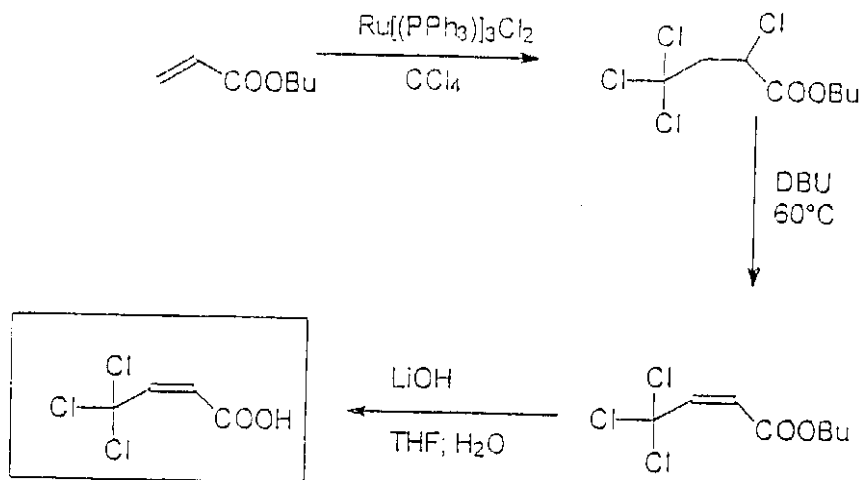
20

30

40

50

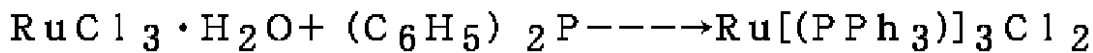
【化3】



【0042】

二塩化トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムの合成

MeOH

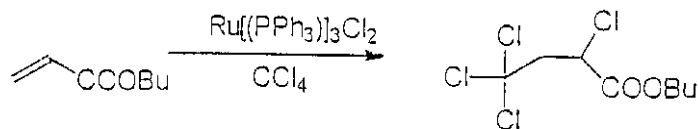


$\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.5 gをアルゴン雰囲気中で無水メタノール150 mlに溶解させ、その溶液を5分間還流させる。次いで、溶液を室温に戻し、トリフェニルホスフィン2.3 gを加える。溶液を再度3時間還流する。続いて溶液を室温に冷却し、得られた固体を濾過し、機械的ポンプで乾燥させる。

【0043】

4,4,4,2-テトラクロロブタン酸ブチルの合成

【化4】

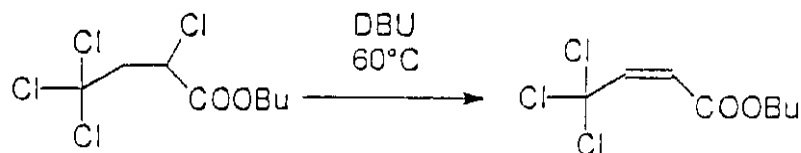


アクリル酸ブチル12 g(94ミリモル)、 $\text{RuCl}_2[\text{PPh}_3]_3$ 200 mgおよび四塩化炭素28 mlをアルゴン雰囲気中で500 mlフラスコに入れる。混合物を90 に約4時間加熱する。反応の完了はGC管理により観察する。混合物を冷却し、石油エーテルを加え、沈殿したトリフェニルホスフィンを濾過する。溶剤を蒸発させ、粗製物13 gが得られるので、これを次の工程に直接使用する。

【0044】

4,4,4-トリクロロ-ブト-2-エン酸ブチルの合成

【化5】



4,4,4,2-テトラクロロブタン酸ブチル6 g(22.4ミリモル)を無水トルエン20 mlに入れた液を不活性ガス雰囲気中で250 mlフラスコ中に入れ、1,8-ジアザビ

50

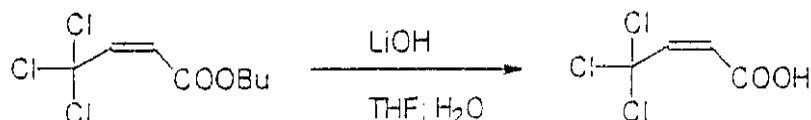
シクロ[5.4.0]ウンデカン-7-エン(DBU) 5 mlを加えて発熱させる。温度を3時間60 にする。反応の完了をGC管理により観察し、混合物を冷却し、水を加え、混合物をエチルエーテルで抽出し、 Na_2SO_4 で除湿する。溶剤を蒸発させ、シリカゲル上クロマトグラフィー(溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=9/1)で精製した後、残留物4 gが得られる。

収率: 76%

【0045】

4,4,4-トリクロロブト-2-エン酸の合成

【化6】



4,4,4-トリクロロブト-2-エン酸ブチル 3 g (0.0128 mol)をTHF 300 ml中に含む溶液に、 LiOH 17.82 gを水20 mlに入れた液を加える。混合物を室温で1時間攪拌する。次いで、1N HCl を加えて混合物のpHを中性にし、酢酸エチルで抽出し、 Na_2SO_4 で除湿する。溶剤を減圧下で蒸発させ、石油エーテルで洗浄した後、固体2.1 gが得られる。

収率: 87%

【0046】

b) 4,4,4-トリクロロブト-2-エン酸タリウムTl ($\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCOO}$)の合成

4,4,4-トリクロロブト-2-エン酸 1.56 g (8.4ミリモル)を、 Tl_2CO_3 1.94 g (4.2ミリモル)をメタノール80 mlに入れた懸濁液に加え、攪拌する。この混合物を室温で4時間攪拌する。次いで、溶液を濾過し、15、20 mmHgで蒸発させる。得られた固体をエチルエーテル(10 x 50 ml)で洗浄し、 10^{-3} mmHgで乾燥させる。タリウム塩3.0 gが白色固体の形態で得られる。

収率: 91.2%

【0047】

c) バナジウム錯体(IX)の合成

$\text{VCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ 0.80 g (2.15ミリモル)を無水THF 60 mlに溶解させた溶液を、アルゴン雰囲気中で、150 mlの試験管に入れる。 $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCOOTl}$ 3 g (6.54ミリモル)を徐々に加える。溶液が変色する。この溶液を約4時間攪拌し、次いで濾過する。緑色溶液を洗浄し、蒸発させ、得られた固体を 10^{-3} mmHgで24時間乾燥させる。錯体1.40 gが得られる。

収率: 95%、V: 7.12%、Cl: 40.5%、Cl/V = 9.3

【0048】

実施例10

触媒(X) - $\text{V}(\text{o-Cl, m-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-COO})_3$ の合成

2,4-ジクロロフェニル酢酸(Acros) 11.3 g (55ミリモル)をトルエン150 mlに入れた懸濁液を、サイホンにより、 VCl_3 (Aldrich、97%) 2.9 g (18.2ミリモル)をトルエン100 mlに入れた懸濁液に加える。気体状 NH_3 を反応混合物中に2時間吹き込むと、白色固体(酸のアンモニウム塩)が形成され、懸濁液が紫色から褐色に変色する。次いで、混合物を還流温度に5時間加熱すると、懸濁液は緑色になる。この懸濁液を真空下で蒸発させて濃縮し、形成された塩化アンモニウムを濾別する。濾液を蒸発させ、固体の明緑色生成物12 gが得られる。

収率100%、V: 7.82%

【0049】

10

20

30

40

50

実施例 1 1エチレン - プロピレンの溶液中共重合

触媒移動用のピュレット、プロペラ攪拌機、温度調節用サーモスタットに接続した熱電対および加熱ジャケットを備えた2リットル鋼製反応器を有するBuchi オートクレーブに、真空 - 窒素を少なくとも3回、90 で合計約2時間加える。各試験の前に、90 で攪拌しながら、無水ヘプタン500mlおよびAl(i-Bu)₃ 5mlを含む溶液を約2時間保持することにより、反応器を洗浄する。底部にあるバルブを使用し、軽い窒素圧およびヘプタン1リットルおよび所望のAl/V比に対応する型および量のアルキルアルミニウムを含む溶液で、反応器の内容物を排出する。0.2 atmの水素、プロピレン200g(4.9 atm)およびエチレン7g(1 atm)を順に加えてオートクレーブを加圧し、混合物全体を30 にサーモスタット調節する。この段階で、バナジウム錯体0.042ミリモルをトルエン10mlに溶解させた溶液、および所望により、所望の再活性化剤/バナジウム比に対応する型および量の再活性化剤を、僅かに過剰の窒素圧を作用させ、オートクレーブのヘッドに配置されたピュレットを使用して導入する。触媒を導入した後、この系を、エチレン流により一定圧に維持しながら、所望の時間放置する。最後に、反応器の内容物を、底部のバルブを使用し、加圧下で排出し、約3リットルのエタノール中に凝固させる。重合体を濾別し、アセトンで洗浄し、真空下、40 で約8時間乾燥させる。

【0050】

実施例 1 2液体プロピレン中におけるエチレン - プロピレン - ENBの共重合

磁気ドラッグアンカー攪拌機および温度調節用の熱交換器に接続した外部ジャケットを備えた0.5リットル圧力反応器中で重合を行なう。反応器を予め、温度80 で少なくとも2時間真空下(0.1パスカル)に保持して掃気する。23 で、液体「重合グレード」プロピレン120gおよび所望により水素およびジエン(ENB)を表6および7に示す量で供給する。反応器を重合温度40 に加熱し、所望量のアルキルアルミニウムを導入し、次いで、浸漬したパイプを使用し、所望の平衡圧(20~22atm)に達するまで「重合グレード」の気体状エチレンを供給する。これらの条件下で液相中のエチレン濃度は、系の総圧に応じて8~12%である。最後に、所望量のバナジウム塩のトルエン溶液(懸濁液)を不活性ガス流中で金属容器に移し、そこから、窒素の過圧により、反応器中に供給する。

重合反応は40 で行ない、エチレンを連続的に供給し、反応した部分を補給することにより、総圧を一定に維持する様に注意する。1時間後、エチレン供給を止め、残留モノマーの急速な脱気により、重合を停止する。重合体を回収し、エチルアルコールで洗浄し、60、1パスカルで少なくとも8時間乾燥させる。

【0051】

表の説明

表1~5は、H₂の存在下におけるエチレン - プロピレンの溶剤中共重合試験の結果を示し、表6および7は、H₂の存在下並びに不存在下で行なった液体プロピレン中でのエチレン - プロピレン - ジエンの共重合および三元共重合試験の結果を示す。比較例は、EP(D)Mの重合で公知の触媒である、アセチルアセトン酸および塩素化アセチルアセトン酸配位子を含むV錯体V(CH₃-CO-CH-CO-CH₃)₃およびV(CCl₃-CO-CH-CO-CH₃)₃の存在下で行なった試験に関する。

【0052】

表1のデータから、本発明の触媒(II~V)が、DEACおよびETAの存在下で、V(acac)₃を基剤とする触媒系と(バナジウムおよび塩素の両方に関する触媒活性および重合体の特性に関する限り)類似の触媒系を形成することが分かる。

表2のデータから、本発明の触媒(II~V)は、トリアルキルアルミニウムの存在下で、触媒活性が無いV(acac)₃、および製造される重合体の量が20分の1であるトリクロロアセチルアセトン酸バナジウムV(CCl₃-CO-CH-CO-CH₃)₃、よりも活性が高いことが分かる。さらに、本発明の触媒の活性は、V(acac)₃を活性化するの

10

20

30

40

50

に不可欠である再活性化剤の存在により変化しない(表3)。

【0053】

重合体の分子量(Mw)は200~400,000であり、分子量分布は一般的にかなり広く、11の値にも達するが、下記の様な方法、すなわち

- ・Vに配位するTHFの量を変えることにより(表4)、
- ・クロロカルボン酸配位子の脂肪族鎖を(CCl₃COOからCCl₃CH₂CH₂COO-に)長くすることにより(表2、実施例9および12)、
- ・特定の温度条件およびAl/V比で、V錯体をアルキルアルミニウムによるエージングにかけることにより(表5)

約3~6の値に制限することができる。

10

【0054】

工業的な系V(acac)₃/AlEt₂Cl/ETA(比較例1-表1)に対して、本発明の触媒およびAl(i-Bu)₃からなる触媒系は、溶液における試験で、バナジウムに関して同等、またはより低いが、塩素に関しては常により高い(2~12倍)触媒活性を示し、取り込まれるC₃の%がより低く(約35モル%~20-30モル%)、分子量(Mw)がより高く(約100,000~400,000)、分子量分布がより広い(2~少なくとも4-5)重合体を形成する。

本発明の触媒は、液体プロピレン中で類似の挙動を示す。

事実、比較用の工業的系V(acac)₃/AlEt₂Cl/ETAに対して、本発明の触媒系V(OCCCl₃)₃(THF)₂/Al(i-Bu)₃は、液体プロピレンにおける試験で(表6および7)、Vに関しては同等であるが、塩素に関してはより高い(2~8倍)触媒活性を示し、取り込まれるC₃の%がより低く(約50~20-35重量%)、取り込まれるENBの%がより高く(3.5~6-7重量%)、分子量(Mw)がより高い重合体を形成する。これらの分子量は、H₂無しに行なった試験から得られた重合体では700,000-1,000,000から>1,000,000の値(GPCでは最早測定不可)にもなり、H₂の存在下で行なった試験から得られた重合体では300,000までの値に達する。

20

【0055】

しかし、H₂の存在下で行なった試験から得られた重合体の収率は、H₂無しに行なった試験から得られた重合体の収率よりも低いのに対し、取り込まれたモノマーおよびターモノマーの量は等しい。しかし、製造された重合体の量は少ないが、塩素に関する活性は、比較用の系で得られた活性よりも高いことに注意すべきである。

30

【0056】

【表1】

【 0 0 5 7 】
 【 表 2 】

エチレン-プロピレン溶液共重合、AlEt₂Cl/CCl₃COOEtによる試験

実施例	触媒	Al/V	0x./V	重合体 mol/mol	時間	gr.	分	grPol/grV	収率V	grPol/grCl	収率Cl	C3%mol	Mn	Mw	MWD
													x1000	x1000	
比較1	V(acac) ₃	50:1	6:1	36.1	60	36.1	60	16900	360	360	360	33.7	55	112	2
比較2	V(acac) ₃	10:1	6:1	3.5	20	3.5	20	1600	80	80	80	--	--	--	--
1	(II)	50:1	6:1	50.2	60	50.2	60	23500	440	440	440	30.9	51	116	2.3
2	(III)	50:1	6:1	54.7	60	54.7	60	25600	520	520	520	28.8	79	150	1.9
3	(IV)	50:1	6:1	55.4	60	55.4	60	25900	500	500	500	27.4	76	145	1.9
4	(V)	50:1	6:1	57.5	30	57.5	30	27000	500	500	500	33	45	115	2.5

(17)

JP 4443696 B2 2010.3.31

10

20

30

40

【 0 0 5 8 】
【 表 3 】

エチレン-プロピレン溶液共重合、トリアルキルアルミニウムによる試験

実施例	触媒	アルキル	Al/V	重合体	時間	収率V	収率C1	C3%mol	Mn	Mw	MWD
		Al	mol/mol	gr.	分	grPol/grV	grPol/grCl	I.R.	x1000	x1000	
比較3	V(acac) ₃	Al(i-Bu) ₃	50:1	0							
比較4	(Icomp.)	Al(i-Bu) ₃	50:1	3	60	1400	220	24.3	26	120	4.6
5	(II)	AlEt ₃	50:1	3.4	10	1600	250	27.7	26	194	7.4
6	(II)	AlMe ₃	50:1	8.7	10	4100	650	30.6	46	348	7.6
7	(II)	Al(i-Bu) ₃	50:1	8.3	10	3900	620	27.5	62	405	6.6
8	(II)	Al(i-Bu) ₃	50:1	38	60	17700	2800	20.5	36	416	11.5
9	(II)	Al(i-Bu) ₃	10:1	43.4	60	20300	3200	25.7	29	297	10.3
10*	(III)	Al(i-Bu) ₃	50:1	4.7	60	2200	1050	20.9	16	180	11
11	(IV)	Al(i-Bu) ₃	10:1	48.5	60	22700	4600	26	26	335	13
12	(V)	Al(i-Bu) ₃	10:1	51.5	60	24000	3800	19.6	32	123	3.9
13	(VI)	Al(i-Bu) ₃	10:1	12.7	60	6000	1400	22			
14	(VII)	Al(i-Bu) ₃	10:1	64.5	60	30200	4800	18			

(*) Al(i-Bu)₃で50°C10分間エーゼンゲした触媒-Al/V=5:1; 重合温度: 50°C

エチレン-プロピレン溶液共重合、Al(i-Bu)₃CCl₄ (Al/V=50:1) による試験

実施例	触媒	0x./V mol/mol	重合体 gr.	時間 分	収率V grPol/grV	収率Cl grPol/grCl	C3%mol I.R.	Mn x1000	Mw x1000	MWD
比較3	V(acac) ₃	--	0							
比較5	V(acac) ₃	25:1	5	60	2300	34	21.8			
7	(II)	--	8.3	10	3900	620	27.5	62	405	6.6
15	(II)	50:1	9.2	10	4300	30	28.8	34	269	8

【 0 0 5 9 】

【 表 4 】

10

20

30

40

エチレン-プロピレン溶液共重合、 $V(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ (THF) $_{0.2}$ / $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ($\text{Al}/\text{V}=10:1$) による試験

実施例	触媒	THF/V	重合体 gr.	時間 分	収率V grPol/grV	収率Cl grPol/grCl	C3%mol I.R.	Mn x1000	Mw x1000	MWD
16	(IIb)	0	13.2	60	6200	1000	18			
9	(II)	1	43.4	60	20300	3200	25.7	29	297	10.3
17	(IIa)	2	33.5	60	15700	2500	23.4	73	388	5.3

【0060】

【表5】

10

20

30

40

エチレン-プロピレン溶液共重合、 $V(CCl_3COO)_3$ (THF) : $Al(i-Bu)_3$: $Al/V=50:1$ による試験

実施例	エージング	重合体 gr.	時間 分	収率V grPol/grV	収率Cl grPol/grCl	C3%mol I.R.	Mn x1000	Mw x1000	MWD
8	---	38	60	17700	2800	20.5	36	416	11.5
18	$Al(i-Bu)_3/V=3:1$	23	60	10700	1700	20.8	36	290	8.1
19	$Al(i-Bu)_3/V=1:1$	25	60	11700	1900	22.7	51	300	5

エージングは、V錯体をトルエン中でアルキルアルミニウムと、表に示す比で、室温で10分間接触させて行なった。

【0061】

【表6】

10

20

30

40

液体プロピレン中におけるエチレン-プロピレン共重合

実施例	触媒系	[V] mmol/l	Al/V mmol/mol	ETA/V mmol/mol	H ₂ atm.	収率V grPol/grV	収率C1 grPol/grCl	C3%w
比較6	V(acac) ₃ /AlEt ₂ Cl/ETA	0.035	70	8	--	51500	800	47
21	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.046	50	--	--	42300	6800	25
20	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.046	50	--	1	28700	20	20

10

20

30

40

液体プロピレン中におけるエチレン-プロピレン-ENB三元共重合

実施例	触媒系	[V] mmol/l	Al/V mmol/mol	ETA/V mmol/mol	H ₂ atm.	ENB mol%	収率V grPol/grV	収率C1 grPol/grCl	C3%w I.R.	ENB %
比較7	V(acac) ₃ /AlEt ₂ Cl/ETA	0.035	70	5	--	0.4	51500	800	47	3
比較8	V(acac) ₃ /AlEt ₂ Cl/ETA	0.070	35	4	--	0.6	24600	700	41	3.5
2 2	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.065	35	--	--	0.4	37900	6100	23	2.5
2 3	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.065	35	--	1	0.4	16200	2600	25	3.7
2 4	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.104	25	--	--	0.6	18700	3000	34	6.1
2 5	(IIa)/Al(i-Bu) ₃	0.104	25	--	1	0.6	11700	1900	30	7.2

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 F 9/00 (2006.01) C 0 7 F 9/00 A

- (72)発明者 フランチェスコ、マシ
 イタリア国ロディ、サンタンジェロ、ロディジアーノ、ピア、ガルバーニ、7 / 1 0
- (72)発明者 リリアナ、ジラ
 イタリア国ノバラ、カメリアノ、ピア、ゴーニア、1 6
- (72)発明者 ロベルト、サンティ
 イタリア国ノバラ、ピアレ、ピアッツァ、ダルミ、2 4 エッフェ
- (72)発明者 アントーニオ、プロト
 イタリア国ノバラ、ピア、ファラ、5 9
- (72)発明者 エベリーナ、バラート
 イタリア国ノバラ、クルシナーロ、ディ、オメーニャ、ピア、バリセーリ、5 2
- (72)発明者 アンナ、マリア、ロマノ
 イタリア国ノバラ、ピア、リッチ、3
- (72)発明者 パオロ、ピアギーニ
 イタリア国ノバラ、トレカテ、ピア、グラムスチ、7 3

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特開昭52 - 82998 (JP, A)
 V. PANDU RANGA RAO, V. V. SARMA, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1976
 年, vol.38, pp.1179-1182

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C07C 53/15, 57/52, 61/15, 63/68
 CA/REGISTRY(STN)