

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4667743号
(P4667743)

(45) 発行日 平成23年4月13日 (2011. 4. 13)

(24) 登録日 平成23年1月21日 (2011. 1. 21)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 4/64 (2006.01) CO8F 4/64
CO8F 10/00 (2006.01) CO8F 10/00 510

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-506835 (P2003-506835)	(73) 特許権者	590002105
(86) (22) 出願日	平成14年6月18日 (2002. 6. 18)		シエル・インターナショナル・リサーチ・
(65) 公表番号	特表2004-530764 (P2004-530764A)		マートスハツペイ・ペー・ヴェー
(43) 公表日	平成16年10月7日 (2004. 10. 7)		オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/006739		・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
(87) 国際公開番号	W02003/000628		ーン・30
(87) 国際公開日	平成15年1月3日 (2003. 1. 3)	(74) 代理人	100062007
審査請求日	平成17年5月9日 (2005. 5. 9)		弁理士 川口 義雄
(31) 優先権主張番号	01305353.3	(72) 発明者	デ・ブール, エリク・ヨハンネス・マリア
(32) 優先日	平成13年6月20日 (2001. 6. 20)		オランダ国、エヌ・エルー1031・セー
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		・エム・アムステルダム、バドハイスウェ
			ビ・3

前置審査

最終頁に続く

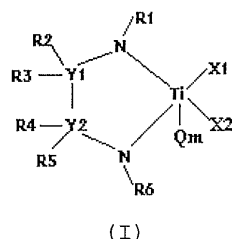
(54) 【発明の名称】 オリゴマーの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 一般式 (I) のチタンビスアミド化合物

【化 1】



(上式中、

 Y^1 および Y^2 は、Siを表し、 X^1 および X^2 が、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、フェニル、4-アルキルフェニル、およびベンジルから選択され、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が、同一であるか、または異なっており、かつ水素、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、トリメチルシリル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、フェニルおよびベンジルから選択され、

Q は中性のルイス塩基を表し、また

mは0または1である)と

(b) (i) 式 U^+Z^- の化合物(式中、 U^+ は、式(I)の前記化合物の前記置換基 X^1 および X^2 の1つまたは複数のものと不可逆的に反応することが可能なカチオンを表し、また Z^- は、少なくとも1つのホウ素原子を含む、適合性の非配位性アニオンを表す。)および

(ii) 少なくとも1つのホウ素原子を含む、中性の強ルイス酸からなるグループから選択される1種または複数の助触媒と、

場合によって、しかし、式(I)の前記化合物において X^1 および X^2 の少なくとも1つがハロゲンを表す場合はいずれにしても、

(c) 1種または複数のアルミニウムアルキル、またはアルモキサンと
に基づく触媒系の有効量の存在におけるオリゴマー化条件下、1種または複数のオレフィン性不飽和モノマーを反応させることを含む、少なくとも1種が C_3 から C_{30} の脂肪族モノオレフィンからなり、3個以上の炭素原子を含む1種または複数のオレフィン性不飽和モノマーのオリゴマー化方法。

【請求項2】

前記方法が、1種または複数の、 C_3 から C_{30} の脂肪族モノ α -オレフィンを反応させることを含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記助触媒が、式 U^+Z^- の化合物であり、式中 U^+ が、第四級アンモニウムカチオンを表し、また Z^- が、式 $[B(R^8)_4]^-$ のホウ酸塩アニオンを表し、ただし、基 R^8 が独立に水素、あるいは、ハロゲン置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、フェニル、 $C_7 \sim C_{15}$ アルキルアリール、または $C_7 \sim C_{15}$ アリールアルキル基を表す請求項1または2のいずれか一項に記載の方法。

【請求項4】

U^+ が、ジメチルアニリニウム、またはトリ(n-ブチル)アンモニウムであり、 Z^- が、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸塩である請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記触媒系が、0.1:1から5:1の範囲にあるモル比の成分(a)と(b)とに基づき、成分(c)が存在する場合、成分(c)のアルミニウムと成分(a)のTiとの間のモル比が、10:1から10,000:1の範囲となるような量で、成分(c)を使用する請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のチタンビスアミド化合物に基づく触媒系を使用する、3個以上の炭素原子を含む1種または複数のオレフィン性不飽和モノマーからのオリゴマーの調製方法に関する。本発明はまた、本方法によって得ることができる特定のプロピレンホモオリゴマーにも関する。

【背景技術】

【0002】

ビスアミド遷移金属化合物が、 α -オレフィンを重合させる触媒として活性であることが知られている。例えば、国際特許出願WO第92/12162号およびWO第96/27439号は共に、エチレンおよびプロピレンを重合させるのに、触媒としてアルモキサンまたはホウ素化合物と一緒にこのような化合物を使用することを開示している。両特許明細書においてジルコニウムおよびハフニウムビスアミド化合物だけが例示されている。

【0003】

同時係属の欧州特許出願第00203330.6号は、エチレンのホモ重合、およびより高級なオレフィンとのエチレンの共重合における、チタンビスアミド化合物、1種または複数の活性化ホウ素含有助触媒、および、恐らくは1種または複数のアルミノキサンまたはアルミニウムアルキルを接触させることにより得ることが可能な触媒系の使用を開示

10

20

30

40

50

している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前述の同時係属の欧州特許出願第00203330．6号に記載されている触媒系を使用する、3個以上の炭素原子を含む1種または複数のオレフィン性不飽和モノマーのオリゴマー化方法に関する。

【課題を解決するための手段】

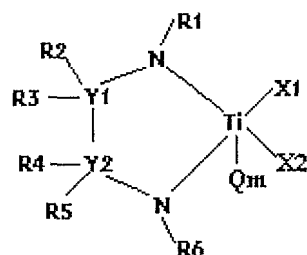
【0005】

したがって、本発明は、3個以上の炭素原子を含む1種または複数のオレフィン性不飽和モノマーであり、これらのモノマーの少なくとも1つが C_3 から C_{30} の脂肪族モノオレフィンからなるモノマーのオリゴマー化方法であって、

(a) 一般式(I)のチタンビスアミド化合物、または一般式(II)のその二量体

【0006】

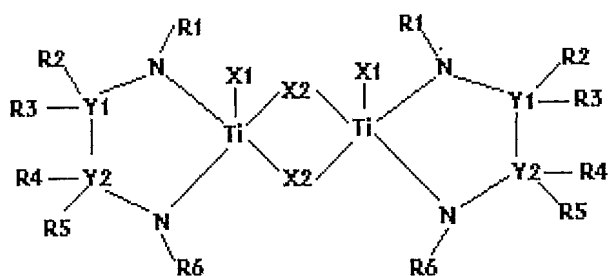
【化1】



(I)

【0007】

【化2】



(II)

(上式中、

Y^1 および Y^2 は、独立にケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge)、またはスズ (Sn) を表し、

X^1 および X^2 は、独立に置換もしくは非置換の炭化水素基を表し、 X^1 および X^2 において1つまたは複数の炭素原子をSi原子により置換できるが、式(I)では、 X^1 および X^2 は、独立に水素もしくはハロゲンを表すか、または一緒に環構造を形成することもでき、また

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は独立に、水素、ハロゲン、または置換もしくは非置換の炭化水素基を表し、

Qは中性のルイス塩基を表し、また

mは0または1である。)と、

(b) (i) 式 U^+Z^- の化合物(式中、 U^+ は、式(I)または(II)の化合物の置換基 X^1 および X^2 の1つまたは複数のものと不可逆的に反応することが可能なカチオンを表し、また Z^- は、少なくとも1つのホウ素原子を含む、適合性の非配位性アニオン

10

20

30

40

50

を表す。) および

(i i) 少なくとも1つのホウ素原子を含む、中性の強ルイス酸からなるグループから選択される1種または複数の活性化助触媒と、

場合によって、しかし、式 (I) または (I I) の化合物において X^1 もしくは X^2 の少なくとも1つがハロゲンを表す場合はいずれにしても、

(c) 1種または複数のアルミニウムアルキル、またはアルモキサンとに基づく触媒系の有効量の存在におけるオリゴマー化条件下、1種または複数のオレフィン性不飽和モノマーを反応させることを含む方法に関する。

【0008】

プロピレンを重合させるのに、上記で定義しているチタンビスアミド触媒に基づく触媒系を使用すると、ビニル基を末端とするポリマー鎖 ($-CH=CH_2$) への非常に高い選択性が達成されるが、一方、同様なジルコニウムビスアミド触媒を含む、広範な一連の4族金属系触媒では、同様の条件下で主としてビニリデンを末端とするポリマー鎖 ($-C(CH_3)=CH_2$) が生成されることが、驚くべきことに見出された。その上、本発明のさらなる利点は、1種または複数のモノマーとして、 C_4 以上的高级オレフィンを使用する場合、最終オリゴマー分子における分枝の数が、対応するジルコニウムビスアミド触媒を使用する場合よりも少ない点である。さらに他の主な利点は、本方法において、高い比率の線状二量体分子が形成される点である。このような二量体分子は、例えば、線状低密度ポリエチレンの生産におけるコモノマーとして特に有用である。上記定義のチタンビスアミド触媒に基づく触媒系によって、オリゴマー画分の相対的な量は、2つの連続画分について一定であり、したがって二量体の形成は、三量体、四量体、五量体などよりも通常有利ではないことを示すシュルツーフローリー分布に従う通常のオリゴマー化反応で予想される比率よりも、高い比率の二量体がもたらされることが、驚くべきことに見出された。

【0009】

本明細書全体にわたって使用している、表現「オリゴマー化」、「オリゴマー」、「オリゴマー化された」は、また、これらのいずれの表現に由来する語も、同一であろうと、または異なっていようと、2つ以上のオレフィン性不飽和分子間のあらゆる反応、ならびに、分子量最高10,000までの、これらの反応から得られるどんな分子にも及ぶものである。したがって、対象とする分子量の範囲は、84 (すなわち、プロピレン2分子) から10,000の範囲である。本明細書全体にわたって使用している、表現「分子量」は、ガスクロマトグラフ法および核磁気共鳴 (NMR) により測定している分子量を指す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本方法に従ってオリゴマーとすることができるオレフィン性不飽和モノマーは、少なくとも3個の炭素原子と、少なくとも1つのオレフィン結合、適切には少なくとも1つの α -オレフィン結合、とを含む化合物である。内部オレフィン結合を有する化合物も使用できるが、適合性がより低い。したがって、適切なモノマーには、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、および5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの C_3 から C_{30} の脂肪族モノ α -オレフィンおよびジエン、ならびに、1種または複数のオレフィン性不飽和置換基を含有する芳香族化合物 (例えば、スチレン、ジビニルベンゼン) が含まれる。オレフィンモノマーはまた、シリル基などの (例えばトリメチルシリル) 不活性な官能基をも含有できる。しかし、好ましいモノマーは C_3 から C_{30} の脂肪族モノ α -オレフィン、より好ましくは C_3 から C_{12} の脂肪族モノ α -オレフィンである。好ましい実施形態において、本発明の方法は、1種または複数のこれらのモノ α -オレフィンを反応させることを含む。

【0011】

式 (I) のチタンビスアミド化合物、および式 (I I) のその二量体は共に、触媒系の成分 (a) として使用することができる。しかし、式 (I) の化合物を使用するのが好ま

10

20

30

40

50

しい。式 (I) のチタンビスアミド化合物、および式 (II) のその二量体において、原子 Y^1 および Y^2 は同一であり、かつケイ素を表すのが好ましい。

【0012】

基 X^1 および X^2 は、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、4-アルキルフェニル、フェニル、およびベンジルから選択しているのが好ましい。非常に適切な $C_1 \sim C_5$ アルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、および n -ブチルである。基 X^1 および X^2 はまた、チタン原子と共に、4から8員を有する環を形成することもできる。 X^1 および X^2 が同一であり、かつハロゲン、メチル基、およびベンジル基から選択されるのが最も好ましい。

【0013】

基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は同一であり、または異なっており、かつ好ましくは水素、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、トリメチルシリル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、フェニル、およびベンジルから選択している。これに関連して、適切な $C_1 \sim C_5$ アルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、第三級ブチル、および第三級アミルであるが、一方 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基からでは、シクロペンチル、およびシクロヘキシルが好ましい。上記において言及した好ましい選択肢のほかに、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 はジメチルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリ第三級ブチルフェニル、ジフェニルエチル、トリフェニルメチルなどの他の基を表すこともできる。 R^1 および R^6 がチタン原子に立体障害をもたらす基である場合、最良の結果が得られることが見出された。したがって、第三級ブチルおよび2-フェニルイソプロピルなどのかさ高い基が、非常に適切な基である。極めて好ましい実施形態において、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 はメチル基であり、また R^1 および R^6 は第三級ブチル基である。

【0014】

Qは中性ルイス塩基であり、Qは存在でき ($m=1$)、または存在しなくてもよい ($m=0$)。適切なルイス塩基の例は、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルアニリン、およびジメチルアニリンである。

【0015】

好ましい、式 (I) および (II) の化合物は、基 Y^1 、 Y^2 、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 が、本明細書において上記に示した、好ましい意味を有し、かつ $m=0$ であるものである。最も好ましい式 (I) の化合物は、 $\{1, 2\text{-ビス} (t\text{-ブチルアミド})\text{-テトラメチルジシラン}\}$ チタンジベンジル $\{Me_2SiN-t-Bu\}_2$ $Ti(CH_2Ph)_2$ 、および $\{1, 2\text{-ビス} (t\text{-ブチルアミド})\text{-テトラメチルジシラン}\}$ チタンジクロリド $\{Me_2SiN-t-Bu\}_2$ $TiCl_2$ である。

【0016】

式 (I) および (II) のビスアミド化合物は、当技術分野において知られている方法によって、より具体的には、国際公開96/27439号、およびChem. Ber. / Rec1. (1997)、130(3)、399~403に記載されている方法によって、調製することができる。

【0017】

本発明の方法において使用している触媒系の成分 (b) は、少なくとも1つのホウ素原子と、式 U^+Z^- の化合物 (式中、 U^+ は、式 (I) または (II) の化合物の1つまたは複数の置換基 X^1 および X^2 と不可逆的に反応することが可能なカチオンを表し、 Z^- は、適合性の、少なくとも1つのホウ素原子を含む非配位性アニオン、適切には、適用している反応条件下で非配位性の、ホウ素含有のかさ高い、かつ不安定なアニオンを表す。) とを含む、中性強ルイス酸から選択される少なくとも1つの活性化助触媒である。適切な強ルイス酸は、式 (I) または (II) の化合物から、少なくとも1つのラジカル R^1 および R^2 を抽出し、それによりアニオン Z^- をも、もたらすことが可能なルイス酸である。アニオン Z^- は、式 (I) または (II) の化合物の、活性化助触媒との間の反応によって得られる活性触媒種を安定化することが可能でなければならない、かつ、オリゴマー

10

20

30

40

50

化反応の間オレフィン基質によって置換可能であるためには、十分に不安定でなければならない。式 $U^+ Z^-$ の化合物は、好ましい助触媒である。

【0018】

好ましい実施形態において、助触媒は式 $U^+ Z^-$ の化合物であり、 U^+ は、第四級アンモニウム、好ましくはジメチルアニリニウム $[PhMe_2NH]^+$ 、またはトリ（ n -ブチル）アンモニウム $[Bu_3NH]^+$ を表す。 U^+ は、非プロトン供与性カチオン、詳細には、銀イオンなどの金属カチオン、またはトリフェニルカルボニウムイオンを表すこともできる。 Z^- は適切には、式 $[B(R^8)_4]^-$ のホウ酸塩アニオンを表し、ただし基 R^8 は独立に水素、あるいは、ハロゲン置換された（最も適切にはフッ素置換された）、もしくは非置換の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、フェニル、 $C_7 \sim C_{15}$ アルキルアリール、または $C_7 \sim C_{15}$ アリールアルキル基である。特定の例には、テトラフェニルホウ酸塩 $[B(C_6H_5)_4]^-$ 、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸塩 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 、テトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ホウ酸塩 $[B(3, 5-(CF_3)_2-C_6H_3)_4]^-$ 、およびテトラキス（4-フルオロフェニル）ホウ酸塩 $[B(4-F-C_6H_4)_4]^-$ が含まれ、これらのうちテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸塩が最も好ましい。その上、 Z^- は、1-カルボデカルボレート $[B_{11}CH_{12}]^-$ などのカルボレートにおけるように、多重ホウ素原子を含有できる。好ましい式 $U^+ Z^-$ の化合物は、 U^+ および Z^- が、本明細書において上記に示した、好ましい意味を有するものである。極めて好ましい式 $U^+ Z^-$ の化合物は、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）ホウ酸塩 $[PhMe_2NH]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ である。

【0019】

ホウ素含有成分（b）は、例えば、国際公開 96/27439 号に開示されている方法などの、当技術分野において知られている方法によって、調製することができる。

【0020】

触媒系は、1種または複数のアルミニウムアルキル、またはアルモキサン（成分（c））を、さらに主成分とすることができる。式（I）または（II）の化合物において少なくとも1つの X^1 および X^2 がハロゲンを表す場合、この成分（c）は、とにかく存在し、この場合アルキル化剤として作用する。しかし、一般に、1種または複数のアルミニウムアルキルまたはアルモキサンの存在は、N、O、S原子、またはP供与体原子を含有する分子などの、オリゴマー化毒を除去するスカベンジャとしてそれが作用するので、有利である。

【0021】

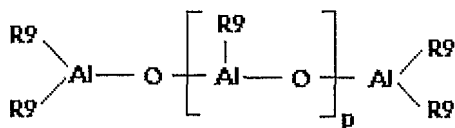
適切なアルミニウムアルキルは、例えば、一般式 $H_x Al R^{9}_{3-x}$ または $H_y Al_2 R^{9}_{6-y}$ （式中、 x および y は、0 から 1 の範囲にある（できる限り非整数の）数であり、また基 R^9 は独立に、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたはアルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、および $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基を表し、分枝した $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、および $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基が好ましい。）の化合物である。異なったアルミニウムアルキルの混合物を使用することもできる。特に好ましいアルミニウムアルキル化合物は、トリメチルアルミニウム、トリス（2, 4, 4-トリメチルペンチル）アルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリス（2, 3, 3-トリメチルブチル）アルミニウム、トリス（2, 3-ジメチルブチル）アルミニウム、トリス（2-フェニルプロピル）アルミニウム、トリス〔2-（4-フルオロフェニル）プロピル〕アルミニウム、およびトリス〔2-（4-クロロフェニル）プロピル〕アルミニウムである。

【0022】

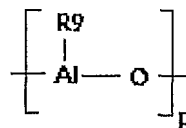
成分（c）として使用することができる適切なアルモキサンは、一般式（III）の線状アルモキサン、または式（IV）の環状アルモキサン

【0023】

【化 3】



(III)



(IV)

(式中、 R^9 は、本明細書において上記に示した、意味を有し、また p は 3 から 40 の範囲である整数である。) とすることができる。これらのアルモキサンは、当技術分野で知られている方法により、 R^9 がハロゲンではないという条件で、一般式 $\text{H}_x \text{AlR}^9_{3-x}$ または $\text{H}_y \text{Al}_2\text{R}^9_{6-y}$ のアルミニウムアルキルと、水を反応させることによって得ることができる。この場合、 Al の水に対するモル比は、適切に 1 : 1 から 100 : 1 の範囲とすることができる。適切な有機金属アルミニウム化合物はまた、欧州特許出願 0575875 号において式 (I I) により表されているものでもあり、また国際公開 96/02580 号において式 (I I) により表されているものでもある。

【0024】

触媒成分を使用している量は、広い限界内で変動できる。典型的には、触媒系の成分 (a) と (b) の間のモル比は、0.1 : 1 から 5 : 1、好ましくは 0.2 : 1 から 2.5 : 1、またより好ましくは 0.3 : 1 から 1.1 : 1 の範囲にある。成分 (c) は、存在する場合、成分 (c) のアルミニウムと、成分 (a) の Ti との間のモル比が、10 : 1 から 10,000 : 1、好ましくは 20 : 1 から 5000 : 1、またより好ましくは 20 : 1 から 1000 : 1 の範囲であるような量で使用しているのが適切である。

【0025】

触媒系は、液体反応媒質に触媒成分を添加することにより、均一触媒として使用でき、したがって活性触媒がその場所で形成されるであろう。別法として、触媒系は、固体の不活性担体材料上に担持でき、それにより、気相中でオリゴマー化反応が行われることも可能になる。不活性担体材料上で使用する場合には、例えば 1 つまたは複数の適切な含浸溶液で含浸させることにより、担体材料上に触媒成分を付着させる。適切な担体材料には、シリカ、シリカーアルミナ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、およびマグネシアなどの耐熱性酸化物、ならびにゼオライト担体が含まれる。さらに、オレフィンポリマーまたはプレポリマーが担体材料として使用できる。例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびスチレン/ジビニルベンゼンコポリマーが含まれる。

【0026】

本発明の方法は、液相中、または気相中で実施することができる。液相中で実施する場合、反応物モノマーおよび形成されるオリゴマーが反応媒質を提供できるが、別法として不活性な炭化水素溶媒が使用できる。適切な溶媒には、トルエンなどの芳香族炭化水素、またはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、またはシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素が含まれる。

【0027】

本発明のオリゴマー化が行われる条件は特に臨界的ではなく、広い限界内で変動できる。しかし、典型的には、反応温度は -100°C から $+200^\circ\text{C}$ 、好ましくは 0°C から 100°C 、またより好ましくは 10°C から 90°C の範囲内にあるであろう。オリゴマー化圧力は、典型的に 0.5 から 100 バール、好ましくは 1 から 50 バールの範囲内にある。

【0028】

本発明の方法は、プロピレンおよびより高級なモノ α -オレフィンの、詳細には最高 C_{30} までのオレフィンのホモオリゴマー、ならびに、このようなオレフィンの、お互いの、または、本明細書において以前に言及した他のオレフィン性不飽和モノマーとのコオリゴマーを調製するのに適している。調製されるオリゴマー鎖の長さは、2 モノマー分子

10

20

30

40

50

から始めることができ、適切には20モノマー分子を超えず、より適切には10モノマー分子を超えず、また最も適切には5モノマー分子である。しかし、より長い連鎖を調製できるが、分子量はとにかく10,000を超えないであろう。

【0029】

本発明に従って調製される好ましいオリゴマーは、分子量最高10,000、好ましくは最高5000、またより好ましくは最高1000を有する、 $C_3 \sim C_{30}$ の脂肪族モノ α -オレフィン、より好ましくは $C_3 \sim C_{12}$ の脂肪族モノ α -オレフィンのホモオリゴマーである。特に好ましいオリゴマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-デセン、および1-ドデセンのホモオリゴマーである。しかし、プロピレンの他の $C_4 \sim C_{12}$ のモノ α -オレフィンとのコオリゴマーも、本発明による方法で非常

10

【0030】

本発明のチタンビスアミド触媒系と、唯一のモノマーとしてプロピレンとを使用すると、形成されているオリゴマー鎖の非常に高い比率のものが、ビニル基を末端としている（すなわち、 $-CH=CH_2$ ）ことを、驚くべきことに見出した。比較によれば、国際公開96/27439号中に開示されている、構造的に対応するジルコニウムビスアミド触媒系では、遥かに高い比率の、ビニリデンを末端とするプロピレンオリゴマー鎖が得られる（すなわち $-(CH_2)C=CH_2$ ）。ビニル末端基を有することの利点は、線状低密度ポリエチレンの調製における重合反応などの、他の重合反応において、オリゴマーをモノマーとして使用することができる点である。ビニリデン末端基を有するオリゴマー分子では、このことは不可能である。

20

【0031】

本明細書において以前に示したように、本方法のさらなる利点は、分枝を含有する二量体の代わりに、非常に高い比率の線状二量体が形成される点である。モノマーとしてポリプロピレンを使用すると、これらの二量体の実質的部分がビニル末端基を有するであろう。モノマーとして C_4 以上のモノ α -オレフィンを使用すると、形成されている線状二量体は、内部オレフィン結合を有するであろう。この驚くべき発見は、使用しているチタンビスアミド触媒系に起因する非常に特定の末端化機構の結果であると考えられる。

【0032】

したがって、さらなる態様において、本発明は、本発明の方法によって得ることが可能なプロピレンのホモオリゴマーの混合物であり、最高20個まで、好ましくは最高10個まで、またより好ましくは最高5個までのプロピレン分子に基づき、オリゴマー鎖の少なくとも50モル%が末端ビニル基を有する、プロピレンのホモオリゴマーの混合物に関する。

30

【0033】

本発明はまた、のホモオリゴマーに関する。

【0034】

本発明はここで、下記の実施例により、これらの特定の実施形態に発明の範囲を限定することなく、例示されるであろう。

実施例

40

【実施例1】

【0035】

(t -BuNSiMe₂SiMe₂N- t -Bu)Ti(CH₂Ph)₂の調製

A. [$(t$ -BuNSiMe₂SiMe₂N- t -Bu)²⁻][Li⁺]₂[1]

-78℃において、ヘキサン25ml中の(t -BuHNSiMe₂SiMe₂NH- t -Bu)の溶液(2.5g、9.6ミリモル)に、12.6mlの1.6M n -BuLi/ヘキサン溶液(20.2ミリモル)をゆっくり添加した。室温までゆっくり加温しながら、反応混合物を1.5時間攪拌した。得られたオフホワイト色沈殿を傾瀉し、10mlのヘキサンで洗浄した。ヘキサン層を除去し、固形物を乾燥した後、2.5gの生成物を単離した。

50

$^1\text{H-NMR}$ (t h f - d ₈) : δ 1. 11、(s、18 H、CMe₃)、0. 04 (s、12 H、SiMe₂)。

【0036】

B. (t-BuNSiMe₂SiMe₂N-t-Bu)TiCl₂ [2]

−78℃において、トルエン25ml中の攪拌しているTiCl₄溶液(5. 3g、5. 5ミリモル)に、[1]の懸濁物(1. 5g、5. 5ミリモル)をゆっくり添加した。反応混合物を、室温までゆっくり加温させ、さらに4時間攪拌した。その後揮発分を蒸発させ、暗色残渣について15mlのヘキサンで2回、抽出した。合わせたヘキサン層を、−40℃まで冷却し、結晶性生成物が得られた。シリンジにより母液を除去した後、残っている結晶を、5mlのジエチルエーテルで洗浄し、真空下で乾燥し、その後単離した。

10

[2]の収量0. 14g。

$^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆) : δ 1. 44、(s、18 H、CMe₃)、0. 08 (s、12 H、SiMe₂)。

【0037】

C. (t-BuNSiMe₂SiMe₂N-t-Bu)Ti(CH₂Ph)₂ [3]

−78℃において、ジエチレンエーテル5ml中の攪拌している[2]の懸濁物(0. 1g、0. 26ミリモル)に、5mlの、ジエチレンエーテル中のPhCH₂MgCl 1M溶液(0. 53ミリモル)を添加した。溶液を室温まで加温した後、反応混合物をさらに2時間攪拌し、その後全ての揮発分を真空下で蒸発除去した。残っている残渣について、1. 5mlのヘキサンで抽出し、得られたヘキサン溶液を、−40℃まで一晩冷却した。真空下で乾燥した後、得られた結晶性材料を単離した。[3]の収量25mg。

20

$^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆) : δ 7. 08 (t、4 H、m-Bz)、6. 94 (t、4 H、o-Bz)、6. 92 (t、2 H、p-Bz)、2. 89 (s、4 H、TiCH₂) 1. 52 (s、18 H、CMe₃)、0. 08 (s、12 H、SiMe₂)。

【実施例2】

【0038】

加熱／冷却浴によるジャケット冷却、およびタービン／ガス攪拌器付きの1リットル鋼製オートクレーブ内で、溶液中におけるプロペンのオリゴマー化を実施した。反応器から痕跡量の酸素を除去するために、70℃において、<0. 1ミリバールで一晩真空排気した。次いで、温度を50℃まで下げ、窒素でオートクレーブを加圧した(4〜5バール)。その後、イソオクタン(140g)中のテトライソブチルアルモキサン(TIBA O)(300mg)溶液で反応器をスカベンジングし、30分間攪拌を掛けた。オートクレーブ基部内のタップを経由して反応器内容物を排出した。反応器を4バールまで排気し、溶媒としての243gのイソオクタンと、ガスクロマトグラフ(GC)内部標準としての2gのn-ヘキシルベンゼンとを装入した。反応器を70℃まで加熱し、プロピレンにより加圧し、15分間平衡させた。その後、トルエン中における[3](0. 026ミリモル)の、[PhNMe₂H⁺][B(C₆F₅)₄[−]](DANFABA)0. 026ミリモルとの反応により、その場所で[(t-BuNSiMe₂SiMe₂N-t-Bu)TiCH₂Ph⁺][B(C₆F₅)₄[−]]を調製し、触媒注入装置を使用して、反応器に添加した。反応を1時間進行させ、その後、過剰のプロピレンを急速に排出し、基部タップを経由して反応器内容物を取り出し、かつ得られた液体生成物を空気に曝すことにより、反応を終結させた。得られた反応生成物を、GCおよびNMRによりキャラクタリゼーションした。

30

40

【0039】

GCおよびNMR分析から、125gのプロペンオリゴマーが形成されていることが分かった。C₆画分について、GCにより、下記のオレフィンが同定された：ヘキセン−1(56重量%)、シス−ヘキセン−2(24%)、トランス−ヘキセン−2(8%)、4−メチルペンテン−1(8%)、シス−4−メチルペンテン−2(3%)、残留物(1%)。C₉画分は、5−メチルオクテン−1(52%)を含有していた。オリゴマーは、ビニリデンを末端とする(R-C(CH₃)=CH₂)オレフィンを痕跡量を超えるほどに

50

は含有していなかった。

【実施例 3】

【0040】

使用前に乾燥し、スカベンジングし、1600 g の液体プロペンと、3.0 ミリモルの TIBA O とが入っている、5 リットルオートクレーブ内で、50 °C において液体プロピレン中におけるプロペンのオリゴマー化を実施した。使用した触媒は、11.4 マイクロモルの [3] を、等モルの DANFABA と一緒に、0.1 ~ 0.2 ミリモルの TIBA O を含有する 20 ml のトルエン中で 20 分間攪拌することにより、その場所で作製した。注入系を使用して、反応器内に触媒を導入した。60 分後に、反応を停止させ、反応器の液体内容物を分析した。

10

【0041】

反応の収量は、プロペンオリゴマー 352 g であった。プロペンオリゴマーについて、C₆ 画分は、ヘキセン-1 (78%)、シス-ヘキセン-2 (10%)、トランス-ヘキセン-2 (3%)、4-メチルペンテン-1 (7%)、シス-4-メチルペンテン-2 (1%)、残留物 (<1%) からなっていた。C₉ 画分は、5-メチルオクテン-1 (75%) を含有していた。生成物の平均分子量は 224 であった。オリゴマーは、ビニリデンを末端とする (R-C(CH₃)=CH₂) オレフィンを痕跡量を超えるほどには含有していなかった。

【実施例 4】

【0042】

20

使用前に乾燥し、スカベンジングし、1600 g の液体プロペンと、3.0 ミリモルの TIBA O とが入っている、5 リットルオートクレーブ内で、70 °C において液体プロピレン中におけるプロペンのオリゴマー化を実施した。使用した触媒は、20.5 マイクロモルの [3] を、等モルの DANFABA と一緒に、0.1 ~ 0.2 ミリモルの TIBA O を含有する 20 ml のトルエン中で 20 分間攪拌することにより、その場所で作製した。注入系を使用して、反応器内に触媒を導入した。45 分後に、反応を停止させ、反応器の液体内容物を分析した。

【0043】

反応の収量は、プロペンオリゴマー 260 g であった。プロペンオリゴマーについて、C₆ 画分は、ヘキセン-1 (76%)、シス-ヘキセン-2 (11%)、トランス-ヘキセン-2 (4%)、4-メチルペンテン-1 (8%)、シス-4-メチルペンテン-2 (1%)、残留物 (<1%) からなっていた。C₉ 画分は、5-メチルオクテン-1 (75%) を含有していた。生成物の平均分子量は 266 であった。オリゴマーは、ビニリデンを末端とする (R-C(CH₃)=CH₂) オレフィンを痕跡量を超えるほどには含有していなかった。

30

(比較例 1)

国際公開 96/27439 号中に記載されている手順と同様の手順により、[(t-BuNSiMe₂SiMe₂N-t-Bu)ZrCH₂Ph⁺][B(C₆F₅)₄⁻][3-Zr] を調製した。

【0044】

40

1 バールにおける小さいガラス製反応器内において、プロモベンゼン内で [3-Zr] を 25 °C で 3 時間、[Ph₃C⁺][B(C₆F₅)₄⁻]、および過剰のプロペンと反応させた。生成物の NMR 分析により、特性的な不飽和の -(CH₃)CH=CH₂ 末端基を有する、アタクチックなプロペンオリゴマーの形成が示された。

(比較例 2)

使用前に乾燥し、排気した、25 ml のオートクレーブに (t-BuNSiMe₂SiMe₂N-t-Bu)Zr(CH₃)₂ (0.03 ミリモル) を添加し、10 ml のトルエン中に溶解した等モルの B(C₆F₅)₃ と反応させた。その後、6.5 バールのプロペンをオートクレーブに装入し、反応を 1 時間進行させた。

【0045】

50

反応器の内容物の分析により、ヘキセン（１異性体）、ノネン（１異性体）、およびより高級なプロペンオリゴマーの形成が示された。ヘキセン異性体は、２－メチルペンテンー１、すなわち、特性的な不飽和の－（ CH_3 ） $\text{CH}=\text{CH}_2$ 末端基を有するプロペン二量体であった。

【実施例５】

【００４６】

グローブボックス内で、室温において１６０ｍｇのスカベンジャートＩＢＡＯを含有するイソオクタン（６０ｍｌ）中のペンテンー１（２５ｍｌ、分子ふるい上で乾燥）の溶液に、２９ｍｇの〔３〕と、４９ｍｇのＤＡＮＦＡＢＡと、９０ｍｇのＴＩＢＡＯとの混合物を含有する溶液を添加した。鎮静させるため Al_2O_3 上で混合物を濾過することにより、９０分後に反応を停止させ、触媒およびその分解生成物を除去した。ＮＭＲおよびＧＣにより、得られた混合物を分析し、キャラクタリゼーションして、５と６の間の平均重合度を有するペンテンー１オリゴマーを含有することを見出した。二量体画分は、およそ等量の、シスおよびトランスデセンー４およびデセンー３の混合物であり、あわせて C_{10} 全体画分の９５％であることが示された。同様にして、三量体画分は主として、単一の分枝アルキル鎖を有する４つの内部オレフィン含有していた。より高級なオリゴマー画分の組成は詳細に測定することがより困難であったが、全てのこれらの画分では、内部 $\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2$ オレフィンと異なるオレフィンが痕跡量を超えないで通常存在しているということである。応答係数が、炭素原子の数と直線的な相関関係にあると仮定すると、最終反応生成物における、二量体割る三量体の比率、および三量体割る四量体の比率はそれぞれ、０．９６および０．２６であると計算された。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 デユリング, ヘンドリクス・ヒアシンサス
オランダ国、エヌ・エルー１０３１・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・３
- (72)発明者 フオン・ヘーベル, クラース・ランベルトウス
オランダ国、エヌ・エルー１０３１・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・３
- (72)発明者 ルイス, バルト・ヨハン
オランダ国、エヌ・エルー１０３１・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・３
- (72)発明者 フアン・ゾン, アリー
オランダ国、エヌ・エルー１０３１・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・３

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特開平０１－２０７２４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０９２１４（ＪＰ，Ａ）
特表２００４－５１６３４０（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/64
C08F 10/00