

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4001386号
(P4001386)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月24日(2007.8.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 4/69 (2006.01)

C O 8 F 4/69

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 O

C O 7 F 11/00 (2006.01)

C O 7 F 11/00 A

C O 7 F 17/00 (2006.01)

C O 7 F 17/00

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-508449
 (86) (22) 出願日 平成9年7月18日(1997.7.18)
 (65) 公表番号 特表2000-516649(P2000-516649A)
 (43) 公表日 平成12年12月12日(2000.12.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1997/003868
 (87) 国際公開番号 W01998/004570
 (87) 国際公開日 平成10年2月5日(1998.2.5)
 審査請求日 平成16年7月15日(2004.7.15)
 (31) 優先権主張番号 19630580.2
 (32) 優先日 平成8年7月30日(1996.7.30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 19710615.3
 (32) 優先日 平成9年3月14日(1997.3.14)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 バゼル・ポリオレフィン・ゲゼルシャフト
 ・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国50389ヴェッセリン
 グ、プリュウラー・シュトラッセル60番
 (74) 代理人
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人
 弁理士 田中 光雄
 (72) 発明者
 ヨリー、ペーター・バルター
 ドイツ連邦共和国デー45470ミュー
 ルハイム・アン・デル・ルール、カイザー
 ービルヘルム・ブラッツ 1番

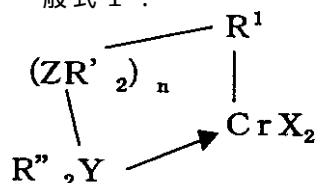
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルケン重合のための有機クロム化合物を含有する触媒およびそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 I :



I

[式中、

R¹ は、非局在化した⁵-配位結合系を含み；X は、電気陰性原子、ハロゲン、アミド、または有機基であり、あるいはCrX₂は、金属環状フラグメントであり；

Y は、周期表の15族(N、P、As、Sb、Bi)の供与体原子であり；

Z は、周期表の14族(C、Si、Ge、Sn、Pb)の原子であり；

R' は、H、アルキルまたは有機基であり；

R'' は、H、アルキルまたは有機基であり；

$n \geq 1$

である]

で示される少なくとも 1 個の有機クロム化合物を含有する - アルケン 重合触媒。

【請求項 2】

該有機クロム化合物をルイス酸と混合する、請求項 1 記載の - アルケン 重合触媒。

【請求項 3】

該ルイス酸がメチルアルミノキサンである、請求項 2 記載の - アルケン 重合触媒。

【請求項 4】

触媒中の Al : Cr モル比が 40 から 500 である、請求項 1 記載の - アルケン 重合触媒。

10

【請求項 5】

非局在化した ⁵ - 配位結合 系がシクロペンタジエニルまたはインデニルである、請求項 1 ないし 4 記載の - アルケン 重合触媒。

【請求項 6】

$R^1 = \text{---}^5 - C_5H_4$ 、 $X = CH_3$ 、 $Y = P$ 、および $Z = C$ である、請求項 1 記載の - アルケン 重合触媒。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 の 1 以上に記載の - アルケン 重合触媒を - アルケン に作用させることによる、 - アルケン の重合方法。

【請求項 8】

20

請求項 1 ないし 6 の 1 以上に記載の - アルケン 重合触媒をアルケンとひずんだ二重結合を有する不飽和アルケンの混合物に作用させることによる、アルケンの共重合方法。

【請求項 9】

- アルケン 重合触媒をエチレンとひずんだ二重結合を有するアルケンの混合物に作用させる、請求項 8 記載の方法。

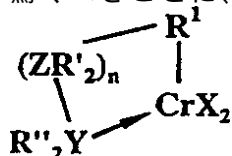
【発明の詳細な説明】

本発明は、供与体配位子置換された ⁵ - 有機クロム複合体とルイス酸との反応によって形成される有機クロム触媒の一種であって、アルケンの重合および共重合において高い触媒活性を有する種類に関する。

アミド - 置換されたシクロペンタジエニル配位子を有する遷移金属化合物、とりわけ Ti を有する遷移金属化合物（例えば、X）が、メチルアルミノキサン（methylaluminoxane, MAO）の存在下でアルケン重合を触媒することは知られている [K.B. Sinclair および R.B. Wilson, Chem. Ind. 857 (1994) ; Dow Chemicals, Eur. Pat. 416 815 (1991) ; Exxon Chemicals, Eur. Pat. 420 436 (1991)] が、周期表の 15 族（N、P、As、Sb、Bi）の供与体配位子を置換基として有する対応する系は、いまだ報告されていない。

30

驚くべきことに、この度、一般式 (I) :



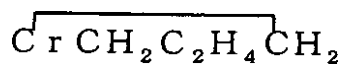
40

I

[式中、 R^1 は、非局在化した ⁵ - 配位結合 系、例えば、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルを含有し ;

X は、電気陰性原子または基、例えば、ハロゲン化物またはアミド、あるいは有機基、例えばアルキルまたはアリアルであり、あるいは CrX_2 は金属環状フラグメント、例えば

50



であり；

Yは、周期表の15族(N、P、As、Sb、Bi)の供与体原子であり；

Zは、周期表の14族(C、Si、Ge、Sn、Pb)の原子であり；

R'は、H、アルキルまたは有機基であり；

R''は、H、アルキルまたは有機基であり；

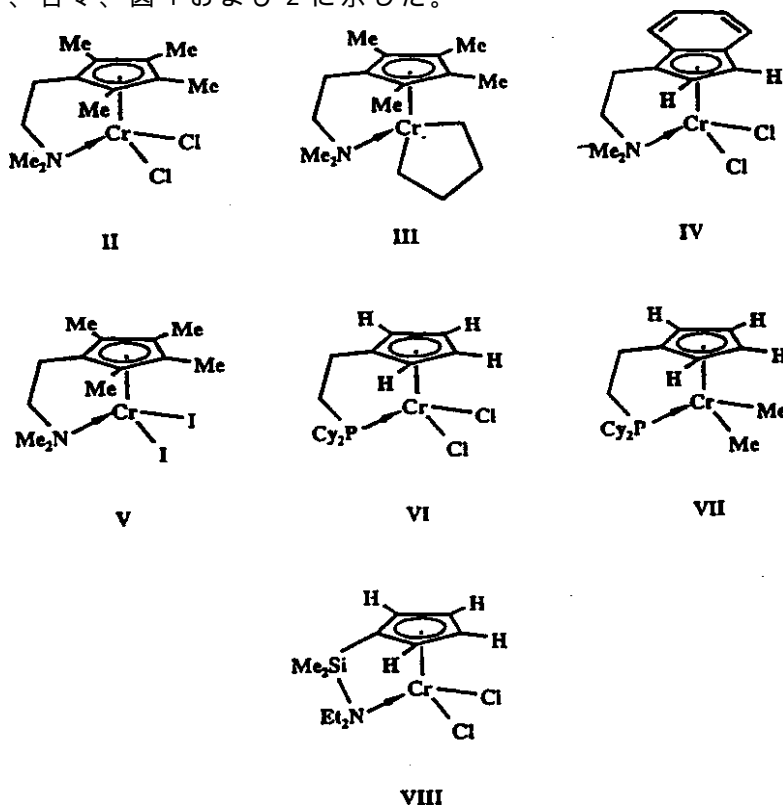
$n \geq 1$

である]

で示される有機クロム化合物を、ホウ素またはアルミニウムの有機化合物などのルイス酸、例えば、メチルアルミノキサン存在下でアルケンの重合および共重合に使用できることを見出した。

10

典型例は、化合物(II)-(IX)であり；表1は、置換基R¹、R'、R''およびX、YおよびZ(Cyはシクロヘキシルを示し、Meはメチルを示し、Etはエチルを示す)を定義する。新規な化合物VIおよびIXの分子構造は、X線結晶学によって決定され、各々、図1および2に示した。

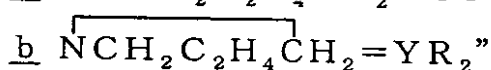
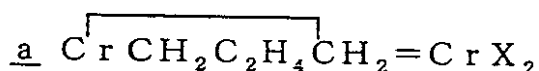


20

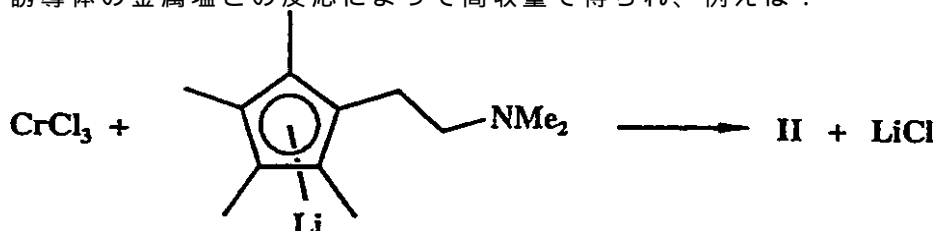
30

表 1. 典型的な有機クロム化合物

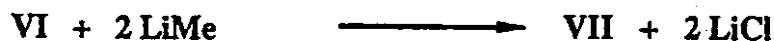
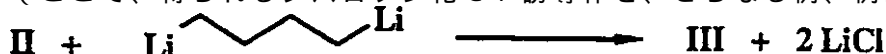
化合物 番号	X	Y	Z	n	R ¹	R'	R''
II	Cl	N	C	2	C ₅ Me ₄	H	Me
III	C ₂ H ₄ ^a	N	C	2	C ₅ Me ₄	H	Me
IV	Cl	N	C	2	インデニル	H	Me
V	I	N	C	2	C ₅ Me ₄	H	Me
VI	Cl	P	C	2	C ₅ H ₄	H	シクロヘキシル
VII	Me	P	C	2	C ₅ H ₄	H	シクロヘキシル
VIII	Cl	N	Si	1	C ₅ H ₄	Me	Et
IX	Me	N	C	2	C ₅ Me ₄	H	C ₂ H ₄ ^b



有機クロム化合物は、トリハロゲン化Crと対応する供与体配位子置換された⁵-有機誘導体の金属塩との反応によって高収量で得られ、例えば：



(ここで、得られるジハロゲン化Cr誘導体を、さらなる例、例えば：

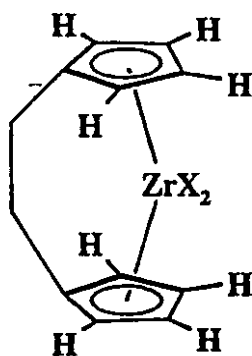
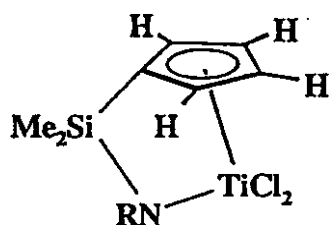


の出発化合物として使用することができる)。

これらの化合物をルイス酸で活性化する結果、アルケン重合および共重合のための非常に活性な駐媒が得られる。好ましいアルケンは、 α -アルケンであるが、一方、ひずんだ (strained) アルケンとの共重合にはエテンが好ましい。実施例 9 - 15 はエテンを扱い、実施例 16 および 17 ではプロペンを、実施例 18 では共重合を扱う。反応は、芳香族性溶媒 (トルエン) または飽和炭化水素 (n-ヘプタン) 中、室温 (20 - 30) および低圧 (2 パール) で行ってもよい。驚くべきことに、全触媒活性は、すでに 45 - 300 : 1 の Al : Cr モル比で達成される。対照的に、Ti に基づいた系 X および Zr 含有アンサ (ansa) - メタロセン、例えば、XI

[M. Aulbach および F. Küber, Chem. Unser. Zeit 28, 197 (1994)]

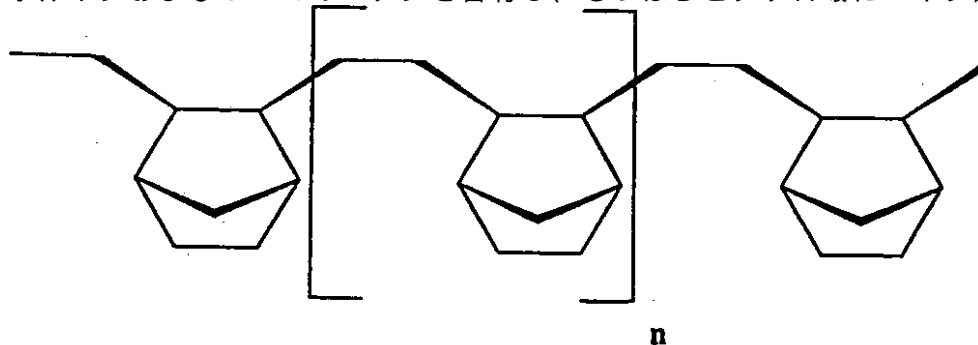
は、約 10⁴ : 1 の Al : 金属比を要した。



X

XI

MAOの存在下で、新規なCr化合物、好ましくは化合物VIIおよびIXは、エテンの重合を触媒して、二方式分子量分布を有する高度に直線状のポリエチレンを与える(表3)。さらに、プロペンなどの相同アルケンもまた、重合でき(アタクチックのポリプロピレン)、エテンは、例えば、ノルボルネンと共重合できる。後者の場合、ほとんど純粋に交互共重合体(XII)が生じ、それは、 ^{13}C NMRによって測定すると43%のノルボルネンおよび57%のエテンを含有し、もっぱらビシクロ環にエキソ配置を有する。



XII

実施例

実施例 1

($\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4$) CrCl_2 (II) の調製
THF (20 ml) 中の $\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4\text{Li}$ (1.25 g、6.3 ミリモル) を室温にて $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (2.36 g、6.3 ミリモル) の THF (50 ml) 中溶液に攪拌しながら滴下した。得られた青色溶液をさらに15時間攪拌し、次いで、真空下で濃縮乾固させた。残渣を沸騰トルエンで抽出した。生成物は、 -70°C にて、暗青色の針状結晶の形状で抽出液から析出した。収量: 1.70 g (理論値の86%)。分析データ: $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CrN}$ の計算値: C 49.5, H 7.0, Cr 16.5, Cl 22.5, N 4.4%; 実測値 C 49.5, H 6.9, Cr 16.5, Cl 22.6, N 4.4%。MS (100): m/e 314 (6%, M^+), 278 (10%)。

実施例 2

($\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4$) $\text{CrCH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2$ (III) の調製

IV (1.43 g、4.5 ミリモル) の THF (50 ml) 中溶液に、 -20°C にて、ジエチルエーテルに溶解した1,4-ジリチウムブタン (0.32 M 溶液の16.0 ml、5.1 ミリモル) を加え、THF (20 ml) で希釈した。反応混合物を -10°C で15時間攪拌し、得られた緑色溶液を真空下で濃縮乾固させた。残渣を0 $^\circ\text{C}$ にてペンタンで抽出した。その用量が20 ml に減少した抽出液から、 -70°C にて生成物が暗緑色の針状結晶の形状で析出した。収量: 1.04 g (理論値の77%)。該化合物は室温で安定である。

10

20

30

40

50

分析データ： $C_{17}H_{30}CrN$ の計算値：C 68.0, H 10.1, Cr 17.3, N 4.7%; 実測値：C 67.9, H 10.0, Cr 17.4, N 4.6%。MS (50) : m/e 272 (21%, $M^+ - C_2H_4$), 244 (100%)。

実施例 3

(1-Me₂NC₂H₄インデニル)CrCl₂(IV)の調製

THF (50 ml) 中の 1-Me₂NC₂H₄-インデニル-K (3.88 g、17.2 ミリモル) を室温にて、Cr (THF)₃Cl₃ (6.45 g、17.1 ミリモル) の THF (100 ml) 中溶液に攪拌しながら滴下した。得られた緑-青色溶液をさらに 17 時間攪拌し、次いで、真空下で濃縮乾固させた。残渣を沸騰トルエンで抽出した。生成物は、
- 70 にて、暗緑色の針状結晶の形状で抽出液から析出した。収量：3.86 g (理論 10
値の 73%)。

分析データ： $C_{13}H_{16}Cl_2CrN$ の計算値：C 50.5, H 5.3, Cr 16.8, Cl 22.9, N 4.5%; 実測値：C 50.6, H 5.3, Cr 16.7, Cl 22.9, N 4.5%。MS (100) : m/e 308 (10%, M^+), 122 (9%)。

実施例 4

(Me₂NC₂H₄C₅Me₄)CrI₂(V)の調製

THF (100 ml) 中の (Me₂NC₂H₄C₅Me₄)CrCl₂(II, 1.23 g、3.9 ミリモル) を 45 にて 72 時間、KI (3.1 g、18.7 ミリモル) とともに攪拌した。該溶液を濃縮し、得られた化合物をヘプタン/トルエン (1:9) から再結晶化 20
した。生成物は、淡青色の針状結晶の形状で抽出液から析出した。収量：1.52 g (理論値の 83%)。分析データ： $C_{13}H_{22}CrI_2N$ の計算値：C 31.4, H 4.5, Cr 10.9, I 51.0, N 2.8%; 実測値 C 30.9, H 4.8, Cr 11.6, I 49.1, N 3.2%。MS (100) : m/e 498 (M^+), 371 ($M^+ - 1$)。

実施例 5

(Cy₂PC₂H₄C₅H₄)CrCl₂(VI)の調製

THF (50 ml) 中の Cr (THF)₃Cl₃ (2.6 g、6.7 ミリモル) 溶液に、室温にて THF (20 ml) 中の LiPCy₂C₂H₄C₅H₄ (2.8 g、6.7 ミリモル) を加え、該溶液を 5 分間攪拌した。得られた青色溶液を濃縮し、残渣を沸騰アセトンから 30
再結晶化した。収量：青色針状結晶、理論値の 82%。分析データ：計算値 C 55.4, H 7.3, Cl 17.2, Cr 12.6, P 7.5; 計算値 C 55.2, H 7.3, Cl 17.1, Cr 12.7, N 7.7%。結晶構造：図 1

実施例 6

(Cy₂PC₂H₄C₅H₄)CrMe₂(VII)の調製

(Cy₂PC₂H₄C₅H₄)CrCl₂(VI, 1.1 g、2.6 ミリモル) の THF (50 ml) 中溶液に、- 20 にて 2 時間以内で、メチルリチウム (ジエチルエーテル中の 5.2 ミリモル) を滴下し、THF (20 ml) 中で希釈した。次いで、反応混合物を - 10 にて 15 時間攪拌し、その際、該溶液は、紫から暗緑色に変化した。- 10 にて全 40
ての揮発性成分を除去後、- 30 にて残渣をペンタンで抽出した。化合物は、- 30 にて、暗緑色の針状結晶の形状で抽出液から析出した。収量：理論値の 40%。分析データ：MS (EI, 70 eV) : 371 (M^+), 338。

実施例 7

(Et₂NSiMe₂C₅H₄)CrCl₂(VIII)の調製

LiEt₂NSiMe₂C₅H₄ (3.5 g、17.2 ミリモル) のトルエン (50 ml) 中溶液を 20 にて Cr (THF)₃Cl₃ (6.6 g、17.5 ミリモル) の THF (100 ml) 中懸濁液に加えて、暗青色溶液を得た。2 時間攪拌後、溶媒を蒸留除去し、油性残渣をペンタン (200 ml) で抽出した。化合物は、黒色結晶の形状で析出した。収量 50
：3.1 g (理論値の 56%)。分析データ：結晶構造；該化合物は二量体である。

実施例 8

$(\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4) \text{CrMe}_2$ (IX) の調製

$\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (4.61 g、12.3ミリモル) の THF (100 ml) 中懸濁液に、室温にて



(2.69 g、12.0ミリモル) の THF (100 ml) 中溶液を滴下した。その濃青色の溶液を2時間攪拌し、 -20°C まで冷却し、 THF (10 ml) 中の MeMgCl (THF 中 2.815 M 溶液の 9.4 ml; 26.3ミリモル) を10分以内に滴下した。暗緑色溶液を室温にて1時間攪拌し、真空下で濃縮し、残渣をペンタン (200 ml) で抽出した。 -70°C まで冷却して、暗緑色の立方晶系結晶の形状で化合物を得た。収量: 3.09 g (理論値の86%)。分析データ: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{CrN}$ の計算値: C 68.0, H 10.1, Cr 17.3, N 4.7%; 実測値 C 68.1, H 10.1, Cr 17.3, N 4.6%。MS (100): m/e 301 (4%, $\text{M}^+ + \text{H}$), 285 (23%), 199, 186。結晶構造: 図2参照。

触媒的アルケン重合

以下において、エテン (9-15)、プロペン (16、17) の重合、およびエテンとノルボルネンの共重合 (18) の実施例を記載する。実験9-11および13-15の場合、ガラスブレードスターラーを備え付けたガラスオートクレーブを1200 rpmの攪拌速度で使用した。実験12は、またブレードスターラーを有するスチールオートクレーブ中で、約50パールで行った。実験16-18の場合、マグネチック攪拌バーを有する単純なスチールオートクレーブを用いた。

エテン重合

実施例9-15

反応条件を表2に要約し、得られるポリエチレンの物理的特性を表3に示す。注目すべき特徴は、Cr触媒の高い活性、低いMAO:Cr比、およびポリエチレンの高い直線性である。

プロペン重合

実施例16

触媒、 $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4) \text{CrCl}_2$ (II)、0.0033ミリモル; 共触媒、MAO; Al:Cr、100:1; 溶媒、トルエン; 温度、 $23/33^\circ\text{C}$; t、60分; p、9パール; 重合体、2.91 g; TON/時間、20,996; 触媒活性 [PPの kg/Crのモル・時間]、882。

実施例17

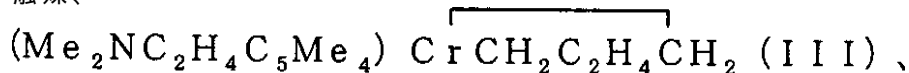
触媒、 $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4) \text{CrCl}_2$ (II)、0.0031ミリモル; 共触媒、MAO; Al:Cr、100:1; 溶媒、n-ヘプタン; 温度、 $23/35^\circ\text{C}$; t、60分; p、9パール; 重合体、4.53 g; TON/時間、34,793; 触媒活性 [PPの kg/Crのモル・時間]、1461。

どちらの場合も、粘性重合体が生じ、それらは、ジエチルエーテルおよびクロロホルムに完全に溶解できる。 ^{13}C NMRスペクトルは、ポリプロピレンのアタクチックのコンホメーションを確かにする。

実施例18

エテンとノルボルネンの共重合

触媒、



0.0017ミリモル; 共触媒、MAO; Al:Cr、2000:1; 温度、 $40-80^\circ\text{C}$; t、12分; p、21パール (C_2H_4); 重合体、44.6 g; 触媒活性 [重合体の kg/Crのモル・時間]、131,177。 ^{13}C NMRスペクトル (1,2,4-トリクロロベンゼン/ CHD_2CHD_2 、395 K) におけるシグナル強度から、43%のノ

10

20

30

40

50

ルボルネンおよび57%のエテンを含有する交互重合体が形成されたことがわかる。ガラス転移温度：131。

表2

Cr-触媒されたエテン重合

実施例	9	10	11	12	13	14	15
Cr化合物	II	III	IV	V	VII	VIII	IX
温度(°C)	25-33	25-41	28-42	19-67	27-69	26-69	26.4-57.3
p (バー)	2	2	2	50-44	2	2	2
t (分)	18	7	13	60	7	47	5.5
ポリエチレン (g)	5.2	5.8	18.8	4.4	25.6	12.2	13.8
TON/時間	206,349	538,033	416,552	43,221	700,037	11,678	1,536,419
活性 (PEのkg/ モル[Cr]・ 時間)	5778	15,065	11,718	1212	19,763	328	44,118

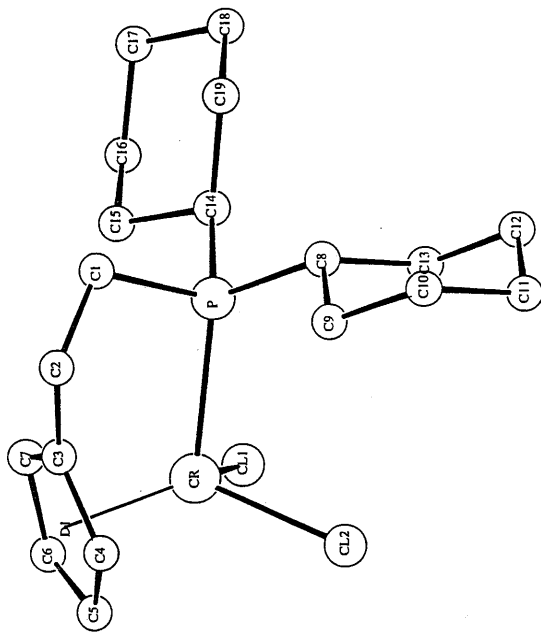
共触媒 MAO、溶媒 トルエン、Al:Cr=100:1

表3. 形成されたポリエチレンの物理的特性

実施例	結晶 (%)	T _m (°C)	構造	M _w	M _w /M _n
9	71	127	直線状	2.9×10^5	5.0
10	66	126	直線状	2.2×10^5	3.9
11	74	—	直線状	—	—

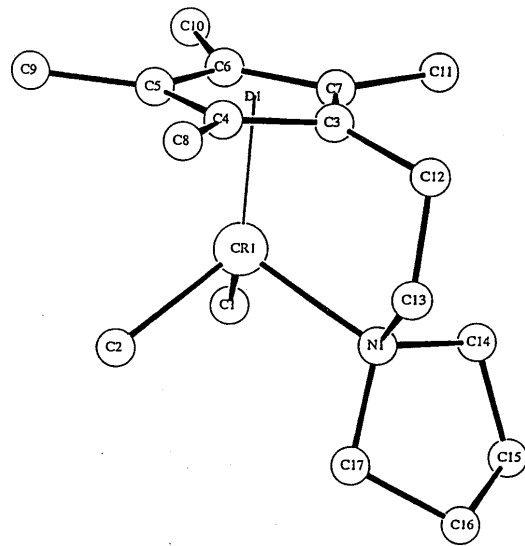
【 図 1 】

Abbildung 1

(C₇H₅P₂CrCl₂) (VI) の分子構造

【 図 2 】

Abbildung 2

(CH₂C₂H₄CH₂NC₂H₄C₅Me₄) CrMe₂ (IX) の分子構造

フロントページの続き

- (72)発明者 ヨナス, クラウス
ドイツ連邦共和国デー 4 5 4 7 0 ミュールハイム・アン・デル・ルール、カイザー ビルヘルム
・プラッツ 1 番
- (72)発明者 ベローブニク, グレン・パウル・ヨハネス
ドイツ連邦共和国デー 4 5 4 7 0 ミュールハイム・アン・デル・ルール、カイザー ビルヘルム
・プラッツ 1 番
- (72)発明者 デーリング, アルノ
ドイツ連邦共和国デー 4 5 4 7 0 ミュールハイム・アン・デル・ルール、カイザー ビルヘルム
・プラッツ 1 番
- (72)発明者 ゲーレ, ヤン
ドイツ連邦共和国デー 4 5 4 7 0 ミュールハイム・アン・デル・ルール、カイザー ビルヘルム
・プラッツ 1 番
- (72)発明者 ベーバー, ヤン・クリストフ
ドイツ連邦共和国デー 4 5 4 7 0 ミュールハイム・アン・デル・ルール、カイザー ビルヘルム
・プラッツ 1 番

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特表2000-503334(JP, A)
国際公開第96/013529(WO, A1)
特開平03-163088(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/60 - 4/70