(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3616632号
(P3616632)
(45)発行日　平成17年2月2日(2005.2.2)　(24)登録日　平成16年11月12日(2004.11.12)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C07F 5/02	C07F 5/02	A
C08F 4/646	C08F 4/646	

請求項の数 2　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2003-128107(P2003-128107)
(22)出願日　平成15年5月6日(2003.5.6)
(62)分割の表示　特願平6-502201の分割
原出願日　平成5年6月22日(1993.6.22)
(65)公開番号　特開2003-300987(P2003-300987A)
(43)公開日　平成15年10月21日(2003.10.21)
審査請求日　平成15年5月6日(2003.5.6)
(31)優先権主張番号　特願平4-188834
(32)優先日　平成4年6月23日(1992.6.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平4-271356
(32)優先日　平成4年10月9日(1992.10.9)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　590000020
ザ　ダウ　ケミカル　カンパニー
THE DOW CHEMICAL COMPANY
アメリカ合衆国ミシガン州４８６７４ミドランド・ダウセンター２０３０
(73)特許権者　000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目１番１号
(74)代理人　100086759
弁理士　渡辺　喜平
(72)発明者　長沼　章治
千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地
(72)発明者　渡辺　正美
千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地
最終頁に続く

(54)【発明の名称】テトラキスフルオロフェニル硼酸塩の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ルイス塩基の配位したテトラキスフルオロフェニル硼酸塩に炭化水素系溶媒を加え、減圧濃縮又は減圧乾固することにより、ルイス塩基を除去することを特徴とするテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の製造方法。
【請求項２】
前記ルイス塩基の配位したテトラキスフルオロフェニル硼酸塩が、
反応溶媒として脂肪族炭化水素系溶媒を用い、下記式（５）及び（６）

$$4X^3C_6Y^2{}_5+4R^4M^3\rightarrow 4M^3C_6Y^2{}_5+4R^4X^3 \quad \cdots(5)$$

$$4M^3C_6Y^2{}_5+BCl_3\rightarrow M^3B(C_6Y^2{}_5)_4+\underline{3M^3Cl} \quad \cdots(6)$$

［式中、X^3はハロゲン原子、Y^2は水素原子又はフッ素原子を示し、５個のY^2のうち２～５個はフッ素原子である。R^4はアルキル基又はアリール基、M^3はアルカリ金属、アルカリ土類金属又は$R^5{}_2Al$を示す。ただし、R^5はアルキル基である。］
の反応を順次行なう方法によって製造されたものであることを特徴とする請求項１記載のテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はテトラキスフェニル硼酸塩の製造方法の改良に関し、さらに詳しくは、α－オレフィンやスチレン系単量体などのオレフィンの重合用触媒成分、又は、その合成原料とし

て有用なオレフィン重合活性に優れ、かつ高純度なテトラキスフェニル硼酸塩、特に、テトラキスフルオロフェニル硼酸塩を、単位溶媒当たりの生産量が多く、高収率で効率よく製造する方法に関する。

【０００２】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

α－オレフィン等のオレフィンの重合において、ジルコニウム化合物とアルミノキサンとからなる触媒が高い重合性を示すことが知られている（例えば、特許文献１参照。）が、この方法は高価なアルミノキサンを遷移金属化合物に対して高い比率で使用しなければ十分な活性を得ることができないという欠点があった。また、アルミノキサンはその製造において反応性の高いトリメチルアルミニウムと水とを反応させる必要があり、危険を伴なう上、その反応生成物から単一の物質を単離することが困難であり、物性の安定した製品を得るための触媒の管理が困難であった。

【０００３】

これに対して、遷移金属化合物、配位錯化合物、及び有機アルミニウム化合物の反応生成物を主成分とする均一系重合触媒を用いる方法が開示されている（例えば、特許文献２参照。）。この配位錯化合物としては、遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物が用いられ、このような配位錯化合物の中で代表的なものとして、テトラキスフェニル硼酸錯化合物が知られている。

このテトラキスフェニル硼酸錯化合物と遷移金属化合物との反応生成物を主成分とする均一系触媒は、アルミノキサン等の高価な成分を用いる必要がなく、また用いても少なくてすむため経済的であり、かつ種々の特性を有する重合体を効率よく与えるため、例えばα－オレフィンやスチレン系単量体などのオレフィンの重合触媒として、最近積極的な使用が試みられている。

【０００４】

前記テトラキスフェニル硼酸錯化合物の合成原料としては、例えば、リチウム（ペンタフルオロフェニル）ボレート［Ｌｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］］などのテトラキスフェニル硼酸塩が用いられる。このテトラキスフェニル硼酸塩の製造方法としては例えば反応式

$$BrC_6F_5 + n\text{-}BuLi \rightarrow LiC_6F_5$$

［ペンタン中，－７８℃］

$$3LiC_6F_5 + BCl_3 \rightarrow B(C_6F_5)_3$$

［ペンタン中，－７８℃］

$$B(C_6F_5)_3 + LiC_6F_5 \rightarrow Li[B(C_6F_5)_4]$$

［ペンタン中，－７８℃］

に従って製造する方法が知られている（例えば、非特許文献１参照。）。

【０００５】

しかしながら、この方法においては、反応中間体のＢ（C_6F_5）$_3$を単離してから最終生成物のＬｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］を合成するため、操作が煩雑である上、溶媒としてペンタンを用いることにより、固体のLiC_6F_5が生成し、そしてそれが液体のBCl_3と反応するため、反応が緩慢となって収率が低い等の欠点があった。

【０００６】

また、反応式

$$BrC_6F_5 + n\text{-}BuLi \rightarrow LiC_6F_5$$

［エーテル中，－７８℃］

$$4LiC_6F_5 + BCl_3 \rightarrow Li[B(C_6F_5)_4]$$

［エーテル中，－７８℃］

に従って製造する方法が報告されている（例えば、非特許文献２参照。）。

【０００７】

しかしながら、この方法においては、溶媒としてエーテルを用いるため、BCl_3がエーテルと錯体を形成し、エーテル不溶物となることから収率が低いという欠点があった。

【０００８】

【特許文献１】

特開昭５８－１９３０９号公報

【特許文献２】

特開平３－２０７７０４号公報

【非特許文献１】

「ジャーナル・オブ・オルガノメタル・ケミストリー（Ｊ．　Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌ　Ｃｈｅｍ．）」第２巻，第２４５～２５０ページ（１９６４年）

【非特許文献２】

「旭硝子工業技術奨励会研究報告」第４２巻，第１３７ページ（１９８３年）］

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記式（１）及び（２）の反応を順次行なう第一ステップと、下記式（３）及び（４）の反応を順次行なう第二ステップとからなり、

第一ステップ：

$X^1C_6Y^1{}_5 + R^1M^1 \rightarrow M^1C_6Y^1{}_5 + R^1X^1$ …（１）

$3M^1C_6Y^1{}_5 + BX^2{}_3 \rightarrow B(C_6Y^1{}_5)_3 + 3M^1X^2$ …（２）

第二ステップ：

$X^1C_6Y^1{}_5 + R^2M^2 \rightarrow M^2C_6Y^1{}_5 + R^2X^1$ …（３）

$M^2C_6Y^1{}_5 + B(C_6Y^1{}_5)_3 \rightarrow M^2B(C_6Y^1{}_5)_4$ …（４）

［式（１）～（４）中、X^1及びX^2はそれぞれハロゲン原子、Y^1は水素原子又はフッ素原子を示し、５個のY^1のうち２～５個はフッ素原子である。R^1及びR^2はそれぞれアルキル基又はアリール基、M^1又はM^2はそれぞれアルカリ金属、アルカリ土類金属又は$R^3{}_2Al$を示す。ただし、R^3はアルキル基である。］

かつ、前記式（２）の反応において$M^1C_6Y^1{}_5$と$BX^2{}_3$とのモル比を$3/2.5 \leqq M^1C_6Y^1{}_5/BX^2{}_3 \leqq 3/1.05$とすることを特徴とするテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の製造方法が提供される。

【００１０】

また、反応溶媒として脂肪族炭化水素系溶媒を用い、下記式（５）及び（６）

$4X^3C_6Y^2{}_5 + 4R^4M^3 \rightarrow 4M^3C_6Y^2{}_5 + 4R^4X^3$ …（５）

$4M^3C_6Y^2{}_5 + BCl_3 \rightarrow M^3B(C_6Y^2{}_5)_4 + 3M^3Cl_3$ …（６）

［式中、X^3はハロゲン原子、Y^2は水素原子又はフッ素原子を示し、５個のY^2のうち２～５個はフッ素原子である。R^4はアルキル基又はアリール基、M^3はアルカリ金属、アルカリ土類金属又は$R^5{}_2Al$を示す。ただし、R^5はアルキル基である。］

の反応を順次行なうことを特徴とするテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の製造方法が提供される。

【００１１】

また、下記式（７）

$4M^4-C_6Y^3{}_5 + BCl_3 \rightarrow M^4B(C_6Y^3{}_5)_4$ …（７）

［式中、M^4はアルカリ金属，アルカリ土類金属または$R^6{}_2Al$（R^6はアルキル基）を示し、Y^3は水素原子またはハロゲン原子を示す。］

に従いテトラキスフェニル硼酸塩を製造するに当たり、反応溶媒としてエーテルと脂肪族炭化水素との混合溶媒を用いることを特徴とするテトラキスフェニル硼酸塩の製造方法が提供される。

【００１２】

また、ルイス塩基の配位したテトラキスフルオロフェニル硼酸塩に炭化水素系溶媒を加え

、減圧濃縮又は減圧乾固することにより、ルイス塩基を除去することを特徴とするテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の製造方法が提供される。
また、前記ルイス塩基の配位したテトラキスフルオロフェニル硼酸塩が上記の方法によって製造されたものであることを特徴とするテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の製造方法が提供される。
【００１３】
また、テトラキスフルオロフェニル硼酸塩を、ＳＰ値が１５以上で３０以下の溶媒により溶解し、次に、水又は脂肪族炭化水素系溶媒により析出させることを特徴とするテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の精製方法が提供される。
さらに、前記精製前のテトラキスフルオロフェニル硼酸塩が上記の方法により製造されたものであることを特徴とするテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の精製方法が提供される。
【００１４】
本発明の方法で得られるテトラキスフェニル硼酸塩は、オレフィン重合用触媒成分である配位錯化合物またはその合成原料等として好適に使用することができる。この配位錯化合物としては、例えば、
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ（ｎ－ブチル）アンモニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラブチルアンモニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラエチルアンモニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸［メチルトリ（ｎ－ブチル）アンモニウム］，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸［ベンジルトリ（ｎ－ブチル）アンモニウム］，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルトリフェニルアンモニウム
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸アニリニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（Ｎ－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）硼酸（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）硼酸（Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリ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）硼酸ジメチル（ｍ－ニトロアニリニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチル（ｐ－ブロモアニリニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ピリジニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（ｐ－シアノピリジニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（Ｎ－メチルピリジニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（Ｎ－ベンジルピリジニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（Ｏ－シアノ－Ｎ－メチルピリジニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（ｐ－シアノ－Ｎ－メチルピリジニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（ｐ－シアノ－Ｎ－ベンジルピリジニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルスルホニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルジメチルスルホニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルホスホニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（１，１’－ジメチルフェロセニウム），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸アセチルフェロセニウム，

テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ホルミルフェロセニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸シアノフェロセニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルポルフィリンマンガン），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルポルフィリン鉄クロライド），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルポルフィリン亜鉛），
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジイソブチルアルミニウム，
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジエチルアルミニウム，
等を挙げることができる。

【００１５】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的態様を、第一～第七の発明として順次詳細に説明する。

１．第一の発明

第一の発明（製造方法）は、前述のように、前記式（１）及び（２）の反応を順次行なう第一ステップと前記式（３）及び（４）の反応を順次行なう第二ステップとからなり、かつ前記式（２）の反応において、$M^1C_6Y^1{}_5$と$BX^2{}_3$とのモル比を３／２．５≦$M^1C_6Y^1{}_5$／$BX^2{}_3$≦３／１．０５とすることを特徴とする。

【００１６】

ここで、式（１）の反応に用いる$X^1C_6Y^1{}_5$において、X^1のハロゲン原子としてはヨウ素、臭素、塩素、フッ素等を挙げることができるが、好ましくは臭素又は塩素である。$C_6Y^1{}_5$としては、３，５－ジフルオロフェニル基、３，４，５－トリフルオロフェニル基，ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができるが、ペンタフルオロフェニル基が好ましい。式（１）の反応に用いるR^1M^1において、R^1のアルキル基としてはメチル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソブチル基等の炭素数１～２０のアルキル基、R^1のアリール基としてはフェニル基等の炭素数６～２０のアリール基、M^1のアルカリ金属又はアルカリ土類金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、臭化マグネシウム等を挙げることができる。R^3のアルキル基としてはR^1のアルキル基と同様のものを挙げることができ、$R^3{}_2Al$としてはジイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウム等を挙げることができる。

【００１７】

また、式（２）の反応に用いる$BX^2{}_3$において、X^2のハロゲン原子としてはヨウ素、臭素、塩素、フッ素等を挙げることができる。$BX^2{}_3$は、例えばトリフルオロボラン－ジエチルエーテル錯体（BF_3・OEt_2）のように、電子供与性錯体を持っていてもよい。

具体的には、$X^1C_6Y^1{}_5$としてブロモペンタフルオロベンゼン，クロロペンタフルオロベンゼン，ブロモ－３，５－ジフルオロベンゼン等、R^1M^1としてｎ－ブチルリチウム，メチルリチウム，ｓｅｃ－ブチルリチウム，トリイソブチルアルミニウム等、$BX^2{}_3$として三塩化硼素，三臭化硼素，三フッ化硼素，三フッ化硼素－ジエチルエーテル錯体等を好適に使用することができる。

式（１）及び（２）の反応の反応様式、反応条件に特に制限はないが、例えば以下に述べる態様を好適に採用することができる。

【００１８】

<u>式（１）の反応</u>

まず、溶媒（以下、式（１）及び（２）の反応に用いる溶媒を溶媒ａという）と３ｘモルの$X^1C_6Y^1{}_5$とを混合する。溶媒ａとしては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の直鎖状又は環状の脂肪族炭化水素系溶媒を好適に用いることができる。また、溶媒ａ

に対する$X^1C_6Y^1{}_5$の混合割合［$X^1C_6Y^1{}_5$／溶媒ａ］は、０．１～１モル／リットルとすることが好ましい。

【００１９】

次に、溶媒ａと$X^1C_6Y^1{}_5$との混合液を、－３０℃以下、望ましくは、－６０℃以下に冷却する。そして、溶媒ａに２．７ｘ～３．６ｘモルのR^1M^1を溶解した溶液を、撹拌下において上記混合液に添加する。このとき、該溶液における溶媒ａに対するR^1M^1の混合割合［R^1M^1／溶媒ａ］は、０．５～３モル／リットルとすることが好ましい。

その後、上記温度を維持したまま所定時間（通常２時間程度）撹拌を行ない、溶媒ａ中に$M^1C_6Y^1{}_5$及びR^1X^1を生成させる。

【００２０】

<u>式（２）の反応</u>

前記式（１）の反応によって$M^1C_6Y^1{}_5$及びR^1X^1が生成した溶媒ａに、１．０ｘ～２．５ｘモルの$BX^2{}_3$を溶媒ａに溶解した溶液を添加する。このとき、該溶液における溶媒ａに対する$BX^2{}_3$の混合割合［$BX^2{}_3$／溶媒ａ］は、０．１モル／リットル以上とすることが好ましい。

その後、上記温度を維持したまま所定時間（通常２時間程度）撹拌を行ない、溶媒ａ中に$B(C_6Y^1{}_5)_3$を生成させる。

【００２１】

<u>$B(C_6Y^1{}_5)_3$の単離</u>

式（２）の反応終了後、溶媒ａ中には$B(C_6Y^1{}_5)_3$の他、$BX^2{}_3$、$BX^2{}_2C_6Y^1{}_5$、$BX^2(C_6Y^1{}_5)_2$、M^1X^2、R^1X^1、$M^1[B(C_6Y^1{}_5)_4]$等の副生物が存在している。そこで、溶媒ａを－３０℃以下、好ましくは－６０℃以下の温度として溶媒ａのろ過分離を行なう。これにより、$BX^2{}_3$、$BX^2{}_2C_6Y^1{}_5$、$BX^2B(C_6Y^1{}_5)_3$、$M^1[B(C_6Y^1{}_5)_4]$、M^1X^2（M^1：アルカリ金属）が固相として分離される。

【００２２】

次に、得られた固相に溶媒ａを加える。このとき、固相に対する溶媒ａの添加量は、溶媒ａ中における$B(C_6Y^1{}_5)_3$の量［$B(C_6Y^1{}_5)_3$／溶媒ａ］が０．１～１モル／リットルとなる添加量とすることが好ましい。

その後、溶媒ａを－２０～３０℃、好ましくは－１０～２０℃に昇温し、溶媒ａのろ過分離を行なう。これにより、$B(C_6Y^1{}_5)_3$が液相（溶媒相）中に単離され、$M^1[B(C_6Y^1{}_5)_4]$、M^1X^2（M^1：アルカリ金属）が固相として分離される。

【００２３】

ここで、式（３）の反応において、$X^1C_6Y^1{}_5$としては式（１）の反応に用いたものと同じものを用いる。また、式（３）の反応に用いるR^2M^2において、R^2及びM^2としてはそれぞれ前述したR^1及びＭ１と同様のものを挙げることができる。

具体的には、R^2M^2としてｎ－ブチルリチウム，メチルリチウム，ｓｅｃ－ブチルリチウム，トリイソブチルアルミニウム等を好適に使用することができる。

式（３）及び（４）の反応の反応様式、反応条件に特に制限はないが、以下に述べる態様を好適に採用することができる。

【００２４】

<u>式（３）の反応</u>

まず、溶媒（以下、式（３）の反応において$X^1C_6Y^1{}_5$を混合する溶媒を溶媒ｂという）とｙモルの$X^1C_6Y^1{}_5$とを混合する。溶媒ｂとしては、特に制限はないが、$M^2C_6Y^1{}_5$が溶解することが必要であり、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒が好ましい。また、溶媒ｂの使用量は、前記ステップ１で単離した$B(C_6Y^1{}_5)_3$を含む溶媒ａとの容量比［溶媒ａ／溶媒ｂ］が１／１～１００／１、特に５／１～１０／１となるような使用量とすることが好適である。

【００２５】

次に、溶媒ｂと$X^1C_6Y^1{}_5$との混合液を－３０℃以下、好ましくは－６０℃以下に冷

却する。そして、溶媒（以下、式（３）の反応においてR^2M^2を混合する溶媒を溶媒ｃという）に０．９ｙ～１．２ｙモルのR^2M^2を溶解した溶液を、撹拌下において上記混合液に添加する。このとき、該溶液における溶媒ｃに対するR^2M^2の混合割合［R^2M^2／溶媒ｃ］は、０．５～３モル／リットルとすることが好ましい。なお、溶媒ｃとしては溶媒ａと同様のものを挙げることができる。　その後、上記温度を維持したまま所定時間（通常３０分程度）撹拌を行ない、溶媒ｂ及び溶媒ｃの混合液中に$M^2C_6Y^1{}_5$及びR^2X^1を生成させる。

【００２６】

式（４）の反応

上記式（３）の反応によって$M^2C_6Y^1{}_5$及びR^2X^1が生成した溶媒ｂ及び溶媒ｃの混合液を－３０℃以下、望ましくは－６０℃以下、前記ステップ１で単離した$B(C_6Y^1{}_5)_3$を含む溶媒ａを－２０～３０℃、好ましくは－１０～２０℃とした状態で、溶媒ａに溶媒ｂ及び溶媒ｃの混合液を添加する。

その後、－２０～３０℃、好ましくは－１０～２０℃で所定時間（通常３０分程度）撹拌を行なう。これにより、$M^2B(C_6Y^1{}_5)_4$と溶媒ｂとの錯体が固体として析出する。したがって、ろ過により溶媒を除去し、固体状の［$M^2B(C_6Y^1{}_5)_4$］－［溶媒ｂ］錯体を採取する。

【００２７】

本発明の方法で得られるフッ素置換テトラフェニル硼酸塩は、合成時または精製時の溶媒を配位したものであってもよい。

なお、上述した式（３），（４）の反応は、いずれも不活性ガス気流下で行なうことが好ましい。

このようにして得られた［$M^2B(C_6Y^1{}_5)_4$］－［溶媒ｂ］錯体（ｚモル）の収率（$B(C_6Y^1{}_5)_3$（ｙモル）基準；（ｚ／ｙ）×１００％）は、本態様によれば５５％以上となる。

また、［$M^2B(C_6Y^1{}_5)_4$］－［溶媒ｂ］錯体（ｚモル）の全収率（$X^1C_6Y^1{}_5$（ｘモル）基準；（ｚ／ｘ）×１００％）は、本態様によれば通常３０％以上となる。

【００２８】

この第一発明においては、前記式（２）の反応において$M^1C_6Y_5$／$BX^2{}_3$（モル比）を３／２．５～３／１．０５にするものであり、好ましくはさらに式（２）の反応で得られた反応混合物から副生物を除去し、$B(C_6Y_5)_3$を精製して、次にこれを式（４）の反応に用いるものである。これらにより、前述のように$M^2B(C_6Y_5)_4$を$X^1C_6Y_5$基準で３０％以上の高収率で効率的に製造することができる。これに対し、$M^1C_6Y_5$／$BX^2{}_3$（モル比）が上記範囲から外れる場合には、フッ素置換テトラフェニル硼酸塩を収率良く得ることが困難である。なお、$M^1C_6Y_5$／$BX^2{}_3$（モル比）のより好ましい範囲は３／２．０～３／１．１である。

【００２９】

２．第二の発明

第二の発明（製造方法）は、前述のように反応溶媒として脂肪族炭化水素系溶媒を用い、前記式（５）及び（６）の反応を順次行なうことを特徴とする。

この場合、式（５）の反応に用いる$X^3C_6Y^2{}_5$において、X^3のハロゲン原子としてはヨウ素、臭素、塩素、フッ素等を挙げることができるが、好ましくは臭素又は塩素である。$C_6Y^2{}_5$としては、２－フルオロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－フルオロフェニル基、３，５－ジフルオロフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，５－ジフルオロフェニル基、３，４，５－トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル基等を挙げることができるが、好ましくはペンタフルオロフェニル基である。また、式（５）の反応に用いるR^4M^3において、R^4のアルキル基としてはメチル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソブチル基等の炭素数１～２０のアルキル基、R^4のアリール基としてはフェニル基等の炭素数６～２０のアリール基を挙げることができる。M^3のアルカリ金属

又はアルカリ土類金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、臭化マグネシウム等を挙げることができるが、好ましくはリチウムである。また、R^3のアルキル基としてはR^4のアルキル基と同様のものを挙げることができ、$R^3{}_2Al$としてはジイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウム等を挙げることができる。

【００３０】

具体的には、$X^3C_6Y^2{}_5$としてブロモペンタフルオロベンゼン，クロロペンタフルオロベンゼン，ブロモ－３，５－ジフルオロベンゼン、ブロモ－３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン等、R^4M^3としてｎ－ブチルリチウム，ｔ－ブチルリチウム、メチルリチウム，ｓｅｃ－ブチルリチウム，トリイソブチルアルミニウム等を好適に使用することができる。

式（５）及び（６）の反応の反応様式、反応条件に特に制限はないが、以下に述べる態様を好適に採用することができる。

【００３１】

<u>式（５）の反応</u>

まず、前述した反応溶媒ａ（以下、式（５）及び（６）の反応に用いる溶媒を溶媒ａという）と４ｘモルの$X^3C_6Y^2{}_5$とを混合する。

次に、溶媒ａと$X^3C_6Y^2{}_5$との混合液に３．６ｘ～４．８ｘモルのR^4M^3を溶解した溶液を添加する。

その後、上記温度を維持したまま所定時間（通常２時間程度）撹拌を行ない、溶媒ａ中に$M^3C_6Y^2{}_5$及びR^4X^3を生成させる。

【００３２】

<u>式（６）の反応</u>

上記式（５）の反応によって$M^3C_6Y^2{}_5$及びR^4X^3が生成した溶媒ａ（－３０℃以下、望ましくは－６０℃以下）に、０．９ｘ～１．１ｘモルの$BX^4{}_3$、たとえば、BCl_3を溶媒ａに溶解した溶液を添加する。このとき、該溶液における溶媒ａに対するBCl_3の混合割合［BCl_3／溶媒ａ］は、０．１モル／リットル以上とすることが好ましい。

その後、上記温度を維持したまま所定時間（通常２時間程度）撹拌を行ない、溶媒ａ中に$M^3B(C_6Y^2{}_5)_4$を生成させる。

式（６）の反応終了後、溶媒ａを０～３０℃、好ましくは０～２０℃に昇温し、溶媒ａのろ過分離を行なう。

【００３３】

本発明の方法で得られるテトラキスフルオロフェニル硼酸塩は、合成時または精製時の溶媒を配位したものであってもよい。

このようにして得られた［$M^3B(C_6Y^2{}_5)_4$］－［溶媒ｄ］錯体（ｙモル）の収率（$B(C_6Y^2{}_5)_3$（ｘモル）基準；（ｙ／ｘ）×１００％）は、本態様によれば３０％以上となる。

【００３４】

３．第三の発明

第三の発明（製造方法）は、前述のように前記式（７）の反応を行なう際、反応溶媒としてエーテルと脂肪族炭化水素との混合溶媒を用いることを特徴とする。

第三の発明においては、$M^4-C_6Y^3{}_5$と三塩化硼素（BCl_3）とを溶媒中で反応させて$M^4B(C_6Y^3{}_5)_4$からなるテトラキスフェニル硼酸塩を製造する。この原料の一成分である$M^4-C_6Y^3{}_5$のM^4は、リチウム，ナトリウム，カリウム等のアルカリ金属、カルシウム，マグネシウム，ストロンチウム等のアルカリ土類金属またはR_2Al（Ｒはアルキル基、特に炭素数１～８のアルキル基）であるが、これらの中でアルカリ金属が好ましく、特にリチウムが好適である。また、Y^3は水素原子又はハロゲン原子であるが、少なくとも１つがハロゲン原子、特にフッ素原子であるものが好ましい。このような$M^4-C_6Y^3{}_5$の好ましいものとしては、例えば$M^4-C_6F_5$，$M^4-C_6HF_4$，$M^4-C_6H_2F_3$，$M^4-C_6H_3F_2$，$M^4-C_6H_4F$等を挙げることができる

。

【００３５】

前記$M^4-C_6Y^3{}_5$の製造方法については特に制限はなく、従来公知の方法によればよい。

例えば、$M^4-C_6Y^3{}_5$としてLiC_6F_5を製造する場合には、適当な溶媒中においてBrC_6F_5とｎ－ブチルリチウムとを反応させればよい。この際用いる適当な溶媒としては、後述のエーテルと脂肪族炭化水素との混合溶媒と同じものを用いるが反応面で有利である。

【００３６】

本発明においては、$M^4-C_6Y^3{}_5$と三塩化硼素との反応には、反応溶媒としてエーテル及び脂肪族炭化水素との混合溶媒を用いることが必要である。反応溶媒がエーテル又は脂肪族炭化水素単独の場合は、目的とするテトラキスフェニル硼酸塩の収率が低く、本発明の目的が達せられない。

該エーテルとしては、例えばジエチルエーテル，ジプロピルエーテル，プロピルメチルエーテル，プロピルエチルエーテル，ジブチルエーテル，ブチルメチルエーテル，ブチルエチルエーテル，ブチルプロピルエーテル等の脂肪族エーテル等を挙げることができ、これらは一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。一方、脂肪族炭化水素としては、例えばペンタン，ヘキサン等の炭素数５～１２のパラフィンやシクロヘキサン，シクロヘプタン等の炭素数５～８のシクロパラフィンを挙げることができ、これらは一種以上用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００３７】

前記エーテルと脂肪族炭化水素との混合割合については特に制限はないが、重量比で１００：１～１：１００の範囲にあるのが好ましい。また、エーテルの混合量は三塩化硼素に対して等モル以上であるのが有利である。

反応温度については、－２０℃より低い温度であればよく、特に制限はないが－５０℃以下であるのが好ましい。また、反応圧力については特に制限はないが、窒素などの不活性ガス雰囲気下で反応を行なうのが好ましい。

【００３８】

このようにして、$M^4B(C_6Y^3{}_5)$からなるテトラキスフェニル硼酸塩（M^4及びY^3は前記と同じである。）が収率よく得られる。該テトラキスフェニル硼酸塩の具体例としては、$B(C_6F_5)_4-$，$B(C_6HF_4)_4-$，$B(C_6H_2F_3)_4-$，$B(C_6H_3F_2)_4-$，$B(C_6HF_4)_4-$などの各異性体とアルカリ金属、アルカリ土類金属又はR_2Al（Ｒはアルキル基）とのイオン錯体を挙げることができる。

【００３９】

４．第四の発明

第四の発明（製造方法）は、前述のようにルイス塩基の配位したテトラキスフルオロフェニル硼酸塩に炭化水素系溶媒を加え、減圧濃縮又は減圧乾固することにより、ルイス塩基を除去することを特徴とする。

ここで、前述のテトラキスフルオロフェニル硼酸塩に配位した、除去されるべきルイス塩基（Ｌ）とは酸素，硫黄，窒素，リン等、共有電子対（ローンペア）を含有する元素を含んだ化合物をいう。

【００４０】

具体的には、酸素を含有する化合物としては、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル，テトラヒドロフラン，アセトン，酢酸エチル，メチルエチルケトン等を、硫黄を含有する化合物としては、ジエチルチオエーテル，テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド等を、窒素を含有する化合物としては、トリエチルアミン，ジメチルアニリン，ピリジン，ピペリジン，アセトニトリル等を、また、リンを含有する化合物としては、トリエチルホスフィン，トリメチルホスフィン等を挙げることができる。

【００４１】

次に、ルイス塩基を減圧濃縮または減圧乾固することにより除去するに際し、用いる炭化

水素溶媒としては、特に制限はないが、沸点８０℃以上１８０℃以下の炭化水素が好ましい。
具体的にはベンゼン，トルエン，キシレン類，トリメチルベンゼン類，エチルベンゼン等の芳香族化合物、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素を挙げることができ、中でもトルエン，キシレン類が好ましい。
なお、溶媒は、配位しているルイス塩基類の種類によって適宜選択することができる。
【００４２】
また、本発明における減圧濃縮または減圧乾固の条件は、真空度が１ｍｍＨｇ以下、好ましくは０．５ｍｍＨｇ以下であり、温度が－２０℃～１００℃、好ましくは、０℃～８０℃である。
なお、この減圧濃縮又は減圧乾固は１回だけ行なってもよく、又は２回以上繰り返して行なってもよい。濃縮倍率としては、溶媒量を１／２にするのが好ましい。
【００４３】
また、本発明におけるテトラキスフルオロフェニル硼酸塩と、炭化水素溶媒との使用モル比（炭化水素系溶媒／テトラキスフルオロフェニル硼酸塩）は、１０～１，０００、好ましくは５０～２００である。
さらに、本発明によって得られるテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の純度は、０≦ルイス塩基／テトラキスフルオロフェニル硼酸塩＜０．５であることが好ましく、０≦ルイス塩基／テトラキスフルオロフェニル硼酸塩＜０．１であることがさらに好ましい。
【００４４】
５．第五の発明
第五の発明（製造方法）は、前述のように前記第四の発明においてテトラキスフルオロフェニル硼酸塩として、第一～第三の発明のいずれかによって製造されたものであることを特徴とする。
【００４５】
６．第六の発明
第六の発明（精製方法）は、前述のようにテトラキスフルオロフェニル硼酸塩を、ＳＰ値が１５以上で３０以下の溶媒により溶解し、次に、水又は脂肪族炭化水素系溶媒により析出させることを特徴とする。
そもそも、テトラキスフルオロフェニル硼酸塩は、合成直後は、着色しており、また塩が残留している。そのため重合用触媒として用いた場合、重合体への着色、成形時の金型腐食等の問題を生じている。本第六発明はこれらの不純物を取除くべくテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の精製方法に関するものである。
【００４６】
詳しく述べると、合成後のテトラキスフルオロフェニル硼酸塩には合成反応における副生成物である塩化リチウム等の塩類や、ｎ－ブチルリチウム、LiC_6F_5、$B(C_6F_5)_3$、$MgBrC_6F_5$等の分解物が混入している。本発明においては、これら不純物を取除くために、生成したテトラキスフルオロフェニル硼酸塩を、まずＳＰ値が１５以上で３０以下の溶媒に溶解させる。かかる溶媒としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチルブチルエーテル、メチルブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素等が用いられる。これらは、二種以上併用してもよい。次に水又は脂肪族炭化水素系溶媒により析出させる。
【００４７】
７．第七の発明
第七の発明（精製方法）は、前述のように前記第六の発明において、精製前のテトラキスフルオロフェニル硼酸塩として第四又は第五の発明により製造されたものを用いたことを特徴とする。

【００４８】
以上説明したように本発明のテトラキスフルオロフェニル硼酸塩の製造方法及び精製方法は、オレフィンの重合用触媒成分又はその合成原料として有用なオレフィン重合活性に優れ、かつ、高純度なテトラキスフェニル硼酸塩、特にテトラキスフルオロフェニル硼酸塩を、単位溶媒当たりの生産量が多く高収率で効率よく製造及び精製することができる。
【００４９】
【実施例】
次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。
実施例１
下記第１ステップ及び第２ステップによりテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウムを合成した。この場合、下記ステップはすべて窒素気流下で行なった。
【００５０】
（Ｉ）トリス（ペンタフルオロフェニル）硼素の合成（第１ステップ）
ブロモペンタフルオロベンゼン（BrC_6F_5）２４．７ｇ（Ｆ．Ｗ．２４６．９７，０．１モル）及び乾燥ヘキサン５００ｍｌを混合し、－７０℃に冷却した。その後、撹拌下において、上記混合液中にｎ－ブチルリチウム０．１モルを１．５モル／リットル－ヘキサン溶液として徐々に滴下し、液温－７０℃で２時間撹拌を続け、反応させた。
次に、この反応溶液中に三塩化硼素０．０４モルを１．３５モル／リットル－ヘキサン溶液としてすばやく滴下し、液温－７０℃で２時間撹拌を続け、反応させた。
その後、液温－７０℃で反応溶液のろ過分離を行ない、ヘキサン相（不純物可溶）を除いた。得られた固相に新たにヘキサン５００ｍｌを加え、室温に戻した。さらに固相を除いたヘキサン相（不純物不溶）には、トリス（ペンタフルオロフェニル）硼素（$B(C_6F_5)_3$）が１２．１ｇ（収率：BrC_6F_5基準で７１％）含まれていた。
【００５１】
（ＩＩ）テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウムの合成（第２ステップ）
ブロモペンタフルオロベンゼン５．８５ｇ（０．０２３７モル）及び乾燥ジエチルエーテル１００ｍｌを混合し、－７０℃に冷却した。その後、撹拌下において、上記混合液中にｎ－ブチルリチウム０．０２３７モルを１．５モル／リットル－ヘキサン溶液として徐々に滴下し、液温－７０℃にて３０分間撹拌を続け、反応させた。
【００５２】
次に、この反応溶液（－７０℃）を（Ｉ）で得たトリス（ペンタフルオロフェニル）硼素１２．１ｇのヘキサン溶液（５００ｍｌ，室温）に滴下した。室温にて３０分間撹拌した後、溶液を除き、残部を減圧乾燥することにより、白色固体のテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム－ジエチルエーテル錯体（$LiB(C_6F_5)_4 \cdot OEt_2$）１７．１ｇ（収率：９５％）を得た。
（Ｉ），（ＩＩ）のステップにより、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム－ジエチルエーテル錯体を、原料BrC_6F_5を基準として全収率６７．５％で得ることができた。
【００５３】
（ＩＩＩ）テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニ　ウムの合成
（ＩＩ）で得られたテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム・ジエチルエーテル錯体２ｇ（2.92×10^{-3}モル）を水７０ｍｌに溶解し、この中に塩酸ジメチルアニリニウム０．４４ｇ（2.78×10^{-3}モル）を加え、室温にて１時間撹拌した。得られた固体を水及びヘキサンで十分に洗浄した。
上記固体をアセトン２０ｍｌに溶解し、このアセトン溶液を多量の水に注ぎ、再沈殿を行ない、ろ過により固体成分を回収した。得られた固体成分に乾燥トルエンを１０ｍｌ加え、減圧、乾固することにより、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム（$[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$）２．０１ｇ（収率８６％）を得た。この錯体は、ルイス塩基類が配位していなかった。

【００５４】
（ＶＩ）テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸酸ジメチルアニリニウムを用いた重合
オートクレーブ中でトルエン４００ｍｌ、トリイソブチルアルミニウム４×１０$^{-4}$モル（２モル／リットル－トルエン溶液）を十分に撹拌し、さらにイソプロピリデン（シクロペンタジエニル－９－フルオレニル）ジルコニウムジクロリド１×１０$^{-5}$モル（０．０１モル／リットル－トルエン溶液）、（ＩＩＩ）で得たテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム１×１０$^{-5}$モル（０．０１モル／リットル－トルエン溶液）を順次オートクレーブに仕込み、十分に撹拌した。
【００５５】
次に、２５℃にてプロピレンを圧力が３Ｋｇ／ｃｍ^{2}で一定になるように連続的にオートクレーブに供給し、１時間反応させた。反応終了後、メタノールを加えて触媒を失活させ、ろ過、減圧乾燥を行なうことにより、シンジオタクチックポリプロピレン５４．５ｇを得た。重合活性は、５９．７Ｋｇ／ｇ・Ｚｒ、５．０５Ｋｇ／ｇ・Ａｌであった。
得られた重合体の示差走査熱量計による融点は１３２℃、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる重量平均分子量、数平均分子量はそれぞれポリスチレン基準で６．０×１０^{4}，２．７×１０^{4}であった。また^{13}Ｃ－ＮＭＲにより求めたタクティシティーはｒｒｒｒ（ラセミペンタッド）で８８％であった。
【００５６】
比較例１
（Ｉ）実施例１（ＩＩ）で得られたテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム・ジエチルエーテル錯体２ｇ（２．９２×１０$^{-3}$モル）を水７０ｍｌに溶解し、この中に塩酸ジメチルアニリニウム０．４４ｇ（２．７８×１０$^{-3}$モル）を加え、室温にて１時間撹拌した。得られた固体を水およびヘキサンで十分洗浄した後、減圧乾固を行なった。得られた固体の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定したところ、テトラキス（ペンタフルオフロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム－ジエチルエーテルのほぼ１：１の錯体であることがわかった。また、回収量は、２．３ｇ（２．６６×１０$^{-3}$モル）であった。
【００５７】
（ＩＩ）オートクレーブ中でトルエン４００ｍｌ、トリイソブチルアルミニウム４×１０$^{-4}$モル（２モル／リットル－トルエン溶液）を十分に撹拌し、さらにイソプロピリデン（シルロペンタジエニル－９－フルオレニル）ジルコニウムジクロリド１×１０$^{-5}$モル（０．０１モル／リットル－トルエン溶液）、（Ｉ）で得たテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアルミニウムエチルエーテル錯体１×１０$^{-5}$モル（０．０１モル／リットル－トルエン溶液）を順次オートクレーブに仕込み、十分に撹拌した。
つぎに、２５℃以下にてプロピレンを圧力が３ｋｇ／ｃｍ^{2}で一定になるように連続的にオートクレーブに供給し、１時間反応させた。反応終了後、メタノールを加えて触媒を失活させ、ろ過、減圧乾燥を行なうことにより、シンジオクタクチックポリプロピレン２２．２ｇを得た。重合活性は、２４．３ｋｇ／ｇ・Ｚｒ、２．０６ｋｇ／ｇ・Ａｌであった。
【００５８】
比較例２
（Ｉ）実施例１（ＩＩ）で得られたテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム・ジエチルエーテル錯体２ｇ（２．９２×１０$^{-3}$モル）を水７０ｍｌに溶解し、この中に塩酸ジメチルアニリニウム０．４４ｇ（２．７８×１０$^{-3}$モル）を加え、室温にて１時間撹拌した。得られた固体を水およびヘモサンで十分洗浄した。上記固体をアセトン２０ｍｌに溶解し、このアセトン溶液を多量の水に注ぎ、再沈殿を行ない、ろ過により固体成分を回収した。得られた固体成分を十分減圧乾燥を行なった。得られた固体の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定したところ、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムアセトンのほぼ１：１の錯体であることがわかった。回収量は、２．２ｇ（２．５７×１０$^{-3}$モル）であった。

【００５９】
（ＩＩ）オートクレーブ中でトルエン４００ｍｌ、トリイソブチルアルミニウム４×１０$^{-4}$モル（２モル／リットル－トルエン溶液）を十分に撹拌し、さらにイソプロピリデン（シルロペンタジエニル－９－フルオレニル）ジルコニウムジクロリド１×１０$^{-5}$モル（０．０１モル／リットル－トルエン溶液）、（Ｉ）で得たテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアルミニウムアセトン錯体１×１０$^{-5}$モル（０．０１モル／リットル－トルエン溶液）を順次オートクレーブに仕込み、十分に撹拌した。
次に、２５℃以下にてプロピレンを圧力が３ｋｇ／ｃｍ^{2}で一定になるように連続的にオートクレーブに供給し、１時間反応させた。反応終了後、メタノールを加えて触媒を失活させ、ろ過、減圧乾燥を行なうことにより、シンジオタクチックポリプロピレン２７．６ｇを得た。重合活性は、３０．２ｋｇ／ｇ・Ｚｒ、２．５６ｋｇ／ｇ・Ａｌであった。
【００６０】
参考例１
［リチウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートの製造］
窒素置換した反応器に、乾燥ヘキサン１８０ミリリットル，ジエチルエーテル１８０ミリリットル及びブロモペンタフルオロベンゼン２４．７ｇ（０．１モル）を入れ、－７０℃に冷却し、撹拌下ｎ－ブチルリチウム０．１モルを滴下した。次いで、－７０℃で三塩化硼素０．０２５モルを滴下し、室温まで徐々に昇温して沈殿物をろ別したのち、ヘキサンで洗浄し、乾燥することでＬｉＣｌを含む$Li[B(C_6F_5)_4]\cdot O(C_2H_5)_2$ ０．０２３モルを得た。ブロモペンタフルオロベンゼンからの収率は９２％であった。
【００６１】
参考比較例１
参考例１において、乾燥ヘキサン１８０ミリリットルおよびジエチルエーテル１８０ミリリットルの代わりに、乾燥ジエチルエーテル３６０ミリリットルを用いた以外は、参考例１と同様に行ない、$Li[B(C_6F_5)_4]\cdot O(C_2H_5)_2$ ０．０１６モルを得た。ブロモペンタフルオロベンゼンからの収率は６４％であった。
【００６２】
参考例２
［リチウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートの製造］
窒素置換した反応器に、乾燥ヘキサン４０ミリリットル，ジエチルエーテル３２０ミリリットル及びブロモペンタフルオロベンゼン２４．７ｇ（０．１モル）を入れ、－７０℃に冷却し、撹拌下ｎ－ブチルリチウム０．１モルを滴下した。次いで、－７０℃で三塩化硼素０．０２５モルを滴下し、室温まで徐々に昇温して沈殿物をろ別したのち、ヘキサンで洗浄し、乾燥することでＬｉＣｌを含む$Li[B(C_6F_5)_4]\cdot O(C_2H_5)_2$ ０．０２２モルを得た。ブロモペンタフルオロベンゼンからの収率は８８％であった。
【００６３】
参考例３
［リチウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートの製造］
窒素置換した反応器に、乾燥ヘキサン３４０ミリリットル，ジエチルエーテル２０ミリリットル及びブロモペンタフルオロベンゼン２４．７ｇ（０．１モル）を入れ、－７０℃に冷却し、撹拌下ｎ－ブチルリチウム０．１モルを滴下した。次いで、－７０℃で三塩化硼素０．０２５モルを滴下し、室温まで徐々に昇温して沈殿物をろ別したのち、ヘキサンで洗浄し、乾燥することでＬｉＣｌを含む$Li[B(C_6F_5)_4]\cdot O(C_2H_5)_2$ ０．０２０モルを得た。ブロモペンタフルオロベンゼンからの収率は８０％であった。
【００６４】
参考例４
乾燥ヘキサンの代わりに乾燥ペンタン３４０ミリリットルを用い、またジエチルエーテルの代わりにジイソプロピルエーテル２０ミリリットルを用いたこと以外は、参考例３と同様の操作を行なった結果、ＬｉＣｌを含む$Li[B(C_6F_5)_4]\cdot O(C_3H_7)_2$ ０．０２１モルが得られた。ブロモペンタフルオロベンゼンからの収率は８４％であった

。

【００６５】

参考例５

ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートの合成・精製窒素置換した反応器にジエチルエーテル１０００ｍｌ及びブロモペンタフルオロベンゼン４９．４ｇ（０．４ｍｏｌ）を入れ、－７０℃に冷却する。撹拌下ｎ－ブチルリチウム０．４ｍｏｌを滴下した。次に、－７０℃で三塩化硼素０．１０ｍｏｌを滴下し、室温まで徐々に昇温し、沈殿物を濾別した後、ヘキサンで洗浄した。沈殿物を２００ｍｌの水に溶解し、５０ｍｌの水に溶解した塩化ジメチルアニリニウム０．１０ｍｏｌを滴下し、粗ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートを７９ｇ得た。

粗ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート５０ｇを２０ｍｌのメタノールで溶解し、５００ｍｌの水に滴下した。真空乾燥することで白色の精製ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートを４６ｇ得た。

【００６６】

参考例６

スチレンの重合

乾燥し、窒素置換した１０リットルの容器にスチレン６リットルを入れ、７０℃に加熱する。ここに、トルエン７５ｍｌにトリイソブチルアルミニウム９ｍｍｏｌ、精製ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート１５０μｍｏｌ、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキサイド１５０μｍｏｌを混合した溶液を添加し、２時間重合を行い、ＭｅＯＨ１リットルを投入することで反応を停止した。ろ過によりＭｅＯＨを分離し、生成ポリマーを１５０℃５時間の真空乾燥を行ない、４．１ｋｇのポリマーを得た。

生成したポリマーを２９０℃で溶解し、１４０℃の鉄製の金型に１００回射出成形し、金型を相対湿度５０％下で一日保存し、金型に腐食がないことを確認した。また、成形品のＹ．Ｉ．は１９であった。

【００６７】

参考比較例２

粗ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートを用いること以外は参考例５と同様にスチレンの重合を行ない、４．０ｋｇのポリマーを得、射出成形を行なった。金型には腐食が見られ、成形品のＹ．Ｉ．は２５であった。

【００６８】

【発明の効果】

以上、説明したように本発明にかかる製造方法及び精製方法によって得られるテトラキスフェニル硼酸塩は、α－オレフィンやスチレン系単量体等のオレフィンの重合用触媒成分、又はその合成原料として有用である。中でも、本発明によって得られるテトラキスフルオロフェニル硼酸塩は、オレフィン重合活性に優れ、かつ、高純度であるためオレフィン重合用触媒成分又はその合成原料として特に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者　鞆津　典夫
千葉県市原市有秋台西二丁目４番２号

審査官　星野　紹英

(56)参考文献　特開２００３－３００９８６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９４／０００４５９（WO，Ａ１）
特開２００３－３４２２７９（ＪＰ，Ａ）
特公昭４２－０１６２９５（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭６３－２３８０８７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C07F　5/00