

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7083045号
(P7083045)

(45)発行日 令和4年6月9日(2022.6.9)

(24)登録日 令和4年6月1日(2022.6.1)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 F	4/603(2006.01)	C 0 8 F	4/603
C 0 8 F	10/10 (2006.01)	C 0 8 F	10/10

請求項の数 12 (全17頁)

(21)出願番号	特願2020-565992(P2020-565992)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥ ンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和1年10月30日(2019.10.30)	(74)代理人	110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ
(65)公表番号	特表2021-526173(P2021-526173 A)	(72)発明者	チョ、トン - ヒョン 大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムン ジ - ロ、1 8 8、エルジー・ケム・リサ ーチ・パーク
(43)公表日	令和3年9月30日(2021.9.30)	(72)発明者	イ、チン 大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムン ジ - ロ、1 8 8、エルジー・ケム・リサ ーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2019/014453	(72)発明者	キム、ウォン - ヒ
(87)国際公開番号	WO2020/105891		
(87)国際公開日	令和2年5月28日(2020.5.28)		
審査請求日	令和2年11月25日(2020.11.25)		
(31)優先権主張番号	10-2018-0145928		
(32)優先日	平成30年11月23日(2018.11.23)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリブテンオリゴマーの製造方法

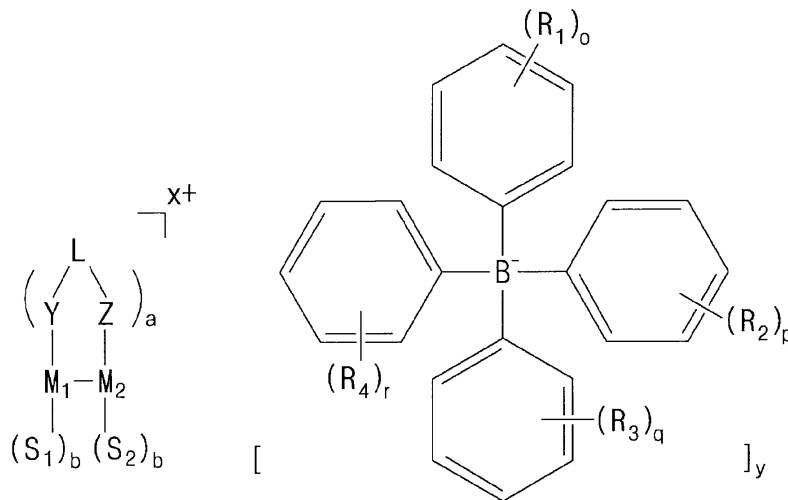
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1で表される有機金属触媒の存在下で、ハロゲン化炭化水素溶媒、非極性炭化水素溶媒及びイソブテン単量体を含む重合溶液を低重合体化する段階を含む、ポリブテンオリゴマーの製造方法。

【化5】

[化学式1]



10

前記化学式1において、

M_1 及び M_2 は、それぞれ独立して周期律表上6族の第5周期遷移金属及び6族の第6周期遷移金属から選択され、 M_1 及び M_2 の間の結合は、金属の酸化数によって1から4重結合のうち何れか一つであり、

20

S_1 及び S_2 は、それぞれ独立して1以上の非共有電子対を有する酸素、窒素、炭素及びハロゲン原子のうち何れか一つを含み、前記非共有電子対が前記 M_1 及び M_2 と配位結合する置換基であり、

Y 及び Z は、それぞれ独立してO、S、N(R_m)及びPからなる群から選択され、ここで、 R_m は水素、または置換もしくは置換されていない炭素数1から10のアルキル基であり、

L はC(R_n)であり、ここで、 R_n は水素、置換もしくは置換されていない炭素数1から20のアルキル基、置換もしくは置換されていない炭素数6から20のアリール基、または置換もしくは置換されていないアミン基であり、

30

前記 R_m 及び R_n は、互いに結合して炭素数4から20のヘテロアリール基を形成してよく、

R_1 から R_4 は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、または置換もしくは置換されていない炭素数1から20のアルキル基であり、

a は0から3の整数であり、

b は1から5の整数であり、

$a + b$ は4又は5であり、

o 、 p 、 q 及び r は、それぞれ独立して1から5の整数であり、

x 及び y は、互いに同一で1から4の整数である。

40

【請求項2】

前記非極性炭化水素溶媒及びハロゲン化炭化水素溶媒の重量比は、85 : 15から15 : 85である、請求項1に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

【請求項3】

前記ハロゲン化炭化水素溶媒は、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、1-クロロブタン及びクロロベンゼンからなる群から選択される1つ以上である、請求項1または2に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

【請求項4】

前記非極性炭化水素溶媒は、ブタン、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン及びエ

50

チルベンゼンからなる群から選択される1つ以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

【請求項5】

前記低重合体化段階は、バッチ式又は連続式工程で行われる、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

【請求項6】

低重合体化生成物をフィルタリングして有機金属触媒を除去する段階をさらに含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

【請求項7】

前記フィルタリングは、セライト、シリカ、ゼオライト及びアルミナからなる群から選択される1つ以上を含むフィルターを用いて行われる、請求項6に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

10

【請求項8】

前記方法は、前記低重合体化段階後と前記フィルタリング前にハロゲン化炭化水素溶媒を乾燥させる段階を行わない、請求項6または7に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

【請求項9】

前記方法は、低重合体化生成物を水洗して有機金属触媒を除去する段階を行わない、請求項1～8のいずれか一項に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

【請求項10】

前記M₁及びM₂は、それぞれ独立して、M₀およびWからなる群から選択され、
前記S₁及びS₂は、それぞれ独立して、ハロゲン基；又はシアン化基、イソシアン化基、エーテル基、ピリジン基、アミド基、スルホキシド基及びニトロ基からなる群から選択される官能基を含む配位溶媒分子；であり、
前記R₁からR₄は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、又はハロゲン基で置換されたC₁～C₁₂のアルキル基であり、
前記R_nは、水素、置換又は置換されていない炭素数1から12のアルキル基、炭素数6から12のアリール基、又は置換もしくは置換されていないアミン基であり、
前記R_m及びR_nは、互いに結合して炭素数4から12のヘテロアリール基を形成できる、
請求項1～9のいずれか一項に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

20

【請求項11】

前記化学式1で表される有機金属触媒のボレート系バルキー陰イオンは、テトラキス(フェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、及びこれらの誘導体からなる群から選択される1つ以上である、請求項1～10のいずれか一項に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

30

【請求項12】

前記低重合体化によって生成されたポリブテンオリゴマーの数平均分子量は、500から5,500である、請求項1～11のいずれか一項に記載のポリブテンオリゴマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2018年11月23日付韓国特許出願2018-0145928に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、ポリブテンオリゴマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

50

一般的に単量体を陽イオン重合してオリゴマー又はポリマーを製造する工程において、成長する重合体鎖は、正電荷を有する活性部位を含む。例えば、活性部位は、カルベニウムイオン（炭素陽イオン）又はオキシニウムイオンであってよい。

【0004】

このような陽イオン重合のために、触媒又は開始剤としてアルミニウム又はボロン系のルイス酸が一般的に用いられる。ルイス酸触媒の例としては、 AlX_3 、 BX_3 （ $X = F$ 、 Br 、 Cl 、 I ）等があるが、これは、腐食性であり、クエンチングプロセスにおいて HCl 、 HF 等のハロゲン成分が発生し、これが製品に残って品質低下を起こすという問題点がある。また、ルイス酸触媒は、多くの量の触媒を必要とし、反応後に触媒を除去するために多量の塩基物（ $NaOH$ 、 KOH 、 NH_4OH 等）を用い、追加の水洗が必要となるため、大量の廃水が発生する。

10

【0005】

一方、このような陽イオン重合が可能な単量体の例としては、スチレン、イソブテン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン及びこれらの誘導体等があり、イソブテンが重合されたポリイソブテンが最も代表的な例である。

【0006】

ポリイソブテンは、分子量範囲によって低分子量、中分子量及び高分子量の範囲に区分される。低分子量のポリイソブテンは、数平均分子量1万以下程度の範囲であり、通常のポリブテンと高反応性ポリブテン（High Reactive Polybutene、 $HR-PB$ ）の製品群がある。前記高反応性ポリブテンは、炭素-炭素二重結合の位置が主にポリブテンの末端に位置するものであって、末端のビニリデン官能基（ $>80\%$ ）を用いて官能基を導入した後、燃料添加剤やエンジンオイル添加剤として用いられる。このような高反応性ポリブテンの重合のために、従来技術として BF_3 のようなボロン系触媒を用いるが、これは、毒性があり気体タイプでは扱いにくいという問題点がある。また、反応性と選択性を高めるために、ボロン-アルコール又はボロン-エーテル複合体を作って用いたりもするが、時間が経つにつれ触媒の活性度が落ちる問題がある。

20

【0007】

一方、ミュンヘン工科大学のKuhn教授が研究した溶媒結着（solvent-ligated）有機金属触媒の場合（Macromol. Rapid Commun., vol. 20, no. 10, pp. 555-559）、前記従来技術のボロン系ルイス酸触媒のような毒性成分による製品の品質低下及び腐食性等の問題は解消されるが、高い転換率のためには、基本的に反応時間が16時間で長く、反応時間が長くなり生成物の一部が触媒と反応して構造異性化（structural isomerization）が起こることでexo-含量が低くなるため、前記ルイス酸触媒に比べ競争力が低い。よって、オリゴマー、特に、ポリイソブテンのようなポリオレフィンの製造に用いられる新規の触媒として、前記のような問題点が解消された有機金属触媒の開発に対する必要性が存在する。

30

【0008】

前記のような背景下、本発明者は、外輪（paddle wheel）構造の遷移金属前駆体に配位溶媒分子とバルキー陰イオンを導入して製造された新規の有機金属触媒を用いることで、炭素-炭素有機金属触媒を用いて、低い分子量を有するポリブテンオリゴマーを効率的に製造できることを発見し、本発明を完成した。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】韓国登録特許第10-0486044号公報（2005.04.29.）

【非特許文献】

【0010】

【文献】Macromol. Rapid Commun., vol. 20, no. 10, pp. 555-559（1999.09.16）

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、従来のルイス酸触媒が有する問題点を解消するために、遷移金属を含む陽イオン構造及びバルキーしたボレート系陰イオン構造を有する有機金属触媒を用い、且つ混合溶媒を用いることで、生成物の分子量を低い範囲に制御できるため、ポリブテンオリゴマーを効率的に生成できる。

【0012】

特に、*exo*-含量が高い高反応性ポリブテンオリゴマーを製造できる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

ポリブテンの数平均分子量を1万未満、特に、その中でも所望の低分子量範囲に制御するために、従来技術として、低重合体化段階の反応温度を調節するか、触媒含量を調節するか、又は分子量調節剤を用いる方法等を適用してよい。

【0014】

但し、本発明に用いられる触媒の特性上、反応が主に常温で行われるため、温度を調節して分子量範囲を制御するには限界がある。また、本発明の有機金属触媒の場合、概して費用が高価であるため触媒の含量を調節することにおいて経済的な負担が発生し得る。また、分子量調節剤を添加する場合、最終製品にこのような添加剤が残って品質が低下し、追加費用が発生するという問題がある。

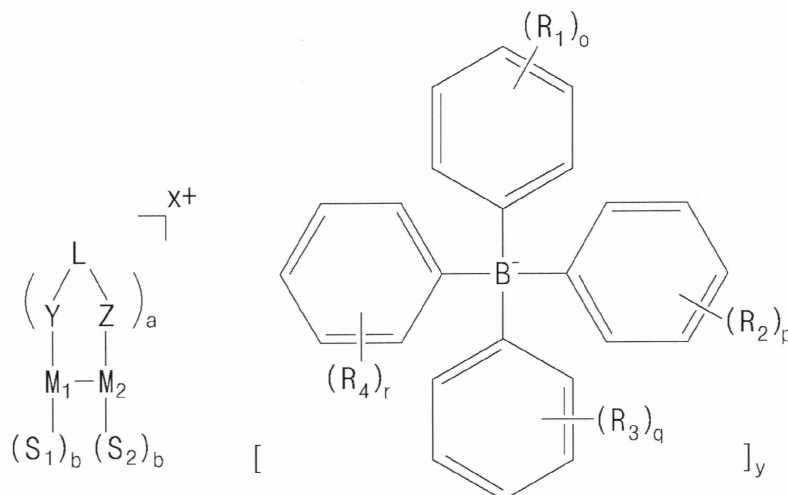
【0015】

このため、本発明の一実施形態は、下記化学式1で表される有機金属触媒の存在下で、ハロゲン化炭化水素溶媒、非極性炭化水素溶媒及びイソブテン単量体を含む重合溶液を低重合体化する（oligomerizing、オリゴマー化する）段階を含む、ポリブテンオリゴマーの製造方法を提供する。

【0016】

【化1】

[化学式1]



【0017】

前記化学式1において、

M_1 及び M_2 は、それぞれ独立して周期律表上6から10族の第5周期遷移金属及び6から10族の第6周期遷移金属のうちで選ばれ、 M_1 及び M_2 の間の結合は、金属の酸化数

によって1から4重結合のうち何れか一つであり、

S_1 及び S_2 は、それぞれ独立して1以上の非共有電子対を有する酸素、窒素、炭素及びハロゲン原子のうち何れか一つを含み、前記非共有電子対が前記 M_1 及び M_2 と配位結合する置換基であり、

Y 及び Z は、それぞれ独立してO、S、N(R_m)及びPからなる群から選ばれ、ここで、 R_m は水素、若しくは置換又は置換されていない炭素数1から10のアルキル基であり、 L はC(R_n)であり、ここで、 R_n は水素、置換又は置換されていない炭素数1から20のアルキル基、置換又は置換されていない炭素数6から20のアリール基、若しくは置換又は置換されていないアミン基であり、

前記 R_m 及び R_n は、互いに結合して炭素数4から20のヘテロアリール基を形成してよく、

10

R_1 から R_4 は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、若しくは置換又は置換されていない炭素数1から20のアルキル基であり、

a は0から3の整数であり、

b は1から5の整数であり、

$a + b$ は4又は5であり、

o 、 p 、 q 及び r は、それぞれ独立して1から5の整数であり、

x 及び y は、互いに同一で1から4の整数である。

【発明の効果】

【0018】

20

本発明のポリブテンオリゴマーの製造方法は、ハロゲン化炭化水素溶媒及び非極性炭化水素溶媒を含む混合溶媒を用いることで、生成物の分子量を低い範囲に制御してポリブテンオリゴマーを効率的に生成でき、ハロゲン化炭化水素溶媒による毒性を低減させることができる。

【0019】

また、本発明の製造方法によれば、触媒が反応生成物に常に溶解されていて、ポリブテンと反応して構造異性化反応を起こす問題が解消されるため、 exo -含量が高い高反応性ポリブテンを安定的に収得できる。

【0020】

それだけでなく、本発明の製造方法によれば、オリゴマーの水洗段階を行うことなく単純フィルタリングを介して容易に触媒を除去でき、従来の水洗方式で多量の廃水が出る問題、触媒が製品に残って品質が低下する問題等が解消される。

30

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明に対する理解を深めるために本発明をさらに詳しく説明する。本明細書及び特許請求の範囲において用いられた用語や単語は、通常の又は辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最善の方法によって説明するために、用語の概念を適宜定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0022】

40

本明細書で用いられる用語は、単に例示的な実施形態等を説明するために用いられたものであり、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明白に異なるように意味しない限り、複数の表現を含む。

【0023】

本明細書で用いる用語「組成物」とは、当該組成物の材料から形成された反応生成物及び分解生成物だけでなく当該組成物を含む材料の混合物を含む。

【0024】

本明細書で用いる用語「オリゴマー化(oligomerization)」とは、オレフィンが小重合されることを意味する。重合されるオレフィンの数によって三量化(trimramerization)、四量化(tetramerization)と呼ばれ、これ

50

を総称して多量化 (multimerization) という。

【0025】

本明細書で用いる用語「オリゴマー (oligomer)」とは、単量体が小重合されて形成され、1万未満の範囲の数平均分子量を有する低重合体を意味する。

【0026】

前記オリゴマーと相対的な概念として「ポリマー (Polymer)」とは、単量体が重合されて形成され、1万以上の数平均分子量を有する高分子化合物を意味する。

【0027】

本発明において用いる用語「アルキル基 (alkyl group)」は、1価の脂肪族飽和炭化水素を意味し、メチル、エチル、プロピル、及びブチル等の直鎖状アルキル基、及びイソプロピル (isopropyl)、sec-ブチル (sec-butyl)、tert-ブチル (tert-butyl)、及びネオペンチル (neo-pentyl) 等の分岐状アルキル基の両方を含む意味であってよい。

10

【0028】

本発明において用いる用語「アリアル基 (aryl group)」は、環状の芳香族炭化水素を意味し、また、1つの環が形成された単環芳香族炭化水素 (monocyclic aromatic hydrocarbon)、または2つ以上の環が結合された多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbon) の両方を含む意味であってよい。

【0029】

本発明において用いる用語「アリル基 (allyl group)」は、 $H_2C=CH-CH_2R$ の化学式を有する置換基を意味し、ここで、Rは置換基の残り部分を意味する。

20

【0030】

本明細書において、『含む (comprising)』、『含む (including)』、『有する (having)』という用語及びこれらの派生語は、これらが具体的に開示されているか否かに関わらず、任意の追加の成分、段階又は手続きの存在を排除するように意図されたものではない。如何なる不確実さも避けるために、『含む』という用語の使用を介して請求された全ての組成物は、反対に記述されない限り、重合体であるかそれ以外の他のものであるかに関わらず、任意の追加の添加剤、補助剤、又は化合物を含んでよい。これと対照的に、『～で本質的に構成される』という用語は、操作性に必須ではないものを除き、任意のその他成分、段階又は手続きを任意の連続する説明の範囲から排除する。『～で構成される』という用語は、具体的に記述されるか列挙されていない任意の成分、段階又は手続きを排除する。

30

【0031】

1. ポリブテンオリゴマーの製造方法

本発明の一実施形態は、化学式1で表される有機金属触媒の存在下で、ハロゲン化炭化水素溶媒、非極性炭化水素溶媒及びイソブテン単量体を含む重合溶液を低重合体化する段階を含む、ポリブテンオリゴマーの製造方法を提供する。

【0032】

本発明のポリブテンオリゴマーの製造方法は、ハロゲン化炭化水素溶媒と、非極性炭化水素溶媒とを含む混合溶媒を用いて低重合体化反応を行うことを特徴とする。この場合、ハロゲン化炭化水素溶媒を単独で用いる場合に比べ、ハロゲン化炭化水素溶媒の毒性が低減される効果がある。

40

【0033】

また、ポリブテン重合時に溶媒の極性が反応性に影響を及ぼすが、ハロゲン化炭化水素溶媒に非極性炭化水素溶媒を混合して混合溶媒の誘電率 (dielectric constant) を制御することで、低分子量範囲のポリブテンオリゴマーを収得できる。

【0034】

また、従来技術で非極性炭化水素溶媒だけ用いる場合、触媒が反応生成物に常に溶解されていて、ポリブテンと反応し構造異性化反応を起こす問題があった。本発明によれば、前

50

記混合溶媒中で非極性炭化水素溶媒には触媒がよく溶解されないため、上記のような問題点が解消され $e x o$ - 含量が高い高反応性ポリブテンを安定的に収得できる。

【 0 0 3 5 】

また、ハロゲン化炭化水素溶媒だけ単独で用いる場合、触媒が一部ハロゲン化炭化水素溶媒に溶解され、生成物であるポリブテンオリゴマーから触媒を除去するのに困難があり得る。例えば、収得されたポリブテンオリゴマーをフィルタリングして触媒を除去することにおいて、ハロゲン化炭化水素溶媒を単独で用いる場合には、触媒が溶媒に溶解して押し出され、フィルターを汚染させる問題が発生する。しかし、本発明の混合溶媒を用いる場合、非極性炭化水素溶媒には触媒がよく溶解されないため、上記のような押出現象によるフィルター汚染が低減される効果があり、したがって、フィルタリングカラムの寿命が延長されるという経済的な利点がある。

10

【 0 0 3 6 】

前記混合溶媒内の非極性炭化水素溶媒及びハロゲン化炭化水素溶媒の重量比は、95 : 5 から 5 : 95 で含まれてよく、好ましくは 85 : 15 から 15 : 85 であってよく、80 : 20 から 20 : 80 であってよく、より好ましくは 80 : 20 から 30 : 70、又は 75 : 25 から 30 : 70 であってよい。

【 0 0 3 7 】

前記重量比を満たす場合、生成されるポリブテンオリゴマーの分子量調節が容易であり、高い $e x o$ - 含量を有するポリブテンオリゴマーを収得でき、低重合体化反応後の触媒除去も容易である。

20

【 0 0 3 8 】

もし、ハロゲン化炭化水素溶媒又は非極性炭化水素溶媒を混合しない場合には、ポリブテンオリゴマーの分子量調節の効果を得ることができず、収得されるポリブテンの $e x o$ - 含量が低くなる問題が起こるため、適正水準の分子量を有しながらも高い $e x o$ - 含量を有するポリブテンを製造するためには、前記の重量比を満たした方が良く、好ましい範囲に最適化するほど高い $e x o$ - 含量を有するポリブテンの製造が可能である。

【 0 0 3 9 】

また、前記ハロゲン化炭化水素溶媒は、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、1-クロロブタン及びクロロベンゼンからなる群から選ばれる1種以上であってよい。

【 0 0 4 0 】

また、前記非極性炭化水素溶媒は、脂肪族炭化水素溶媒又は芳香族炭化水素溶媒であってよい。例として、前記脂肪族炭化水素溶媒は、ブタン、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン及びオクタンからなる群から選ばれる1種以上であってよく、前記芳香族炭化水素溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンからなる群から選ばれる1種以上であってよい。

30

【 0 0 4 1 】

本発明の低重合体化段階は、バッチ式又は連続式工程で行われるが、連続式工程の場合、前記混合溶媒はハロゲン化炭化水素溶媒と芳香族炭化水素溶媒を含むのが好ましい。連続式工程の場合、反応性単量体と重合体が混在してポリブテンのカップリング現象が現われるが、非極性溶媒として前記芳香族炭化水素溶媒を含む場合、このようなカップリング現象を制御して高い $e x o$ - 含量を有するポリブテンを収得できるからである。

40

【 0 0 4 2 】

前記イソブテン単量体の低重合体化段階において、重合溶液全体重量基準イソブテン単量体の含量は、1から50重量%、好ましくは5から25重量%であってよい。また、重合溶液全体重量基準触媒の含量は、0.005から1重量%、好ましくは0.01から0.025重量%であってよい。前記数値範囲を満たす場合、低重合体化反応が効率的に行われ、前記数値範囲より過量に投入される場合、原料費用増加に比べ重合効率は大きく向上されない。

【 0 0 4 3 】

前記イソブテン単量体の低重合体化段階に用いられる有機金属触媒は、従来のルイス酸触

50

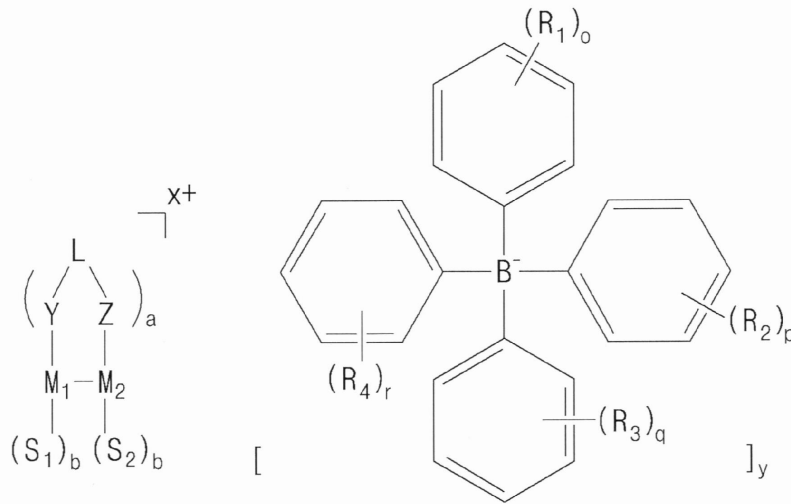
媒が有する様々な問題点を解消できるという利点がある。例えば、従来のルイス酸触媒は腐食性があるが、本発明に用いられた有機金属触媒は腐食性がない。また、本発明の有機金属触媒は同等な水準の効果を得るために必要な触媒使用量が少ないため、触媒コストが節減される。

具体的に、本発明で用いられる有機金属触媒は、下記化学式 1 で表される。

【 0 0 4 4 】

【 化 2 】

[化学式 1]



10

20

【 0 0 4 5 】

前記 M₁ 及び M₂ は、それぞれ独立して周期律表上 6 から 10 族の第 5 周期遷移金属及び 6 から 10 族の第 6 周期遷移金属のうちで選ばれ、例えば、Mo、W、Re、Ru、Os、Rh、Pd、Pt からなる群から選ばれてよく、前記 M₁ 及び M₂ の間の結合は、金属の酸化数によって 1 から 4 重結合のうち何れか一つである。

30

【 0 0 4 6 】

前記 S₁ 及び S₂ は、それぞれ独立して 1 以上の非共有電子対を有する酸素、窒素、炭素及びハロゲン原子のうち何れか一つを含み、前記非共有電子対が前記 M₁ 及び M₂ と配位結合する置換基であり、

前記 Y 及び Z は、それぞれ独立して O、S、N(R_m) 及び P からなる群から選ばれ、ここで、R_m は水素、若しくは置換又は置換されていない炭素数 1 から 10 のアルキル基であり、

前記 L は C(R_n) であり、ここで、R_n は水素、置換又は置換されていない炭素数 1 から 20 のアルキル基、置換又は置換されていない炭素数 6 から 20 のアリール基、若しくは置換又は置換されていないアミン基であり、

40

前記 R_m 及び R_n は、互いに結合して炭素数 4 から 20 のヘテロアリール基を形成してよく、

前記 R₁ から R₄ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、若しくは置換又は置換されていない炭素数 1 から 20 のアルキル基であり、

前記 a は 0 から 3 の整数であり、前記 b は 1 から 5 の整数であり、前記 a + b は 4 又は 5 であり、

前記 o、p、q 及び r は、それぞれ独立して 1 から 5 の整数であり、

前記 x 及び y は、互いに同一で 1 から 4 の整数である。

【 0 0 4 7 】

一例として、前記 S₁ 及び S₂ は、それぞれ独立して、ハロゲン基；又はシアン化基、イ

50

ソシアン化基、エーテル基、ピリジン基、アミド基、スルホキシド基及びニトロ基からなる群から選ばれる官能基を含む配位溶媒分子；であり、

前記R₁からR₄は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、若しくは置換又は置換されていない炭素数1から20のアルキル基であり、好ましくはハロゲン基で置換された炭素数1から12のアルキル基、より好ましくはハロゲン基で置換された炭素数1から4のアルキル基であり、

前記R_nは、水素、置換又は置換されていない炭素数1から20のアルキル基、置換又は置換されていない炭素数6から20のアリール基、若しくは置換又は置換されていないアミン基、好ましくは水素、置換又は置換されていない炭素数1から12のアルキル基、炭素数6から12のアリール基、若しくは置換又は置換されていないアミン基であり、

10

前記R_m及びR_nは、互いに結合して炭素数4から12のヘテロアリール基を形成してよい。

【0048】

一例として、前記S₁及びS₂は、ハロゲン基であるか；又はアセトニトリル、プロピオニトリル、2-メチルプロパニトリル、トリメチルアセトニトリル、ベンゾニトリル、ジアルキルエーテル、例えば、ジエチルエーテル、ジアリルエーテル、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、ニトロベンゼン及びこれらの誘導体からなる群から選ばれる1種以上であって、酸素、窒素又は炭素の非共有電子対が前記M₁及びM₂と配位結合する配位溶媒分子であってよい。

【0049】

前記有機金属触媒において、前記ボレート系バルキー陰イオンは、テトラキス(フェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、及びこれらの誘導体からなる群から選ばれる1種以上であってよい。

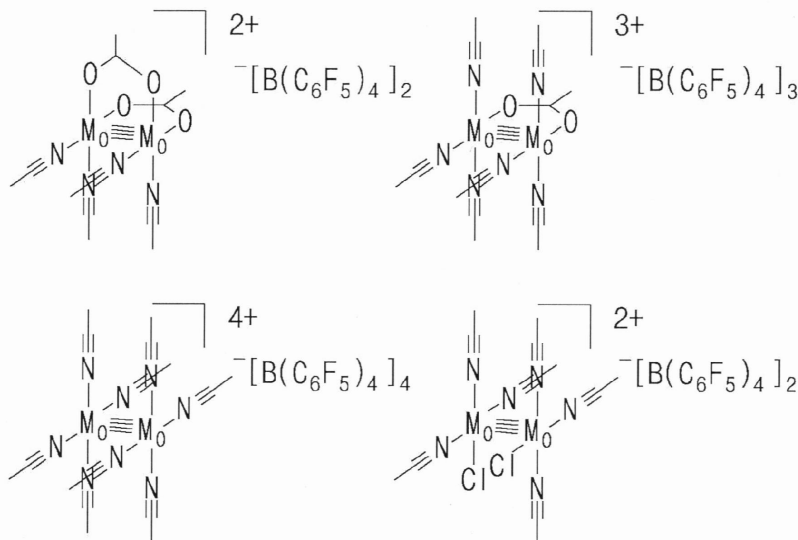
20

【0050】

一例として、前記金属がモリブデンで、前記バルキー陰イオンがテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの場合、本発明の有機金属触媒は下記化学式で表される化合物からなる群から選ばれる1種以上であってよい。

【0051】

【化3】



30

【0052】

本発明のポリブテンオリゴマーの製造方法は、前記低重合体化段階後、低重合体化生成物を水洗して前記有機金属触媒を除去する段階を別途行わない。その代わりに、重合生成物をフィルタリングして容易に触媒を除去できる。

【0053】

40

50

前記フィルタリングは、多孔性物質、例えば、セライト、シリカ及びゼオライト、アルミナからなる群から選ばれる1種以上を含むフィルターを用いて行われてよい。このとき、多孔性物質等の吸着原理を介して触媒がろ過されるものと思われる。したがって、ガラス繊維又は微細な気孔の大きさを有するフィルターを用いる場合には、触媒ろ過効率が低下し得る。

【0054】

本発明のポリブテンオリゴマーの製造方法は、前記フィルタリング段階後に残留溶媒を乾燥させる段階をさらに含んでよい。

【0055】

例として、乾燥温度は、30から200、又は40から150であってよく、真空度は、300torr以下、200torr以下、又は100torr以下であってよい。これで所望のポリブテンオリゴマーを効率的に取得できる。また、乾燥方式は、特に制限されず通常の方式によって行われてよい。

10

【0056】

また、本発明のポリブテンオリゴマーの製造方法は、前記低重合体化段階後と前記フィルタリング前にハロゲン化炭化水素溶媒を乾燥させる段階を別途行うか、行わなくてよい。乾燥段階を行う場合、乾燥条件は前記のように行われてよく、特に制限されない。

【0057】

ハロゲン化炭化水素溶媒を乾燥させる段階を別途行う場合、より高純度でポリブテンオリゴマーを取得できるという利点がある。但し、本発明によれば、前記のような単純フィルタリングを介して容易に触媒を除去できるため、前記低重合体化段階後と前記フィルタリング前に別途のハロゲン化炭化水素溶媒の乾燥段階を省略でき、工程を単純化できるという利点がある。

20

【0058】

2. ポリブテンオリゴマー

本発明の他の実施形態は、ポリブテンオリゴマーの製造方法によって製造されたポリブテンオリゴマーを提供する。

【0059】

本発明において、低重合体化段階は、バッチ式又は連続式で行われてよいが、工程によって取得されるポリブテンオリゴマーの数平均分子量範囲及び多分散指数(PDI)が異なっていてよい。

30

【0060】

一例として、ポリブテンオリゴマーの数平均分子量は、5,500以下、又は4,500以下、又は4,200以下、又は3,900以下、又は3,500以下であり、500以上、又は750以上、又は1,000以上、又は1,200以上であってよい。

【0061】

また、ポリブテンオリゴマーの多分散指数(PDI)は、1.5から3.0、又は1.8から2.5であってよい。

【0062】

また、前記製造方法によって形成されたポリブテンオリゴマーは、exo-含量が50から99%、好ましくは74から99%、好ましくは80から99%、好ましくは89から98%、好ましくは94から98%であってよい。前記exo-含量は、炭素-炭素二重結合がポリオレフィンの末端に位置する場合を示すもので、exo-含量が高いほど高反応性ポリオレフィン、例えば、高反応性ポリブテン(HR-PB)がよく形成されることを意味する。

40

【0063】

前記触媒を用いた低重合体化反応時間が長くなると、ポリブテンの構造異性化反応を介してexo-含量が低くなる傾向がある。これは、触媒が反応生成物に常に溶解されていて、ポリブテンオリゴマーと反応するため生じる問題点である。しかし、本発明の製造方法によれば、ハロゲン化炭化水素溶媒及び非極性炭化水素溶媒の混合溶媒を用いるため、触

50

媒が溶媒に溶解されている現象が減る。これにより、前記のような e x o - 含量が低くなる問題点を解消できる。

【 0 0 6 4 】

以下、本発明の理解を深めるために、好ましい実施例を提示する。ただし、下記の実施例は、本発明を例示するだけであり、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で多様な変更及び修正が可能なのは、通常の技術者において明白なことであり、このような変形及び修正が特許請求の範囲に属することも当然である。

【 0 0 6 5 】

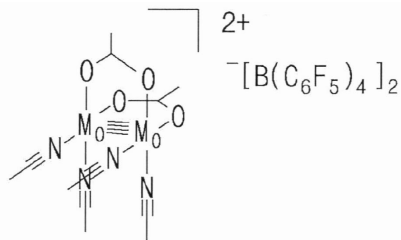
実施例

[製造例 1]

< 有機金属触媒の製造 >

【 0 0 6 6 】

【 化 4 】



【 0 0 6 7 】

アルゴン雰囲気下、グローブボックスで 100 mg のモリブデン (I I) アセテート ($M o_2 C_8 H_{16} O_8$) を 2 mL のアセトニトリルに入れて分散液形態に攪拌した。前記金属前駆体の 2 当量の [E t_3 S i] [B (C_6 F_5)_4] (368 mg) (A s a h i G l a s s C o . から購買) をアセトニトリル 2 mL に溶かしてから、攪拌されているモリブデン (I I) アセテートに添加した。常温でさらに 5 時間攪拌した後、真空で有機溶媒を全て除去した。残っている固体をヘキサンで 3 回洗浄した後、再度真空で乾燥し、 [M o_2 (O A c)_2 (M e C N)_4] [B (C_6 F_5)_4]_2 触媒を製造した (定量的収率) 。

【 0 0 6 8 】

S e l e c t e d I R (K B r) : C N = 2 3 1 7 , 2 2 8 5 c m ^ { - 1 } ; e l e m e n t a l a n a l y s i s c a l c d (%) f o r C_6_4 H_2_6 B_2 F_4_0 M o_2 N_6 O_4 : C 4 0 . 1 1 , H 1 . 3 7 , N 4 . 3 9 . F o u n d : C , 3 9 . 9 1 ; H , 1 . 2 9 ; N , 4 . 3 1 .

【 0 0 6 9 】

[実施例 1]

< ポリブテンの重合 - バッチ式反応 >

水分と酸素が除去されたアンドリューガラス加圧反応器を準備した。イソブチレンのボンベとアンドリューガラスが連結されたラインを介してイソブチレンを 20 g 投入した。溶媒として、ヘキサン 20 ml、ジクロロメタン (D C M) 60 ml の混合溶媒を用い、且つ分子篩 (M o l e c u l a r s i e v e) に保管して水分を除去した状態で用いており、反応物内の単量体濃度 (T o t a l s o l u t i o n f o r c o m p o u n d , T S C) を計算した後、シリンジを用いてアンドリューガラス上端に投入した。溶媒及び単量体の投入が完了した後、アンドリューガラスを水槽に移してから重合温度を 30 に設定した。

【 0 0 7 0 】

触媒は、グローブボックスに低温保管された製造例 1 の触媒を単量体の全体重量基準 0 . 0 1 重量 % 定量し、 D C M 溶媒に溶解して圧力シリンジに移してグローブボックスの外に移送し、反応器にアルゴンを加圧して 2 又は 3 b a r に設定した後、触媒を投入した。触

10

20

30

40

50

媒を投入する瞬間から反応開始時間にして反応が完全に行われ圧力が0 barになるまで、又は2時間低重合体化反応を行った。反応終了後アンドリュウガラス上端のバルブを開いて残存する未反応イソブチレンを除去した後、アンドリュウガラスを開いて高分子及び溶媒を回収した。回転蒸発器等を介して回収された溶液の残留溶媒を除去し、高分子を収得した。

【0071】

[実施例2から6及び比較例1から4]

製造例1の触媒を用いて、下記表1に示された通り溶媒含量条件を異にして実施例2から6及び比較例1から4のポリブテンオリゴマーを製造した。また、比較例3としてAldrich社のboron trifluoride diethyl etherate (BF₃DEE)を購入して用いた。

10

【0072】

[実施例7]

<ポリブテンの重合 - 連続式反応>

反応器をアルゴンで十分にパージして(purge)水分と酸素を除去した。イソブチレン及び溶媒が十分に準備されているか残量をチェックし、溶媒は、ヘキサン33重量%及びジクロロメタン(DCM)67重量%の比率で連続的に投入されるように設定した。

【0073】

グローブボックスに低温保管された製造例1の触媒を、単量体全体重量基準0.01重量%定量してアンドリュウガラスに入れた後、DCMに溶解して触媒タンクに移動させた。イソブチレン及び溶媒を反応器に投入し、同時に触媒も反応器に投入した。触媒と原料が確実によく投入されているかを確認してから反応開始時刻を記録し始めた。設定された滞留時間に合わせて反応器レベルを維持できるように反応器後段のギアポンプ及び背圧調整器(BPR)を調節した。安定化された後サンプリングして溶媒を除去し高分子を収得した。

20

【0074】

[実施例8、9及び比較例5から7]

製造例1の触媒を用いて、下記表2に示された通り溶媒含量条件を異にして実施例8、9及び比較例5から7のポリブテンオリゴマーを製造した。

【0075】

[実験例1]

<exo-含量及び数平均分子量>

収得されたポリブテンオリゴマーのExo含量、数平均分子量値を下記によって測定し表1に示した。

30

【0076】

(1) exo-含量: 500 MHz NMR (Varian社)を用いて¹H NMRを測定し、二重結合の位置によってexo-オレフィン及びendo-オレフィン形態を確認し、下記数式に沿ってexo-含量(%)を計算した:

- exo-含量(%) = (炭素-炭素二重結合が末端に位置するexo-オレフィン含量 / 生成されたexo-オレフィン及びendo-オレフィン全体含量) × 100

40

(2) 数平均分子量: 生成されたオリゴマーを下記ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析条件下で測定した。

カラム: PL MiniMixed B x 2

- 溶媒: THF

- 流速: 0.3 ml/min

- 試料濃度: 2.0 mg/ml

- 注入量: 10 µl

- カラム温度: 40

- Detector: RI detector (Agilent社)

- Standard: Polystyrene (3次関数に補正)

50

- Data processing : ChemStation
【 0 0 7 7 】

【表 1】

区分	触媒	炭化水素溶媒		DCM (重量%)	E x o - 含量 (%)	Mn
		種類	含量 (重量%)			
実施例 1	製造例 1	ヘキサン	33.3	66.7	93	5,310
実施例 2	製造例 1	ヘキサン	50	50	92	3,920
実施例 3	製造例 1	ヘキサン	66.7	33.3	93	2,240
実施例 4	製造例 1	トルエン	25	75	88	4,250
実施例 5	製造例 1	トルエン	50	50	90	2,600
実施例 6	製造例 1	トルエン	75	25	92	2,950
比較例 1	製造例 1	ヘキサン	0	100	56	7,040
比較例 2	製造例 1	ヘキサン	100	0	N. R*	N. R
比較例 3	BF ₃ DEE	ヘキサン	50	50	32	210
比較例 4	製造例 1	トルエン	100	0	95	1,500

*前記炭化水素溶媒及びDCMの重量%は、二つの溶媒の和を100と見た時の%である。

*N. R (No Reaction) : 反応が起こらないこと

【 0 0 7 8 】

前記表 1 を参照すれば、前記実施例 1 から 6 の結果から、バッチ式工程で行う時、ハロゲン化炭化水素溶媒及び非極性炭化水素溶媒の混合溶媒を用いることで、高い e x o - 含量を有する低分子量のポリブテンオリゴマーを収得可能なことを確認できる。具体的に、e x o - 含量は、少なくとも 91% であり、数平均分子量は 5,500 以下の範囲である。

【 0 0 7 9 】

一方、比較例 1 の場合、DCM 単独溶媒だけを用いた場合であって、触媒が溶媒に常に溶解されているため、生成物の一部が触媒と反応して構造異性化の現象が起こり、低い e x o - 含量を有するポリブテンが収得されることと思われる。また、比較例 1 によれば、数平均分子量が 5,500 を超過し実施例に比べて高い分子量を有するポリブテンオリゴマーが収得される。

【 0 0 8 0 】

一方、比較例 2 は、溶媒としてヘキサンだけ用いた場合であって、低重合体化反応が円滑に行われていないため、ポリブテンオリゴマーを収得できず、トルエンを単独で用いた比較例 4 の場合には、反応は完結したものの、転換率が非常に低くて実質的に有効なポリブテンオリゴマーを収得できなかった。

【 0 0 8 1 】

また、比較例 3 の場合、反応が制御されず、実施例 1 と同一の温度条件 (常温) で反応時に反応が爆発的に起こり、e x o - 含量が非常に低く且つ分子量も低いため正常のポリブテンオリゴマーを収得できなかったことが確認できる。一方、-30 から 0 範囲の低温で前記比較例 3 の触媒を用いて重合を行っても反応を制御するのが容易ではなく、触媒を

10

20

30

40

50

錯体化して反応させるか、より極低温の状態で行わなければならないため、これによるエネルギー消費が激しいと予測され、本発明のように適正水準の分子量を有しながらも高いexo-含量を有するオリゴマーを生成することはできないと予想される。

【0082】

【表2】

	触媒	炭化水素溶媒		DCM (重量%)	exo-含量 (%)	Mn
		種類	含量 (重量%)			
実施例7	製造例1	ヘキサン	33	67	90	3,370
実施例8		トルエン	33	67	92	3,310
実施例9		ヘキサン	60	40	92	2,490
比較例5		—	0	100	59	4,530
比較例6		ヘキサン	100	0	—	—
比較例7		トルエン	100	0	90	1,500

10

20

【0083】

前記表2を参照すれば、前記実施例7から9の結果から、連続式工程で行う時、ハロゲン化炭化水素溶媒及び非極性炭化水素溶媒の混合溶媒を用いることで、高いexo-含量を有する低分子量のポリブテンオリゴマーを取得できることが確認できる。具体的に、exo-含量は、少なくとも90%であり、数平均分子量は、実施例1から6のバッチ工程に比べて低分子量範囲のオリゴマーを取得した。特に、実施例7及び8の場合、ハロゲン化炭化水素溶媒と非極性炭化水素溶媒の混合比率が大略2:1の場合で、数平均分子量が最大3,370である。一方、DCMだけ用いた比較例5の場合、非常に低いexo-含量を示す。また、ヘキサンだけ用いた比較例6の場合、低重合体化反応が円滑に行われていないため、ポリブテンオリゴマーを取得できず、トルエンだけ用いた比較例7の場合、転換率が低くて実質的に有効なポリブテンオリゴマーを取得できなかった。

30

【0084】

[実験例2]

<重合されたポリブテン中の触媒の除去>

前記実施例3、5、9において、低重合体化反応以後の残留溶媒を除去せずに、それぞれの反応溶液を、下記表3に示された通り、セライト、シリカ及びゼオライト及びガラス繊維を含むカラムにそのまま通過させた。

【0085】

実施例3、5、9に対して前記4つのカラムを通過させてフィルタリングを行った場合、及び、実施例3、5、9及び比較例1に対してフィルタリングを行っていない場合に対し、下記方法による分析をそれぞれ行い、その結果を下記表3に示した。

40

【0086】

1) F分析: 燃焼IC (ICS-2100/AQF-5000、Thermo Scientific Dionex) を用いて次の条件下で測定した。

- Column: IonPac AS18 analytical (4x250mm)、IonPac AG18 guard (4x50mm)

- Eluent種類: KOH (30.5mM)

- Eluent流量: 1mL/min

- Detector: Suppressed Conductivity Detector

- SRS Current: 76mA

50

- Injection volume : 20 μ L
 - Isocratic / Gradient 条件 : Isocratic
 【0087】
 【表3】

重合方法	フィルタリング方法				元素 (F) 分 析結果 [mg /kg]
	セライト	シリカ	ゼオライト	ガラス繊維	
実施例 3	○	X	X	X	< 10
	X	○	X	X	< 10
	X	X	○	X	< 10
	X	X	X	○	49
	X	X	X	X	48
実施例 5	○	X	X	X	< 10
	X	○	X	X	< 10
	X	X	○	X	< 10
	X	X	X	○	35
	X	X	X	X	35
実施例 9	○	X	X	X	< 10
	X	○	X	X	< 10
	X	X	○	X	< 10
	X	X	X	○	39
	X	X	X	X	40
比較例 1	X	X	X	X	47

【0088】

前記結果から、本発明の低重合体化段階以後に反応溶液に対してフィルタリングを行うことで容易に触媒を除去できることが確認できる。具体的に、実施例 3、5、9 に対してセライト、シリカ及びゼオライトを含むカラムでフィルタリングを行った場合、微量の F 元素成分が検出されることから、触媒がよく除去されたことが確認できる。

【0089】

一方、実施例 3、5、9 及び比較例 1 に対してフィルタリングを行っていない場合、F 元素成分が一定水準以上検出されることから、触媒が残っていることが確認できる。また、ガラス繊維を含むカラムを用いた場合にも、フィルタリングを行っていない場合と類似する程度に F 元素成分が検出されるため、フィルタリングがよく行われていないことが確認できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - ロ、 1 8 8、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 チェ、キョン - シン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - ロ、 1 8 8、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 西山 義之

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 2 2 1 2 8 5 (U S , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 2 4 9 2 6 7 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F 4 / 0 0 - 4 / 8 2

C 0 8 F 1 0 / 0 0 - 1 0 / 1 4