

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-501876

(P2004-501876A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 213/53

B01J 31/22

C07C 2/32

C07C 11/02

// C07B 61/00

F I

C07D 213/53

B01J 31/22

C07C 2/32

C07C 11/02

C07B 61/00 300

テーマコード (参考)

4C055

4G069

4H006

4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 74 頁)

(21) 出願番号 特願2002-505112(P2002-505112)

(86) (22) 出願日 平成13年6月28日(2001.6.28)

(85) 翻訳文提出日 平成14年12月26日(2002.12.26)

(86) 国際出願番号 PCT/EP2001/007419

(87) 国際公開番号 W02002/000339

(87) 国際公開日 平成14年1月3日(2002.1.3)

(31) 優先権主張番号 00305543.1

(32) 優先日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(71) 出願人 590002105

シエル・インターナショナル・リサーチ・
マートスハツペイ・ペー・ヴェー
オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
ー・30

(74) 代理人 100062007

弁理士 川口 義雄

(74) 代理人 100105131

弁理士 井上 満

(74) 代理人 100113332

弁理士 一入 章夫

(74) 代理人 100114188

弁理士 小野 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンをオリゴマー化して直鎖状アルファオレフィンを得るための配位子およびその触媒系

(57) 【要約】

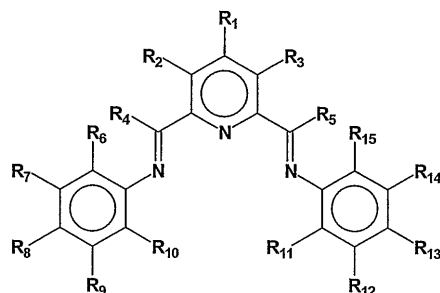
式(V)の配位子；式(V)の配位子を含むビス-アリールイミンピリジン MX_n 錯体、ここで、MはFeおよびCoから選択される金属であり、nは2または3であり、Xはハライド、場合によって置換されたヒドロカルビル、アルコキシド、アミン、または水素化物であり；式(V)の配位子を含む[ビス-アリールイミンピリジン $MY_p \cdot L_n^+ [NC^-]_q$ 錯体、ここで、Yはオレフィンを挿入することができる配位子であり、MはFeまたはCoであり、 NC^- は非配位性アニオンであり、 $p+q$ は2または3であり、前記金属原子Mの正式な酸化に対応し、Lは中性のLewisドナー分子であり、 $n=0$ 、1、または2であり；ならびに前記錯体を使用する、エチレンからのアルファオレフィンの生成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (V) のビス - アリールイミンピリジン配位子。

【化 1】



(V)

10

[式中、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、および $R_{12} \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に、水素、場合によって置換されたヒドロカルビル、不活性な官能基であり、または互いに隣接する $R_1 \sim R_3$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、および $R_{12} \sim R_{14}$ の任意の 2 個は一緒になって環を形成してもよく、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} は、同一でフッ素または塩素から選択される]

【請求項 2】

20

$R_1 \sim R_3$ は水素であり、 R_4 および R_5 はメチルであり、 $R_7 \sim R_9$ および $R_{12} \sim R_{14}$ は水素であり、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} はフッ素である請求項 1 に記載のビス - アリールイミンピリジン配位子。

【請求項 3】

$R_1 \sim R_3$ は水素であり、 R_4 および R_5 はフェニルであり、 $R_7 \sim R_9$ および $R_{12} \sim R_{14}$ は水素であり、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} はフッ素である請求項 1 に記載のビス - アリールイミンピリジン配位子。

【請求項 4】

$R_1 \sim R_3$ は水素であり、 R_4 および R_5 は水素であり、 $R_7 \sim R_9$ および $R_{12} \sim R_{14}$ は水素であり、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} は塩素である請求項 1 に記載のビス - アリールイミンピリジン配位子。

30

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の配位子を含むビス - アリールイミンピリジン MX_n 錯体であって、 M は Fe および Co から選択される金属原子であり、 n は 2 または 3 であり、 X はハライド、場合によって置換されたヒドロカルビル、アルコキシド、アミン、または水素化物である該錯体。

【請求項 6】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の配位子を含む [ビス - アリールイミンピリジン $MY_p \cdot L_n^+$] $[NC^-]_q$ 錯体であって、 Y はオレフィンを挿入することができる配位子であり、 M は Fe および Co から選択される金属原子であり、 NC^- は非配位性アニオンであり、 $p + q$ は 2 または 3 であり、前記金属原子の正式な酸化に対応し、 L は中性の $Lewis$ ドナー分子であり、 $n = 0$ 、1、または 2 である該錯体。

40

【請求項 7】

アルファオレフィンの生成方法であって、請求項 5 の 1 種または複数の錯体をエチレン、および場合によって置換されたヒドロカルビルまたは水素化物基を前記金属原子 M に移動させることができ、また -100 から 300 の温度範囲で X^- 基を前記金属原子から分離することができる第 2 の化合物と接触させることを含む方法。

【請求項 8】

アルファオレフィンの生成方法であって、請求項 5 に記載の 1 種または複数の錯体をエチレン、および場合によって置換されたヒドロカルビルまたは水素化物基を前記金属原子 M

50

に移動させることができる第2の化合物、および X^- 基を前記金属原子から引き抜くことができる第3の化合物と -100 から 300 の温度範囲で接触させることを含む方法。

【請求項9】

アルファオレフィンの生成方法であって、請求項6に記載の1種または複数の $[\text{ビス-アリアルイミンピリジン} M Y_p \cdot L_n^+] [N C^-]_q$ 錯体を -100 から 300 の温度範囲でエチレンと接触させることを含む方法。

【請求項10】

前記錯体をアルファオレフィンの生成に適切に使用できる1種または複数の追加の錯体と接触させる請求項7から9のいずれか一項に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、エチレンをオリゴマー化して直鎖状アルファオレフィンを高い収率および非常に高い選択性で得るための配位子、これらの配位子から得られる種々の触媒前駆体触媒系、ならびに上記の直鎖状アルファオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

高級直鎖状アルファオレフィンの生成には、種々の方法が知られている（例えば、D. V o g t、A p p l i e d H o m o g e n e o u s C a t a l y s i s w i t h O r g a n o m e t a l l i c C o m p o u n d s 中の O l i g o m e r i s a t i o n o f e t h y l e n e t o h i g h e r - o l e f i n s、B. C o r n i l l s、W. A. H e r r m a n n 編、第1巻、2.3.1.3章、245頁、V C H 1996）。

20

【0003】

これらの商用方法では、オリゴマー生成物がポアソン分布または S c h u l z - F l o r y 分布のいずれかで得られる。ポアソン分布を得るためには、オリゴマー化中に連鎖の終結があってはならない。しかし、対照的に、S c h u l z - F l o r y 法では、連鎖の終結が起こり、それは鎖長とは無関係である。シェルの高級オレフィン法（S h e l l H i g h e r O l e f i n s P r o c e s s : S H O P）のNiを触媒とするエチレンのオリゴマー化ステップは、S c h u l z - F l o r y 法の典型的な例である。

【0004】

S c h u l z - F l o r y 法では、広範囲のオリゴマーが典型的に生成され、各オレフィンの割合は、いわゆるKファクターに基づく計算で求めることができる。生成物オレフィンの相対比率を示すKファクターは、 $\log [C_n \text{ モル\% }]$ 対 n のグラフの傾きから計算した $[C_{n+2}] / [C_n]$ のモル比であり、 n は特定の生成物オレフィンの炭素原子数である。Kファクターは、定義によりどの n でも同じである。配位子を変化させ、反応パラメータを調整することにより、Kファクターを高い値または低い値に調整することができる。このように、この方法の実施により最適な経済的利益を有する生成物スレートを得ることができる。 $C_6 \sim C_{18}$ 画分に対する要求の方が $C_{>20}$ 画分に対する要求よりもはるかに高いので、方法は低炭素数のオレフィンを生成するように調整されている。しかし、高炭素数のオレフィンの形成は避けられず、さらなる処理なしでは、これらの生成物の形成は方法の収益性に弊害をもたらす。高炭素数のオレフィンおよび価値の低い C_4 画分の負の影響を減らすために、シェルの高級オレフィン法で実施されているように、これらの流れを再処理し、それを内部 $C_6 \sim C_{18}$ オレフィンなどのより貴重な化学物質に転化する追加の製造技術が開発されてきた。しかし、この製造技術は、投資および操作の両面からコストが高く、よって追加の費用がかかる。したがって、高炭素数のオレフィンの生成を絶対最低値、すなわち S c h u l z - F l o r y の K ファクターに本質的に関連する値以下に維持するために多大の努力が払われている。

30

40

【0005】

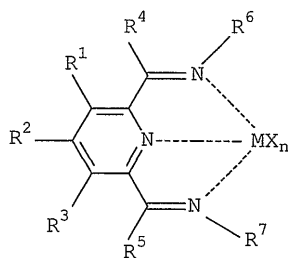
W O - A - 98 / 27124 は、鉄系およびコバルト系のエチレン重合触媒を開示している。この触媒は、2,6-ピリジンカルボキシアルデヒドビス（イミン）と式（I）の2

50

, 6 - ジアシルピリジンビス (イミン) の鉄とコバルトの錯体を含む。

【 0 0 0 6 】

【 化 2 】



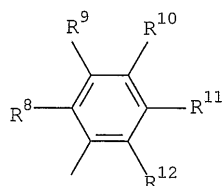
(I)

10

式中、MはC oまたはF eであり；各Xはアニオンであり；nは1、2、または3であって、上記の単数または複数のアニオンの負の電荷の総数は (I) に存在するF eまたはC o原子の酸化状態に見合うものであり；R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、または不活性な官能基であり；R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、不活性な官能基、または置換ヒドロカルビルであり；R⁶は式 (I I) を有し；

【 0 0 0 7 】

【 化 3 】



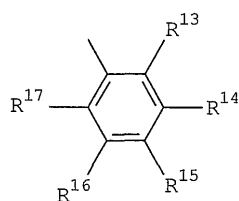
(II)

20

R⁷は式 (I I I) を有し；

【 0 0 0 8 】

【 化 4 】



(III)

30

R⁸およびR¹³は、それぞれ独立に、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、または不活性な官能基であり；R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹⁴、R¹⁵、およびR¹⁶は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、または不活性な官能基であり；R¹²およびR¹⁷は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、または不活性な官能基であり；ただし、互いに隣接するR⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、およびR¹⁷の任意の2個は、一緒になって環を形成し得る。

40

【 0 0 0 9 】

R⁸およびR¹³は、それぞれ好ましくは1から6個の炭素原子を含むアルキル基であり、より好ましくはイソプロピル基またはt e r t - ブチル基である。

【 0 0 1 0 】

50

R^{12} および R^{17} は、それぞれ好ましくは 1 から 6 個の炭素原子を含むアルキル基であり、より好ましくはイソプロピル基である。

【0011】

WO-A-98/27124 の重合方法は、エチレンのオリゴマーおよびポリマーの両方を生成する。上記の生成物の分子量は、大きく変化し得る。例えば、WO-A-98/27124 の実施例 32 は、オリゴマーオレフィン、特にデセンの生成を例示しているが、その明細書中の大部分の実施例は、低分子量のポリエチレン油、ワックス、および高分子量ポリエチレンを生成している。

【0012】

WO-A-98/27124 の好ましい生成物は、重合度 (DP) が約 10 以上、好ましくは約 40 以上のものである。「DP」は、ポリマー分子中の繰返し (モノマー) 単位の平均数を意味する。

【0013】

したがって、全体として、WO-A-98/27124 の触媒および方法は、特にエチレンのポリマーの生成を対象とする。

【0014】

WO-A-99/02472 では、新規な鉄ベースのエチレン重合触媒を開示しており、この触媒は、直鎖状アルファオレフィンに対し高反応性と高選択性を示す。この触媒は、選択された 2, 6-ピリジンジカルボキシアルデヒドビスイミンまたは選択された 2, 6-ジアシルピリジンビスイミンの鉄錯体をベースとする。

【0015】

本発明では、「ビス-(アリールイミノアルキル)ピリジン」の用語、または簡単に言った「ビス-アリールイミンピリジン」は両方のクラスの配位子を説明するために用いる。

【0016】

WO-A-99/02472 では、これらの触媒を用いて得られたオリゴマー生成物分布はそれ以上特定されていないが、Schulz-Flory Kファクターの定義、使用、および測定を鑑みると、Schulz-Flory であると暗示している。

【0017】

A. M. A. Bennett Chemtech 1999 年 7 月、24 ~ 28 頁およびその中で言及されている参考文献など他の刊行物では、生成物の組成は Schulz-Flory 分布に従うと記載されている。しかし、WO-A-99/02472 の実験データは、これらの触媒が驚くほど多量の重質の生成物を含む生成物スレートをもたらすことを示す。

【0018】

さらなる実験および分析は、開示されたオリゴマー化触媒が、Schulz-Flory 分布と比較して、予想よりもはるかに重い生成物を実際に含む生成物組成を与えることを裏付けている。

【0019】

WO-A-99/02472 の 30 頁の表 1 は、4 種の異なる鉄錯体 (X-XIII) を触媒とするエチレンオリゴマー化実験の概観である。この表の実験番号 16 および 17 は両方とも、 C_{16}/C_{14} 比から導出した 0.79 の Schulz-Flory Kファクターを生じる。ここで、鉄錯体 XI は、それぞれ 1.4 MPa (ゲージ) または 1.5 MPa (15 パール (a)) および 2.8 MPa (ゲージ) または 2.9 MPa (29 パール (a)) のエチレン圧でそれぞれ使用される。完全な Schulz-Flory 分布がこれらの実験で得られる、(すなわち $C_{n+2}/C_n = K = 0.79$) と想定する場合、 $C_{30} \sim C_{100}$ 画分は生成物全体の 15 重量%であり、 $C_{20} \sim C_{28}$ 画分は生成物全体の 21 重量%であると計算することができる。さらに、表 1 で言及した固体が $C_{20} \sim C_{100}$ 画分を含むと想定すると、これは生成物全体の 36 重量%になるはずである。これは最大固体含量と考えるべきである。というのは、最も低級なエチレンオリゴマーの少なくともこの画分中の大部分は、 $C_4 \sim C_{18}$ 画分のトルエン溶液中に溶解したままだか

らである。しかし、表 1 の実験番号 16 および 17 では、分離された固体の量は 14.1 g および 18.0 g であり、これはそれぞれ、生成物全体の 45 重量% および 58 重量% の固体含量と計算することができる。

【0020】

0.81 の K ファクターでも同様に、 $C_{20} \sim C_{28}$ 画分および $C_{30} \sim C_{100}$ 画分は、それぞれ生成物全体の 22 重量% および 20 重量%、または固体含量は最大 42% であると計算される。表 1 の実験番号 18 では、ここでも鉄錯体 XI を使用しているが、0 MPa (ゲージ)、すなわち 0.1 MPa (1 バール (a)) の圧力において、分離された固体量は 2.7 g であり、これは生成物全体の 54 重量% の固体含量と計算することができる。

10

【0021】

WO-A-99/02472 の表 1 の実験番号 16 ~ 18 で得られた分布は、Schulz-Floory K ファクターに基づく予想よりも多量の高炭素数の生成物、すなわち固体 ($> C_{20}$) が生成することを明らかに示している。

【0022】

重い末端が過剰にあることは、この製造技術の経済性に悪影響を及ぼす。

【0023】

本発明者らの同時係属中の欧州特許出願第 00301036.0 号では、このような系をさらに探究して生成物分布を向上させており、かつ驚くべきことに新規な触媒系を発見した。この系は、Schulz-Floory 生成物分布をもたらすだけでなく、以前に開示された触媒よりも向上した選択性および活性も示している。

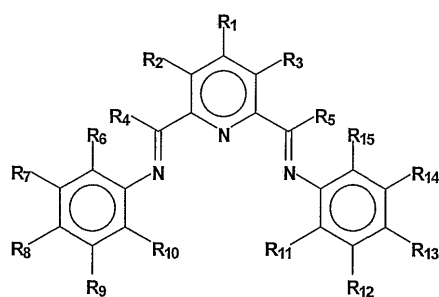
20

【0024】

上記の発明は、式 (IV) の非対称な配位子を含むビスアリールイミンピリジン MX_n 錯体を提供する。

【0025】

【化 5】



(IV)

30

式中、M は Fe または Co から選択された金属原子であり；n は 2 または 3 であり；X はハライド、場合によって置換されたヒドロカルビル、アルコキシド、アミド、または水素化物であり； $R_1 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、および $R_{12} \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に、水素、場合によって置換されたヒドロカルビル、不活性な官能基であり、または互いに隣接する $R_1 \sim R_3$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、および $R_{12} \sim R_{14}$ の任意の 2 個は一緒になって環を形成してもよく； R_6 は、水素、場合によって置換されたヒドロカルビル、不活性な官能基であり、あるいは R_7 または R_4 と一緒になって環を形成し； R_{10} は、水素、場合によって置換されたヒドロカルビル、不活性な官能基であり、あるいは R_9 または R_4 と一緒になって環を形成し； R_{11} および R_{15} は、それぞれ独立に、水素または不活性な官能基である。

40

【0026】

「非対称な」の用語は、2 個のアリール - イミノ基の 4 個のオルト位に関して使用され、これらを置換パターンまたは置換基自体のいずれも、2 個の同様にオルト置換されたアリール - イミノ基を与えないように定義している。

50

【0027】

本明細書では、驚くべきことに、新規なビス - アリールイミンピリジン触媒のさらなる種類を発見した。これはまた、エチレンオリゴマー化に高い活性を示すだけでなく、Schulz - Flory 分布に従うエチレンオリゴマーを生成する。

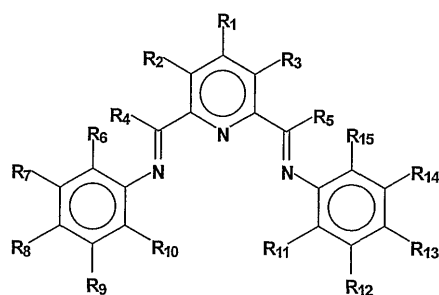
【0028】

本発明は、式 (V) のビス - アリールイミンピリジン配位子を提供し、式中、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、および $R_{12} \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に、水素、場合によって置換されたヒドロカルビル、不活性な官能基であり、または互いに隣接する $R_1 \sim R_3$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、および $R_{12} \sim R_{14}$ の任意の 2 個は一緒になって環を形成してもよく、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} は同一であり、フッ素または塩素から選択される。

10

【0029】

【化 6】



(V)

20

【0030】

本発明は、式 (V) の配位子を含むビス - アリールイミンピリジン MX_n 錯体をさらに提供し、ここで、M は、Fe および Co から選択された金属原子であり、n は 2 または 3 であり、X は、ハライド、場合によって置換されたヒドロカルビル、アルコキシド、アミド、または水素化物である。

【0031】

さらなる態様では、本発明は、アルファ - オレフィンの生成方法を提供し、この方法は、1 種または複数の本発明のビス - アリールイミンピリジン MX_n 錯体をエチレン、および場合によって置換されたヒドロカルビルまたは水素化物基を上記の金属原子 M に移動 (transfer) させることができ、かつ X^- 基を上記の金属原子から引き抜くこともできる第 2 の化合物と - 100 から 300 の温度範囲で接触させることを含む。

30

【0032】

さらに別の態様では、本発明は、アルファ - オレフィンの生成方法を提供し、この方法は、1 種または複数の本発明のビス - アリールイミンピリジン MX_n 錯体をエチレン、および場合によって置換されたヒドロカルビルまたは水素化物基を上記の金属原子 M に移動させることができる第 2 の化合物、および X^- 基を上記の金属原子から引き抜くことができる第 3 の化合物と - 100 から + 300 の温度範囲で接触させることを含む。

【0033】

本発明は、式 (V) の配位子を含む [ビス - アリールイミンピリジン $MY_p \cdot L_n^+$] [NC^-]_q 錯体をさらに提供し、ここで、Y はオレフィンを挿入することができる配位子であり；M は Fe および Co から選択された金属原子であり、 NC^- は非配位性アニオンであり、 $p + q$ は 2 または 3 であり、上記の金属原子の正式な酸化に対応し；L は中性の Lewis ドナー分子であり、 $n = 0, 1$ 、または 2 である。

40

【0034】

本発明は、アルファ - オレフィンの生成方法をさらに提供し、この方法は、1 種または複数の本発明の [ビス - アリールイミンピリジン $MY_p \cdot L_n^+$] [NC^-]_q 錯体を - 100 から + 300 の温度範囲でエチレンと接触させることを含む。

【0035】

50

本発明では、一定の用語を下記のとおり使用する。

【0036】

ヒドロカルビル基：炭素および水素のみを含む基。別段の記載がない限り、炭素原子数は好ましくは1から30である。

【0037】

本発明では、「場合によっては置換されたヒドロカルビル」の句は、1種または複数の「不活性な」ヘテロ原子含有官能基を場合によっては含むヒドロカルビル基を示すために使用する。「不活性な」とは、官能基がオリゴマー化プロセスに任意の実質的な程度干渉しないことを意味する。このような不活性な基の非限定的な例としては、フッ化物、塩素化物、シラン、スタンナン、エーテル、および適当な立体遮断を有するアミンが挙げられ、これらは全て当業者に知られている。上記の場合によって置換されたヒドロカルビルは、下記の性質の第1級、第2級、および第3級炭素原子基を含むこともできる。

10

【0038】

不活性な官能基：プロセス条件下で不活性である、場合によって置換されたヒドロカルビル以外の基。「不活性な」とは、官能基がオリゴマー化プロセスに任意の実質的な程度干渉しないことを意味する。不活性な官能基の例としては、ハライド、エーテル、アミン、特に、第3級アミンが挙げられる。

【0039】

第1級炭素原子基： $-CH_2-R$ 基であり、ここで、Rは、水素、場合によって置換されたヒドロカルビル、不活性な官能基であることができる。第1級炭素原子基の例としては、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2N(C_2H_5)_2$ 、 $-CH_2Ph$ が挙げられる。

20

【0040】

第2級炭素原子基： $-CH-R_2$ 基であり、ここで、Rは、場合によって置換されたヒドロカルビル、不活性な官能基であることができる。第2級炭素原子基の例としては、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CHCl_2$ 、 $-CHPh_2$ 、 $-CH=CH_2$ 、シクロヘキシルが挙げられる。

【0041】

第3級炭素原子基： $-C-R_3$ 基であり、ここで、Rは、場合によって置換されたヒドロカルビル、不活性な官能基であることができる。第3級炭素原子基の例としては、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-CCl_3$ 、 $-CPh_3$ 、1-アダマンチル、 $-C(CH_3)_2(OCH_3)$ が挙げられる。

30

【0042】

「オレフィンを挿入することができる配位子」とは、金属イオンに配位結合し、その結合にエチレン分子が挿入されてオリゴマー化反応が開始または生長しうる配合子である。本発明の $[\text{ビス-アリールイミンピリジン} M Y_p \cdot L_n^+] [N C^-]_q$ 錯体では、Yは、水素化物、アルキル、またはオレフィンを挿入することができる任意の他のアニオン性配位子であることができる。

【0043】

「非配位性アニオン」とは、金属原子Mと実質的に配位しないアニオンを意味する。適切に使用できる非配位性アニオン($N C^-$)には、テトラキス[3,5ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート($B A F^-$)、 $(C_6F_5)_4B^-$ などの嵩高いアニオン、 R_3AlX^- 、 R_2AlClX^- 、 $RAlCl_2X^-$ 、および「 $RAlOX^-$ 」(Rは、水素、場合によって置換されたヒドロカルビル、または不活性な官能基であり、Xは、ハライド、アルコキシド、または酸素である)を含むアルキルアルミニウム化合物のアニオンが挙げられる。

40

【0044】

本明細書中でこれまで説明してきた境界条件内では、置換基 $R_1 \sim R_{15}$ を容易に選択すれば触媒系の成果およびその経済的応用を最適にできることは当業者には理解されたい。

【0045】

50

置換基 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、 $R_{12} \sim R_{14}$ は独立に結合して環構造を形成することができる。

【0046】

さらに、同種の触媒作用の基本的原理に精通した人ならば誰でも、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、および $R_{12} \sim R_{14}$ の置換基の変形は非極性溶媒への溶解度またはその合成に適した出発材料の範囲を広げるなど触媒前駆体および触媒系の他の望ましい性質を強めるように選択できることは容易に理解するであろう。

【0047】

本発明の好ましい実施形態は、(V)の配位子およびその誘導体であり、以下のR基がみられる。 $R_1 \sim R_3$ は水素であり、かつ/または R_4 および R_5 は、メチル、水素、ベンジル、またはフェニルであり、好ましくはメチル、フェニル、または水素である。 10

【0048】

好ましい実施形態では、式(V)の配位子が提供され、 $R_1 \sim R_3$ は水素であり、 R_4 および R_5 はメチルであり、 $R_7 \sim R_9$ および $R_{12} \sim R_{14}$ は水素であり、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} はフッ素である。

【0049】

別の好ましい実施形態では、式(V)の配位子が提供され、 $R_1 \sim R_3$ は水素であり、 R_4 および R_5 は水素であり、 $R_7 \sim R_9$ および $R_{12} \sim R_{14}$ は水素であり、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} はフッ素である。

【0050】

別の好ましい実施形態では、式(V)の配位子が提供され、 $R_1 \sim R_3$ は水素であり、 R_4 および R_5 はメチルであり、 $R_7 \sim R_9$ および $R_{12} \sim R_{14}$ は水素であり、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} は塩素である。 20

【0051】

別の好ましい実施形態では、式(V)の配位子が提供され、 $R_1 \sim R_3$ は水素であり、 R_4 および R_5 は水素であり、 $R_7 \sim R_9$ および $R_{12} \sim R_{14}$ は水素であり、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} は塩素である。

【0052】

別の好ましい実施形態では、式(V)の配位子が提供され、 $R_1 \sim R_3$ は水素であり、 R_4 および R_5 はフェニルであり、 $R_7 \sim R_9$ および $R_{12} \sim R_{14}$ は水素であり、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} は塩素である。 30

【0053】

さらに別の好ましい実施形態では、式(V)の配位子が提供され、 $R_1 \sim R_3$ は水素であり、 R_4 および R_5 はフェニルであり、 $R_7 \sim R_9$ および $R_{12} \sim R_{14}$ は水素であり、 R_6 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{15} はフッ素である。

【0054】

得られたビス-アリールイミンピリジン MX_n 錯体では、Xは好都合にはハライド、好ましくは塩素であることができる。

【0055】

ビス-アリールイミンピリジン MX_n 錯体の好ましい実施形態では、金属原子MはFeであり、nは2である。別の好ましい実施形態では、金属原子MはFeであり、nは3である。 40

【0056】

場合によって置換されたヒドロカルビルまたはハライド基を金属原子Mに移動させることができ、またX⁻基を金属原子Mから引き抜くこともできる化合物には、ハロゲン化アルキルアルミノキサンおよびハロゲン化アルキルアルミニウムなどアルキルアルミニウム化合物が含まれる。好ましい化合物はメチルアルミノキサンである。

【0057】

場合によって置換されたヒドロカルビルまたは水素化物基を金属原子Mに移動できる化合物には、アルキルアルミノキサン、アルキルリチウム化合物、グリニャール、アルキルス 50

ズおよびアルキル亜鉛化合物を含むアルキルアルミニウム化合物が含まれる。

【0058】

X⁻基を金属原子Mから引き抜くことができる化合物には、SbF₅、BF₃、およびAr₃Bなどの強い中性のルイス酸が含まれ、ArはC₆F₅または3,5-(CF₃)₂C₆H₃などの強い電子吸引アリール基である。

【0059】

中性のLewisドナー分子は、エーテル、アミン、スルフィド、および有機ニトリルなどのルイス塩基として適切に作用することができる化合物である。

【0060】

本発明の[ビス-アリールイミソピリジンMY_p・L_n⁺][NC⁻]_q錯体では、Lはエチレンと置き換えることのできる中性のLewisドナー分子または空いた配位位置である。 10

【0061】

本発明の[ビス-アリールイミソピリジンMY_p・L_n⁺][NC⁻]_q錯体では、金属原子Mは好ましくはFeであり、上記の金属原子の正式な酸化状態は2または3であり得る。

【0062】

本発明の触媒および配位子のさらなる利点は、これまで説明された、Schulz-Flory分布に従うエチレンオリゴマーの生成のために開発された非対称的触媒および配位子よりも容易に合成できることであることを理解されたい。 20

【0063】

この触媒系は、錯体と場合によって追加の化合物を好ましくはトルエンまたはイソオクタンなどの溶媒中で混合することにより形成できる。

【0064】

錯体、第2の化合物、および場合によって第3の化合物のモル比は本発明では限定しない。

【0065】

本明細書で説明するとおり、本発明の触媒および1種または複数の当技術分野で以前から知られている触媒、および特に1種または複数の本明細書で挙げた以前に説明された触媒を含む触媒混合物を使用することによりエチレンオリゴマー化反応の適応性を高めることが可能である。そのような方法を使用して、例えば、従来技術の触媒および/または以前に説明された触媒を使用し、一方アルファオレフィンの純度を保ちながら普通に生成したアルファオレフィン混合物のC₄~C₁₀含量を高めることができる。 30

【0066】

したがって、本発明の好ましい実施形態では、アルファオレフィンの生成方法を提供し、その方法では本発明の1種または複数の錯体をアルファオレフィンの生成に適当に使用できる1種または複数の追加の錯体と接触させる。

【0067】

その触媒系の量は、通常、反応させるエチレン1モル当たり金属原子M、特にFe[II]または[III]金属を10⁻⁴から10⁻⁹グラム原子含むようにオリゴマー化反応混合物で使用する。 40

【0068】

オリゴマー化反応は、-100から300の温度範囲、好ましくは0から200の範囲、より好ましくは50から150の範囲で最も好都合に実施できる。

【0069】

オリゴマー化反応は、0.01から15MPa(0.1から150バール(a))、より好ましくは1から10MPa(10から100バール(a))、最も好ましくは1から5MPa(10から50バール(a))の圧力で好都合に実施できる。

【0070】

特定の触媒系で、オリゴマーの収率を最大化し、二量化や重合などの競合する反応を最小 50

化するように使用する温度および圧力の最適条件は、当業者ならば容易に決めることができる。

【0071】

温度および圧力の条件は、好ましくは、Kファクターが0.40から0.90、好ましくは0.45から0.90の範囲にある生成物スレートを得るように選択する。本発明では、重合は生成物スレートのKファクターが0.9を超えるとときに起きるとみなす。

【0072】

オリゴマー化反応は、供給オレフィンおよび生成物オレフィンの揮発性に応じ、気相または液相、あるいは気相と液相の混合相で実施することができる。

【0073】

オリゴマー化反応は、触媒および/または供給オレフィンの担体であることもできる不活性な溶媒の存在下で実施する。適当な溶媒としては、アルカン、アルケン、シクロアルカン、および芳香族炭化水素が挙げられる。例えば、本発明に適当に使用できる溶媒には、ヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、およびキシレンが挙げられる。

【0074】

触媒の活性に応じて、0.1から10時間の反応時間が適当であることがわかっている。反応は、空気または湿気の不存在下で実施するのが好ましい。

【0075】

オリゴマー化反応は、従来の方法で実施することができる。反応は、攪拌された槽反応器中で実施することができ、オレフィンおよび触媒または触媒前駆体を攪拌された槽に連続的に添加し、反応物、生成物、触媒、および不使用の反応物は攪拌された槽から除去し、生成物は分離し、触媒および不使用の反応物は攪拌された槽にもどして再利用する。

【0076】

別法として、反応は、回分式反応器中で実施することができ、触媒前駆体および反応物オレフィンをオートクレーブに充填し、適当な時間反応させた後、生成物を蒸留などの従来の手段で反応混合物から分離する。

【0077】

適当な反応時間の後、オリゴマー化反応を触媒系を不活性化させるためにエチレンを急速に排出させて終了することができる。

【0078】

得られたアルファオレフィン、4から100個の炭素原子、好ましくは4から30個の炭素原子、最も好ましくは4から20個の炭素原子の鎖長を有することができる。

【0079】

生成物オレフィンは、蒸留で適当に回収することができ、さらにオレフィンの意図する最終使用に応じた蒸留技術で所望により分離することができる。

【0080】

本発明の2,6-ビス[1-(2,6-ジハロアリールイミン)アルキル]ピリジン触媒を使用する場合は、Schulz-Flory分布からの逸脱は起きないということができる。これは、プロセス全体の経済性にとって有益である。というのはこの場合、プラントおよび/またはその一連の後処理での詰まり等による面倒となり得る追加の量の固体、すなわち、重質ワックスが形成しないからである。このような固体は、通常、例えば2-ブテンでの異性化および不均化反応による処理を要して、経済的に魅力のある範囲(C₈~C₂₀)の内部オレフィンに到達する。

【0081】

さらに、調製の容易さおよびこれらの新規な触媒の触媒活性は、少なくとも以前に公開された、列挙した触媒と同等である。

【0082】

本発明は、ここで添付の図面を参照しながら下記の実施例で説明する。これは本発明の範囲をどのような意味でも制限するものと見なすべきではない。

【0083】

10

20

30

40

50

図 1 は、実施例 A (比較) の回帰分析を示す図である。

【 0 0 8 4 】

図 2 は、実施例 B (比較) の回帰分析を示す図である。

【 0 0 8 5 】

図 3 は、実施例 C (比較) の回帰分析を示す図である。

【 0 0 8 6 】

図 4 は、実験 2 の回帰分析を示す図である。

【 0 0 8 7 】

図 5 は、実験 5 の回帰分析を示す図である。

【 0 0 8 8 】

一般的手順および特性化

この触媒系を使用する全ての操作は、窒素雰囲気下で実施した。使用した全ての溶媒は、標準の手順を使用して乾燥した。

【 0 0 8 9 】

特に、無水トルエン (純度 99.8%) (例えば、A l d r i c h) は、4 オンブストローム分子ふるい (約 3 ppm の最終水含量) で乾燥した。

【 0 0 9 0 】

水および酸素の含量を < 1 ppm まで低下させるため、エチレン (純度 99.5%) を 4 オンブストローム分子ふるいおよび B T S 触媒 (例えば、B A S F) を含むカラムで精製した。

【 0 0 9 1 】

2, 6 - ジアセチルピリジン、2, 6 - ジホルミルピリジン、2, 4, 6 - トリメチルアニリン、4 - t e r t - プチルアニリン、2, 6 - ジフルオロアニリン、2, 6 - ジクロロアニリン、および無水塩化鉄 (I I) は、例えば A l d r i c h から入手可能である。

【 0 0 9 2 】

HP 5890 シリーズ I I 装置および以下のクロマトグラフィ条件を使用してオリゴマー分布を評価するため、得られたオリゴマーをガスクロマトグラフィ (G C) で特性化した。

【 0 0 9 3 】

カラム：HP - 1 (架橋したメチルシロキサン)、膜厚 = 0.25 μm、内径 = 0.25 mm、長さ 60 m (H e w l e t t P a c k a r d 製) ; 注入温度：325 ; 検出温度：325 ; 初期温度：40 で 10 分間 ; 温度プログラム速度：10.0 / 分 ; 最終温度：325 で 41.5 分間 ; 内部標準：n - ヘキシルベンゼン。n - ヘキシルベンゼン (内部標準) に対して偶数の直鎖状アルファ - オレフィンの応答因子は、標準校正混合物を使用して測定した。C₄ ~ C₃₀ オレフィンの収率は、G C 分析で求め、そこから C₄ ~ C₁₀₀ オレフィンの K ファクターおよび理論収率、すなわち全オリゴマー化生成物 (全生成物) を C₆ ~ C₂₈ データを使用して回帰分析で測定した。

【 0 0 9 4 】

G C 分析から得た全ヘキセン異性体中の直鎖状 1 - ヘキセンの相対量および全ドデセン異性体中の 1 - ドデセンの相対量を直鎖状アルファ - オレフィン形成の触媒の選択性の基準として使用する。

【 0 0 9 5 】

N M R データを室温で V a r i a n 300 または 400 M H z 装置を使用して得た。

【 0 0 9 6 】

触媒成分

1. 2, 6 - ビス - [1 - (2 - メチルフェニルイミノ) エチル] ピリジン塩化鉄 [I I] 錯体 (X) の調製

X を W O - A - 99 / 02472 に開示の方法に従って調製した。

【 0 0 9 7 】

2. 2, 6 - ビス - [1 - (2 - エチルフェニルイミノ) エチル] ピリジン塩化鉄 [I

10

20

30

40

50

I] 錯体 (X I) の調製

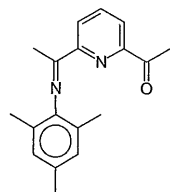
X I を W O - A - 9 9 / 0 2 4 7 2 に開示の方法に従って調製した。

【 0 0 9 8 】

3 . 2 - [1 - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルイミノ) エチル] - 6 - アセチルピリジン (1) の調製

【 0 0 9 9 】

【 化 7 】



(1)

10

【 0 1 0 0 】

2 , 6 - ジアセチルピリジン (7 . 3 g 、 4 4 . 8 m m o l) および 2 , 4 , 6 - トリメチルアニリン (5 . 7 4 g 、 4 2 . 5 5 m m o l) をトルエン 4 5 0 m l に溶解した。この溶液に、4 オンブストローム分子ふるいおよび少量の p - トルエンスルホン酸 (0 . 2 2 m m o l) を加えた。混合物を 1 6 時間還流した。濾過した後、溶媒を真空除去した。エタノールから数回結晶化させると、モノイミン (1) 3 . 4 2 g (2 8 . 7 %) が得られた。¹ H - N M R (C D C l ₃) 8 . 5 5 (d , 1 H , P y - H _m) , 8 . 1 1 (d , 1 H , P y - H _m) , 7 . 9 2 (t , 1 H , P y - H _p) , 6 . 8 9 (s , 2 H , A r H) , 2 . 7 7 (s , 3 H , M e) , 2 . 2 7 (s , 3 H , M e) , 2 . 2 2 (s , 3 H , M e) , 1 . 9 9 (s , 6 H , M e) 。

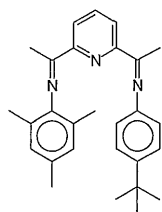
20

【 0 1 0 1 】

4 . 2 - [1 - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルイミノ) エチル] - 6 - [1 - (4 - t e r t - ブチルフェニルイミノ) エチル] ピリジン (2) の調製

【 0 1 0 2 】

【 化 8 】



(2)

30

【 0 1 0 3 】

モノイミン (1 、 2 . 8 g 、 1 0 m m o l) および 4 - t e r t - ブチルアニリン (1 . 4 9 g 、 1 0 m m o l) をトルエン 1 0 0 m l に溶解した。この溶液に、4 オンブストローム分子ふるいおよび少量の p - トルエンスルホン酸 (0 . 1 m m o l) を加えた。5 日間放置した後、4 オンブストローム分子ふるいをさらに添加して混合物を 2 時間還流した。濾過した後、溶媒を真空除去した。残渣をメタノールで洗浄し、エタノールから再結晶させた。収量 2 . 4 g (5 8 %) の混合ジイミン (2) 。¹ H - N M R (C D C l ₃) 8 . 4 2 (d , 1 H , P y - H _m) , 8 . 3 4 (d , 1 H , P y - H _m) , 7 . 8 6 (t , 1 H , P y - H _p) , 7 . 3 8 (d , 2 H , A r H) , 6 . 8 9 (s , 2 H , A r H) , 6 . 7 8 (d , 2 H , A r H) , 2 . 4 2 (s , 3 H , M e) , 2 . 2 9 (s , 3 H , M e) , 2 . 2 2 (s , 3 H , M e) , 2 . 0 0 (s , 6 H , M e) , 1 . 3 4 (s , 9 H , B u ^t) 。

40

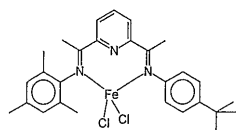
50

【0104】

5. 2 - [1 - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルイミノ) エチル] - 6 - [1 - (4 - tert - ブチルフェニルイミノ) エチル] ピリジン塩化鉄 [II] 錯体 (3) の調製

【0105】

【化9】



(3)

10

【0106】

不活性雰囲気下で、ジクロロメタン 100 ml に溶かしたジイミン 1.5 g (2.36 mmol) の溶液を、ジクロロメタン 150 ml に溶かした $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 420 mg (3.3 mmol) に加えた。混合物を 1 週間攪拌した。発生した青色の沈殿物を濾過で分離し、真空乾燥した。収量 1.5 g (84%) の鉄錯体 (3)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.9.3 (1H, Py - H_m), 7.7.7 (1H, Py - H_m), 2.7.0 (1H, Py - H_p), 2.0.7 (3H, Me), 1.7.3 (6H, Me), 1.5.0 (2H, ArH), 1.4.3 (2H, ArH), 1.2 (9H, Bu^t), - 2.6 (3H, Me C = N), - 1.7.9 (2H, - ArH), - 3.2.1 (3H, Me C = N)。

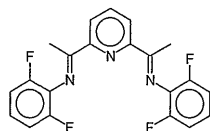
20

【0107】

6. 2, 6 - ビス - [1 - (2, 6 - ジフルオロフェニルイミノ) エチル] ピリジン (4) の調製

【0108】

【化10】



(4)

30

【0109】

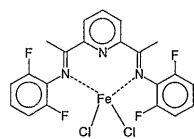
2, 6 - ジアセチルピリジン (1.76 g, 10.8 mmol) および 2, 6 - ジフルオロアニリン (2.94 g, 22.8 mmol) をトルエン 50 ml に溶解した。この溶液に 4 オンブストローム分子ふるいを加えた。3 日間放置した後、さらに 4 オンブストローム分子ふるいを加え、混合物を濾過した。溶媒を真空除去した。残渣をエタノールから結晶化させた。4 の収量 : 1 g (24%)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 8.44 (d, 2H, Py - H_m), 7.90 (t, 1H, Py - H_p), 7.05 (m, 2H, ArH), 6.96 (m, 4H, ArH), 2.44 (s, 6H, Me)。 $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) : δ - 123.6

40

7. 2, 6 - ビス - [1 - (2, 6 - ジフルオロフェニルイミノ) エチル] ピリジン塩化鉄 [II] 錯体 (5)

【0110】

【化11】



(5)

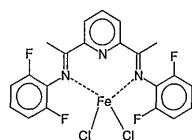
【0111】

不活性雰囲気下で、ジイミン 493 mg (4、1.27 mmol) を THF 50 ml に溶解した。THF 10 ml に溶かした FeCl_2 (162 mg, 1.28 mmol) を加えた。室温で 16 時間攪拌した後、溶媒を真空除去した。トルエン (100 ml) を加えた。青色の沈殿物を濾過で分離し、ペンタンで洗浄し、真空乾燥した。0.5 g (76%) の鉄錯体 5 を単離した。 ^1H -NMR ($\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$, ブロードシグナル) 7.5.5 (2H, Py-H_m), 3.9.6 (1H, Py-H_p), 1.5.7 (4H, ArH), -1.1.6 (2H, ArH), -2.2.4 (6H, MeC=N)。 ^{19}F -NMR ($\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$) -70.3

7.2, 6-ビス-[1-(2,6-ジフルオロフェニルイミノ)エチル]ピリジン塩化鉄[II]錯体(5')の別法の調製

【0112】

【化12】



(5')

【0113】

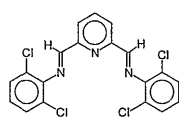
不活性雰囲気下で、エタノール 0.5 ml に溶かした FeCl_2 60 mg (0.47 mmol) の溶液を、トルエン 10 ml およびペンタン 6 ml の溶媒混合物に溶かしたジイミン 260 mg (4、0.67 mmol) の溶液に徐々に加えた。得られた青色の沈殿物を遠心分離で分離し、トルエンで 3 回洗浄し、真空乾燥した。収量 210 mg (87%) の鉄錯体 5'。 ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , ブロードシグナル) 7.6.7 (2H, Py-H_m), 3.7.6 (1H, Py-H_p), 1.6.8 (4H, ArH), -1.0.2 (2H, ArH), -2.0.3 (6H, MeC=N)。 ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2) -7.5。

【0114】

8. 2, 6-ビス-[(2, 6-ジクロロフェニルイミノ)メチル]ピリジン(6)の調製

【0115】

【化13】



(6)

【0116】

2, 6-ピリジンジカルボキシアリデヒド (1 g、7.4 mmol) および 2, 6-ジクロロアニリン (2.6 g、16.0 mmol) をトルエン 100 ml に溶解した。この溶液に 4 オンブストローム分子ふるいを加えた。2 日間放置した後、さらに 4 オンブストローム

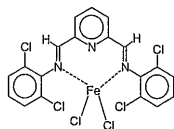
ーム分子ふるいを加え、混合物を濾過した。溶媒を真空除去した。残渣をエタノールから結晶化させた。収量 1.4 g (45%) の 6。¹H-NMR (CDCl₃) 8.53 (s, 2H, HC=N), 8.45 (d, 2H, Py-H_m), 8.02 (t, 1H, Py-H_p), 7.36 (d, 4H, ArH), 7.03 (t, 2H, ArH)。

【0117】

9. 2, 6 - ビス - [(2 , 6 - ジクロロフェニルイミノ) メチル] ピリジン塩化鉄 [II] 錯体 (7) の調製

【0118】

【化14】



(7)

10

【0119】

不活性雰囲気下で、6 (0.7 g、1.65 mmol) をジクロロメタン 10 ml に溶かした溶液を、FeCl₂ 0.2 g (1.57 mmol) をジクロロメタン 10 ml に溶かした溶液に加えた。混合物を 16 時間攪拌した。得られた灰緑色の沈殿物を遠心分離で分離し、ペンタンで洗浄し、真空乾燥した。収量 0.7 g (80%) の鉄錯体 7。¹H-NMR (Cl₂CDCl₂, ブロードシグナル, 選択データ) 54.6 (2H, Py-H_m), 10.3 (4H, ArH), -4.6 (2H, ArH)。

20

【0120】

10. 2, 6 - ジベンゾイルピリジンの調製

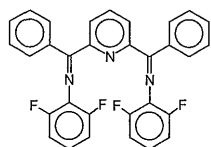
三塩化アルミニウム (5.1 g、3.18 mmol) を 2, 6 - ビス (クロロカルボニル) ピリジン (3.7 g、18 mmol) のベンゼン 200 ml 懸濁液に加えた。反応混合物を 60 に加熱し、その温度で 4 時間、次いで室温で 16 時間保持した。混合物を水に注ぎ、有機層を分離し、蒸発乾固させた。残渣を CH₂Cl₂ に溶解し、濾過した。CH₂Cl₂ を真空除去すると、生成物 3.0 g (58%) が得られた。

【0121】

11. 2, 6 - ビス [(2 , 6 - ジフルオロフェニルイミノ) - (フェニル) メチル] ピリジン (8) の調製

【0122】

【化15】



(8)

30

40

【0123】

2, 6 - ジベンゾイルピリジン (464 mg、1.61 mmol) および 2, 6 - ジフルオロアニリン (7.33 mg、5.67 mmol) をトルエン 30 ml に溶解した。この溶液に分子ふるい (4 オンブストローム) を加えた。3 日間室温で放置した後 (2 日後にさらに分子ふるいを加え) 混合物を濾過した。溶媒を真空除去した。残渣をエタノールから結晶化させた。収量 250 mg (30%) の 2, 6 - ビス [(2 , 6 - ジフルオロフェニルイミノ) (フェニル) メチル] ピリジン 8 を 3 種の異性体の混合物として得た。

【0124】

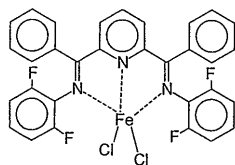
50

^1H - NMR (CDCl_3) :
 - 1 2 2 . 8 および 1 2 3 . 3
 - 1 2 3 . 2

1 2 . 2 , 6 - ビス (2 , 6 - ジフルオロフェニルイミノ) (フェニル) メチル] ピリジン塩化鉄 [I I] 錯体 (9) の調製

【 0 1 2 5 】

【 化 1 6 】



(9)

10

【 0 1 2 6 】

不活性雰囲気下で、 FeCl_2 32 mg (0 . 25 mmol) をエタノール 0 . 5 ml に溶かした溶液を、ジイミン 166 mg (8 の異性体混合物、0 . 32 mmol) をトルエン 4 ml に溶かした溶液に徐々に加えた。青色の沈殿物を遠心分離で分離し、トルエンで 3 回洗浄し、真空乾燥した。収量 160 mg (~ 100 %) の鉄錯体 9。 ^1H - NMR (CD_2Cl_2 , ブロードシグナル, 選択したデータ) 7 0 . 4 (2 H , Py-H_m) , 6 0 . 7 (1 H , Py-H_p) , 1 6 . 8 (4 H , ArH) , 8 . 6 (4 H , ArH) , - 1 2 . 9 (2 H , ArH) 。 ^1H - NMR (CD_2Cl_2) - 6 7 . 5

20

1 3 . メチルアルミノキサン (MAO)

使用した MAO 溶液 (トルエン中 10 . 1 重量 % 、 [Al] 4 . 97 重量 %) は、例えば、Witco GmbH (Bergkamen、ドイツ) から入手可能である。

【 0 1 2 7 】

触媒系の調製

触媒の調製を窒素下で Braun MB 200 - G ドライボックス中で実施した。

【 0 1 2 8 】

鉄錯体 (通常、約 10 mg) を反応器中に置き、上記のグレードの MAO 溶液 (4 . 0 g) を加え、2 分間攪拌した。これから一般に暗色の溶液が得られ、これはいくつかの沈殿物を含むこともある。その後、トルエン (9 . 0 g) を加え、溶液をさらに 15 分間攪拌した。その直後にこの溶液の一部をオリゴマー化反応に使用した (使用量については表 1 を参照されたい) 。

30

【 0 1 2 9 】

オリゴマー化の実験

オリゴマー化の実験を、加熱 / 冷却浴 (例えば、Julabo、モデル番号 ATS - 2) で冷却するジャケット、ならびにタービン / ガス攪拌機およびバッフルを装備した 1 リットルの鋼製オートクレーブまたは同様に装備した 0 . 5 リットルの鋼製オートクレーブ中で実施した (表 1 および実験の説明で示したとおり) 。反応器から水の痕跡を取り除くために、反応器を < 10 Pa、70 で一夜真空にした。250 ml のトルエンおよび MAO (0 . 3 ~ 1 . 2 g 溶液) を導入し、次いで 50 、 0 . 4 ~ 0 . 5 MPa の窒素圧下で 30 分間攪拌することにより反応器を浄化 (scavenge) した。反応器の内容物をオートクレーブの底部にあるタップを介して排出した。反応器を真空にして 0 . 4 kPa とし、1 リットルの反応器の場合はトルエン 250 ml を入れ、40 に加熱し、エチレンで加圧して表 1 または実験の説明で示した圧力にした。次に、MAO 溶液を反応器に加え (1 リットル反応器では通常 0 . 5 g) 、攪拌を 30 分間継続した (0 . 5 リットル反応器では溶媒および MAO の量は半分にした) 。表 1 に記載の量で上記のとおり調製した触媒系を、トルエン 10 ml で 2 回すすいだ注入系を使用して攪拌した反応器に導入

40

50

した。触媒溶液を加えると発熱反応し（一般に 5 ~ 20 ）、1 分間で最高に達し、表 1 に示した温度を迅速に達成した。反応中、温度および圧力、ならびに消費エチレンを監視し、エチレン圧を一定に維持した。ある量のエチレンを消費した後、エチレンを急速に排出してオリゴマー化を停止させ、生成物の混合物をオートクレーブの底部にあるタップを使用して捕集びんにデカントした。混合物を空気にさらすと、触媒が急速に失活した。

【0130】

n - ヘキシルベンゼン (0 . 5 ~ 3 . 5 g) を内部標準として粗生成物に添加した後、 $C_4 \sim C_{30}$ オレフィンの量をガスクロマトグラフィで測定し、それから $C_6 \sim C_{28}$ データを使用して回帰分析により K ファクターを測定した。この回帰分析から、 $C_{30} \sim C_{100}$ 成分、すなわちワックス状固体の理論含量を計算した。これらのデータを表 1 に示す。

10

【0131】

生成物中の固体の量を以下のとおり測定した。粗反応生成物を 4000 rpm で 30 分間遠心分離し、次に透明な上層をデカントした。固体オレフィン、トルエン、および少量の液体オレフィンからなる下層をアセトン 500 ml と混合し、ガラスフィルタ（多孔度 P 3）で濾過した。固体生成物を 24 時間 70 、 < 1 kPa で乾燥し、計量し、その固体の 1, 2 - ジクロロベンゼンまたは 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン溶液のガスクロマトグラフィで C_{30} の含量を測定した。表 1 に示した固体の量は、炭素数が C_{28} の分離された固体である。

【0132】

全ヘキセン異性体中の直鎖状 1 - ヘキセンの相対量および全ドデセン異性体中の 1 - ドデセンの相対量を GC 分析で評価した。それを表 1 に示す。

20

【0133】

実施例 A（比較）

鉄錯体 XI (WO - A - 99 / 02472 に従って製造) を、WO - A - 99 / 02472 の実験番号 16 に類似の実験でトルエン中に使用した。触媒は、 $C_6 \sim C_{28}$ 含量を使用する回帰分析から導出し、GC で測定した、K ファクターが 0 . 774 のオリゴマー化混合物を与えた。 C_4 は、その揮発性が GC 測定の信頼性を損なうので回帰分析から除外する。実施例 A の詳細を表 1 に示す。この K ファクターから、生成物全体に対して $C_{20} \sim C_{28}$ 画分 19 . 7 重量% および $C_{30} \sim C_{100}$ 画分 12 . 2 重量% が計算できる。全エチレン取込量に対する C_{28} の固体の量は、53 . 8 重量% だった（エチレン取込量は、全オリゴマー化生成物、すなわち $C_4 \sim C_{100}$ オレフィンに等しいと想定する）。これは、分布が Schulz - Flory から大きく逸脱し、高分子量の化合物、すなわち固体のワックスが予想量よりも多く生じていることを裏付ける。この逸脱は、回帰分析をグラフで表す図 1 から明らかなである（12 回の観察で、 $R^2 = 0 . 97$ および標準誤差 = 0 . 07）。

30

【0134】

実施例 B（比較）

鉄錯体 X を WO - A - 99 / 02472 の表 1 の実験番号 13 に類似の実験で使用して、同様の現象を観察した（詳細については表 1 の比較例 B を参照）。分離された固体（炭素数 C_{28} を有する）の量は、全生成物に対して 11 . 1 重量% であり、一方（回帰分析により $C_6 \sim C_{28}$ の含量から導出した）K ファクター 0 . 737 に基づくと $C_{30} \sim C_{100}$ 画分は全生成物に対して 7 . 0 重量% 予想されなければならない。したがって、Schulz - Flory 分布からの明らかな逸脱は、計算値よりも多量の高分子量化合物を生じる。 $C_6 \sim C_{28}$ の含量を使用する回帰分析も、図 2 に示したとおり、高炭素数で Schulz - Flory 分布からの明らかな逸脱を示す（12 回の観察で、 $R^2 = 0 . 98$ および標準誤差 = 0 . 06）。

40

【0135】

実施例 C（比較）

実施例 C を非対称な鉄錯体 3（本発明者らの同時係属の欧州特許出願第 00301036

50

．0号による)を使用して上記の実施例Bと同様の条件下で実施した。実験の詳細を表1に示す。 $C_6 \sim C_{28}$ の含量を使用し、図3に示したとおりの実施例Cの回帰分析は、オリゴマーの全範囲にわたってほぼ完全なSchulz-Floory分布を与える。Kファクターは0.747である(12回の観察で、 $R^2 = 1.00$ および標準誤差 = 0.02)。これは、全生成物に対する $>C_{28}$ の分離したワックス状固体の量である6.6重量%で確認され、一方、Kファクターは全オリゴマー化生成物に対して $C_{30} \sim C_{100}$ 画分8.2重量%を与える(理論的に予想していたよりも分離した $>C_{28}$ の固体が少なかったのは、 $<C_{28}$ オリゴマーのトルエン溶液に対するそれらの溶解度のためである)。

【0136】

実験1

実験1を1リットルの鋼製オートクレーブ中、エチレン圧1.6MPa、温度50で、本発明による対称的な2,6-ビス-[1-(2,6-ジフルオロフェニルイミノ)エチル]ピリジン塩化鉄[II]錯体(5)を使用し、上記の(比較)実施例Aと同様の条件下で実施した。実験の詳細を表1に示す。 $C_6 \sim C_{28}$ の含量を使用する実験1の回帰分析は、オリゴマーの範囲全体にわたってほぼ完全なSchulz-Floory分布を与える。Kファクターは0.497である(12回の観察で、 $R^2 = 1.00$ および標準誤差 = 0.02)。これは、全生成物に対する $>C_{28}$ の分離したワックス状固体の量である<0.1重量%で確認され、一方、Kファクターは全オリゴマー化生成物に対して $C_{30} \sim C_{100}$ 画分0.1重量%を与える。

【0137】

結論として、Schulz-Floory分布からの逸脱は観察されず、言い換えれば、(比較)実施例A~Bと比較して形成された高分子量生成物は少なかったといえることができる。これは、より直接的な処理(プラントが固体で詰まることおよびその一連の後処理が少ない)および高分子量オレフィンの再処理の必要が少ないという利点を有する(そのためこの製造技術を経済的に実行可能とする)。(比較)実施例A~Bよりも優れたこれらの利点の他に、本発明の2,6-ビス-[1-(2,6-ジフルオロアリールイミン)アルキル]ピリジンの対称的な鉄から得られた触媒は、(比較)実施例Cの触媒よりも効率的に調製され、一方、同時に触媒活性および選択性は高いままである。

【0138】

実験2

実験2は、実験1の繰返しであるが、調製が異なる鉄錯体5'を使用する。実験の詳細は表1に示す。再び、 $C_6 \sim C_{28}$ の含量を使用する回帰分析は、図4に示したほぼ完全なSchulz-Floory分布を与え、Kファクターは0.482であり、12回の観察で回帰統計は $R^2 = 1.00$ および標準誤差 = 0.01である。Schulz-Floory分布は、ここでも $>C_{28}$ のワックス状固体の分離量で確認され、それはKファクターから計算した量よりも少ない。錯体5'から得られた触媒が錯体5から得られた触媒よりもさらに高い活性を示すことは明らかである。

【0139】

実験3

実験3は、実験2の繰返しであるが、平均エチレン圧は1.1MPaである。実験の詳細は表1に示す。再び、 $C_6 \sim C_{28}$ の含量を使用する回帰分析は、ほぼ完全なSchulz-Floory分布を与え、Kファクターは0.503であり、12回の観察で回帰統計は $R^2 = 1.00$ および標準誤差 = 0.01である。Schulz-Floory分布は、ここでも $>C_{28}$ のワックス状固体の分離量で確認され、それはKファクターから計算した量よりも少ない。

【0140】

実験4

この実験では、132nmolの錯体3および155nmolの錯体5を混合し、活性化し、そして混合触媒をエチレン圧1.6MPa、70で使用し、0.5リットルの鋼製オートクレーブを用いた。実験の詳細は表1に示す。回転頻度(Turn Over F

10

20

30

40

50

frequency : T . O . F .) から、結論として、両方のタイプの触媒は互いに適合し、錯体 5 は、錯体 3 をベースとする触媒で普通に生成したアルファオレフィン混合物の $C_4 \sim C_{10}$ の含量を増大させることができる。触媒混合物を利用するとアルファオレフィン製造方法の適応性が高まり、一方、アルファオレフィンの純度は維持される (表 1 参照)。

【 0 1 4 1 】

実験 5

鉄錯体 7 を使用する実験 5 は、1 リットルの鋼製オートクレーブ中、W O - A - 9 9 / 0 2 4 7 2 の実験番号 2 0 で記載したものと同様の鉄錯体添加 / 活性化の方式で実施した。そのために、鉄錯体 7 のトルエン溶液 (乾燥トルエン 9 . 0 g に 1 0 . 7 m g の鉄錯体 7 を溶かした) 5 . 0 g を、トルエン 2 5 0 m l および M A O 4 . 5 g を入れた 1 リットルのオートクレーブに加えた (実験の詳細については表 1 を参照)。 $C_6 \sim C_{28}$ の含量を使用する実験 5 の回帰分析は、図 5 に示すとおり、オリゴマーの範囲全体にわたってほぼ完全な S c h u l z - F l o r y 分布を与える。K ファクターは 0 . 8 5 1 である (12 回の観察で、 $R^2 = 0 . 9 9$ および標準誤差 = 0 . 0 2)。S c h u l z - F l o r y 分布は、 $> C_{28}$ のワックス状固体の分離量でまた確認され、これは K ファクターから計算した量よりも少なかった。

10

【 0 1 4 2 】

実験 6

実験 6 は、1 リットルの鋼製オートクレーブ中、エチレン圧 1 . 6 M P a、温度 5 0 で、本発明による対称的な 2 , 6 - ビス - [(2 , 6 - ジフルオロフェニルイミノ) (フェニル) メチル] ピリジン塩化鉄 [I I] 錯体 (9) を使用し、上記の比較実験 A と同様の条件下で実施した。実験の詳細を表 1 に示す。 $C_6 \sim C_{28}$ の含量を使用する実験 1 の回帰分析は、オリゴマーの範囲全体にわたってほぼ完全な S c h u l z - F l o r y 分布を与える。K ファクターは 0 . 5 7 5 である (12 回の観察で、 $R^2 = 0 . 9 9$ および標準誤差 = 0 . 0 2)。これは、全生成物に対する $> C_{28}$ の分離したワックス状固体の量 0 . 3 重量 % で確認され、一方、K ファクターは全オリゴマー化生成物に対する $C_{30} \sim C_{100}$ 画分 0 . 4 重量 % を与える。したがって、S c h u l z - F l o r y 分布からの逸脱は観察されず、言い換えれば、(比較) 実施例 A ~ B と比較して高分子量生成物の形成が少ないということである。

20

30

【 0 1 4 3 】

結論として、対称的な 2 , 6 - ビス [1 - (2 , 6 - ジハロアリアルイミン) アルキル] ピリジン鉄触媒を使用してエチレンオリゴマーを S c h u l z - F l o r y 分布に従って生成することができ、一方、これらの触媒はこの目的のために以前に説明された非対称な触媒よりも容易に合成できるといえる。

【 0 1 4 4 】

これらの実験は、本発明の触媒系で達成できる有利な効果を証明する。上記で説明したとおり、これらの改善はプロセスの経済的な魅力にとって非常に重要である。

【 0 1 4 5 】

【 表 1 】

40

表 1

実施例番号	実施例 A (比較) ^{1,2}	実施例 B (比較) ²	実施例 C (比較)	実施例 1
反応器中の鉄錯体 (nmol)	113	397	204	959
反応時間 (分)	112	118	176	57
エテン圧 MPa (バール(a))	1.6 (16)	1.6 (16)	1.6 (16)	1.6 (16)
消費エテン (総生成物) (g)	47.2	352.2	352.2	117.5
単離生成物 <C ₃₀ (g)	14.1	288.2	322.8	92.1
分離固体 >C ₂₈ (g)	25.4	39.0	23.4	<0.1
エテンに対する固体 >C ₂₈ (重量%)	53.8	11.1	6.6	<0.1
総生成物に対する C _{30~100} (計算値) (重量%)	12.2	7.0	8.2	0.1
T.O.F (molC ₂ =/molFe*h)	7.98E+06	1.62E+07	2.10E+07	4.58E+06
K ファクター	0.774	0.737	0.747	0.497
1-C ₆ =純度 (重量%)	99.5	99.1	99.7	97.9
1-C ₁₂ =純度 (重量%)	98.4	96.5	98.1	93.5

10

20

30

表 1 (続き)

実施例番号	実施例 2	実施例 3	実施例 4 ^{1,3}
反応器中の鉄錯体 (nmol)	395	928	287
反応時間 (分)	38	26	37
エテン圧 MPa (バール(a))	1.6 (16)	1.1 (11)	1.6 (16)
消費エテン (総生成物) (g)	117.3	117.9	58.9
単離生成物 <C ₃₀ (g)	84.5	98.4	52.8
分離固体 >C ₂₈ (g)	<0.1	<0.1	n.d.
エテンに対する固体 >C ₂₈ (重量%)	<0.1	<0.1	n.d.
総生成物に対する C _{30~100} (計算値) (重量%)	0.1	0.1	n.d.
T.O.F (molC ₂ =/molFe*h)	1.67E+07	1.03E+07	1.19E+07
K ファクター	0.482	0.503	0.695 ⁵
1-C ₆ =純度 (重量%)	96.9	94.9	98.0
1-C ₁₂ =純度 (重量%)	92.8	90.2	95.0

10

20

30

表 1 (続き)

実施例番号	実施例 5 ⁴	実施例 6 ⁶
反応器中の鉄錯体 (nmol)	10800	8620
反応時間 (分)	10	96
エテン圧 MPa (バル(a))	1.6 (16)	1.6 (16)
消費エテン (総生成物) (g)	22.1	111.5
単離生成物 < C ₃₀ (g)	14.7	76.4
分離固体 > C ₂₈ (g)	5.0	0.3
エテンに対する固体 > C ₂₈ (重量%)	22.6	0.3
総生成物に対する C _{30~100} (計算値) (重量%)	32.7	0.4
T.O.F (molC ₂ =/molFe*h)	4.38E+05	2.88E+05
Kファクター	0.851	0.575
1-C ₆ =純度 (重量%)	97.0	87.2
1-C ₁₂ =純度 (重量%)	96.3	78.1

10

20

30

【 0 1 4 6 】

実験は、別段の記載がない限り、50、トルエン中 [Al] / [Fe] 比 1300 ~ 4600 で、1 リットルの鋼製オートクレーブを使用して実施した。

【 0 1 4 7 】

n . d . = 測定せず。

【 0 1 4 8 】

¹ 0.5 リットルの鋼製オートクレーブで実施。

【 0 1 4 9 】

² WO - A - 99 / 02472 に従って調製した触媒。

40

【 0 1 5 0 】

³ 70 で実施。

【 0 1 5 1 】

⁴ MAO / トルエン混合物に [Al] / [Fe] 比 750 で加えたトルエン中の錯体 7 (予備活性化なし)

⁵ 2 個の Schulz - Flory の K ファクターの組合せ

⁶ 比較的 low 活性のため、数回の Fe 錯体の添加を要する ; 最終 [Al] / [Fe] 比 = 500

【 図面の簡単な説明 】

50

【図 1】

実施例 A（比較）の回帰分析を示す図である。

【図 2】

実施例 B（比較）の回帰分析を示す図である。

【図 3】

実施例 C（比較）の回帰分析を示す図である。

【図 4】

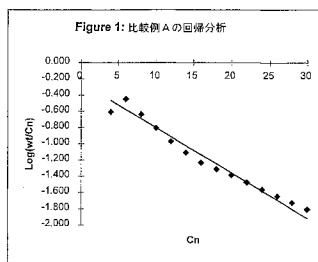
実験 2 の回帰分析を示す図である。

【図 5】

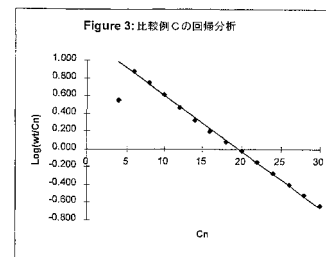
実験 5 の回帰分析を示す図である。

10

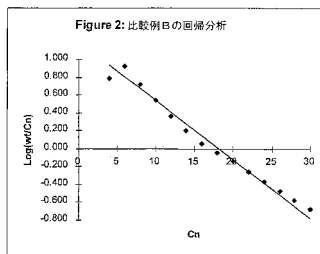
【図 1】



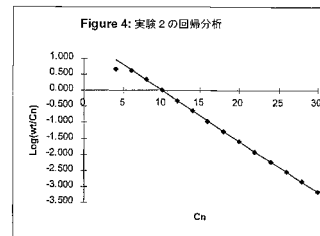
【図 3】



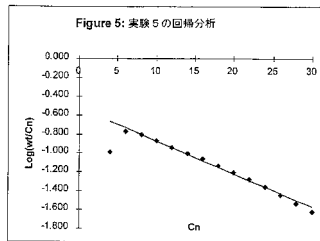
【図 2】



【図 4】



【図 5】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
3 January 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/00339 A2(51) International Patent Classification: **B01J 31/22**

(21) International Application Number: PCT/EP01/07419

(22) International Filing Date: 28 June 2001 (28.06.2001)

(25) Filing Language: English

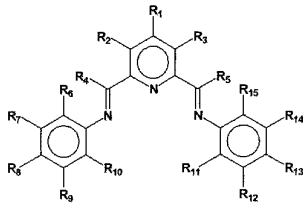
(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
00305543.1 30 June 2000 (30.06.2000) EP(71) Applicant: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan
30, NL-2596 HR The Hague (NL).(72) Inventors: DE BOER, Eric, Johannes, Maria; Bad-
huisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL); VAN DER
HELDEN, Harry; Badhuisweg 3, NL-1031 CM Am-
sterdam (NL); MELBOOM, Nicolaas; Badhuisweg
3, NL-1031 CM Amsterdam (NL); VAN ZON, Arie;
Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished
upon receipt of that reportFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.(54) Title: LIGANDS AND CATALYST SYSTEMS THEREOF FOR ETHYLENE OLIGOMERISATION TO LINEAR ALPHA
OLEFINS

WO 02/00339 A2



(V)

(57) Abstract: Ligands of formula (V); bis-arylim-
inepyridine MX_n complexes comprising a ligand of
formula (V), wherein M is a metal selected from Fe
and Co, n is 2 or 3, and X is halide, optionally sub-
stituted hydrocarbyl, alkoxide, amide, or hydride;
[bis-aryliminepyridine $MY_pL_n^+$][NC^-] $_q$ complexes,
comprising a ligand of formula (V), wherein Y is a
ligand which may insert an olefin, M is Fe or Co,
 NC^- is a non-coordinating anion and p+q is 2 or 3,
matching the formal oxidation of the metal atom M,
L is a neutral Lewis donor molecule and n = 0, 1, or
2, and processes for the production of alpha-olefins
from ethylene, using said complexes.

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

LIGANDS AND CATALYST SYSTEMS THEREOF FOR ETHYLENE
OLIGOMERISATION TO LINEAR ALPHA OLEFINS

The present invention relates to ligands, various catalyst precursors and catalyst systems derived from these ligands for ethylene oligomerisation to linear alpha olefins in high yield and very high selectivity, and a process for preparing said linear alpha olefins.

Various processes are known for the production of higher linear alpha olefins (for example D. Vogt, *Oligomerisation of ethylene to higher α -olefins in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* Ed. B. Cornils, W.A. Herrmann Vol. 1, Ch. 2.3.1.3, page 245, VCH 1996).

These commercial processes afford either a Poisson or Schulz-Flory oligomer product distribution. In order to obtain a Poisson distribution, no chain termination must take place during oligomerisation. However, in contrast, in a Schulz-Flory process, chain termination does occur and is independent of chain length. The Ni-catalysed ethylene oligomerisation step of the Shell Higher Olefins Process (SHOP) is a typical example of a Schulz-Flory process.

In a Schulz-Flory process, a wide range of oligomers are typically made in which the fraction of each olefin can be determined by calculation on the basis of the so-called K-factor. The K-factor, which is indicative of the relative proportions of the product olefins, is the molar ratio of $[C_{n+2}]/[C_n]$ calculated from the slope of the graph of $\log [C_n \text{ mol\%}]$ versus n , where n is the number of carbon atoms in a particular product olefin.

WO 02/00339

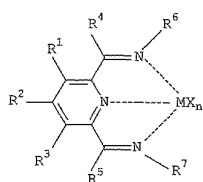
PCT/EP01/07419

The K-factor is by definition the same for each n. By ligand variation and adjustment of reaction parameters, the K-factor can be adjusted to higher or lower values. In this way, the process can be operated to produce a product slate with an optimised economic benefit. Since demand for the C₆-C₁₈ fraction is much higher than for the C_{>20} fraction, processes are geared to produce the lower carbon number olefins. However, the formation of the higher carbon number olefins is inevitable, and, without further processing, the formation of these products is detrimental to the profitability of the process. To reduce the negative impact of the higher carbon number olefins and of the low value C₄ fraction, additional technology has been developed to reprocess these streams and convert them into more valuable chemicals such as internal C₆-C₁₈ olefins, as is practised in the Shell Higher Olefins Process. However, this technology is expensive both from an investment and operational point of view and consequently adds additional cost. Therefore considerable effort is directed to keep the production of the higher carbon number olefins to the absolute minimum, i.e. not more than inherently associated with the Schulz-Flory K-factor.

WO-A-98/27124 discloses iron- and cobalt-based ethylene polymerisation catalysts. Said catalysts comprise iron and cobalt complexes of 2,6-pyridinecarboxaldehydebis(imines) and 2,6-diacetylpyridinebis(imines) of the formula (I):

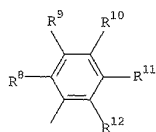
WO 02/00339

PCT/EP01/07419



(I)

wherein M is Co or Fe; each X is an anion; n is 1, 2, or 3, so that the total number of negative charges on said anion or anions is equal to the oxidation state of a Fe or Co atom present in (I); R¹, R² and R³ are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl, or an inert functional group; R⁴ and R⁵ are each independently hydrogen, hydrocarbyl, an inert functional group or substituted hydrocarbyl; R⁶ is of formula (II);

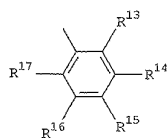


(II)

R⁷ is of formula (III);

WO 02/00339

PCT/EP01/07419



(III)

R⁸ and R¹³ are each independently hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or an inert functional group; R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹⁴, R¹⁵ and R¹⁶ are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or an inert functional group; R¹² and R¹⁷ are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or an inert functional group; and provided that any two of R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ and R¹⁷ that are vicinal to one another, taken together may form a ring.

R⁸ and R¹³ are each preferably alkyl groups containing from 1 to 6 carbon atoms, and more preferably iso-propyl or tert-butyl groups.

R¹² and R¹⁷ are each preferably alkyl groups containing from 1 to 6 carbon atoms, and more preferably iso-propyl groups.

The polymerisation process of WO-A-98/27124 produces both oligomers and polymers of ethylene. Said products may vary greatly in molecular weight. For example, whilst Example 32 in WO-A-98/27124 illustrates the production of oligomeric olefins, in particular decenes, the majority of the Examples therein produce lower molecular weight polyethylene oils and waxes and higher molecular weight polyethylenes.

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

Preferred products of WO-A-98/27124 are those with a degree of polymerisation (DP) of about 10 or more, preferably about 40 or more. By "DP" is meant the average number of repeat (monomer) units in a polymer molecule.

Thus, on the whole, the catalysts and process of WO-A-98/27124 are particularly directed towards the production of polymers of ethylene.

In WO-A-99/02472, there are disclosed novel iron-based ethylene oligomerisation catalysts that show high activity and high selectivity towards linear alpha olefins. The catalysts are based on iron complexes of a selected 2,6-pyridinedicarboxaldehyde bisimine or a selected 2,6-diacylpyridine bisimine.

In the present invention the term "bis-(aryliminoalkyl)pyridine", or in short, "bis-aryliminepyridine" is used to describe both classes of ligands.

In WO-A-99/02472, the oligomer product distribution made with these catalysts is not specified any further, but is implied to be Schulz-Flory in view of the definition, the use, and the determination of the Schulz-Flory K-factor.

In other publications, such as A.M.A. Bennett *Chemtech* 1999 July, page 24-28; and references mentioned therein, the product composition was stated to obey a Schulz-Flory distribution. The accompanying experimental data in WO-A-99/02472, however, shows that these catalysts afford a product slate with a surprisingly large amount of heavy products.

Further experimenting and analyses have confirmed that the disclosed oligomerisation catalysts afford a product composition which, in comparison with a Schulz-

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

Flory distribution, indeed contains significantly more heavy products than expected.

Table 1 on page 30 of WO-A-99/02472 gives an overview of ethylene oligomerisation experiments catalysed by four different iron complexes (X - XIII). Experiment numbers 16 and 17 of this Table, in which iron complex XI is being used at ethylene pressure of 1.4 MPa (gauge) or 1.5 MPa (15 bar(a)) and 2.8 MPa (gauge) or 2.9 MPa (29 bar(a)) respectively, both give rise to a Schulz-Flory K-factor of 0.79, as derived from the C_{16}/C_{14} ratio. If it is assumed that a perfect Schulz-Flory distribution is obtained in these experiments, that is to say $C_{n+2}/C_n = K = 0.79$, it can be calculated that the $C_{30} - C_{100}$ fraction is 15 % wt. and the $C_{20} - C_{28}$ fraction is 21 % wt. on total product. If it is further assumed that the solids mentioned in Table 1 contain the $C_{20} - C_{100}$ fraction then this should amount to 36 % wt. on total product. This should be considered as a maximum solids content since at least the major part of the lowest ethylene oligomers in this fraction remain dissolved in the toluene-solution of the $C_4 - C_{18}$ fraction. In Experiment numbers 16 and 17 of Table 1, however, the amount of solids isolated are 14.1 g and 18.0 g, which may be calculated as a solids content of 45 % wt. and 58 % wt. on total product, respectively.

Similarly for a K-factor of 0.81 it can be calculated that the $C_{20} - C_{28}$ fraction and the $C_{30} - C_{100}$ fraction are 22 % wt. and 20 % wt. on total product, respectively, or maximally 42 % wt. for the solids content. For Experiment number 18 in Table 1, also using iron complex XI, but now at pressure of 0 MPa (gauge) , i.e. 0.1 MPa (1 bar(a)), the amounts of solids isolated are 2.7 g ,

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

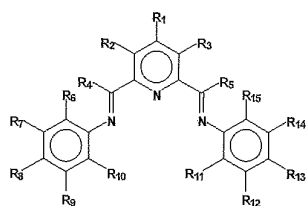
which may be calculated as a solids content of 54 % wt. on total product.

The distributions obtained in Experiment numbers 16 - 18 in Table 1 of WO-A-99/02472 clearly indicate that larger quantities of higher carbon number products, i.e. solids ($>C_{20}$), are produced than would be expected on the basis of the Schulz-Flory K-factor.

The excess of heavy ends has a detrimental effect on the economics of the technology.

In our co-pending European Patent Application No. 00301036.0, we have further explored such systems to improve the product distribution, and have surprisingly found new catalyst systems which not only afford a Schulz-Flory product distribution, but which also show an improved selectivity and activity over the previously disclosed catalysts.

The above-mentioned invention provides a bis-aryliminepyridine MX_n complex comprising a non-symmetrical ligand of formula (IV):



(IV)

wherein M is a metal atom selected from Fe or Co; n is 2 or 3; X is halide, optionally substituted hydrocarbyl, alkoxide, amide, or hydride; R_1 - R_5 , R_7 - R_9 and R_{12} - R_{14} are each, independently, hydrogen, optionally substituted

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

hydrocarbyl, an inert functional group, or any two of
R₁-R₃, R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ vicinal to one another taken
together may form a ring; R₆ is hydrogen, optionally
substituted hydrocarbyl, an inert functional group, or
5 taken together with R₇ or R₄ to form a ring; R₁₀ is
hydrogen, optionally substituted hydrocarbyl, an inert
functional group, or taken together with R₉ or R₄ to form
a ring; and R₁₁ and R₁₅ are, independently, hydrogen or
an inert functional group.

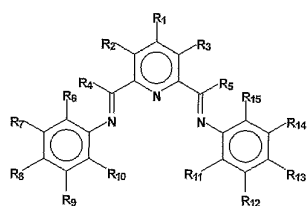
10 The term "non-symmetrical" is used in relation to the
four *ortho*-positions of the two aryl-imino groups and
defines these as such that neither the substitution
pattern nor the substituents themselves afford two
equally *ortho*-substituted aryl-imino groups.

15 There has now been surprisingly found a further class
of novel bis-aryliminepyridine catalysts which not only
display a high activity with respect to ethylene
oligomerisation, but which also produce ethylene
oligomers according to a Schulz-Flory distribution.

20 The present invention provides a bis-
aryliminepyridine ligand of formula (V), wherein R₁-R₅,
R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ are each, independently, hydrogen,
optionally substituted hydrocarbyl, an inert functional
group, or any two of R₁-R₃, R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ vicinal to
25 one another taken together may form a ring; and R₆, R₁₀,
R₁₁ and R₁₅ are identical and are selected from fluorine
or chlorine.

WO 02/00339

PCT/EP01/07419



(V)

The present invention further provides a bis-aryliminepyridine MX_n complex comprising a ligand of formula (V), wherein M is a metal atom selected from Fe and Co, n is 2 or 3, and X is halide, optionally substituted hydrocarbyl, alkoxide, amide, or hydride.

In a further aspect, the present invention provides a process for the production of alpha-olefins, which comprises contacting one or more bis-aryliminepyridine MX_n complexes of the present invention with ethylene and a second compound which is capable of transferring an optionally substituted hydrocarbyl or hydride group to said metal atom M, and which is also capable of abstracting an X^- group from said metal atom, at a temperature in the range of -100°C to 300°C .

In a still further aspect, the present invention provides a process for the production of alpha-olefins, which comprises contacting one or more bis-aryliminepyridine MX_n complexes of the present invention with ethylene and a second compound which is capable of transferring an optionally substituted hydrocarbyl or hydride group to said metal atom M, and a third compound which is capable of abstracting an X^- group from said

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

metal atom, at a temperature in the range of -100°C to +300°C.

The present invention further provides a [bis-aryliminepyridine $MY_p.L_n^+$][NC^-] $_q$ complex comprising a ligand of formula (V), wherein Y is a ligand which may insert an olefin; M is a metal atom selected from Fe and Co, NC^- is a non-coordinating anion and $p+q$ is 2 or 3, matching the formal oxidation of said metal atom; L is a neutral Lewis donor molecule and $n = 0, 1, \text{ or } 2$.

The present invention further provides a process for the production of alpha-olefins, comprising contacting one or more [bis-aryliminepyridine $MY_p.L_n^+$][NC^-] $_q$ complexes of the present invention with ethylene at a temperature in the range of -100°C to +300°C.

In the present invention certain terms are used as follows:

Hydrocarbyl group: a group containing only carbon and hydrogen. Unless otherwise stated, the number of carbon atoms is preferably between 1 and 30.

In the present invention, the phrase "optionally substituted hydrocarbyl" is used to describe hydrocarbyl groups optionally containing one or more "inert" heteroatom-containing functional groups. By "inert" is meant that the functional groups do not interfere to any substantial degree with the oligomerisation process. Non-limiting examples of such inert groups are fluoride, chloride, silanes, stannanes, ethers and amines with adequate steric shielding, all well-known to those skilled in the art. Said optionally substituted hydrocarbyl may include primary, secondary and tertiary carbon atom groups of the nature described below.

Inert functional group: a group other than optionally substituted hydrocarbyl which is inert under the process

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

conditions. By "inert" is meant that the functional group does not interfere to any substantial degree with the oligomerisation process. Examples of inert functional groups include halide, ethers, and amines, in particular tertiary amines.

Primary carbon atom group: a $-\text{CH}_2-\text{R}$ group wherein R may be hydrogen, a optionally substituted hydrocarbyl, inert functional group. Examples of primary carbon atom groups include $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{CH}_2\text{Ph}$.

Secondary carbon atom group: a $-\text{CH}-\text{R}_2$ group wherein R may be optionally substituted hydrocarbyl, inert functional group. Examples of secondary carbon atom groups include $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CHPh}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, cyclohexyl.

Tertiary carbon atom group: a $-\text{C}-\text{R}_3$ group wherein R may be optionally substituted hydrocarbyl, inert functional group. Examples of tertiary carbon atom groups include $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{C}=\text{CPh}$, 1-Adamantyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$.

By a "ligand which may insert an olefin" is meant a ligand which is coordinated to a metal ion into which bond an ethylene molecule may be inserted to initiate or propagate an oligomerisation reaction. In [bis-aryliminepyridine $\text{MY}_p.\text{L}_n^+$][NC^-] $_q$ complexes according to the present invention, Y may be hydride, alkyl or any other anionic ligand which may insert an olefin.

By "non-coordinating anion" is meant an anion which does not substantially coordinate to the metal atom M. Non-coordinating anions (NC^-) that may be suitably employed include bulky anions such as tetrakis

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

[3,5 bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (BAF^-), $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$,
and anions of alkylaluminium compounds including R_3AlX^- ,
 R_2AlClX^- , RAlCl_2X^- , and " RAlOX^- ", wherein R is hydrogen,
optionally substituted hydrocarbyl or an inert functional
5 group, and X is halide, alkoxide or oxygen.

It will be appreciated by those skilled in the art
that within the boundary conditions herein before
described, substituents R_1 - R_{15} may be readily selected to
optimize the performance of the catalyst system and its
10 economical application.

Substituents R_1 - R_5 , R_7 - R_9 , R_{12} - R_{14} may independently
be linked together and form cyclic structures.

Furthermore it will be readily appreciated by any
person who has mastered the basic principles of
homogeneous catalysis that substituent variations of
15 R_1 - R_5 , R_7 - R_9 , and R_{12} - R_{14} may be selected so as to enhance
other desirable properties of catalyst precursors and
catalyst systems such as solubility in non-polar solvents
or extending the range of suitable starting materials in
their syntheses.

Preferred embodiments of this invention are ligands
according to (V) and derivatives thereof, in which the
following R groups appear: R_1 - R_3 are hydrogen; and/or R_4
and R_5 are methyl, hydrogen, benzyl or phenyl, preferably
25 methyl, phenyl or hydrogen.

In a preferred embodiment, a ligand of formula (V) is
provided, wherein R_1 - R_3 are hydrogen; R_4 and R_5 are
methyl; R_7 - R_9 and R_{12} - R_{14} are hydrogen; and R_6 , R_{10} , R_{11}
and R_{15} are fluorine.

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

In another preferred embodiment, a ligand of formula (V) is provided, wherein R₁-R₃ are hydrogen; R₄ and R₅ are hydrogen; R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ are hydrogen; and R₆, R₁₀, R₁₁ and R₁₅ are fluorine.

5 In another preferred embodiment, a ligand of formula (V) is provided, wherein R₁-R₃ are hydrogen; R₄ and R₅ are methyl; R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ are hydrogen; and R₆, R₁₀, R₁₁ and R₁₅ are chlorine.

10 In another preferred embodiment, a ligand of formula (V) is provided, wherein R₁-R₃ are hydrogen; R₄ and R₅ are hydrogen; R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ are hydrogen; and R₆, R₁₀, R₁₁ and R₁₅ are chlorine.

In another preferred embodiment, a ligand of formula (V) is provided, wherein R₁-R₃ are hydrogen; R₄ and R₅ are phenyl; R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ are hydrogen; and R₆, R₁₀, R₁₁ and R₁₅ are chlorine.

20 In yet another preferred embodiment, a ligand of formula (V) is provided, wherein R₁-R₃ are hydrogen; R₄ and R₅ are phenyl; R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ are hydrogen; and R₆, R₁₀, R₁₁ and R₁₅ are fluorine.

In the derived bis-aryliminepyridine MX_n complex, X may conveniently be halide, preferably, chlorine.

In a preferred embodiment of the bis-aryliminepyridine MX_n complex, metal atom M is Fe and n is 2. In another preferred embodiment, metal atom M is Fe and n is 3.

Compounds which are capable of transferring an optionally substituted hydrocarbyl or hydride group to

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

metal atom M, and which are also capable of abstracting an X^- group from metal atom M include alkylaluminium compounds such as alkylaluminumoxane and alkylaluminium halides. A preferred compound is methylaluminumoxane.

5 Compounds which are capable of transferring an optionally substituted hydrocarbyl or hydride group to metal atom M include alkylaluminium compounds including alkyl aluminumoxanes, alkyl lithium compounds, Grignards, alkyl tin and alkyl zinc compounds.

10 Compounds which are capable of abstracting an X^- group from metal atom M include strong neutral Lewis acids such as SbF_5 , BF_3 and Ar_3B , wherein Ar is a strong electron-withdrawing aryl group such as C_6F_5 or 3,5-(CF_3) $_2C_6H_3$.

15 A neutral Lewis donor molecule is a compound which may suitably act as a Lewis base, such as ethers, amines, sulphides and organic nitriles.

 In the [bis-aryliminepyridine $MY_p.L_n^+$][NC^-] $_q$ complex according to the present invention, L may be a neutral Lewis donor molecule capable of being displaced by ethylene, or a vacant coordination site.

20

 In the [bis-aryliminepyridine $MY_p.L_n^+$][NC^-] $_q$ complex according to the present invention, metal atom M is preferably Fe and the formal oxidation state of said metal atom may be 2 or 3.

25

 It will be appreciated that a further advantage of catalysts and ligands according to the present invention is that they may be more readily synthesised than the previously described non-symmetrical catalysts and ligands developed for the production of ethylene oligomers according to a Schulz-Flory distribution.

30

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

The catalyst system may be formed by mixing together the complex and optional additional compounds, preferably in a solvent such as toluene or isooctane.

5 The mole ratio of complex, second compound, and optionally third compound is not limited in the present invention.

As illustrated herein, it is possible to enhance the flexibility of an ethylene oligomerisation reaction by employing a catalyst mixture comprising a catalyst according to the present invention and one or more catalysts previously known in the art, and in particular one or more previously described catalysts as cited herein. Such a method may be used, for example, to increase the C₄-C₁₀ content of an alpha olefin mixture normally produced using the prior art catalysts and/or previously described catalysts, whilst maintaining alpha olefin purity.

Thus, in a preferred embodiment of the present invention there is provided a process for the production of alpha olefins, wherein one or more complexes of the present invention are contacted with one or more additional complexes that may be suitably employed in the production of alpha olefins.

Such a quantity of the catalyst system is usually employed in the oligomerisation reaction mixture so as to contain from 10⁻⁴ to 10⁻⁹ gram atom, of metal atom M, in particular of Fe [II] or [III] metal per mole of ethylene to be reacted.

30 The oligomerisation reaction may be most conveniently conducted over a range of temperatures from -100°C to 300°C, preferably in the range of from 0°C to 200°C, and more preferably in the range of from 50°C to 150°C.

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

The oligomerisation reaction may be conveniently carried out at a pressure of 0.01 to 15 MPa (0.1 to 150 bar(a)), more preferably 1 to 10 MPa (10 to 100 bar(a)), and most preferably 1 to 5 MPa (10 to 50 bar(a)).

5 The optimum conditions of temperature and pressure used for a particular catalyst system to maximise the yield of oligomer, and to minimise the competing reactions such as dimerisation and polymerisation can be readily established by one skilled in the art.

10 The conditions of temperature and pressure are preferably selected to yield a product slate with a K-factor within the range of from 0.40 to 0.90, preferably in the range of from 0.45 to 0.90. In the present invention, polymerisation is deemed to have occurred when
15 a product slate has a K-factor greater than 0.9.

The oligomerisation reaction can be carried out in the gas phase or liquid phase, or mixed gas-liquid phase, depending upon the volatility of the feed and product olefins.

20 The oligomerisation reaction is carried out in the presence of an inert solvent which may also be the carrier for the catalyst and/or feed olefin. Suitable solvents include alkanes, alkenes, cycloalkanes, and aromatic hydrocarbons. For example, solvents that may be
25 suitably used according to the present invention include hexane, isooctane, benzene, toluene, and xylene.

Reaction times of from 0.1 to 10 hours have been found to be suitable, dependent on the activity of the catalyst. The reaction is preferably carried out in the
30 absence of air or moisture.

The oligomerisation reaction may be carried out in a conventional fashion. It may be carried out in a stirred tank reactor, wherein olefin and catalyst or catalyst precursors are added continuously to a stirred tank and

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

reactant, product, catalyst, and unused reactant are removed from the stirred tank with the product separated and the catalyst and unused reactant recycled back to the stirred tank.

5 Alternatively, the reaction may be carried out in a batch reactor, wherein the catalyst precursors, and reactant olefin are charged to an autoclave, and after being reacted for an appropriate time, product is separated from the reaction mixture by conventional
10 means, such as distillation.

After a suitable reaction time, the oligomerisation reaction can be terminated by rapid venting of the ethylene in order to deactivate the catalyst system.

15 The resulting alpha olefins may have a chain length of from 4 to 100 carbon atoms, preferably 4 to 30 carbon atoms, and most preferably from 4 to 20 carbon atoms.

Product olefins can be recovered suitably by distillation and further separated as desired by distillation techniques dependent on the intended end use
20 of the olefins.

It may be stated that in the case of using a 2,6-bis[1-(2,6-dihaloarylimine)alkyl]pyridine catalyst according to the present invention, no deviation from Schulz-Flory distribution occurs. This is beneficial to
25 the economics of the overall process, as in this case no additional amounts of solids, that is to say, heavy wax, are being formed which may be cumbersome due to clogging, etc. of the plant and/or its work-up train. Such solids normally require processing by isomerisation and
30 disproportionation with, for example, 2-butene to arrive at internal olefins in the economically attractive range (C₈ - C₂₀).

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

Moreover, the ease of preparation and the catalyst activity of these new catalysts is at least on a par with the cited catalysts, published previously.

5 The present invention will now be illustrated by the following Examples, which should not be regarded as limiting the scope of the invention in any way, by reference to the accompanying drawings, in which:-

Figure 1 is a regression analysis of Example A (comparative);

10 Figure 2 is a regression analysis of Example B (comparative);

Figure 3 is a regression analysis of Example C (comparative);

15 Figure 4 is a regression analysis of Experiment 2; and

Figure 5 is a regression analysis of Experiment 5.

General Procedures and Characterisation

20 All the operations with the catalyst systems were carried out under nitrogen atmosphere. All solvents used were dried using standard procedures.

In particular, anhydrous toluene (99.8% purity) (ex. Aldrich) was dried over 4Å molecular sieves (final water content of about 3 ppm).

25 Ethylene (99.5% purity) was purified over a column containing 4Å molecular sieves and BTS catalyst (ex. BASF) in order to reduce water and oxygen content to <1 ppm.

30 2,6-Diacetylpyridine, 2,6-diformylpyridine, 2,4,6-trimethylaniline, 4-tert-butyraniline, 2,6-difluoroaniline, 2,6-dichloroaniline and anhydrous iron (II) chloride are available ex. Aldrich.

The oligomers obtained were characterised by Gas Chromatography (GC), in order to evaluate oligomer

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

distribution using a HP 5890 series II apparatus and the following chromatographic conditions:

Column: HP-1 (cross-linked methyl siloxane), film thickness = 0.25µm, internal diameter = 0.25 mm, length 60 m (by Hewlett Packard); injection temperature: 325°C; detection temperature: 325°C; initial temperature: 40°C for 10 minutes; temperature programme rate: 10.0°C/minute; final temperature: 325°C for 41.5 minutes; internal standard: n-hexylbenzene. Response factors for the even linear alpha-olefins relative to n-hexylbenzene (internal standard) were determined using a standard calibration mixture. The yields of the C₄-C₃₀ olefins were obtained from the GC analysis, from which the K-factor and the theoretical yield of C₄-C₁₀₀ olefins, i.e. total oligomerisation product (Total Product), were determined by regression analysis, using the C₆-C₂₈ data.

The relative amounts of the linear 1-hexene amongst all hexene isomers and the relative amount of 1-dodecene amongst all dodecene isomers found from the GC analysis is used as a measure of the selectivity of the catalyst towards linear alpha-olefin formation.

The NMR data were obtained at room temperature with a Varian 300 or 400 MHz apparatus.

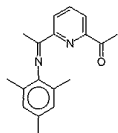
Catalyst Components

1. Preparation of 2,6-bis-[1-(2-methylphenylimino)ethyl]pyridine iron[II] chloride complex (X)
X was prepared according to the method disclosed in WO-A-99/02472.
2. Preparation of 2,6-bis-[1-(2-ethylphenylimino)ethyl]pyridine iron[II] chloride complex (XI)
XI was prepared according to the method disclosed in WO-A-99/02472.

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

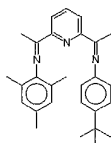
3. Preparation of 2-[1-(2,4,6-trimethylphenylimino)ethyl]-6-acetylpyridine (1)



(1)

2,6-Diacetylpyridine (7.3 g, 44.8 mmol) and 2,4,6-trimethylaniline (5.74 g, 42.55 mmol) were dissolved in 450 ml of toluene. To this solution, 4Å molecular sieves and a small amount of *p*-toluenesulphonic acid (0.22 mmol) were added. The mixture was refluxed for 16h. After filtration the solvent was removed in vacuo. Several crystallisations from ethanol yielded 3.42 g (28.7%) of monoimine (1). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.55 (d, 1H, Py-H_m), 8.11 (d, 1H, Py-H_m), 7.92 (t, 1H, Py-H_p), 6.89 (s, 2H, ArH), 2.77 (s, 3H, Me), 2.27 (s, 3H, Me), 2.22 (s, 3H, Me), 1.99 (s, 6H, Me).

4. Preparation of 2-[1-(2,4,6-trimethylphenylimino)ethyl]-6-[1-(4-*tert*-butylphenylimino)ethyl]pyridine (2)



(2)

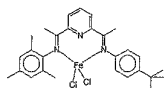
Monoimine (1, 2.8 g, 10 mmol) and 4-*tert*-butylaniline (1.49 g, 10 mmol) were dissolved in 100 ml of toluene. To

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

this solution, 4Å molecular sieves and a small amount of p-toluenesulphonic acid (0.1 mmol) were added. After standing for 5 days with addition of more 4Å molecular sieves, the mixture was refluxed for 2h. After filtration the solvent was removed in vacuo. The residue was washed with methanol and recrystallised from ethanol. Yield 2.4 g (58%) of mixed diimine (2). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.42 (d, 1H, Py-H_m), 8.34 (d, 1H, Py-H_m), 7.86 (t, 1H, Py-H_p), 7.38 (d, 2H, ArH), 6.89 (s, 2H, ArH), 6.78 (d, 2H, ArH), 2.42 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 3H, Me), 2.22 (s, 3H, Me), 2.00 (s, 6H, Me), 1.34 (s, 9H, Bu^t).

5. Preparation of 2-[1-(2,4,6-trimethylphenylimino)ethyl]-6-[1-(4-tert-butylphenylimino) ethyl] pyridine iron[II] chloride complex (3)



(3)

In an inert atmosphere a solution of 1.5 g diimine (2, 3.6 mmol) in 100 ml dichloromethane was added to 420 mg FeCl₂ (3.3 mmol) in 150 ml dichloromethane. The mixture was stirred for one week. The developed blue precipitate was isolated by filtration and dried in vacuo. Yield 1.5 g (84%) of iron complex (3). ¹H-NMR (Cl₂CDCl₂, broad signals) δ 79.3 (1H, Py-H_m), 77.7 (1H, Py-H_m), 27.0 (1H, Py-H_p), 20.7 (3H, Me), 17.3 (6H,

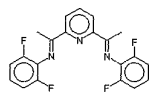
WO 02/00339

PCT/EP01/07419

Me), 15.0 (2H, ArH), 14.3 (2H, ArH), 1.2 (9H, Bu^t), -2.6 (3H, MeC=N), -17.9 (2H, o-ArH), -32.1 (3H, MeC=N).

6. Preparation of 2,6-bis-[1-(2,6-difluorophenylimino)ethyl]pyridine (4)

5

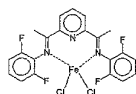


(4)

10 2,6-Diacetylpyridine (1.76 g, 10.8 mmol) and 2,6-difluoroaniline (2.94 g, 22.8 mmol) were dissolved in 50 ml of toluene. To this solution 4Å molecular sieves were added. After standing for 3 days, with addition of more 4Å molecular sieves the mixture was filtered. The solvent was removed in vacuo. The residue was crystallised from ethanol. Yield of 4: 1 g (24%). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.44 (d, 2H, Py-H_m), 7.90 (t, 1H, Py-H_p), 7.05 (m, 2H, ArH) 6.96 (m, 4H, ArH), 2.44 (s, 6H, Me). ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ -123.6

20 7. 2,6-bis-[1-(2,6-difluorophenylimino)ethyl] pyridine iron[II] chloride complex (5)

25



(5)

In an inert atmosphere 493 mg diimine (4, 1.27 mmol) was dissolved in 50 ml THF. FeCl₂ (162 mg, 1.28 mmol) in 10 ml THF was added. After stirring for 16 h at room temperature, the solvent was removed in vacuo. Toluene

30

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

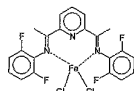
(100 ml) was added. The blue precipitate was isolated by filtration, washed with pentane and dried in vacuo.

Isolated 0.5 g (76%) of iron complex 5. $^1\text{H-NMR}$

(Cl_2CDCl_2 , broad signals) δ 75.5 (2H, Py- H_m), 39.6

(1H, Py- H_p), 15.7 (4H, ArH), -11.6 (2H, ArH), -22.4 (6H, MeC=N). $^{19}\text{F-NMR}$ (Cl_2CDCl_2) δ -70.3

7'. Alternate preparation of 2,6-bis-[1-(2,6-difluorophenylimino)ethyl] pyridine iron[II] chloride complex (5')



(5')

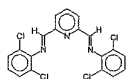
In an inert atmosphere a solution of 60 mg FeCl_2 (0.47 mmol) in 0.5 ml ethanol was slowly added to a solution of 260 mg diimine (4, 0.67 mmol) in a solvent mixture of 10 ml toluene and 6 ml pentane. The resulting blue precipitate was isolated by centrifugation, washed three times with toluene and dried in vacuo. Yield 210 mg

(87%) of iron complex 5'. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , broad signals)

δ 76.7 (2H, Py- H_m), 37.6 (1H, Py- H_p), 16.8 (4H, ArH),

-10.2 (2H, ArH), -20.3 (6H, MeC=N). $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ -75.

8. Preparation of 2,6-bis-[(2,6-dichlorophenylimino)methyl]pyridine (6)



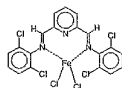
(6)

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

2,6-Pyridinedicarboxaldehyde (1 g, 7.4 mmol) and 2,6-dichloroaniline (2.6 g, 16.0 mmol) were dissolved in 100 ml of toluene. To this solution 4Å molecular sieves were added. After standing for 2 days, with addition of more 4Å molecular sieves the mixture was filtered. The solvent was removed in vacuo. The residue was crystallised from ethanol. Yield 1.4 g (45%) of 6. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.53 (s, 2H, HC=N), 8.45 (d, 2H, Py-H_m), 8.02 (t, 1H, Py-H_p), 7.36 (d, 4H, ArH), 7.03 (t, 2H, ArH).

9. Preparation of 2,6-bis-[(2,6-dichlorophenylimino)methyl]pyridine iron[III] chloride complex (7)



(7)

In an inert atmosphere a solution of 6 (0.7 g, 1.65 mmol) in 10 ml dichloromethane was added to 0.2 g FeCl_2 (1.57 mmol) in 10 ml dichloromethane. The mixture was stirred for 16 h. The resulting grey-green precipitate was isolated by centrifugation, washed with pentane and dried in vacuo. Yield 0.7 g (80%) of iron complex 7. $^1\text{H-NMR}$ (Cl_2CDCl_2 , broad signals, selective data) δ 54.6 (2H, Py-H_m), 10.3 (4H, ArH), -4.6 (2H, ArH).

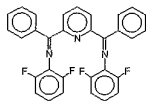
10. Preparation of 2,6-dibenzoylpyridine
Aluminium trichloride (5.1 g, 3.18 mmol) was added to a suspension of 2,6-bis(chlorocarbonyl)pyridine (3.7 g, 18 mmol) in 200 ml of benzene. The reaction mixture was heated to 60 °C and kept at that temperature for 4 h and subsequently for 16 h at room temperature. The mixture was poured into water, the organic layer was separated

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

and evaporated to dryness. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 and filtered. Removal of CH_2Cl_2 in vacuum yielded 3.0 g (58%) of product.

11. Preparation of 2,6-bis[(2,6-difluorophenylimino)-(phenyl) methyl]pyridine (8)



(8)

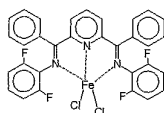
- 10 2,6-Dibenzoylpyridine (464 mg, 1.61 mmol) and 2,6-difluoroaniline (7.33 mg, 5.67 mmol) were dissolved in 30 ml of toluene. To this solution molecular sieves (4Å) were added. After standing for 3 days at room temperature (with addition of more molecular sieves after 2 days) the mixture was filtered. The solvent was removed in vacuo.
- 15 The residue was crystallised from ethanol. Yield 250 mg (30%) of 2,6-bis[(2,6-difluorophenylimino) (phenyl) methyl]pyridine 8 as a mixture of 3 isomers.

- ^{19}F -NMR (CDCl_3) : δ -122.4
- 20 δ -122.8 and 123.3
- δ -123.2

12. Preparation of 2,6-bis(2,6-difluorophenylimino)-(phenyl) methylpyridine iron[II] chloride complex (9)

WO 02/00339

PCT/EP01/07419



(9)

In an inert atmosphere a solution of 32 mg FeCl_2 (0.25 mmol) in 0.5 ml ethanol was slowly added to a solution of 166 mg diimine (isomeric mixture of 8, 0.32 mmol) in 4 ml toluene. The blue precipitate was isolated by centrifugation, washed three times with toluene and dried in vacuo. Yield 160 mg (~100 %) of iron complex 9.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , broad signals, selected data) δ 70.4 (2H, Py-H_m), 60.7 (1H, Py-H_p), 16.8 (4H, ArH), 8.6 (4H, ArH), -12.9 (2H, ArH). $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ -67.5

13. Methylaluminoxane (MAO)

The MAO-solution (10.1 % wt. in toluene, [Al] 4.97 % wt.) used was ex. Witco GmbH, Bergkamen, Germany.

Catalyst system preparation

Catalyst preparation was carried out under nitrogen in a Braun MB 200-G dry box.

The iron complex (typically about 10 mg) was placed in a reaction vessel; the MAO-solution (4.0 g), of the above mentioned grade, was added and stirred for 2 minutes. This yielded generally a dark-coloured solution, which sometimes contained some precipitate. Thereafter toluene (9.0 g) was added and the solution was stirred for another 15 min. Immediately hereafter, part of this

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

solution was used in the oligomerisation reaction (see Table 1 for the amounts used).

Oligomerisation Experiments

5 Oligomerisation experiments were carried out in a 1-litre steel autoclave equipped with jacket cooling with a heating/cooling bath (ex. Julabo, model no. ATS-2) and a turbine/gas stirrer and baffles, or in a similarly equipped 0.5-litre steel autoclave (as indicated in Table 1 and the description of the experiment). In order to
10 remove traces of water from the reactor, it was evacuated overnight at <10 Pa, at 70°C. The reactor was scavenged by introducing 250 ml toluene and MAO (0.3-1.2 g solution) and subsequent stirring at 50°C under nitrogen pressure of 0.4-0.5 MPa for 30 min. The reactor contents
15 were discharged via a tap in the base of the autoclave. The reactor was evacuated to 0.4 kPa and loaded with 250 ml toluene, in the case of a 1-litre reactor, and heated to 40°C and pressurised with ethylene to the pressure indicated in Table 1 or in the description of the
20 experiment. The MAO-solution (typically 0.5 g for the 1-litre reactor) was then added to the reactor and the stirring was continued for 30 minutes (for the 0.5-litre reactor the amounts of solvent and MAO were halved). The catalyst system prepared as described above and in an
25 amount as described in Table 1, was introduced into the stirred reactor using an injection system, which was rinsed twice with 10 ml toluene. Addition of the catalyst solution resulted in an exotherm (generally 5-20°C), which reached a maximum within 1 minute and was
30 followed by rapid establishment of the temperature indicated in Table 1. Temperature and pressure were monitored throughout the reaction, as well as ethylene consumption, whilst maintaining a constant ethylene pressure. After consuming a certain volume ethylene, the

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

oligomerisation was stopped by rapid venting of the ethylene, decanting the product mixture into a collection bottle using a tap in the base of the autoclave. Exposure of the mixture to air resulted in rapid deactivation of the catalyst.

After addition of n-hexylbenzene (0.5-3.5 g) as internal standard to the crude product the amount of C₄-C₃₀ olefins was determined by gas chromatography, from which the K-factor was determined by regression analysis, using the C₆-C₂₈ data. From this regression analysis, the theoretical contents of C₃₀-C₁₀₀ components, i.e. waxy solids, was calculated. These data are reported in Table 1.

The amount of solids in the product was determined as follows. The crude reaction product was centrifuged at 4000 rpm for 30 min after which the clear upper layer was decanted. The lower layer consisting of solid olefins, toluene and a minor amount of liquid olefins was mixed with 500 ml acetone and filtered off over a glass filter (porosity P3). The solid product was dried for 24 hours at 70 °C at <1 kPa, weighed and its <C₃₀ contents determined by gas chromatography of a 1,2-dichlorobenzene or a 1,2,4-trichlorobenzene solution of the solids. The amounts of solids reported in Table 1 are the isolated solids having a carbon number >C₂₈.

The relative amounts of the linear 1-hexene amongst all hexene isomers and the relative amount of 1-dodecene amongst all dodecene isomers were evaluated by GC analysis and are reported in Table 1.

Example A (comparative)

Iron complex XI (prepared according to WO-A-99/02472) was employed in toluene in an experiment similar to

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

Experiment Number 16 of WO-A-99/02472. The catalyst gave an oligomerisation mixture having a K-factor of 0.774, as derived from regression analysis using the $C_6 - C_{28}$ contents, determined by GC. C_4 is left out of the regression analysis, since its volatility hinders reliable GC-measurements. The details of Example A are given in Table 1. From this K-factor a $C_{20} - C_{28}$ fraction of 19.7 % wt. and a $C_{30} - C_{100}$ fraction of 12.2 % wt. on total product can be calculated. The amount of solids > C_{28} on total ethylene intake was 53.8 % wt. (the ethylene intake is assumed to be equal to the total oligomerisation product, i.e. $C_4 - C_{100}$ olefins). This corroborates that the distribution deviates greatly from Schulz-Flory, giving rise to larger than expected amounts of higher molecular weight compounds, i.e. solid waxes. This deviation is also clear from Figure 1 in which the regression analysis is represented graphically (for 12 observations $R^2 = 0.97$ and standard error = 0.07).

Example B (comparative)

Using the iron complex X in an experiment similar to Experiment number 13 of Table 1 of WO-A-99/02472, similar phenomena were observed (see comparative Example B in Table 1 for details). The amount of solids (having a carbon number > C_{28}) isolated was 11.1 % wt. on total product, whilst on the basis of the K-factor of 0.737 (as derived from the $C_6 - C_{28}$ contents by regression analysis) a $C_{30} - C_{100}$ fraction of 7.0 % wt. on total product has to be expected. Hence, a clear deviation from Schulz-Flory distribution, giving rise to a larger amount of high molecular weight compounds than calculated. The

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

regression analysis using the C₆ - C₂₈ contents, as given in Figure 2 also shows a clear deviation from Schulz-Flory distribution at higher carbon numbers (for 12 observations $R^2 = 0.98$ and standard error = 0.06).

5 Example C (comparative)

Example C was carried using the non-symmetrical iron complex 3 which is in accordance with our co-pending European Patent Application No. 00301036.0, under conditions similar to the above-mentioned Example B. Experimental details are given in Table 1. The regression analysis for Example C, using the C₆ - C₂₈ contents, as shown in Figure 3, gives a nearly perfect Schulz-Flory distribution over the whole range of oligomers. The K-factor is 0.747 (for 12 observations $R^2 = 1.00$ and standard error = 0.02). This is confirmed by the amount of waxy solids >C₂₈ isolated on total product of 6.6 % wt., whereas the K-factor gives rise to a C₃₀ - C₁₀₀ fraction on total oligomerisation product of 8.2 % wt. (the fact that less solids >C₂₈ are isolated than theoretically expected is due to their solubility in the toluene-solution of the <C₂₈ oligomers).

20 Experiment 1

Experiment 1 was carried out in a 1-litre steel autoclave at an ethylene pressure of 1.6 MPa and a temperature of 50°C, using the symmetrical 2,6-bis-[1-(2,6-difluorophenylimino)ethyl] pyridine iron[II] chloride complex (5), which is in accordance with the present invention, under conditions similar to the above-mentioned (comparative) Example A. Experimental details are given in Table 1. The regression analysis for Experiment 1, using the C₆ - C₂₈ contents, gives a nearly

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

perfect Schulz-Flory distribution over the whole range of oligomers. The K-factor is 0.497 (for 12 observations $R^2 = 1.00$ and standard error = 0.02). This is confirmed by the amount of waxy solids $>C_{28}$ isolated on total product of $<0.1\%$ wt., whereas the K-factor gives rise to a $C_{30} - C_{100}$ fraction on total oligomerisation product of 0.1% wt.

In conclusion it may be stated that no deviation from Schulz-Flory distribution is observed, which translates to the formation of less high molecular weight products in comparison with (comparative) Examples A-B. This has the advantage of more straightforward processing (less clogging by solids in the plants and its work-up train) and of less need for reprocessing of high molecular weight olefins (to render the technology economically feasible). Besides these advantages over (comparative) Examples A-B, the 2,6-bis-[1-(2,6-difluoroarylimine)alkyl]pyridine symmetrical iron derived catalysts according to the present invention are more efficiently prepared than that of (comparative) Example C, while at the same time catalyst activity and selectivity remain high.

Experiment 2

Experiment 2 is a repeat of Experiment 1, but now using a differently prepared iron complex 5'. Experimental details are mentioned in Table 1. Once again, regression analysis using the $C_6 - C_{28}$ contents gives a nearly perfect Schulz-Flory distribution, as shown in Figure 4, having K-factor of 0.482 and the following regression statistics for 12 observations: $R^2 = 1.00$ and standard error = 0.01. The Schulz-Flory distribution is again confirmed by the isolated amount of

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

waxy solids $>C_{28}$, which is lower than the amounts calculated from the K-factor. It is clear that the catalyst derived from complex 5' shows an even higher activity than that derived from complex 5.

5 Experiment 3

Experiment 3 is a repeat of Experiment 2, but at an average ethylene pressure of 1.1 MPa. Experimental details are mentioned in Table 1. Once again, regression analysis using the $C_6 - C_{28}$ contents gives a nearly perfect Schulz-Flory distribution, having K-factor of 0.503 and the following regression statistics for 12 observations: $R^2 = 1.00$ and standard error = 0.01. The Schulz-Flory distribution is yet again confirmed by the isolated amount of waxy solids $>C_{28}$, which is lower than

15 the amounts calculated from the K-factor.

Experiment 4

In this Experiment, 132 nmol of complex 3 and 155 nmol of complex 5 were mixed and activated and the mixed catalyst was employed at an ethylene pressure of 1.6 MPa at 70°C, using a 0.5-litre steel autoclave. The experimental details are given in Table 1. From the Turn Over Frequency (T.O.F.) it is concluded that both types of catalysts are compatible with each other and that complex 5 can be employed to increase the C_4-C_{10} content of the alpha olefin mixture normally produced with catalysts based on Complex 3. Application of a catalyst mixture largely increases the flexibility of an alpha olefin manufacturing process, whilst maintaining the alpha olefin purity (see Table 1).

30 Experiment 5

Experiment 5 with iron complex 7 was carried out in a 1-litre steel autoclave, using a mode of iron complex addition/activation similar to that described in

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

Experiment number 20 of WO-A-99/02472. To that end 5.0 g of a toluene solution of iron complex 7 (10.7 mg of iron complex 7 in 9.0 g dry toluene) was added to the 1-litre autoclave, loaded with 250 ml of toluene and 4.5 g of MAO (see Table 1 for experimental details). The regression analysis for Experiment 5, using the C₆ - C₂₈ contents, gives a nearly perfect Schulz-Flory distribution over the whole range of oligomers, as shown in Figure 5. The K-factor is 0.851 (for 12 observations R² = 0.99 and standard error = 0.02). The Schulz-Flory distribution is yet again confirmed by the isolated amount of waxy solids >C₂₈, which is lower than the amounts calculated from the K-factor.

Experiment 6

Experiment 6 was carried out in a 1-litre steel autoclave at an ethylene pressure of 1.6 MPa and a temperature of 50°C, using the symmetrical 2,6-bis-[(2,6-difluorophenylimino)(phenyl)methyl] pyridine iron[II] chloride complex (9), which is in accordance with the present invention, under conditions similar to the above-mentioned Comparative Experiment A. Experimental details are given in Table 1. The regression analysis for Experiment 1, using the C₆ - C₂₈ contents, gives a nearly perfect Schulz-Flory distribution over the whole range of oligomers. The K-factor is 0.575 (for 12 observations R² = 0.99 and standard error = 0.02). This is confirmed by the amount of waxy solids >C₂₈ isolated on total product of 0.3 %wt, whereas the K-factor gives rise to a C₃₀ - C₁₀₀ fraction on total oligomerisation product of 0.4 %wt. Hence, no deviation from Schulz-Flory distribution is observed, which translates to the formation of less high

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

molecular weight products in comparison with
(comparative) Examples A-B.

5 In conclusion, it may be stated that using
symmetrical 2,6-bis[1-(2,6-dihaloarylimine)alkyl]pyridine
iron catalysts, ethylene oligomers can be produced
according to a Schulz-Flory distribution while these
catalysts have the advantage that they can be synthesised
more readily than the previously described non-
symmetrical catalysts developed for this purpose.

10 These experiments prove the beneficial effects which
can be achieved with the catalyst systems of the present
invention. As explained above, these improvements are of
major importance for the economic attractiveness of the
process.

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

TABLE 1

Example No.	Ex. A (comp) ^{1,2}	Ex. B (comp) ²	Ex. C (comp)	Ex. 1
Iron Complex in Reactor (nmol)	113	397	204	959
Reaction Time (min)	112	118	176	57
Ethene Pressure MPa (bar(a))	1.6 (16)	1.6 (16)	1.6 (16)	1.6 (16)
Ethene consumed (Total Product) (g)	47.2	352.2	352.2	117.5
Isolated Product <C ₃₀ (g)	14.1	288.2	322.8	92.1
Isolated Solids >C ₂₈ (g)	25.4	39.0	23.4	<0.1
Solids >C ₂₈ on Ethene (%wt)	53.8	11.1	6.6	<0.1
C ₃₀₋₁₀₀ on Total Product (calc'd) (%wt)	12.2	7.0	8.2	0.1
T.O.F (molC ₂ =/ molFe*h)	7.98E+06	1.62E+07	2.10E+07	4.58E+06
K-factor	0.774	0.737	0.747	0.497
1-C ₆ = purity (%wt)	99.5	99.1	99.7	97.9
1-C ₁₂ = purity (%wt)	98.4	96.5	98.1	93.5

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

TABLE 1 (cont'd)

Example No.	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4 ^{1,3}
Iron Complex in Reactor (nmol)	395	928	287
Reaction Time (min)	38	26	37
Ethene Pressure MPa (bar(a))	1.6 (16)	1.1 (11)	1.6 (16)
Ethene consumed (Total Product) (g)	117.3	117.9	58.9
Isolated Product <C ₃₀ (g)	84.5	98.4	52.8
Isolated Solids >C ₂₈ (g)	<0.1	<0.1	n.d.
Solids >C ₂₈ on Ethene (%wt)	<0.1	<0.1	n.d.
C ₃₀₋₁₀₀ on Total Product (calc'd) (%wt)	0.1	0.1	n.d.
T.O.F (molC ₂ =/molFe*h)	1.67E+07	1.03E+07	1.19E+07
K-factor	0.482	0.503	0.695 ⁵
1-C ₆ = purity (%wt)	96.9	94.9	98.0
1-C ₁₂ = purity (%wt)	92.8	90.2	95.0

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

TABLE 1 (cont'd)

Example No.	Ex. 5 ⁴	Ex. 6 ⁶
Iron Complex in Reactor (nmol)	10800	8620
Reaction Time (min)	10	96
Ethene Pressure MPa (bar(a))	1.6 (16)	1.6 (16)
Ethene consumed (Total Product) (g)	22.1	111.5
Isolated Product <C ₃₀ (g)	14.7	76.4
Isolated Solids >C ₂₈ (g)	5.0	0.3
Solids >C ₂₈ on Ethene (%wt)	22.6	0.3
C ₃₀₋₁₀₀ on Total Product (calc'd) (%wt)	32.7	0.4
T.O.F (molC ₂ / molFe*h)	4.38E+05	2.88E + 05
K-factor	0.851	0.575
1-C ₆ = purity (%wt)	97.0	87.2
1-C ₁₂ = purity (%wt)	96.3	78.1

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

Experiments carried out at 50°C, at [Al]/[Fe] ratio of 1300-4600 in toluene, using 1-litre steel autoclave, unless indicated otherwise.

n.d. = Not Determined.

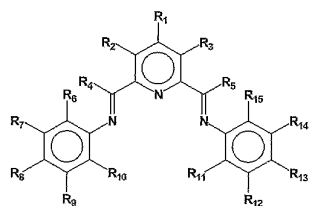
- 5 ¹ Carried out in 0.5-litre steel autoclave.
- ² Catalyst prepared according to WO-A-99/02472.
- ³ Carried out at 70°C.
- ⁴ Complex 7 in toluene (without pre-activation) added to MAO/toluene mixture at [Al]/[Fe] ratio of 750.
- 10 ⁵ Combination of two Schulz-Flory K-factors.
- ⁶ Due to relatively low activity several additions of Fe-complex required; final [Al]/[Fe] ratio = 500

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

C L A I M S

1. A bis-aryliminepyridine ligand of formula (V),



(V)

- wherein R₁-R₅ and R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ are each,
 5 independently, hydrogen, optionally substituted hydrocarbyl, an inert functional group, or any two of R₁-R₃, R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ vicinal to one another taken together may form a ring, and R₆, R₁₀, R₁₁ and R₁₅ are identical and are selected from fluorine or chlorine.
- 10 2. A bis-aryliminepyridine ligand according to Claim 1, wherein R₁-R₃ are hydrogen; R₄ and R₅ are methyl; R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ are hydrogen; and R₆, R₁₀, R₁₁ and R₁₅ are fluorine.
3. A bis-aryliminepyridine ligand according to Claim 1,
 15 wherein R₁-R₃ are hydrogen; R₄ and R₅ are phenyl; R₇-R₉ and R₁₂-R₁₄ are hydrogen; and R₆, R₁₀, R₁₁ and R₁₅ are fluorine.
4. A bis-aryliminepyridine ligand according to Claim 1, wherein R₁-R₃ are hydrogen; R₄ and R₅ are hydrogen; R₇-R₉

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

and R₁₂-R₁₄ are hydrogen; and R₆, R₁₀, R₁₁ and R₁₅ are chlorine.

5 5. A bis-aryliminepyridine MX_n complex comprising a ligand according to any one of Claims 1-4, wherein M is a metal atom selected from Fe and Co, n is 2 or 3, and X is halide, optionally substituted hydrocarbyl, alkoxide, amide, or hydride.

10 6. A [bis-aryliminepyridine MY_p.L_n⁺][NC⁻]_q complex comprising a ligand according to any one of Claims 1-4, wherein Y is a ligand which may insert an olefin; M is a metal atom selected from Fe and Co, NC⁻ is a non-coordinating anion and p+q is 2 or 3, matching the formal oxidation of said metal atom; L is a neutral Lewis donor molecule and n = 0, 1, or 2.

15 7. A process for the production of alpha-olefins, which comprises contacting one or more complexes according to Claim 5 with ethylene and a second compound which is capable of transferring an optionally substituted hydrocarbyl or hydride group to said metal atom M, and
20 which is also capable of abstracting an X⁻ group from said metal atom, at a temperature in the range of -100°C to 300°C.

8. A process for the production of alpha-olefins, which comprises contacting one or more complexes according to
25 Claim 5 with ethylene and a second compound which is capable of transferring an optionally substituted hydrocarbyl or hydride group to said metal atom M, and a third compound which is capable of abstracting an X⁻ group from said metal atom, at a temperature in the range
30 of -100°C to 300°C.

9. A process for the production of alpha-olefins, comprising contacting one or more [bis-aryliminepyridine

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

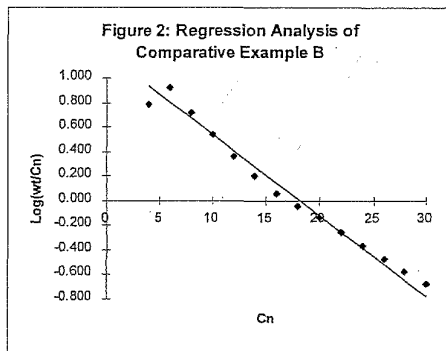
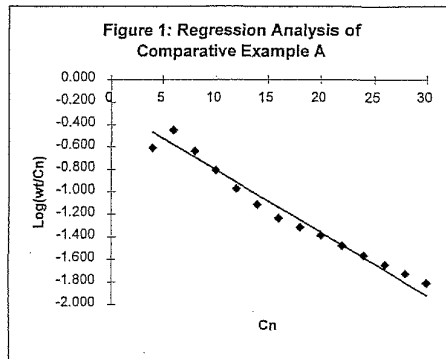
$MY_P.L_n^+$] $[NC^-]_q$ complexes according to Claim 6 with ethylene at a temperature in the range of -100°C to 300°C .

10. A process according to any one of Claims 7-9, wherein said complexes are contacted with one or more additional complexes that may be suitably employed in the production of alpha olefins.

WO 02/00339

PCT/EP01/07419

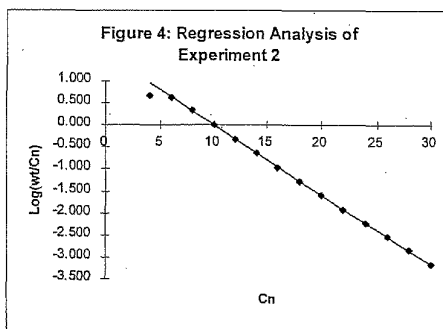
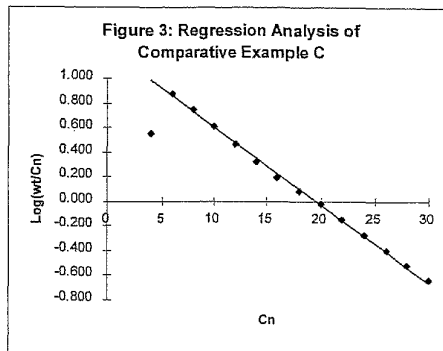
1/3



WO 02/00339

PCT/EP01/07419

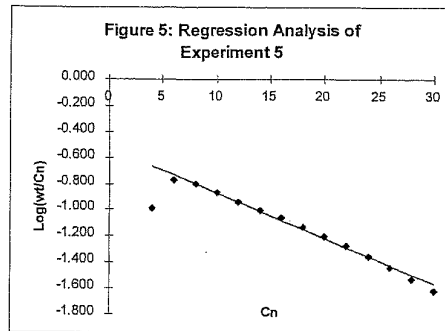
2/3



WO 02/00339

PCT/EP01/07419

3/3



【 国際公開パンフレット（コレクトバージョン） 】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
3 January 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/00339 A3

- (51) International Patent Classification: **B01J 31/22**,
C07D 213/53, C07C 2/32
- (21) International Application Number: PCT/EP01/07419
- (22) International Filing Date: 28 June 2001 (28.06.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
00305543.1 30 June 2000 (30.06.2000) EP
- (71) Applicant: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan
30, NL-2596 HR The Hague (NL).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- (72) Inventors: DE BOER, Eric, Johannes, Maria; Bad-
huisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL). VAN DER
HEIJDEN, Harry; Badhuisweg 3, NL-1031 CM Am-
sterdam (NL). MEIJBOOM, Nicolaas; Badhuisweg
3, NL-1031 CM Amsterdam (NL). VAN ZON, Arie;
Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).
- (88) Date of publication of the international search report:
10 May 2002
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/00339 A3

(54) Title: LIGANDS AND CATALYST SYSTEMS THEREOF FOR ETHYLENE OLIGOMERISATION TO LINEAR ALPHA
OLEFINS

(57) Abstract: Ligands of formula (V); bis-aryliminepyridine MX_n complexes comprising a ligand of formula (V), wherein M is a metal selected from Fe and Co, n is 2 or 3, and X is halide, optionally substituted hydrocarbyl, alkoxide, amide, or hydride; [bis-aryliminepyridine MY_nL_n][NC] $_n$ complexes, comprising a ligand of formula (V), wherein Y is a ligand which may insert an olefin, M is Fe or Co, NC is a non-coordinating anion and p+q is 2 or 3, matching the formal oxidation of the metal atom M, L is a neutral Lewis donor molecule and n = 0, 1, or 2; and processes for the production of alpha-olefins from ethylene, using said complexes.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. rCT/EP 01/07419
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 801J31/22 C07D213/53 C07C2/32		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 801J C07D C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 27124 A (DU PONT) 25 June 1998 (1998-06-25) claims 1-4; examples 2,10	1-10
A	WO 00 15646 A (GIBSON VERNON CHARLES ;KIMBERLEY BRIAN STEPHEN (GB); BP CHEM INT L) 23 March 2000 (2000-03-23)	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed ** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underpin the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 December 2001		Date of mailing of the international search report 20/12/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schwallier, J-M

Form PCT/ISA/E10 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/07419

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9827124	A	25-06-1998	AU 735653 B2	12-07-2001
			AU 5711098 A	15-07-1998
			BR 9714219 A	18-04-2000
			EP 1127897 A2	29-08-2001
			EP 0946609 A1	06-10-1999
			HU 0000031 A2	28-05-2000
			JP 2000516295 T	05-12-2000
			NO 992930 A	10-08-1999
			PL 334300 A1	14-02-2000
			TR 9901352 T2	21-10-1999
			WO 9827124 A1	25-06-1998
			US 6214761 B1	10-04-2001
			US 2001000519 A1	26-04-2001
			US 5955555 A	21-09-1999

WO 0015646	A	23-03-2000	AU 5637899 A	03-04-2000
			EP 1123303 A1	16-08-2001
			WO 0015646 A1	23-03-2000

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(72)発明者 デ・ブール, エリツク・ヨハネス・マリア

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 ・セー・エム・アムステルダム、バトヒューズウエヒ・3

(72)発明者 ファン・デル・ヘイデン, ハリー

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 ・セー・エム・アムステルダム、バトヒューズウエヒ・3

(72)発明者 メイボーム, ニコラース

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 ・セー・エム・アムステルダム、バトヒューズウエヒ・3

(72)発明者 ファン・ゾン, アリー

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 ・セー・エム・アムステルダム、バトヒューズウエヒ・3

F ターム(参考) 4C055 AA01 BA01 BA08 BA30 BB02 BB07 CA01 DA01

4G069 AA06 BA27A BA27B BC66A BC66B BC67A BE13A BE13B CB47 DA02

4H006 AA02 AC21 BA19 BA47

4H039 CA29 CF10