

明 細 書

発明の名称： α -オレフィンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエチレンのコモノマー、合成潤滑油、界面活性剤などの原料として広く工業的に利用されている α -オレフィンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、 α -オレフィン、特に1-ヘキセン、1-オクテンなどは、線状低密度ポリエチレン（L-LDPE）のコモノマーとして、また、これらを含む炭素数14の1-テトラデセンまでの α -オレフィンは合成潤滑油用途や界面活性剤の原料などに広く使用されている。通常、これらの α -オレフィンはエチレンから重合することにより得られるが、得られる α -オレフィンの重合度分布は、シュルツ・フローリー分布に則り、通常の分布では二量体が最も多く、四量体よりも三量体が多く、 $n+1$ 量体よりも n 量体が多いといった関係を満たす。

[0003] 現在、工業的に製造されている多くの方法ではこのようなシュルツ・フローリー分布に則った α -オレフィンが得られている。例えばトリエチルアルミニウム触媒を用いる方法も知られているが、 α -オレフィンはシュルツ・フローリー分布に則っている上に、高温高压条件下で使用する必要があるといった問題も知られている。しかしながら、 α -オレフィンは炭素数に応じて使用量や価格が異なり、またニーズ変動が激しいため、シュルツ・フローリー分布に則った α -オレフィンが製造される従来法では、特に1-オクテン以上の α -オレフィンの得率が低いという問題があった。この対策としてトリエチルアルミニウム触媒を用いて、2段重合を行うことにより α -オレフィンはポアソン分布に則り、1-オクテン以上の製品が多く得られる利点はあるが、高温高压下の反応でしかも触媒を多量に（量論的に）使用する必要があり、触媒の回収が必須で装置が煩雑になることや α -オレフィン純度が低いなどの欠点があった。例えば、特許文献1～4にはクロム化合物を用

いて1-ヘキセンや1-オクテンを製造する方法が開示されている。しかしながら、これによって得られる α -オレフィン、1-ヘキセンが主成分で1-オクテンが低いというものである。一方、特許文献5には、アミノホスフィン配位子とする遷移金属化合物が開示されているが、これはポリマーの製造を目的としたものである。

以上のような背景により、炭素数6から14までの1-ヘキセンから1-テトラデセンまでの α -オレフィンの得率、特に1-オクテンの得率を向上させる触媒系の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平6-329562号公報
特許文献2：特開平7-215896号公報
特許文献3：特開平8-183746号公報
特許文献4：特表2002-532249号公報
特許文献5：特開2003-261588号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、シュルツ・フローリー分布に従わず、炭素数6から14までの1-ヘキセンから1-テトラデセンまでの α -オレフィンの得率、特に1-オクテンの得率に優れた α -オレフィンの製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

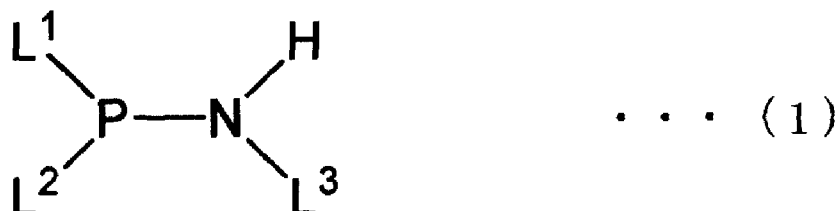
- [0006] 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、上記課題を解決できる製造条件を見出し本発明の完成に至った。

すなわち本発明は、以下の α -オレフィンの製造方法に関するものである。

1. (A) クロム化合物、(B) 下記一般式(1)で表される配位子化合物

、及び（Ｃ）助触媒を用いてエチレンを重合することを特徴とする α -オレフィンの製造方法、

[化1]



（式中、 $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数5～30の脂環式炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の芳香族複素環基。）

2. 前記（Ａ）クロム化合物と、（Ｂ）配位子化合物とを接触させる工程と、その反応生成物と前記（Ｃ）助触媒とを反応させる工程とを有する上記1に記載の α -オレフィンの製造方法、

3. 前記（Ａ）クロム化合物が、下記一般式（2）で表される上記1又は2に記載の α -オレフィンの製造方法、



（式中、 X は σ 結合性の配位子を示し、 X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、 D はルイス塩基を示し、 D が複数ある場合、複数の D は同じでも異なってもよく、 n は2～3の整数であって Cr の原子価を示し、 m は0～6の整数を示す。）

4. 前記一般式（1）における $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$ が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニル基、又は置換もしくは無置換のシクロヘキシル基であり、かつ、該置換基が炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は環形成炭素数5～6のシクロアルキル基である上記1～3のいずれかに記載の α -オレフィンの製造方法、及び

5. 前記 (C) 助触媒がアルミノキサンである上記 1～4 のいずれかに記載の α -オレフィンの製造方法、

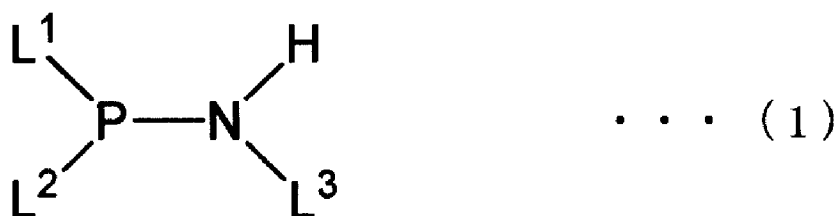
発明の効果

[0007] 本発明によれば、シュルツ・フローリー分布に従わず、炭素数 6 から 14 までの 1-ヘキセンから 1-テトラデセンまでの α -オレフィンの得率、特に 1-オクテンの得率に優れた α -オレフィンの製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明に係る α -オレフィンの製造方法は、(A) クロム化合物、(B) 下記一般式 (1) で表される配位子化合物、及び (C) 助触媒を用いてエチレンを重合することを特徴とする。

[0009] [化2]



(式中、 $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 5～30 の脂環式炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～30 の芳香族複素環基。)

尚、本明細書において、「置換もしくは無置換の炭素数 a～b の X 基」という表現における「炭素数 a～b」は、X 基が無置換である場合の炭素数を表すものであり、X 基が置換されている場合の置換基の炭素数は含めない。

[0010] [(A) クロム化合物]

本発明において用いられる (A) クロム化合物は、そのクロム原子が後述の (B) 配位子化合物と錯体を形成し得るものであれば特に限定されないが、下記一般式 (2) で表されるものが好ましく用いられる。



(式中、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、Dはルイス塩基を示し、Dが複数ある場合、複数のDは同じでも異なってもよく、nは2～3の整数であってC_rの原子価を示し、mは0～6、好ましくは0～3の整数を示す。)

[0011] Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX又はDと架橋していてもよい。この σ 結合性の配位子の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基、置換もしくは無置換のアセチルアセトナート、置換もしくは無置換のカルボキシレートなどが挙げられる。

[0012] ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

炭素数1～20の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基などのアリール基などが挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基やフェニル基などのアリール基が好ましい。

[0013] 炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。炭素数6～20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基などが挙げられる。

炭素数 1 ～ 20 のアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジシクロヘキシルアミド基、メチルエチルアミド基等のアルキルアミド基や、ジビニルアミド基、ジプロペニルアミド基、ジシクロヘキセニルアミド基などのアルケニルアミド基；ジベンジルアミド基、フェニルエチルアミド基、フェニルプロピルアミド基などのアリールアルキルアミド基；ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基などのアリールアミド基が挙げられる。

炭素数 1 ～ 20 の珪素含有基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基などのモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基などのジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などのトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基などの珪素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などの珪素置換アリール基などが挙げられる。なかでもトリメチルシリルメチル基、フェニルジメチルシリルエチル基などが好ましい。

[0014] 炭素数 1 ～ 20 のホスフィド基としては、ジメチルホスフィド基、ジエチルホスフィド基、ジプロピルホスフィド基、ジブチルホスフィド基、ジシクロヘキシルホスフィド基、ジオクチルホスフィド基などのアルキルホスフィド基；ジビニルホスフィド基、ジプロペニルホスフィド基、ジシクロヘキセニルホスフィド基などのアルケニルホスフィド基；ジベンジルホスフィド基、ビス（フェニルエチルフェニル）ホスフィド基などのアリールアルキルホスフィド基；ジフェニルホスフィド基、ジトリルホスフィド基、ジナフチルホスフィド基などのアリールホスフィド基が挙げられる。

[0015] 炭素数 1 ～ 20 のスルフィド基としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、プロピルスルフィド基、ブチルスルフィド基、ヘキシルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、オクチルスルフィド基などのアルキ

ルスルフィド基；ビニルスルフィド基、プロペニルスルフィド基、シクロヘキセニルスルフィド基などのアルケニルスルフィド基；ベンジルスルフィド基、フェニルエチルスルフィド基、フェニルプロピルスルフィド基などのアリールアルキルスルフィド基；フェニルスルフィド基、トリルスルフィド基、ジメチルフェニルスルフィド基、トリメチルフェニルスルフィド基、エチルフェニルスルフィド基、プロピルフェニルスルフィド基、ビフェニルスルフィド基、ナフチルスルフィド基、メチルナフチルスルフィド基、アントラセニルスルフィド基、フェナントレニルスルフィド基などのアリールスルフィド基が挙げられる。

炭素数 1 ～ 20 のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オレオイル基等のアルキルアシル基、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基等のアリールアシル基、シュウ酸、マロン酸、コハク酸などのジカルボン酸からそれぞれ誘導されるオキサリル基、マロニル基、スクシニル基などが挙げられる。

[0016] 一方、Dはルイス塩基を示し、Dが複数ある場合、複数のDは同じでも異なってもよく、他のDやXと架橋していてもよい。このDのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。

[0017] アミンとしては、炭素数 1 ～ 20 のアミンが挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン等のアルキルアミン；ビニルアミン、プロペニルアミン、シクロヘキセニルアミン、ジビニルアミン、ジプロペニルアミン、ジシクロヘキセニルアミンなどのアルケニルアミン；フェニルアミン、フェニルエチルアミン、フェニルプロピルアミンなどのアリールアルキルアミン；ジフェニルアミン、ジナフチルアミンなどのアリールアミンが挙げられる。

エーテル類としては、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、*n*-アミルエーテル、イソアミルエーテル等の脂肪族単一エーテル化合物；メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチル-*n*-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル-*n*-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル等の脂肪族混成エーテル化合物；ビニルエーテル、アリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等の脂肪族不飽和エーテル化合物；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 α -ナフチルエーテル、 β -ナフチルエーテルなどの芳香族エーテル化合物、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の環式エーテル化合物が挙げられる。

[0018] ホスフィン類としては、炭素数 1～20 のホスフィンが挙げられる。具体的には、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、ヘキシルホスフィン、シクロヘキシルホスフィン、オクチルホスフィンなどのモノ炭化水素置換ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジオクチルホスフィンなどのジ炭化水素置換ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのトリ炭化水素置換ホスフィンなどのアルキルホスフィンや、ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、シクロヘキセニルホスフィンなどのモノアルケニルホスフィンやホスフィンの水素原子をアルケニルが 2 個置換したジアルケニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルケニルが 3 個置換したトリアルケニルホスフィン；ベンジルホスフィン、フェニルエチルホスフィン、フェニル

プロピルホスフィンなどのアリールアルキルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアリール又はアルケニルが3個置換したジアリールアルキルホスフィン又はアリールジアルキルホスフィン；フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリメチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、プロピルフェニルホスフィン、ビフェニルホスフィン、ナフチルホスフィン、メチルナフチルホスフィン、アントラセニルホスフィン、フェナントレニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが2個置換したジ（アルキルアリール）ホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが3個置換したトリ（アルキルアリール）ホスフィンなどのアリールホスフィンが挙げられる。チオエーテル類としては、前記のスルフィドが挙げられる。

[0019] 上記（A）クロム化合物の具体例としては、トリス（アセチルアセトナート）クロム（III）、トリス（エチルヘキサナート）クロム（III）、トリテートブトキシクロム（III）、三塩化クロム、三臭化クロム、二塩化クロム、トリクロロトリス（THF）クロムなどが挙げられ、トリス（アセチルアセトナート）クロム（III）、三塩化クロム、二塩化クロム、トリクロロトリス（THF）クロム、ジクロロビス（THF）クロムなどが好ましく用いられる。

[0020] 〔（B）配位子化合物〕

本発明において用いられる（B）配位子化合物は、下記一般式（1）で表される。

[化3]



(式中、 $L^1 \sim L^3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数5～30の脂環式炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の芳香族複素環基。)

上記 $L^1 \sim L^3$ は、好ましくは、置換もしくは無置換の炭素数5～14の脂環式炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～14の芳香族炭化水素基である。

[0021] 前記 $L^1 \sim L^3$ で表される脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられ、好ましくは、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基である。

前記 $L^1 \sim L^3$ で表される芳香族炭化水素基の例としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、フルオレニル基、ベンゾ[c]フェナントレニル基、ベンゾ[a]トリフェニレニル基、ナフト[1, 2-c]フェナントレニル基、ナフト[1, 2-a]トリフェニレニル基、ジベンゾ[a, c]トリフェニレニル基、ベンゾ[b]フルオランテニル基などが挙げられ、好ましくは、フェニル基、4-ビフェニル基、3-ビフェニル基、5'-m-ターフェニル基、1-ナフチル基、フルオレン-2-イル基、2-ナフチル基、9-フェナントレニル基である。

$L^1 \sim L^3$ で表される置換芳香族炭化水素基の例としては、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2-メチル-4-メトキシフェニル基、2-メチル-6-メトキシフェニル基、2, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基な

どが挙げられる。

前記 $L^1 \sim L^3$ で表される芳香族複素環基としては、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選ばれる少なくとも 1 個のヘテロ原子を含むものが好ましく、その具体例としては、ピロリル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリジニル基、キノリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、フタラジニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、及びキサンテニル基が挙げられ、好ましくはフリル基、チエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基である。

[0022] 前記 $L^1 \sim L^3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の芳香族複素環基であることが好ましく、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基であることがより好ましく、置換もしくは無置換のフェニル基であることが特に好ましい。

前記 $L^1 \sim L^3$ として用いられる置換フェニル基としては、置換基として炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基を有するものが特に好ましい。

[0023] 上記及び後述する「置換もしくは無置換」という場合の任意の置換基としてはハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ～ 20（好ましくは 1 ～ 5）のアル

キル基、炭素数 3～20（好ましくは 5～12）のシクロアルキル基、炭素数 1～20（好ましくは 1～5）のアルコキシ基、炭素数 1～20（好ましくは 1～5）のハロアルキル基、炭素数 1～20（好ましくは 1～5）のハロアルコキシ基、炭素数 1～10（好ましくは 1～5）のアルキルシリル基、環形成炭素数 6～30（好ましくは 6～18）のアリール基、環形成炭素数 6～30（好ましくは 6～18）のアリールオキシ基、炭素数 6～30（好ましくは 6～18）のアリールシリル基、炭素数 7～30（好ましくは 7～20）のアラルキル基、及び環形成原子数 5～30 の（好ましくは 5～18）ヘテロアリール基が挙げられる。

[0024] (A) 成分と (B) 成分との使用割合は、(B) 成分 / (A) 成分のモル比で 0.1～1.0 の範囲内であると好ましく、0.2～5 の範囲内であるとより好ましく、0.5～3.0 の範囲内であると特に好ましい。

また、(B) 成分としては一種又は二種以上を用いることができる。

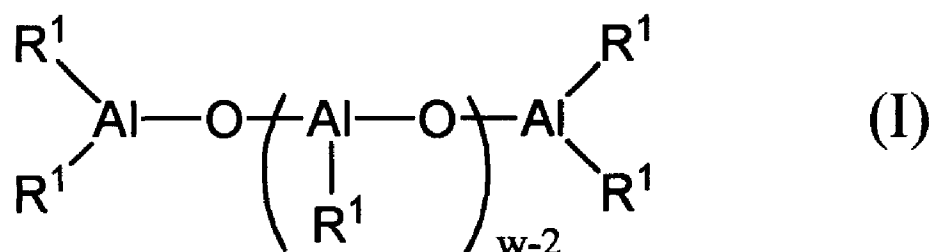
[0025] [(C) 助触媒]

本発明において用いられる (C) 助触媒の具体例としては、(C-1) アルミノキサンと、(C-2) 硼素化合物とが挙げられる。

[0026] [(C-1) アルミノキサン]

(C-1) 成分のアルミノキサンとしては、一般式 (I)

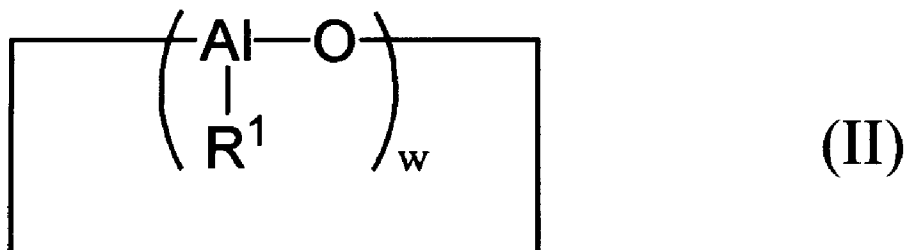
[0027] [化4]



[0028] (式中、 R^1 は炭素数 1～20、好ましくは 1～12 のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常 2～50、好ましくは 2～40 の

整数である。尚、各 R^1 は同じでも異なってもよい。) で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (II)

[0029] [化5]



[0030] (式中、 R^1 及び w は前記一般式 (I) におけるものと同じである。) で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

(C-1) アルミノキサンの具体例としては、メチルアルミノキサン (MAO)、メチルイソブチルアルミノキサン (MMAO)、エチルアルミノキサン (EMAO)、イソブチルアルミノキサン (IBAO) 等が挙げられ、メチルアルミノキサン (MAO) 又はメチルイソブチルアルミノキサン (MMAO) が好ましく用いられる。

[0031] 前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。

例えば、(1) 有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、(2) 重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後で水を添加する方法、(3) 金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、(4) テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、更に水を反応させる方法などがある。尚、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] (A) 成分と (C) 成分との使用割合は、(C) 成分 / (A) 成分のモル

比で1～10、000の範囲内であると好ましく、10～1、000の範囲内であるとより好ましい。

また、(C)成分としては(C-1)成分及び(C-2)成分から選択される一種又は二種以上を用いることができる。

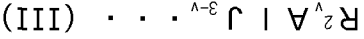
[0033] [(C-2) 硼素化合物]

(C-2) 硼素化合物の具体例としては、トリス(ペンタフルオロフェニル) 硼素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチルなどを挙げることができる。

[0034] [(D) 有機アルミニウム化合物]

また、本発明の α -オレフィンの製造方法においては、上記(A)～(C)成分に加えて、(D)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。ここで、(D)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(I)

II)



[式中、 R^2 は炭素数1～10のアルキル基、 J は水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 v は1～3の整数である]で示される化合物が用いられる。

[0035]

前記一般式(III)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。これらの中で、炭素数4以上の炭化水素基が結合した有機アルミニウム化合物は、高温安定性に優れる点で好ましく、当該観点から炭素数4～8の炭化水素基が結合したものがより好ましい。さらに好ましくは100℃以上の反応温度の場合は、炭素数6～8の炭化水素基が結合したも

のがより好ましい。上記 (D) 有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

[0036] 前記 (A) 成分と (D) 成分との使用割合は、モル比で好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 10,000、より好ましくは 1 : 5 ~ 1 : 2,000、更に好ましくは 1 : 10 ~ 1 : 1,000 の範囲が望ましい。該 (D) 成分を用いることにより、クロム当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと (D) 有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、後処理工程に多くの負荷がかかるので、好ましくない。

[0037] 本発明に係る α -オレフィンの製造方法においては、上記 (A) ~ (C) 成分の存在下でエチレンの重合を行う。(A) ~ (C) 成分は、事前にいずれか二種以上を接触させた上で重合溶媒に添加してもよいし、(A) ~ (C) 成分を同時に混合することもできる。なお、混合順序に制限はないが、(A) 成分と (B) 成分とを事前に接触させることが好ましい。

重合温度は、0 ~ 150℃が好ましく、20 ~ 80℃がより好ましい。

重合圧力は、常圧 ~ 10 MPa が好ましく、0.2 ~ 8.0 MPa がより好ましく、0.5 ~ 5.0 MPa が特に好ましい。

重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどが挙げられ、トルエンやシクロヘキサンが好ましく用いられる。

[0038] 本発明に係る α -オレフィンの製造方法は、得られる α -オレフィン中における 1-オクテンの比率が 1-ヘキセンの比率以上であることが好ましい。また、1-オクテンの比率は 10 質量%以上であることが好ましく、15 質量%以上であることがより好ましく、20 質量%以上であることがさらに好ましく、25 質量%以上であることが特に好ましい。

実施例

[0039] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。物性の測定方法および測定装置を以下に示す。

〔0040〕 〔各 α -オレフィン成分の質量比〕

反応液に内部標準液として、ウンデカン（C 1 1）を一定量加え、以下の条件でガスクロマトグラフィー（GC）測定を行い、各 α -オレフィン成分（C 4～C 1 8）の質量比を、内部標準液C 1 1を基準に求めた。

GC測定条件

カラム: Ultra2 (25m×0.2mm×0.33μm)

注入口温度：270℃

検出器温度：270℃

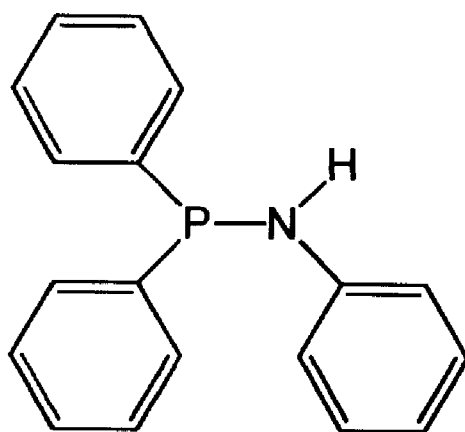
カラム温度：40～200℃（1.5℃/min）、200～270℃（8℃/min）

[0041] 实施例 1

〔クロム錯体溶液の調製〕

攪拌子入りの窒素置換した50 ml シュレンク管にトリス（アセチルアセトナート）クロムトルエン溶液を20 ml（40 μ mol）と、下記式で表される配位子化合物A溶液6 ml（120 μ mol）とを添加し、室温下で約2時間攪拌して調製した。溶液は淡紫色の均一な液であった。

[化6]



配位子化合物A

[0042] [重合]

十分に脱水・窒素置換した 1 L の攪拌機付きオートクレーブに、乾燥溶媒

トルエン 300 ml を張り込み、次いで上記クロム錯体溶液 17.88 ml (27.5 μmol) と、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 2.75 ml (8250 μmol) とを張り込み、攪拌を開始した。反応温度を 40°C まで昇温し、40°C になった時点で、エチレンを 4 MPa 張り込み、反応を開始した。1 時間反応後、加圧下でエタノール 30 ml を添加し、触媒を失活させた。室温まで冷却後脱圧し、オートクレーブを開放し、反応液中に GC 分析用の内部標準液であるウンデカンを 3.5 g 添加し、よく攪拌した。反応液は GC 分析を行い、各 α -オレフィン成分の分布・純度を求めた。ポリマーが副生する場合は、生成液を吸引ろ過し、ろ過物を 1 日風乾後、重量を測定した。結果を第 1 表に示す。

[0043] 実施例 2

配位子化合物 A 溶液の使用量を、6 ml (120 μmol) から 2 ml (40 μmol) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてクロム錯体溶液の調製及びエチレン重合を行った。結果を第 1 表に示す。

[0044] 実施例 3

配位子化合物 A (0.54 g, 1.96 mmol) の THF (15 ml) 溶液に n-BuLiヘキサノ溶液 (2.05 mmol , 0.82 ml) を 10°C で添加した。反応混合物を室温で終夜攪拌し、この溶液を Cricl₂ (THF)₂ (0.27 g, 1.01 mmol) の THF (5 ml) 懸濁液に添加した。18 時間攪拌後、減圧下触媒を留去し、固体残渣をトルエンに再溶解した。少量の無色不溶物をろ別し得られた褐色溶液の触媒を減圧下留去し、得られた緑褐色固体を触媒として使用し、実施例 1 と同様にしてエチレン重合を行った。結果を第 1 表に示す。

[0045] 実施例 4

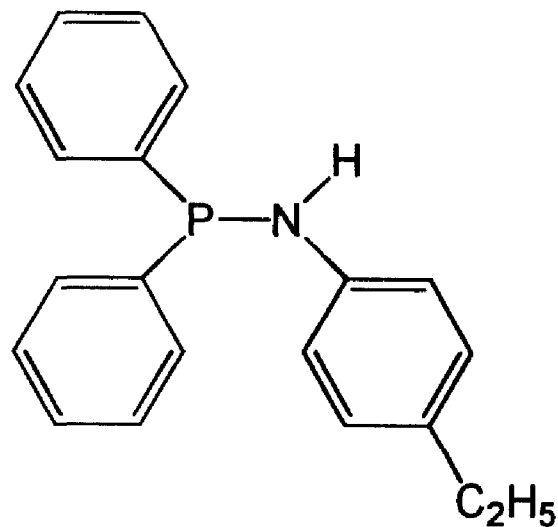
触媒をトルエンからシクロヘキサンに変更した以外は、実施例 2 と同様にしてエチレン重合を行った。結果を第 1 表に示す。

[0046] 実施例 5

配位子化合物 A 溶液の代わりに、下記配位子化合物 B 溶液を用いたこと以

外は、実施例 1 と同様にしてエチレン重合を行った。結果を第 1 表に示す。

[化7]

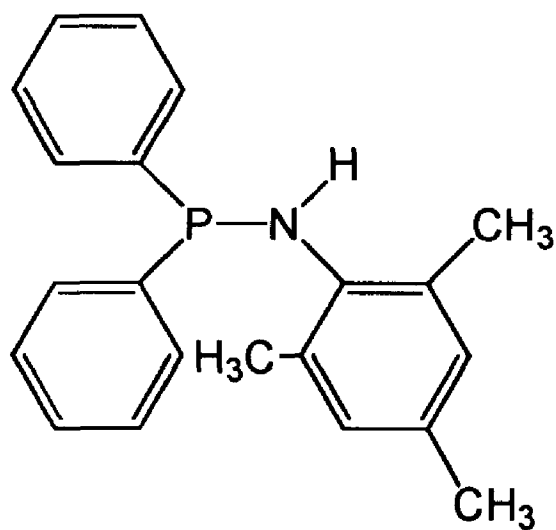


配位子化合物B

[0047] 実施例 6

配位子化合物 A 溶液の代わりに、下記配位子化合物 C 溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエチレン重合を行った。結果を第 1 表に示す。

[化8]

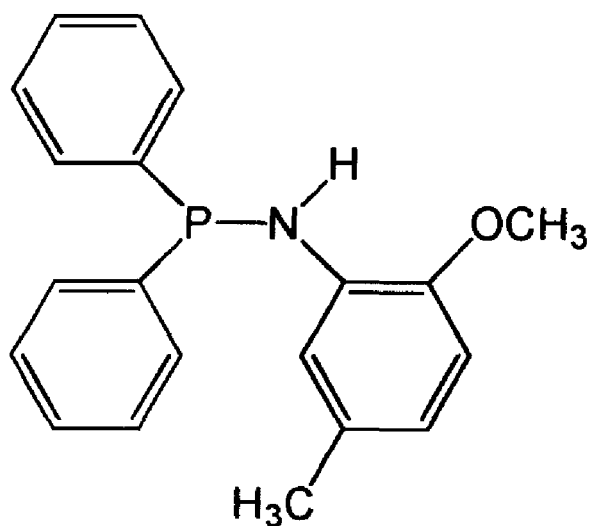


配位子化合物C

[0048] 実施例 7

配位子化合物 A 溶液の代わりに、下記配位子化合物 D 溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエチレン重合を行った。結果を第 1 表に示す。

[化9]



配位子化合物D

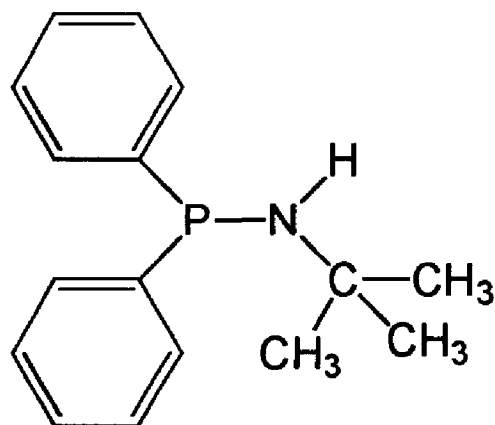
[0049] 実施例 8

配位子化合物 D 溶液の使用量を、6 ml (120 μ mol) から 2 ml (40 μ mol) に変更した以外は、実施例 7 と同様にしてクロム錯体溶液の調製及びエチレン重合を行った。結果を第 1 表に示す。

[0050] 比較例 1

配位子化合物 A 溶液の代わりに、下記配位子化合物 X 溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエチレン重合を行った。結果を第 1 表に示す。

[化10]



配位子化合物X

[0051] 比較例 2

配位子化合物 A 溶液を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてエチレン重合を行った。結果を第 1 表に示す。

[0052]

[表1]

第1表

		実施例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
(A)クロム化合物	種類	Cr(acac) ₃	Cr(acac) ₃	CrCl ₂ (THF) ₂	Cr(acac) ₃	Cr(acac) ₃	Cr(acac) ₃	Cr(acac) ₃	Cr(acac) ₃	Cr(acac) ₃	Cr(acac) ₃
	(μ mol)	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5
(B)配位子化合物	種類	A	A	A	A	B	C	D	D	X	-
	(μ mol)	82.5	27.5	13.75	27.5	82.5	82.5	82.5	27.5	82.5	-
(B)/(A)比	(モル比)	3	1	0.5	1	3	3	3	1	3	-
(C)MAO	(mM)	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25
Al/Cr比	(モル比)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
反応温度	(°C)	45-55	45-55	45-55	45-55	40-45	40-45	40-45	40-45	45-55	45-55
反応圧力	(Mpa)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
溶媒種		トルエン	トルエン	トルエン	シクロヘキサン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
活性	(g/mM・Cr)	890	1340	2420	1800	900	600	110	1100	1790	520
生成物分布											
C4	(質量%)	1.6	11.8	14.4	2.0	5.4	13.7	3.1	8.6	12.8	12.9
C6	(質量%)	11.9	25.3	25.3	10.2	23.5	27.0	13.3	20.6	25.2	28.0
C8	(質量%)	72.4	32.4	29.5	69.8	33.7	29.3	59.3	40.1	23.7	25.3
C10	(質量%)	4.3	11.9	14.0	4.6	15.0	13.2	7.2	11.5	15.1	13.6
C12	(質量%)	3.0	7.7	7.8	4.6	9.6	7.8	5.2	7.5	9.8	8.6
C14	(質量%)	2.8	5.2	4.6	3.5	6.0	4.6	4.3	4.5	6.6	5.5
C16	(質量%)	2.4	3.5	2.7	3.2	4.1	2.8	3.9	4.5	4.1	3.5
C18	(質量%)	1.7	2.2	1.7	2.2	2.8	1.7	3.5	2.8	2.6	2.4

[0053] 比較例 1、2 の製造方法においては、1-ヘキセン (C 6) の得率に対して、1-オクテン (C 8) の得率の方が低い。これに対して、本発明の製造方法によって得られる α -オレフィンの組成分布は、シュルツ・フローリー分布に従わず、具体的には、1-ヘキセン (C 6) の得率に対して、1-オクテン (C 8) の得率の方が高いという特徴を有しており、1-オクテンの収率に優れていることが確認できる。

尚、第 1 表中、実施例 1～8 及び比較例 1～2 のいずれにおいても 1-ブテン (C 4) の得率が低い、これは 1-ブテンが軽質であるため、揮発していることに由来するものと解される。

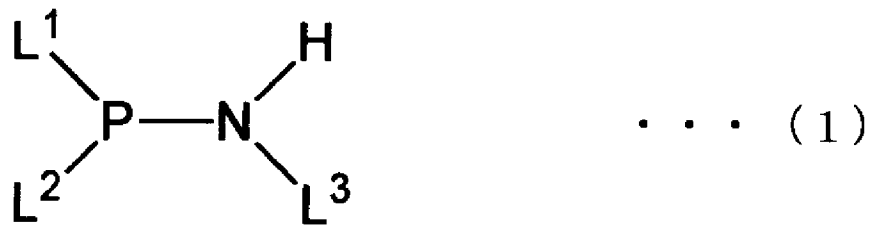
産業上の利用可能性

[0054] 本発明の製造方法により得られる α -オレフィンは、LLDPEのコモノマー、合成潤滑油用途や界面活性剤用途に有用である。

請求の範囲

[請求項1] (A) クロム化合物、(B) 下記一般式(1)で表される配位子化合物、及び(C) 助触媒を用いてエチレンを重合することを特徴とする α -オレフィンの製造方法。

[化1]



(式中、 $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数5～30の脂環式炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の芳香族複素環基。)

[請求項2] 前記(A) クロム化合物と、(B) 配位子化合物とを接触させる工程と、その反応生成物と前記(C) 助触媒とを反応させる工程とを有する請求項1に記載の α -オレフィンの製造方法。

[請求項3] 前記(A) クロム化合物が、下記一般式(2)で表される請求項1又は2に記載の α -オレフィンの製造方法。



(式中、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、Dはルイス塩基を示し、Dが複数ある場合、複数のDは同じでも異なってもよく、nは2～3の整数であってCrの原子価を示し、mは0～6の整数を示す。)

[請求項4] 前記一般式(1)における $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$ が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニル基、又は置換もしくは無置換のシクロヘキシル基であり、かつ、該置換基が炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～

4 のアルコキシ基、又は環形成炭素数 5 ～ 6 のシクロアルキル基である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の α - オレフィンの製造方法。

[請求項5] 前記 (C) 助触媒がアルミノキサンである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の α - オレフィンの製造方法。