

(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2005-517746

(P2005-517746A)

(43) 公表日 平成17年6月16日(2005.6.16)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 4/654

C08F 10/00

F I

C08F 4/654

C08F 10/00 510

テーマコード(参考)

4J128

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 83 頁)

(21) 出願番号 特願2003-567954 (P2003-567954)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月30日 (2003.1.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年10月6日 (2004.10.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2003/000110
 (87) 国際公開番号 W02003/068828
 (87) 国際公開日 平成15年8月21日 (2003.8.21)
 (31) 優先権主張番号 02100900.7
 (32) 優先日 平成14年2月7日 (2002.2.7)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 504302060
 チャイナ ペトロレウム アンド ケミカル
 コーポレーション
 中華人民共和国 100029 베이ジン
 、チャオヤン ディストリクト、ヒュイキン
 イースト ストリート、ナンバー 6
 エー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用の固形触媒成分、それを含んでなる触媒、およびその使用

(57) 【要約】

【課題】 優れた一般特性を有するオレフィン重合用触媒を提供することである。

【解決手段】 本発明は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、および電子供与体を含んでなり、上記電子供与体が、式(I)：



[式中、 R_1 および R_2 基は、同じかまたは異なってよく、1 - 20 の炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルであることが可能であり、 $R_3 - R_6$ 基は、同じかまたは異なってよく、水素、ハロゲン、または1 - 20 の炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルからなる群より選ばれることが可能であり、 $R_1 - R_6$ 基は、炭素、水素原子、または双方を置換する、一以上のヘテロ原子を任意に含有し、上記ヘテロ原子が窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、およびハロゲン原子からなる群より選ばれ、 $R_3 - R_6$ 基の二以上が結合して飽和または不飽和の単環または多環を形成し；

A は単結合か、または二つのフリーラジカルの間1 - 10 原子の長さの鎖を有する二価の結合基であり、上記二価の結合基が脂肪族、脂環式、および芳香族の二価のラジカルからなる群より選ばれ、かつ $C_1 - C_{20}$ の直鎖または分枝した置換基を保持することが可能であり；上記二価の結合基および置換基上の一以上の炭素原子および/または水素原子が、窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、およびハロゲン原子からなる群より選ばれるヘテロ原子によって置換されることが可能であり、結合基上の二以上の上記置換基並びに上記の $R_3 - R_6$ 基は、結合して飽和または不飽和の単環または多環を形成することが可能である] のポリオールエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも一つを含んでなる

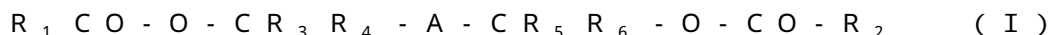
10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マグネシウム、チタン、ハロゲン、および電子供与体を含んでなり、前記電子供与体が少なくとも一つの、式 (I) :



[式中、 R_1 および R_2 基は、同じかまたは異なってよく、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルであることが可能であり、 $R_3 \sim R_6$ 基は、同じかまたは異なってよく、水素、ハロゲン、または 1 ~ 20 の炭素原子を有する置換若しくは非置換のヒドロカルビルでからなる群より選ばれることが可能であり、 $R_1 \sim R_6$ 基は、炭素、水素原子、または双方を置換する、一以上のヘテロ原子を任意に含有し、前記ヘテロ原子が窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、およびハロゲン原子からなる群より選ばれ、 $R_3 \sim R_6$ 基の二以上が結合して飽和または不飽和の単環または多環を形成し；

A は単結合か、または二つのフリーラジカル間に 1 ~ 10 原子の長さの鎖を有する二価の結合基であり、前記二価の結合基が脂肪族、脂環式、および芳香族の二価のラジカルからなる群より選ばれ、かつ $C_1 \sim C_{20}$ の直鎖または分枝した置換基を保持することが可能であり；前記二価の結合基、および置換基上の一以上の炭素原子、および / または水素原子が、窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、およびハロゲン原子からなる群より選ばれるヘテロ原子によって置換されることが可能であり、結合基上の二以上の前記置換基並びに前記の $R_3 \sim R_6$ 基は、結合して飽和または不飽和の単環または多環を形成することが可能である] のポリオールエステル化合物を含んでなる、オレフィン重合用の固形触媒成分。

【請求項 2】

前記式 (I) のポリオールエステル化合物が、式 (II) :



[式中、 $R_1 \sim R_6$ は式 (I) において定義された通りの意味を有しており、B は単結合か、または二つのフリーラジカル間に 1 ~ 10 原子の長さの鎖を有する二価の結合基であり、前記二価の結合基が脂肪族、脂環式、および芳香族の二価のラジカルからなる群より選ばれ、かつ $C_1 \sim C_{20}$ の直鎖または分枝した置換基を保持することが可能であり、該置換基上の一以上の炭素原子および / または水素原子が、窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、およびハロゲン原子からなる群より選ばれるヘテロ原子によって置換されることが可能であり、二以上の前記置換基並びに前記の $R_3 \sim R_6$ 基は、結合して飽和または不飽和の、単環または多環を形成することが可能である] の化合物である、請求項 1 に記載の固形触媒成分。

【請求項 3】

前記式 (II) の R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 が、すべてが同時に水素であることはない、請求項 2 に記載の固形触媒成分。

【請求項 4】

前記式 (II) の R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つの基が、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖または分枝アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ のアリール、および $C_7 \sim C_{10}$ のアルカリールまたはアラルキル基からなる群より選ばれる、請求項 2 に記載の固形触媒成分。

【請求項 5】

前記式 (II) の R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つの基が、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、フェニル、およびハロフェニル基からなる群より選ばれる、請求項 2 に記載の固形触媒成分。

【請求項 6】

前記式 (II) の R_3 および R_4 のうち少なくとも一つの基と、 R_5 および R_6 のうち少なくとも一つの基が、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、フェニル、およびハロフェニル基からなる群より選ばれる、請求項 2 に記載の固形触媒成分。

10

20

30

40

50

【請求項 7】

前記式 (I) のポリオールエステル化合物において、 R_1 および R_2 の少なくとも一つの基がフェニル環を含有する基である、請求項 1 に記載の固形触媒成分。

【請求項 8】

前記式 (I) のポリオールエステル化合物において、 R_1 および R_2 の少なくとも一つの基が、フェニル、ハロフェニル、アルキルフェニル、およびハロアルキルフェニルからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載の固形触媒成分。

【請求項 9】

前記式 (I) のポリオールエステル化合物において、 R_1 および R_2 の双方が、フェニル、ハロフェニル、アルキルフェニル、およびハロアルキルフェニルからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載の固形触媒成分。

10

【請求項 10】

前記式 (I) のポリオールエステル化合物が、

1, 2 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (p - クロロベンゾエート)

1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (m - クロロベンゾエート)

1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (p - ブロモベンゾエート)

1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (o - ブロモベンゾエート)

1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (p - メチルベンゾエート)

1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (p - t - ブチルベンゾエート)

20

1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (p - ブチルベンゾエート)

1, 2 - プロピレン - グリコール モノベンゾエート モノシンナメート

1, 2 - プロピレン - グリコール ジシンナメート

2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (p - クロロベンゾエート)

2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (m - クロロベンゾエート)

2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (p - ブロモベンゾエート)

2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (o - ブロモベンゾエート)

2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (p - メチルベンゾエート)

2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (p - t - ブチルベンゾエート)

30

2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール ジ (p - ブチルベンゾエート)

2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール モノベンゾエート モノシンナメート

2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール ジシンナメート

1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - メチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - エチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - プロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - ブチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

(R) - 1 - フェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

40

(S) - 1 - フェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - メチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジプロピオネート

2 - メチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジプロピオネート

ト

2 - メチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジアセテート

2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジプロピ

50

オネート

- 2 - エチル - 1 , 3 - ジ (t - ブチル) - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 1 , 3 - ジフェニル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジアセテート
- 2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 2 - ジエチル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - ジメトキシメチル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - メチル - 2 - プロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- ト
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジ (p - クロロベンゾエート)
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジ (m - クロロベンゾエート)
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジ (p - メトキシベンゾエート)
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジ (p - メチルベンゾエート)
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール モノベンゾエート - モノプロピオネート
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジプロピオネート
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジアクリレート
- ト
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジシンナミネート
- 2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール 2 , 2 ' - ビフェニル ジホルメート
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール フタラート
- 1 , 3 - ジイソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジ (4 - ブチルベンゾエート)
- 2 - エチル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - アミノ - 1 - フェニル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - メチル - 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジメチル - 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジメチル - 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジ (p - クロロベンゾエート)
- 2 , 3 , 3 - トリメチル - 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 , 3 - トリメチル - 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジ (p - クロロベンゾエート)
- ト
- 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジ (p - クロロベンゾエート)
- 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (o - プロモベンゾエート)
- 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (メチルベンゾエート)
- 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (m - クロロベンゾエート)
- 2 - メチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - メチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (o - プロモベンゾエート)
- 2 - メチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (メチルベンゾエート)

10

20

30

40

50

2 - メチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (m - クロロベンゾエート)	
2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート	
2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (o - プロモベンゾエート)	
2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (メチルベンゾエート)	
2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (m - クロロベンゾエート)	
2 - メチル - 1 - フェニル - 1 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート	
2 - メチル - 1 - フェニル - 1 , 3 - ブチレン - グリコール ジピバレート	
2 - メチル - 2 - (2 - フリル) - 1 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート	
1 , 4 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート	
2 , 3 - ジイソプロピル - 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート	10
2 , 3 - ジメチル - 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート	
2 , 3 - ジエチル - 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート	
2 , 3 - ジブチル - 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート	
2 , 3 - ジイソプロピル - 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジブチレート	
4 , 4 , 4 - トリフルオロ - 1 - (2 - ナフチル) - 1 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート	
2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
2 - メチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 - メチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	20
4 - メチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
2 , 4 - ジメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 , 4 - ジメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
4 , 4 - ジメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
2 , 3 , 4 - トリメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
2 , 4 , 4 - トリメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 , 4 , 4 - トリメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
2 , 3 , 4 , 4 - テトラメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	30
3 - エチル - 2 - メチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 , 4 - ジメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 , 4 , 4 - トリメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 - プロピル - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 - ブチル - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
3 , 3 - ジメチル - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
(2 S , 4 S) - (+) - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエート	40
(2 R , 4 R) - (+) - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエート	
2 , 4 - ペンタンジオール ジ (p - クロロベンゾエート)	
2 , 4 - ペンタンジオール ジ (m - クロロベンゾエート)	
2 , 4 - ペンタンジオール ジ (p - プロモベンゾエート)	
2 , 4 - ペンタンジオール ジ (o - プロモベンゾエート)	
2 , 4 - ペンタンジオール ジ (p - メチルベンゾエート)	
2 , 4 - ペンタンジオール ジ (p - t - ブチルベンゾエート)	
2 , 4 - ペンタンジオール ジ (p - ブチルベンゾエート)	
2 , 4 - ペンタンジオール モノベンゾエート モノシナメート	
2 , 4 - ペンタンジオール ジシナメート	50

1, 3 - ペンタンジオール	ジプロピオネート	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - クロロベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
2 - ブチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - t - ブチルベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジピバレート	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシナメート
2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシナメート
2 - エチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	10
2 - ブチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - アリル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシナメート
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - エチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - プロピル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - ブチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - クロロベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (m - クロロベンゾエート)	20
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - ブロモベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (o - ブロモベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - t - ブチルベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - ブチルベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシナメート
1, 3 - ペンタンジオール	ジシナメート	
2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (イソプロピルホルメート)	
3 - メチル - 1 - トリフルオロメチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	30
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - フルオロメチルベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (2 - フランカルボキシレート)	
3 - ブチル - 3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 2 - ジメチル - 1, 5 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール	ジプロピオネート	
2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	40
4 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
5 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 3 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 4 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 5 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3, 4 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3, 5 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4, 4 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4, 5 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
5, 5 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	50

2, 3, 4 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 3, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 4, 4 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 4, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 5, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3, 4, 4 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3, 4, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3, 5, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 3, 4, 4, - テトラメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 3, 4, 5, - テトラメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	10
2, 3, 5, 5, - テトラメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3 - プロピル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3 - イソプロピル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 - メチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 2 - メチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 3 - プロピル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 3 - メチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3, 4 - ジエチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	20
4 - エチル - 3 - プロピル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 4 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 5 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 4, 4 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 4, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 5 - ジメチル - 3 - プロピル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 4, 4 - トリメチル - 3 - プロピル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 5, 5 - トリメチル - 3 - プロピル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 4, 5 - トリメチル - 3 - プロピル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3, 4 - ジエチル - 2 - メチル - 2, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	30
2 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2 - プロピル - 1, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2 - ブチル - 1, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 1, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 1, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 2, 4, 6, 6 - ペンタメチル - 3, 5 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 5 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	40
2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサンジオール	ジプロピオネート	
2, 5 - ジメチル - ヘキサ - 3 - イン - 2, 5 - ジオール	ジベンゾエート	
ヘキサ - 3 - イン - 2, 5 - ジオール	ジベンゾエート (T)	
ヘキサ - 3 - イン - 2, 5 - ジオール	ジベンゾエート (S)	
ヘキサ - 3 - イン - 2, 5 - ジオール	ジ (2 - フランカルボキシレート)	
3, 4 - ジブチル - 1, 6 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
1, 6 - ヘキサンジオール	ジベンゾエート	
ヘプタ - 6 - エン - 2, 4 - ジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2, 4 - ジオール	ジベンゾエート	50

3 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
5 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 3 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 3 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
5 - エチル - 3 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 4 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 4 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
5 - エチル - 4 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 3 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	10
2 - メチル - 4 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 5 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 3 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 4 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 5 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 3 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 4 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 5 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
6 - メチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール	ジ (p - クロロベンゾエート)	
6 - メチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	20
6 - メチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール	ジ (m - メチルベンゾエート)	
6 - メチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール	ジピバレート	
ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジピバレート	
3 , 6 - ジメチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
2 , 6 - ジメチル - 2 , 6 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 - プロピル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	30
5 - プロピル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 - ブチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 , 4 - ジメチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 , 4 - ジエチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 , 4 - ジプロピル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 4 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
3 - フェニル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
5 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	40
6 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
5 - メチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 - エチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 - プロピル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 - ブチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 , 5 - ジメチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 , 5 - ジエチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 , 5 - ジプロピル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 , 5 - ジブチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	50

4 - エチル - 5 - メチル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート
 5 - フェニル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート
 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート

1 , 1 - シクロヘキサン ジメタノール ジベンゾエート
 1 , 2 - シクロヘキサジオール ジベンゾエート
 1 , 3 - シクロヘキサジオール ジベンゾエート
 1 , 4 - シクロヘキサジオール ジベンゾエート

1 , 1 - ビス (ベンゾイルオキシエチル) シクロヘキサン 10
 1 , 4 - ビス (ベンゾイルオキシメチル) シクロヘキサン
 1 , 1 - ビス (ベンゾイルオキシメチル) - 3 - シクロヘキセン
 1 , 1 - ビス (プロピオニルオキシメチル) - 3 - シクロヘキセン

9 , 9 - ビス (ベンゾイルオキシメチル) フルオレン
 9 , 9 - ビス ((m - メトキシベンゾイルオキシ) メチル) フルオレン
 9 , 9 - ビス ((m - クロロベンゾイルオキシ) メチル) フルオレン
 9 , 9 - ビス ((p - クロロベンゾイルオキシ) メチル) フルオレン
 9 , 9 - ビス (シンナモイルオキシメチル) フルオレン
 9 - (ベンゾイルオキシメチル) - 9 - (プロピオニルオキシメチル) フルオレン 20
 9 , 9 - ビス (プロピオニルオキシメチル) フルオレン
 9 , 9 - ビス (アクリロイルオキシメチル) フルオレン
 9 , 9 - ビス (ピパリルオキシメチル) フルオレン
 9 , 9 - フルオレン ジメタノール ジベンゾエート

1 , 2 - フェニレン ジベンゾエート
 1 , 3 - フェニレン ジベンゾエート
 1 , 4 - フェニレン ジベンゾエート
 2 , 2 ' - ビフェニレン ジベンゾエート
 ビス (2 - ベンゾイルオキシナフチル) メタン 30

1 , 2 - キシレンジオール ジベンゾエート
 1 , 3 - キシレンジオール ジベンゾエート
 1 , 4 - キシレンジオール ジベンゾエート
 2 , 2 ' - ビフェニルジメタノール - ジピバレート
 2 , 2 ' - ビフェニルジメタノール - ジベンゾエート
 2 , 2 ' - ビフェニルジメタノール - ジプロピオネート
 2 , 2 ' - ビナフチルジメタノール - ジベンゾエート
 ペンタエリトリオール - テトラベンゾエート

1 , 2 , 3 - プロパントリオール - トリベンゾエート 40
 からなる群より選ばれる、請求項 1 に記載の固形触媒成分。

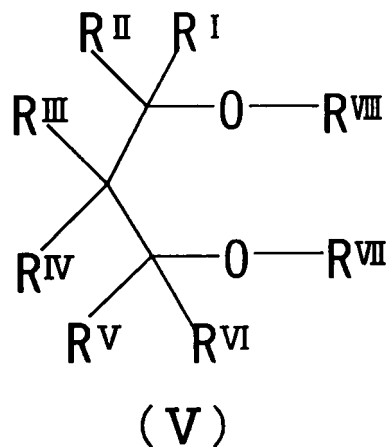
【請求項 1 1】

付加的な電子供与体化合物として、エーテル、式 (I) のポリオールエステル化合物以外の有機モノ - またはポリ - カルボン酸エステル、およびアミンからなる群より選ばれる、少なくとも一つの化合物をさらに含んでなり、付加的な供与体化合物の量が、合わされた供与体化合物の 5 から 95 モルパーセントまでの範囲にある、請求項 1 に記載の固形触媒成分。

【請求項 1 2】

エーテル化合物が、一般式 (V) :

【化 1】



10

[式中、 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 、および R^{VI} は、互いに同じかまたは異なってよく、水素か、または1～18個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルを表し、 R^{VII} および R^{VIII} は、互いに同じかまたは異なってよく、1～18個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルを表し、かつ $R^I \sim R^{VIII}$ のうち二以上は、結合されて飽和または不飽和の単環または多環を形成することが可能である]の1,3-プロパンジオールジエーテルからなる群より選ばれる、請求項11に記載の固形触媒成分。

20

【請求項13】

一般式(V)において、 R^{VII} および R^{VIII} は $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、 R^{III} および R^{IV} は不飽和の縮合環を形成し、かつ R^I 、 R^{II} 、 R^V 、および R^{VI} は水素である、請求項12に記載の固形触媒成分。

【請求項14】

付加的な電子供与体化合物として使用された前記ポリカルボン酸エステルが、フタレート化合物である、請求項11に記載の固形触媒成分。

30

【請求項15】

チタン化合物、マグネシウム化合物、および式(I)のポリオールエステル化合物の反応生成物を含んでなり、

前記マグネシウム化合物が、C₂マグネシウムジハライド、マグネシウムジハライドの水素またはアルコール付加化合物、マグネシウムジハライドの一つのハロゲン原子をヒドロカルビルオキシ基もしくはハロヒドロカルボキシ基で置換することにより形成された誘導体、またはこれらの混合物であり、

前記チタン化合物が、一般式 $TiX_n(OR)_{4-n}$ [式中、Rは1～20個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルであり、Xはハロゲンであり、nは1と4の間の値である] を有する、請求項1に記載の固形触媒成分。

40

【請求項16】

前記マグネシウム化合物が、有機エポキシ化合物および有機リン化合物を含んでなる溶媒系中に溶解される、請求項15に記載の固形触媒成分。

【請求項17】

前記有機エポキシ化合物が、脂肪族オレフィン、ジオレフィンまたはハロアリファティック-オレフィンまたはジオレフィン、グリシドールエーテル、および、2～8個の炭素原子を有する環状エーテルの、少なくとも一つのオキサイドを含む、請求項16に記載の固形触媒成分。

【請求項18】

50

前記有機リン化合物が、オルト-リン酸または亜リン酸の、ヒドロカルビル エステルまたはハロヒドロカルビル エステルである、請求項 16 に記載の固形触媒成分。

【請求項 19】

前記マグネシウム化合物が、マグネシウム ジハライドのアルコール付加化合物である、請求項 15 に記載の固形触媒成分。

【請求項 20】

以下の成分：

- (a) 請求項 1 ~ 19 のいずれかによる固形触媒成分；
- (b) 式 AlR_nX_{3-n} で表される [式中、R は水素か、または 1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、X はハロゲンであり、n は $1 < n \leq 3$ を満たす値である] 少なくとも一つの有機アルミニウム化合物、かつ
- (c) 任意に、一以上の外部電子供与体化合物、の反応生成物を含んでなる、オレフィン $CH_2 = CHR$ [式中、R は水素または $C_1 \sim C_6$ アルキルまたはアリール基である] の重合用の触媒。

【請求項 21】

固形触媒成分 (a) の、有機アルミニウム化合物 (b) および外部の供与体化合物 (c) に対する割合が、チタン：アルミニウム：外部供与体化合物、のモル比に基づいて計算すれば、1 : 5 ~ 1000 : 0 ~ 500 である、請求項 20 に記載の触媒。

【請求項 22】

前記有機アルミニウム化合物 (b) がトリアルキルアルミニウム化合物である、請求項 20 に記載の触媒。

【請求項 23】

前記外部供与体化合物 (c) が、式 (I) または式 (II) のポリオール エステル化合物を少なくとも一つ含んでなる、請求項 20 に記載の触媒。

【請求項 24】

前記外部の供与体化合物 (c) が、ベンゾエートを少なくとも一つ含んでなる、請求項 20 に記載の触媒。

【請求項 25】

前記外部の供与体化合物 (c) が、上式 (V) の 1, 3 - プロパンジオール ジエーテルを少なくとも一つ含んでなる、請求項 20 に記載の触媒。

【請求項 26】

式 (V) において、 R^{VI} および R^{VII} は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 R^{VIII} および R^V は不飽和の縮合環を形成し、かつ R^I 、 R^{II} 、 R^V 、および R^{VI} は水素である、請求項 25 に記載の触媒。

【請求項 27】

前記外部の供与体化合物 (c) が、式 $R^{10}{}_a R^{11}{}_b Si(OR^9)_c$ [式中、a および b は互いに独立した 0 と 2 の間の整数であり、c は 1 と 3 の間の整数であり、かつ $a + b + c$ が 4 であり； R^{10} 、 R^{11} 、および R^9 は互いに独立して、任意にヘテロ原子を含有する $C_1 \sim C_{18}$ ヒドロカルビルである] のシリコン化合物を含んでなる、請求項 20 に記載の触媒。

【請求項 28】

a が 1 であり、b が 1 であり、かつ c が 2 である、請求項 27 に記載の触媒。

【請求項 29】

R^{10} および / または R^{11} が、3 ~ 10 個の炭素原子を有し、任意にヘテロ原子を含有している、分枝したアルキル、アルケニル、アルキレン、シクロアルキル、またはアリール基を表し、 R^9 は独立して $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基を表わす、請求項 27 に記載の触媒。

【請求項 30】

a が 0 であり、b が 1 であり、c が 3 であり、 R^{11} は分枝したアルキルまたはシクロアルキル基であり、 R^9 はメチルである、請求項 27 に記載の触媒。

10

20

30

40

50

【請求項 3 1】

請求項 1 ~ 1 9 のいずれかに記載の固形触媒成分の存在下に、オレフィンを前重合することによって得られたプレポリマーを、固形触媒成分のグラムあたり 0 . 1 ~ 1 0 0 0 グラムのオレフィンポリマーが得られるようにする程度に含んでなる、オレフィン $\text{C H}_2 = \text{C H R}$ [式中、R は水素か、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルまたはアリール基である] の重合用の、前重合された触媒。

【請求項 3 2】

前記前重合において使用されたオレフィンが、エチレンまたはプロピレンである、請求項 3 1 に記載の前重合された触媒。

【請求項 3 3】

請求項 2 0 ~ 3 2 のいずれかに記載の触媒または前重合された触媒の存在下に行なわれる、オレフィン $\text{C H}_2 = \text{C H R}$ [式中、R は水素か、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルまたはアリール基である] 重合のプロセス。

10

【請求項 3 4】

前記オレフィンが、エチレン、プロピレン、1 - ブチレン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、および 1 - オクテンからなる群より選ばれる、請求項 3 3 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

20

(関連出願のクロス - リファレンス)

本発明は、2 0 0 2 年 2 月 7 日出願の、その記載全体が参考としてまたすべての目的のために本明細書に含まれるものとする、中国特許出願第 0 2 1 0 0 9 0 0 . 7 号に基づき、優先権を主張する。

【0 0 0 2】

本発明は、オレフィンの重合のための固形触媒成分、特に、少なくとも一つの特異なタイプのポリオールエステル化合物、該固形触媒成分を含んでなる触媒、および $\text{C H}_2 = \text{C H R}$ [式中、R は水素か、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキルまたはアリール基である] の重合におけるその使用に関する。特にプロピレンの重合においては、高アイソタクチックポリマーが高収率で得られる。

30

【背景技術】

【0 0 0 3】

塩基性成分としてマグネシウム、チタン、ハロゲン、および電子供与体を有する固形チタン触媒が、オレフィン $\text{C H}_2 = \text{C H R}$ の重合において使用可能であることは周知であり、特に 3 個以上の炭素原子を有する - オレフィンの重合においては、より高アイソタクチックなポリマーがより高い収率で得られる。電子供与体化合物は触媒成分のうちの不可欠な組成物の一つであり、内部の供与体化合物の発生により、ポリオレフィン触媒は連続的に再生される。現在、大量の様々な電子供与化合物が開示されており、たとえば、ポリカルボン酸、モノカルボン酸エステルまたはポリカルボン酸エステル、無水物、ケトン、モノエーテルまたはポリエーテル、アルコール、アミン、およびその誘導体、中でもジ - n - ブチルフタレートまたはジイソブチルフタレートのような、芳香族ジカルボン酸エステルが一般的である (特許文献 1 参照) 。

40

【0 0 0 4】

近年、オレフィン重合用触媒の電子供与化合物として他の化合物の使用が試みられてきており、たとえば、2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、および 9 , 9 - ビス (メトキシメチル) フルオレン等の、二つのエーテル基を含有する特殊な 1 , 3 - ジエーテル化合物や電子供与体としての類似物を用いた、オレフィン重合用の触媒化合物が開示された (特許文献 2 および 3 参照) 。

【0 0 0 5】

50

後に、スクシネート、マロネート、グルタレートといった、特殊なタイプの脂肪族ジカルボン酸エステルが開示されており上記電子供与体化合物の使用は、触媒の活性を増強したばかりでなく、得られるプロピレンポリマーの分子量の分布も実質的に広げた（特許文献4～8参照）。

【0006】

しかしながら、開示された芳香族ジカルボン酸エステル化合物、二つのエーテル基を含有する1,3-ジエーテル化合物、および脂肪族ジカルボン酸エステル化合物、を利用して調製された上記のオレフィン重合用触媒は、実用にはある欠陥が存在する。たとえば、芳香族ジカルボン酸エステルを有する触媒の触媒活性は低く、かつ得られたポリマーの分子量分布は狭い；1,3-ジエーテル化合物を有する触媒は高い触媒活性および良好な水素反応を有するが、得られたポリマーの分子量分布は狭く、このことは異なるグレードのポリマーの開発においては不都合である；また、最近開示された脂肪族ジカルボン酸エステルを有する触媒の触媒活性はまだ若干低く、外部供与体化合物が使用されない場合には、得られたポリマーの立体規則性（isotacticity）はより低い。

【0007】

本発明者らは驚いたことに、優れた一般特性を有するオレフィン重合用触媒が、特殊な構造を有するポリオールエステルを電子供与体として用いることによって得られることを見いだした。この触媒がプロピレン重合において使用される場合、満足に行く重合収率が得られ、かつポリマーの立体方向性は非常に高い。たとえ外部電子供与体を使用されない場合でも、比較的到高アイソタクチックポリマーがなお取得可能である。一方では、触媒の水素反応は優れており、得られたポリマーの分子量分布は比較的広く、これらの特性は異なるグレードのポリマーの開発に望ましい。さらに、オレフィンの共重合、特にエチレンおよびプロピレンの共重合において触媒が使用される場合、より低いゲル含量が達成可能であり、したがってより良い共重合特性を有する。

【0008】

【特許文献1】US 4 784 983

【特許文献2】US 4 971 937

【特許文献3】EP 0 728 769

【特許文献4】WO 98 / 5 683 0

【特許文献5】WO 98 / 5 683 4

【特許文献6】WO 01 / 5 709 9

【特許文献7】WO 01 / 6 323 1

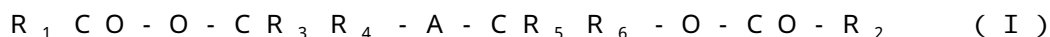
【特許文献8】WO 00 / 5 521 5

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的の一つは、マグネシウム、チタン、ハロゲン、および電子供与体化合物を含んでなり、前記電子供与体化合物が少なくとも一つの、式（I）：



[式中、 R_1 および R_2 基は、同じかまたは異なってよく、1～20個の炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルであることが可能であり、 $R_3 \sim R_6$ 基は、同じかまたは異なってよく、水素、ハロゲン、または1～20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のヒドロカルビルであることが可能であり、 $R_1 \sim R_6$ 基は炭素、水素原子、または双方を置換する、一以上のヘテロ原子を任意に含有し、上記ヘテロ原子が窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、およびハロゲン原子からなる群より選ばれ、 $R_3 \sim R_6$ 基の二以上が結合して飽和または不飽和の単環または多環を形成し；

Aは単結合か、または二つのフリーラジカル間に1-10原子長の鎖を有する二価の結合基であり、上記二価の結合基が脂肪族、脂環式、および芳香族の二価のラジカルからなる群より選ばれ、かつ $C_1 - C_{20}$ の直鎖または分枝した置換基を保持することが可能であり；上記二価の結合基、および置換基上の一以上の炭素原子、および/または水素原子

が、窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、およびハロゲン原子からなる群より選ばれるヘテロ原子によって置換されることが可能であり、結合基上の二以上の前記置換基並びに上記の $R_3 - R_6$ 基は、結合して飽和または不飽和の単環または多環を形成することが可能である]のポリオールエステル化合物を含んでなる、オレフィン $CH_2 = CHR$ [式中、R は水素か、または $C_1 \sim C_6$ アルキルまたはアリール基である]の重合用の、固形触媒成分を提供することである。

【0010】

本発明のもう一つの目的は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、および電子供与体化合物を含んでなり、上記電子供与体化合物が少なくとも一つの、式(I)のポリオールエステル化合物と、他の既知の内部電子供与体化合物との組合せを含んでなる、上記のオレフィン $CH_2 = CHR$ の重合用の固形触媒成分を提供することである。

10

【0011】

本発明のさらにもう一つの目的は、チタン化合物、マグネシウム化合物、および本発明のポリオールエステル化合物の反応生成物を含んでなる、上記のオレフィンの重合用の固形触媒成分を提供することである。

【0012】

本発明のさらになおもう一つの目的は、オレフィン $CH_2 = CHR$ [式中、R は水素か、または $C_1 - C_6$ アルキルまたはアリール基である]の重合用の固形触媒を提供することであり、該触媒は以下の成分：

(a) Mg、Ti、ハロゲン、および本発明の式(I)のポリオールエステル化合物を含んでなる、本発明の固形触媒成分；

20

(b) 式 $AlR_n X_{3-n}$ で表される [式中、R は水素か、または 1 - 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、X はハロゲンであり、n は $1 < n \leq 3$ を満たす値である] 少なくとも一つの有機アルミニウム化合物；かつ

(c) 任意に、一以上の外部の供与体化合物。

の反応生成物を含んでなる。

【0013】

本発明のもう一つの目的は、オレフィンを、請求項 1 ~ 20 のいずれかによる固形触媒成分の存在下に、1 グラムの固形触媒成分当たり 0.1 ~ 1000 グラムのオレフィンポリマーが得られる程度まで前重合することによって得られたプレポリマーを含んでなる、オレフィン $CH_2 = CHR$ [式中、R は水素か、または $C_1 \sim C_6$ アルキルまたはアリール基である]の重合用の前重合された触媒を提供することである。

30

【0014】

本発明のさらにもう一つの目的は、オレフィン重合条件下に本発明の触媒とオレフィンとを接触させる段階を含んでなる、オレフィン $CH_2 = CHR$ [式中、R は水素か、または $C_1 \sim C_6$ アルキルまたはアリール基である]の重合のためのプロセスを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、および電子供与体化合物を含んでなり、前記電子供与体化合物が少なくとも一つの、式(I)：

40



[式中、 R_1 および R_2 基は、同じかまたは異なってよく、1 ~ 20 個の炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルであることが可能であり、 $R_3 \sim R_6$ 基は、同じかまたは異なってよく、水素、ハロゲン、または 1 ~ 20 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のヒドロカルビルであることが可能であり、 $R_1 \sim R_6$ 基は炭素、水素原子、または双方を置換する、一以上のヘテロ原子を任意に含有し、上記ヘテロ原子が窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、およびハロゲン原子からなる群より選ばれ、 $R_3 \sim R_6$ 基の二以上が結合して飽和または不飽和の単環または多環を形成し；

A は単結合か、または二つのフリーラジカルの間 1 - 10 原子長の鎖を有する二価の結

50

合基であり、上記二価の結合基が脂肪族、脂環式、および芳香族の二価のラジカルからなる群より選ばれ、かつ $C_1 - C_{20}$ の直鎖または分枝した置換基を保持することが可能であり；上記二価の結合基、および置換基上の一以上の炭素原子、および/または水素原子が、窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、およびハロゲン原子からなる群より選ばれるヘテロ原子によって置換されることが可能であり、結合基上の二以上の前記置換基並びに上記の $R_3 - R_6$ 基は、結合して飽和または不飽和の単環または多環を形成することが可能である]のポリオールエステル化合物を含んでなる、オレフィン $CH_2 = CHR$ [式中、 R は水素か、または $C_1 \sim C_6$ アルキルまたはアリール基である]の重合用の、固形触媒成分を提供する。

【発明の効果】

10

【0016】

本発明の触媒が $CH_2 = CHR$ の重合用に使用されると、十分な重合収率を得ることが可能であり、得られたポリマーは、高い立体特異性を示し、たとえば、生成されたプロピレンホモポリマーは、たとえ触媒が外部供与体と組合わされなくとも、95%より高いアイソタクチックインデックスを示し、かつポリマーの分子量分布は比較的広い。さらに、触媒がエチレンとプロピレンとの共重合において使用される場合、比較的ゲル含有量の低いコポリマーが取得可能である。このことは、触媒がランダムポリプロピレンを生成するべく用いられた場合、より透明度の高いポリマーが得られること；触媒がプロピレン多相系コポリマーを生成するべく用いられた場合、より高い耐衝撃性をもつコポリマーが得られること；触媒がエチレンコポリマーを生成するべく用いられた場合、より一様なモノマー配列の分布を有するコポリマーが得られること；さらに、触媒がエチレン-プロピレン-エラストマーを生成するべく用いられた場合、より良好な弾性をもつポリマーが取得可能であることを意味している。

20

【発明を実施するための最良の形態】

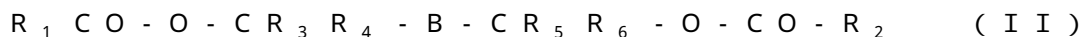
【0017】

本文において用いられたように、「ヒドロカルビル」という用語は、アルキル、アルケニル、およびアルキニルといった直鎖または分枝した脂肪族ラジカル；シクロアルキル、シクロアルケニルのような脂環式ラジカル；単環または多環の芳香族ラジカルのような芳香族ラジカル、ならびにアルカリールおよびアラルキルといったそれらの組合せを包含することを意図している。

30

【0018】

本発明の一つの好ましい形態においては、式(I)の前記ポリオールエステル化合物は式(II)：



[式中、 $R_1 \sim R_6$ は式(I)において定義された通りの意味を有しており、 B は単結合か、または二つのフリーラジカル間に1~10原子の長さの鎖を有する二価の結合基であり、上記二価の結合基が脂肪族、脂環式、および芳香族の二価のラジカルからなる群より選ばれ、かつ $C_1 \sim C_{20}$ の直鎖または分枝した置換基を保持することが可能であり、置換基上の一以上の炭素原子および/または水素原子が、窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン、およびハロゲン原子からなる群より選ばれるヘテロ原子によって置換されることが可能であり、二以上の上記置換基並びに上記の $R_3 \sim R_6$ 基は、結合して飽和または不飽和の単環または多環を形成することが可能である]のポリオールエステル化合物である。

40

【0019】

本発明の一つのさらに好ましい形態においては、式(II)における前記 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は、すべてが同時に水素であることはない。本発明のもう一つのさらに好ましい形態においては、式(II)の R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つの基は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖または分枝アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ のアリール、および $C_7 \sim C_{10}$ のアルカリールまたはアラルキル基からなる群より選ばれる。本発明のもう一つのさらに好ましい形態においては、式(II)

50

)の R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つの基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、フェニル、およびハロフェニル基からなる群より選ばれる。本発明のもう一つのさらに好ましい形態においては、式(II)の R_3 および R_4 のうちの少なくとも一つの基と、 R_5 および R_6 のうちの少なくとも一つの基とは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、フェニル、およびハロフェニル基からなる群よりそれぞれ選ばれる。

【0020】

式(I)および式(II)のポリオールエステル化合物において、 R_1 および R_2 は好ましくは、ベンゼン環上の炭素原子が酸素原子および/または窒素原子からなるヘテロ原子によって任意に置換されている、フェニルか、またはアルキルもしくはアルコキシもしくはハロゲンにより置換されたフェニル、のようなベンゼン環含有基；ビニル、プロペニル、スチリルのような、アルケニルかまたはフェニル置換アルケニル；メチル、エチル、プロピル等のようなアルキル、からなる群より選ばれる。さらに好ましくは、 R_1 および R_2 の少なくとも一つがベンゼン環含有基であり、さらになお好ましくは、 R_1 および R_2 の双方がベンゼン環含有基であり、最も好ましくは、 R_1 および R_2 は、フェニル、ハロフェニル、アルキルフェニル、およびハロアルキルフェニルからなる群よりそれぞれ選ばれる。

10

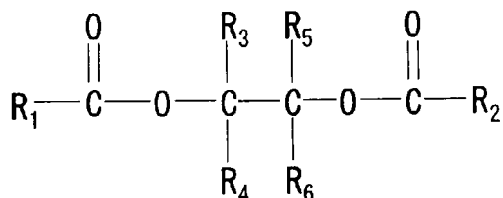
【0021】

本発明の一つの形態においては、式(II)のBは単結合であり、上記ポリオールエステル化合物は以下の式：

20

【0022】

【化2】



30

【0023】

[式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は、式(II)において定義されたような意味を有する]の1,2-ジオールエステル化合物である。上記の式の1,2-ジオールエステル化合物においては、好ましくは、 R_3 および R_4 、 R_5 および R_6 の一つは、各々水素であり、その他はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、フェニル、またはハロフェニルである。

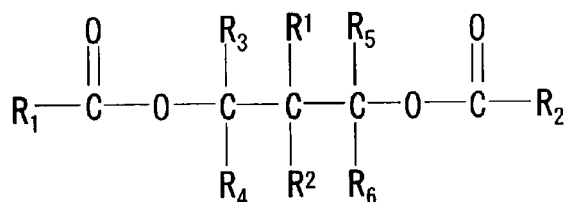
【0024】

本発明の一つの形態においては、式(II)のBは置換または非置換メチレンであり、上記ポリオールエステル化合物は以下の式：

40

【0025】

【化 3】



10

【0026】

[式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は、式(II)において定義されたような意味を有しており、 R^1 および R^2 は同じかまたは異なっており、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、アリル、フェニル、またはハロフェニル基を表す]の1,3-ジオールエステル化合物である。上記の式の1,3-ジオールエステル化合物においては、好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、すべてが同時に水素であることはなく、さらに好ましくは、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つの基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、フェニル、またはハロフェニルからなる群より選ばれる。さらになお好ましくは、 R_3 および R_4 、 R_5 および R_6 のうち一方は、各々水素であり、他方はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、フェニル、またはハロフェニルである。

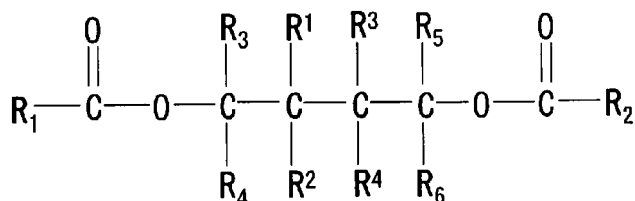
20

【0027】

本発明の一つの形態においては、式(II)のBは置換または非置換エチレンであり、前記ポリオールエステル化合物は以下の式：

【0028】

【化 4】



30

【0029】

[式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は、式(II)において定義されたような意味を有しており、 $R^1 \sim R^4$ は同じかまたは異なっており、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、アリル、フェニル、またはハロフェニル基を表す]の1,4-ジオールエステル化合物である。上記の式の1,4-ジオールエステル化合物においては、好ましくは、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つの基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、フェニル、またはハロフェニルからなる群より選ばれる。さらに好ましくは、 R_3 および R_4 、 R_5 および R_6 のうち一方は、各々水素であり、他方はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、フェニル、またはハロフェニルである。

40

【0030】

本発明の一つの形態においては、式(II)のBは置換または非置換トリメチレンであり、上記ポリオールエステル化合物は以下の式：

【0031】

1, 2 - プロピレン - グリコール	ジシナメート	
2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール	ジ (p - クロロベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール	ジ (m - クロロベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール	ジ (p - ブロモベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール	ジ (o - ブロモベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール	ジ (p - t - ブチルベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール	ジ (p - ブチルベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール	モノベンゾエート	モノシナメート
2 - メチル - 1, 2 - プロピレン - グリコール	ジシナメート	10
1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - エチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - プロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - ブチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
(R) - 1 - フェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
(S) - 1 - フェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	20
2 - メチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジプロピオネート	
2 - メチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジプロピオネート	
ト		
2 - メチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジアセテート	
2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
エート		
2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジプロピオネート	
オネート		
2 - エチル - 1, 3 - ジ (t - ブチル) - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	30
エート		
1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジアセテート	
2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - ジメトキシメチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
ト		
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジ (p - クロロベンゾエート)	40
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジ (m - クロロベンゾエート)	
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジ (p - メトキシベンゾエート)	
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	モノベンゾエート - モノプロピオネート	
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジプロピオネート	
ート		

- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジアクリレート
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジシンナミネート
- 2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール 2 , 2' - ビフェニル ジホルメート
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール フタラート
- 1 , 3 - ジイソプロピル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジ (4 - ブチルベンゾエート)
- 2 - エチル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - アミノ - 1 - フェニル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート
- 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - メチル - 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジメチル - 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジメチル - 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジ (p - クロロベンゾエート)
- 2 , 3 , 3 - トリメチル - 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 , 3 - トリメチル - 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジ (p - クロロベンゾエート)
- 1 , 2 - ブチレン - グリコール ジ (p - クロロベンゾエート)
- 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (o - プロモベンゾエート)
- 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (メチルベンゾエート)
- 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (m - クロロベンゾエート)
- 2 - メチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - メチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (o - プロモベンゾエート)
- 2 - メチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (メチルベンゾエート)
- 2 - メチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (m - クロロベンゾエート)
- 2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (o - プロモベンゾエート)
- 2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (メチルベンゾエート)
- 2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ブチレン - グリコール ジ (m - クロロベンゾエート)
- 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 , 3 - ブチレン - グリコール ジピバレート
- 2 - メチル - 2 - (2 - フリル) - 1 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジイソプロピル - 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジメチル - 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジエチル - 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジブチル - 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジイソプロピル - 1 , 4 - ブチレン - グリコール ジブチレート
- 4 , 4 , 4 - トリフルオロ - 1 - (2 - ナフチル) - 1 , 3 - ブチレン - グリコール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート
- 2 - メチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート
- 3 - メチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート
- 4 - メチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート
- 2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ペンタンジオール ジベンゾエート

2, 4 - ジメチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3, 4 - ジメチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
4, 4 - ジメチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 3, 4 - トリメチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 4, 4 - トリメチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3, 4, 4 - トリメチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 3, 4, 4 - テトラメチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 - メチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 4 - ジメチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	10
3 - エチル - 2, 4, 4 - トリメチル - 2, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - プロピル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - ブチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3, 3 - ジメチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
(2 S, 4 S) - (+) - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
(2 R, 4 R) - (+) - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - クロロベンゾエート)	20
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (m - クロロベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - プロモベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (o - プロモベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - t - ブチルベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - ブチルベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシンナメート
2, 4 - ペンタンジオール	ジシンナメート	
1, 3 - ペンタンジオール	ジプロピオネート	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	30
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - クロロベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
2 - ブチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - t - ブチルベンゾエート)	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジピバレート	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシンナメート
2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシンナメート
2 - エチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - ブチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	40
2 - アリル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシンナメート
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - エチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - プロピル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - ブチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - クロロベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (m - クロロベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - プロモベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (o - プロモベンゾエート)	50

1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - t - ブチルベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - ブチルベンゾエート)	
1, 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシナメート
1, 3 - ペンタンジオール	ジシナメート	
2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (イソプロピルホルメート)	
3 - メチル - 1 - トリフルオロメチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - フルオロメチルベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (2 - フランカルボキシレート)	10
3 - ブチル - 3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 2 - ジメチル - 1, 5 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール	ジプロピオネート	
2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
5 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	20
2, 3 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 4 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 5 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3, 4 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3, 5 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4, 4 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4, 5 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
5, 5 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 3, 4 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 3, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	30
2, 4, 4 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 4, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 5, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3, 4, 4 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3, 4, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3, 5, 5 - トリメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 3, 4, 4 - テトラメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 3, 4, 5 - テトラメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2, 3, 5, 5 - テトラメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	40
3 - プロピル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3 - イソプロピル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 2 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 3 - プロピル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 3 - メチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3, 4 - ジエチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 3 - プロピル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 4 - ジメチル - 2, 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	50

3 - エチル - 2 , 5 - ジメチル - 2 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 , 4 , 4 - トリメチル - 2 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 , 4 , 5 - トリメチル - 2 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
2 , 5 - ジメチル - 3 - プロピル - 2 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
2 , 4 , 4 - トリメチル - 3 - プロピル - 2 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
2 , 5 , 5 - トリメチル - 3 - プロピル - 2 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
2 , 4 , 5 - トリメチル - 3 - プロピル - 2 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
3 , 4 - ジエチル - 2 - メチル - 2 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
2 - プロピル - 1 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	10
2 - ブチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
4 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
4 - メチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
3 - メチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
3 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
2 , 2 , 4 , 6 , 6 - ペンタメチル - 3 , 5 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
2 , 5 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ヘキサンジオール ジプロピオネート	
2 , 5 - ジメチル - ヘキサ - 3 - イン - 2 , 5 - ジオール ジベンゾエート	20
ヘキサ - 3 - イン - 2 , 5 - ジオール ジベンゾエート (T)	
ヘキサ - 3 - イン - 2 , 5 - ジオール ジベンゾエート (S)	
ヘキサ - 3 - イン - 2 , 5 - ジオール ジ (2 - フランカルボキシレート)	
3 , 4 - ジブチル - 1 , 6 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
1 , 6 - ヘキサンジオール ジベンゾエート	
ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
2 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
3 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
4 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	30
5 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
6 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
3 - エチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
4 - エチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
5 - エチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
6 - エチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
3 - プロピル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
4 - プロピル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
5 - プロピル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
6 - プロピル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	40
3 - ブチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
4 - ブチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
5 - ブチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
6 - ブチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
3 , 5 - ジメチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
3 , 5 - ジエチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
3 , 5 - ジプロピル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
3 , 5 - ジブチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
3 , 3 - ジメチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	
3 , 3 - ジエチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジベンゾエート	50

ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール ジピバレート	
3 , 6 - ジメチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール ジベンゾエート	
2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール ジベンゾエート	
2 , 6 - ジメチル - 2 , 6 - ヘプタンジオール ジベンゾエート	
4 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
4 - エチル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
4 - プロピル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
5 - プロピル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
4 - ブチル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	10
4 , 4 - ジメチル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
4 , 4 - ジエチル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
4 , 4 - ジプロピル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
4 - エチル - 4 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
3 - フェニル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
4 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
5 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	
6 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール ジベンゾエート	20
5 - メチル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	
5 - エチル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	
5 - プロピル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	
5 - ブチル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	
5 , 5 - ジメチル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	
5 , 5 - ジエチル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	
5 , 5 - ジプロピル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	
5 , 5 - ジブチル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	
4 - エチル - 5 - メチル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	
5 - フェニル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	30
4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエート	
1 , 1 - シクロヘキサン ジメタノール ジベンゾエート	
1 , 2 - シクロヘキサジオール ジベンゾエート	
1 , 3 - シクロヘキサジオール ジベンゾエート	
1 , 4 - シクロヘキサジオール ジベンゾエート	
1 , 1 - ビス (ベンゾイルオキシエチル) シクロヘキサン	
1 , 4 - ビス (ベンゾイルオキシメチル) シクロヘキサン	
1 , 1 - ビス (ベンゾイルオキシメチル) - 3 - シクロヘキセン	40
1 , 1 - ビス (プロピオニルオキシメチル) - 3 - シクロヘキセン	
9 , 9 - ビス (ベンゾイルオキシメチル) フルオレン	
9 , 9 - ビス ((m - メトキシベンゾイルオキシ) メチル) フルオレン	
9 , 9 - ビス ((m - クロロベンゾイルオキシ) メチル) フルオレン	
9 , 9 - ビス ((p - クロロベンゾイルオキシ) メチル) フルオレン	
9 , 9 - ビス (シンナモイルオキシメチル) フルオレン	
9 - (ベンゾイルオキシメチル) - 9 - (プロピオニルオキシメチル) フルオレン	
9 , 9 - ビス (プロピオニルオキシメチル) フルオレン	
9 , 9 - ビス (アクリロイルオキシメチル) フルオレン	50

9, 9 - ビス(ピバリルオキシメチル)フルオレン
 9, 9 - フルオレン ジメタノール ジベンゾエート

1, 2 - フェニレン ジベンゾエート
 1, 3 - フェニレン ジベンゾエート
 1, 4 - フェニレン ジベンゾエート
 2, 2' - ビフェニレン ジベンゾエート
 ビス(2 - ベンゾイルオキシナフチル)メタン

1, 2 - キシレンジオール ジベンゾエート
 1, 3 - キシレンジオール ジベンゾエート
 1, 4 - キシレンジオール ジベンゾエート
 2, 2' - ビフェニルジメタノール - ジピバレート
 2, 2' - ビフェニルジメタノール - ジベンゾエート
 2, 2' - ビフェニルジメタノール - ジプロピオネート
 2, 2' - ビナフチルジメタノール - ジベンゾエート
 ペンタエリトリオール - テトラベンゾエート

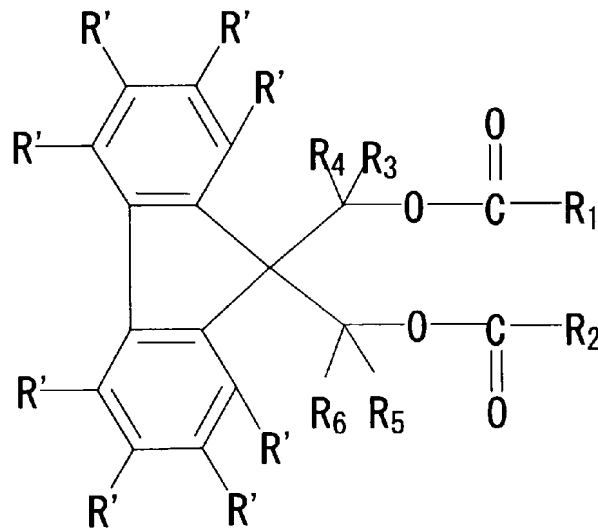
1, 2, 3 - プロパントリオール - トリベンゾエート、
 を含むが、これに限定されない。

【0037】

式(III)のポリオールエステル化合物は、式(III)：

【0038】

【化7】



(III)

【0039】

[式中、 $R_1 \sim R_6$ は、式(I)において定義されたとおりであり、 R' は同じかまたは異なることが可能であり、かつ水素、ハロゲン原子、直鎖または分枝した $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ のアルカリール、または $C_7 \sim C_{20}$ のアラルキルを表す]の化合物からなる群より選ばれることが可能である。

【0040】

式(III)の化合物においては、好ましくは R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は、すべてが同時に水素であることはない。さらに好ましくは、 R_3 および R_4 、 R_5 および R_6

10

20

30

40

50

の少なくとも一つは、各々、ハロゲン置換、または非置換の、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖または分枝アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ のアリール、および $C_7 \sim C_{10}$ のアルカリアル、または $C_7 \sim C_{10}$ のアラルキル基からなる群より選ばれる。最も好ましくは、 R_3 および R_4 、 R_5 および R_6 の少なくとも一つは、各々、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、フェニル、またはハロフェニルからなる群より選ばれる。

【0041】

式(III)の化合物においては、 R_1 および R_2 は好ましくは、ベンゼン環上の炭素原子が酸素原子および/または窒素原子からなるヘテロ原子によって任意に置換されている、フェニルか、またはアルキルもしくはアルコキシもしくはハロゲンにより置換されたフェニル、のようなベンゼン環含有基；ビニル、プロペニル、スチリルのような、アルケニルかまたはフェニル置換アルケニル；メチル、エチル、プロピル等のようなアルキル、からなる群より選ばれる。さらに好ましくは、 R_1 および R_2 の少なくとも一つがベンゼン環含有基であり、さらになお好ましくは、 R_1 および R_2 の双方がベンゼン環含有基であり、最も好ましくは、 R_1 および R_2 は、フェニル、ハロフェニル、アルキルフェニル、およびハロアルキルフェニルからなる群より独立して選ばれる。

10

【0042】

式(III)の化合物の実例は：

9,9-ビス(ベンゾイルオキシメチル)フルオレン

9,9-ビス(*m*-メトキシベンゾイルオキシ)メチル)フルオレン

9,9-ビス(*m*-クロロベンゾイルオキシ)メチル)フルオレン

9,9-ビス(*p*-クロロベンゾイルオキシ)メチル)フルオレン

9,9-ビス(シンナモイルオキシメチル)フルオレン

9-(ベンゾイルオキシメチル)-9-(プロピオニルオキシメチル)フルオレン

9,9-ビス(プロピオニルオキシメチル)フルオレン

9,9-ビス(アクリロイルオキシメチル)フルオレン

9,9-ビス(ピパリルオキシメチル)フルオレン

9,9-フルオレン ジメタノール ジベンゾエート

およびその他を包含するが、これに限定されない。

20

【0043】

上述のポリオールエステル化合物は、本質的に既知の方法により、合成されることが可能であり、たとえば、式(IV)のポリオールと、酸、ハロゲン化アシル、または酸無水物とを用いたエステル化は、対応するポリオールエステルを生じることが可能である、



[式中、A、 $R_3 \sim R_6$ は、式(I)において定義された通りである]。

30

【0044】

式(IV)のポリオールは、この技術において既知のプロセスにより合成されることが可能であり、たとえば、9,9-ビス(ヒドロキシメチル)フルオレンの合成については、アクタ-ケミカ-スカンジナビカ(Acta Chemica Scandinavica)、1967年、第21巻、p.718-720、および二塩基アルコールの製造法についてはCN1141285Aを参照することができる。

40

【0045】

本発明によるオレフィン重合用の固形触媒成分は、好ましくは、チタン化合物、マグネシウム化合物、および式(I)~(III)の化合物からなる群より選ばれるポリオールエステル化合物の反応生成物を含んでなる。

【0046】

上記マグネシウム化合物は、マグネシウムの二ハロゲン化物、二ハロゲン化マグネシウムのアルコール付加化合物もしくは水和物、二ハロゲン化マグネシウムの一つのハロゲン原子をアルコキシ基もしくはハロアルコキシ基を用いて置換することによって形成される誘導体、またはそれらの混合物からなる群より選ばれる。上記二塩化マグネシウムは、好

50

ましくは活性状態にある $MgCl_2$ であり、チーグラ - ナッター触媒の一つとして多くの特許文書において周知である。

【0047】

上記チタン化合物は、一般式 $TiX_n(OR)_{4-n}$ [式中、Rは1-20個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルであり、Xはハロゲンであり、nは1と4の間である]を有する。チタン化合物は、好ましくは $TiCl_4$ または $TiCl_3$ である。

【0048】

本発明による固形触媒成分は、種々のプロセスにより調製されることが可能である。

【0049】

一つのプロセスによれば、無水二塩化マグネシウムと、式(I)~(III)の化合物からなる群より選ばれるポリオールエステル化合物が、二塩化マグネシウムを活性化する条件下にすり合わされる。そのようにして得られた生成物は、上記のチタン化合物を過剰量用いて、80~135において一回以上処理されることが可能であり、次いで炭化水素溶媒により、実質的に塩化物イオンのない洗液になるまで洗浄される。さらなるプロセスによれば、無水二塩化マグネシウムと、チタン化合物、および式(I)~(III)の化合物からなる群より選ばれるポリオールエステル化合物は、すり合わされる。そのようにして得られた生成物は、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロメタンといったハロゲン化炭化水素を用いて、40と前記ハロゲン化炭化水素の沸点との間の温度において、1~4時間にわたって処理され、次いで、典型的には、ヘキサンのような不活性溶媒で洗浄され、固形触媒成分を生じる。

【0050】

もう一つのプロセスによれば、二塩化マグネシウムは、この技術において周知のプロセスによりあらかじめ活性化され、次いで過剰の上記のチタン化合物により、80-135において処理され、反応混合物は式(I)-(III)のポリオールエステル化合物を含有する。チタン化合物を用いる処理は、数回にわたり行なわれることが可能である。結果として得られる固体は、遊離のチタン化合物を除去するためにヘキサンで洗浄される。

【0051】

もう一つのプロセスによれば、マグネシウムのアルコラートまたはクロロアルコラート、特にUS4,220,554によって生成されたマグネシウムのクロロアルコラートは、式(I)~(III)のポリオールエステル化合物を含有する過剰のチタン化合物と、溶液中において、約80~135の温度において反応される。好ましいプロセスによれば、式 $TiX_n(OR)_{4-n}$ [式中、Rは互いに独立して、1~20個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルであり、Xはハロゲンであり、nは1と4の間の値である]の化合物、好ましくは $TiCl_4$ は、式 $MgCl_2-pROH$ [式中、pは0.1と6の間、好ましくは2と3.5の間の値であり、Rは1~18個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルである]の付加化合物と反応して、固形触媒成分を調製する。付加化合物は、以下のプロセスに従って球形に有利に調製されることが可能である：アルコールは、付加化合物と混和性のない不活性化炭化水素の存在下に、二塩化マグネシウムと混合され、乳濁液は急冷されて、付加化合物を球状粒子の形状に凝固する。このプロセスに従って製造された球形の $MgCl_2-pROH$ 付加化合物の実例は、USP4,399,054およびUSP4,469,648に記述された。このようにして得られた付加化合物は、チタン化合物と直接に反応されるか、またはチタン化合物と反応される前に、80から130までの温度において熱調節式脱アルコール処理され、アルコールのモル数が一般に3未満の、好ましくは0.1から2.5までの付加化合物を得ることが可能である。付加化合物(脱アルコールされたかまたはそのような物)は、冷たい $TiCl_4$ (一般には0)中に懸濁されることが可能であり、80から130までの温度へのプログラム化された加熱および、前記温度での0.5~2時間の保持により、チタン化合物と反応される。 $TiCl_4$ 化合物による処理は、1回以上行なわれることが可能である。 $TiCl_4$ による処理の間、式(I)~(III)のポリオールエステル化合物が添加されることが可能であり、この処理もまた1回以上繰り返されることが可能である。

【0052】

本発明の固形触媒成分を調製するためのもう一つのプロセスは、マグネシウム ジアルコキシドまたはマグネシウム ジアリアルオキシドといった、マグネシウム ジヒドロカルビルオキシル化合物を、上記のチタン化合物の溶液を用いて、芳香族炭化水素溶媒（トルエン、キシレンのような）中で、80から130までの温度においてハロゲン化する段階を含んでなる。芳香族溶媒中でのチタン化合物溶液を用いた処理は、1回以上繰り返されることが可能であり、1回以上のこのような処理を通じて、式（I）～（III）のポリオールエステル化合物が溶液へ添加されることが可能である。

【0053】

本発明の固形触媒成分はまた、US 4784983において開示された固形チタン含有触媒成分の製造のためのプロセスにより、以下のように調製されることも可能である：

まず、マグネシウム化合物は、有機エポキシ化合物、有機リン化合物、および不活性希釈剤からなる溶媒系中に溶解されて均一な溶液を成し、次に、この溶液はチタン化合物と混合され、固体は沈殿助剤の存在下に沈殿される。得られた固体は、前記ポリオールエステル化合物により処理され、固体上にそれを析出させ、かつ、必要であれば固体はチタン化合物および不活性希釈剤により再度処理されることが可能であり、固形のチタン含有触媒成分を生じる。前記沈殿助剤は、有機酸無水物、有機酸、エーテル、およびケトンの中の一つである。個々の原料は、1モルのハロゲン化マグネシウムあたり、有機エポキシ化合物については0.2から10モル、有機リン化合物については0.1から3モル、沈殿助剤については0.03から1.0モル、およびハロゲン化チタンおよびその誘導体については0.5から150モルの量にて使用されることが可能である。

【0054】

本発明の固形触媒成分を調製するためのもう一つのプロセスは：マグネシウムを、アルコール、エーテルなどといった供与体化合物中に溶解して均一な溶液を形成すること、溶液をチタン化合物と混合すること、およびそれらを反応させて再沈殿させること、を含んでなる。このプロセスは、EP 0452156において開示された。さらに、本発明の固形触媒の調製プロセスについては、US 4866022およびUS 4829037を参照することができる。これらのプロセスにおいては、本発明の式（I）～（III）のポリオールエステル化合物は、マグネシウム化合物とチタン化合物を接触させる前、最中、または後に、反応系へ添加されることが可能である。

【0055】

いずれの調製プロセスにおいても、式（I）～（III）のポリオールエステル化合物は、そのまま直接に添加されるか、または任意に、たとえば、固形触媒成分を調製する過程において、エステル化またはエステル交換反応といった既知の化学反応によりポリオールエステル化合物に転換されることが可能な、適当な前駆物質を使用することにより、イン-シトゥにおいて調製されることが可能である。一般に、ポリオールエステル化合物は、ポリオールエステル化合物のMg化合物に対するモル比が、0.01から5まで、好ましくは0.05から1.0までの範囲内にあるような量で使用される。

【0056】

一般に、本発明の固形触媒成分は、固形触媒成分の全重量に基づき、0.5から10重量パーセントまでのチタンと、1から30重量パーセントまでのマグネシウム、2から65重量パーセントまでのハロゲン、および2から40重量パーセントまでのポリオールエステル化合物を含んでなる。

【0057】

さらに、他の既知の電子供与体化合物と、本発明のポリオールエステル化合物と一緒に用いられた場合、非常に興味深い結果が得られること、たとえばより広い分子量分布を有するポリオールエステルが得られることが判明し、このこともまた本発明のもう一つの目的をなす。他の電子供与体化合物は、エーテル、式（I）～（III）のポリオールエステル化合物以外の有機モノ-もしくはポリ-カルボン酸エステル、およびアミンからなる群より選ばれることが可能である。他の電子供与体化合物の量は、電子供与体化合物

全量の 5 から 95 モルパーセントまでの範囲内であることが可能である。

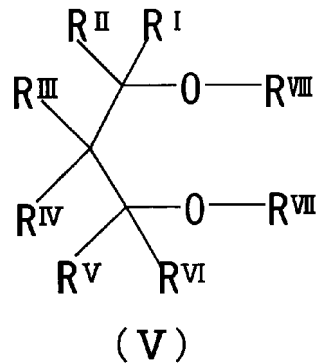
【0058】

好ましくは、本発明のポリオールエステル化合物と結合されることが可能な、前記他の電子供与体化合物は：

式(V)の1,3-プロパンジオール ジエーテル

【0059】

【化8】



10

20

【0060】

[式中、 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 、および R^{VI} は、同じかまたは異なってよく、水素化、または1~18個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルを表し、 R^{VII} および R^{VIII} は、同じかまたは異なってよく、1~18個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルを表し、かつ $R^I \sim R^{VI}$ の二以上は、結合されて飽和または不飽和の、単環または多環を形成することが可能である]の1,3-プロパンジオール ジエーテル；および

式(I)~(III)のポリオールエステル化合物以外の有機モノもしくはポリ-カルボン酸エステル、特にフタラート、

30

からなる群より選ばれる。

【0061】

好ましくは、上記の式(V)において、 R^{VII} および R^{VIII} は独立して $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 R^{III} および R^{IV} は不飽和の縮合環を形成し、かつ R^I 、 R^{II} 、 R^V 、および R^{VI} は水素である。

【0062】

式(V)の化合物は、たとえば、EP0395083において開示された1,3-ジエーテル化合物であることが可能であり：

2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン；

2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン；

40

2-sec-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン；

2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン；

2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン；

2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン；

2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン；

2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン；

2-ジフェニルメチル-1,3-ジメトキシプロパン；

2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン；

2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン；

2-(p-t-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン；

50

- 2, 2 - ジシクロヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ジシクロペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ジエチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ジプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ジイソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ジブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - メチル - 2 - ベンジル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - メチル - 2 - シクロヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ; 10
- 2, 2 - ビス (p - クロロフェニル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ビス (2 - シクロヘキシルエチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - (2 - エチルヘキシル) - 2 - メチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ジフェニル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ジベンジル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ビス (シクロヘキシルメチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - イソブチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - イソプロピル - 2 - (1 - メチルブチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - (1 - メチルブチル) - 2 - s e c - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ; 20
- 2, 2 - ジ - s e c - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2, 2 - ジ - t - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - イソプロピル - 2 - フェニル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - s e c - ブチル - 2 - フェニル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - ベンジル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - ベンジル - 2 - s e c - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - ベンジル - 2 - フェニル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - シクロペンチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - s e c - ブチル - 2 - シクロペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ; 30
- 2 - シクロヘキシル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - s e c - ブチル - 2 - シクロヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - s e c - ブチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 2 - シクロヘキシル - 2 - シクロヘキシルメチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) シクロペンタジエン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラフェニルシクロペンタジエン ;
- ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラフルオロシクロペンタジエン ; 40
- ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 3, 4 - ジシクロペンチルシクロペンタジエン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - インデン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 4, 7 - ジメチルインデン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 4 - フェニルインデン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチル - 4 - フェニルインデン ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 4, 7 - ジメチル - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデン ;
- ;
- 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 7 - メチルインデン ;
- 9, 9 - ビス (メトキシメチル) フルオレン ;
- 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - テトラメチルフルオレン ; 50

9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5, 6, 7 - ヘキサフルオロフルオレン ;
 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - ベンゾ [2, 3] インデン ;
 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - ジベンゾ [2, 3, 6, 7] インデン ;
 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 2, 7 - ジシクロペンチルフルオレン ;
 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロフルオレン ;
 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 4 - t - ブチルフルオレン ;
 1, 1 - ビス (1' - イソプロポキシ - n - プロピル) シクロペンタジエン ;
 1 - メトキシメチル - 1 - (1' - メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエン ;
 1, 1 - ビス (- メトキシベンジル) - インデン ;
 9, 9 - ビス (- メトキシフェニル) フルオレン ;
 9, 9 - ビス (1' - イソプロポキシ - n - ブチル) - 4, 5 - ジフェニルフルオレン ;
 9, 9 - ビス (1' - メトキシエチル) フルオレン ;
 9 - (メトキシメチル) - 9 - (1' - メトキシエチル) - 2, 3, 6, 7 - テトラフルオロフルオレン ;
 1, 1 - ビス (メトキシメチル) - 2, 5 - シクロヘキサジエン ;
 1, 1 - ビス (メトキシメチル) ベンゾナフタレン ;
 7, 7 - ビス (メトキシメチル) - 2, 5 - ノルボルナジエン ;
 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 1, 4 - メチルジヒドロナフタレン ;
 9, 9 - ビス (メトキシメチル) - 9, 10 - ジヒドロアントラセン ;
 4, 4 - ビス (メトキシメチル) - 1 - フェニル - 1, 4 - ジヒドロナフタレン ;
 4, 4 - ビス (メトキシメチル) - 1 - フェニル - 3, 4 - ジヒドロナフタレン ;
 5, 5 - ビス (メトキシメチル) - 1, 3, 6 - シクロヘプタトリエンを包含する。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

前記有機カルボン酸エステルは、US 4 7 8 4 9 8 3において開示されたポリカルボン酸エステル化合物、特にフタレートであることが可能であり：ジエチル - フタレート、ジプロピル - フタレート、ジイソプロピル - フタレート、ジ - n - ブチル - フタレート、ジイソブチル - フタレート、ジアミル - フタレート、ジヘキシル - フタレート、ジオクチル - フタレート、ジノニル - フタレート、ジデシル - フタレート、ジヘプチル - フタレート、およびその他、ならびに上記のポリカルボン酸エステルのハロゲン化誘導体を包含する。

【 0 0 6 4 】

本発明の固形触媒成分は、本質的に既知のプロセスに従い、有機アルミニウム化合物と反応させることにより、オレフィン重合用の触媒に転換される。

【 0 0 6 5 】

特に、本発明の一つの目的は、オレフィン $CH_2 = CHR$ [式中、R は水素か、または $C_1 - C_6$ アルキルまたはアリールである] の重合用の触媒を提供することであり、触媒は以下の成分の反応生成物を含んでなる：

(a) Mg、Ti、ハロゲン、および本発明の式 (I) - (I I I) のポリオールエステル化合物を含んでなる、本発明の固形触媒成分；

(b) 式 $AlR_nX_3 - n$ で表される [式中、R は水素か、または 1 - 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、X はハロゲンであり、n は $1 < n \leq 3$ を満たす値である] 少なくとも一つの有機アルミニウム化合物；かつ

(c) 任意に、一以上の外部供与体化合物。

【 0 0 6 6 】

固形触媒成分 (a) の、有機アルミニウム化合物 (b) および外部の供与体化合物 (c) に対する割合は、チタン：アルミニウム：外部供与体化合物のモル比について計算すれば 1 : 5 ~ 1000 : 0 ~ 500、好ましくは、1 : 25 ~ 100 : 25 ~ 100 の範囲

内であることが可能である。

【0067】

好ましくは、有機アルミニウム化合物 (b) は、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムのような、トリアルキルアルミニウム化合物である。トリアルキルアルミニウムと、水素化アルキルアルミニウムまたは $AlEt_2Cl$ および $Al_2Et_3Cl_3$ といったハロゲン化アルキルアルミニウムとの混合物を使用することが可能である。アルキルアルミノキサンを用いることも可能である。

【0068】

特に重要な、本発明の一つの観点は：たとえ重合が外部供与体化合物 (c) の不在下に行なわれたとしても、上記の触媒を使用することにより、高いアイソタクチックインデックスを有するポリマーがなお得られることであり、たとえば、95%より高い立体規則性 (isotacticity) を有するプロピレンポリマーが得られる。この技術において周知のジカルボン酸エステル化合物が内部供与体として用いられた場合には、もし重合化が外部供与体の不在下に行なわれると、得られたポリマーは低いアイソタクチックインデックスを有するという事実を考慮すれば、この特別な性能は全く予想外である。

【0069】

非常に高いアイソタクチックインデックスを必要とする適用に関しては、外部供与体化合物の使用が普通には実用的である。外部供与体化合物 (c) は、シリコン化合物、エーテル、エステル、アミン、複素環化合物、およびケトンなどからなる群より選ばれることが可能である。

【0070】

たとえば、外部供与体化合物 (c) もまた、式 (I) ~ (III) のポリオールエステル化合物からなる群より選ばれることが可能であり、それは固形触媒成分において使用された内部電子供与体化合物と同じかまたは異なってよく、好ましくは：

2 - メチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - エチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - プロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - ブチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

(R) - 1 - フェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

(S) - 1 - フェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - メチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジプロピオネート

2 - メチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジプロピオネート

ト

2 - メチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジアセテート

2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジプロピオネート

2 - エチル - 1, 3 - ジ (t - ブチル) - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジアセテート

2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - ジメトキシメチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール ジベンゾエート

10

20

30

40

50

ト		
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジ (p - クロ	
ロベンゾエート)		
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジ (m - クロ	
ロベンゾエート)		
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジ (p - メト	
キシベンゾエート)		
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジ (p - メチ	
ルベンゾエート)		
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	モノベンゾエ	10
ート - モノプロピオネート		
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジプロピオネ	
ート		
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジアクリレ-	
ト		
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジシナミネ	
ート		
2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	2, 2' - ビ	
フェニル ジホルメート		20
2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	フタラート	
1, 3 - ジイソプロピル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジ (4 - ブチルベンゾエ	
ート)		
2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - アミノ - 1 - フェニル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロピレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 1 - フェニル - 1, 3 - ブチレン - グリコール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 5 - フェニル - 1, 3 - ブチレン - グリコール	ジピバレート	
2 - メチル - 6 - (1 - フリル) - 1, 3 - ブチレン - グリコール	ジベンゾエート	30
2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - プロピル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3 - ブチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
3, 3 - ジメチル - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
(2 S, 4 S) - (+) - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
(2 R, 4 R) - (+) - 2, 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - クロロベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (m - クロロベンゾエート)	40
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - プロモベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (o - プロモベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - t - ブチルベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	ジ (p - ブチルベンゾエート)	
2, 4 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	
2, 4 - ペンタンジオール	モノシナメート	
1, 3 - ペンタンジオール	ジプロピオネート	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール	ジ (p - クロロベンゾエート)	50

2 - メチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
2 - ブチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
2 - メチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (p - t - ブチルベンゾエート)	
2 - メチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジピバレート	
2 - メチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシナメート
2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシナメート
2 - エチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - ブチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - アリル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	10
2 - メチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシナメート
2 - メチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - エチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - プロピル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - ブチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (p - クロロベンゾエート)	
1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (m - クロロベンゾエート)	
1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (p - ブロモベンゾエート)	
1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (o - ブロモベンゾエート)	20
1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (p - t - ブチルベンゾエート)	
1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (p - ブチルベンゾエート)	
1 , 3 - ペンタンジオール	モノベンゾエート	モノシナメート
1 , 3 - ペンタンジオール	ジシナメート	
2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	ジ (イソプロピルホルメート)	
3 - メチル - 1 - トリフルオロメチル - 2 , 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 , 4 - ペンタンジオール	ジ (p - フルオロメチルベンゾエート)	
2 , 4 - ペンタンジオール	ジ (2 - フランカルボキシレート)	30
3 - ブチル - 3 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール	ジベンゾエート	
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2 - プロピル - 1 , 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2 - ブチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
2 , 2 , 4 , 6 , 6 - ペンタメチル - 3 , 5 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	40
2 , 5 - ヘキサジオール	ジベンゾエート	
ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジベンゾエート	
5 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジベンゾエート	
6 - メチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジベンゾエート	
5 - エチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジベンゾエート	
6 - エチル - ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジベンゾエート	50

5 - エチル - 4 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 3 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 4 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
2 - メチル - 5 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 3 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 4 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
3 - メチル - 5 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 3 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 4 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 5 - プロピル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	10
6 - メチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール	ジ (p - クロロベンゾエート)	
6 - メチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール	ジ (p - メチルベンゾエート)	
6 - メチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール	ジ (m - メチルベンゾエート)	
6 - メチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール	ジピバレート	
ヘプタ - 6 - エン - 2 , 4 - ジオール	ジピバレート	
3 , 6 - ジメチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール	ジベンゾエート	
4 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 - プロピル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	20
5 - プロピル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 - ブチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 , 4 - ジメチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 , 4 - ジエチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 , 4 - ジプロピル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 4 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
3 - フェニル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
3 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
4 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
5 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	30
6 - エチル - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール	ジベンゾエート	
5 - メチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 - エチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 - プロピル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 - ブチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 , 5 - ジメチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 , 5 - ジエチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 , 5 - ジプロピル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 , 5 - ジブチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	40
4 - エチル - 5 - メチル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
5 - フェニル - 4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
4 , 6 - ノナンジオール	ジベンゾエート	
9 , 9 - ビス (ベンゾイルオキシメチル)	フルオレン	
9 , 9 - ビス ((m - メトキシベンゾイルオキシ) メチル)	フルオレン	
9 , 9 - ビス ((m - クロロベンゾイルオキシ) メチル)	フルオレン	
9 , 9 - ビス ((p - クロロベンゾイルオキシ) メチル)	フルオレン	
9 , 9 - ビス (シンナモイルオキシメチル)	フルオレン	
9 - (ベンゾイルオキシメチル) - 9 - (プロピオニルオキシメチル)	フルオレン	50

9, 9 - ビス (プロピオニルオキシメチル) フルオレン
 9, 9 - ビス (アクリロイルオキシメチル) フルオレン
 9, 9 - ビス (ピパリルオキシメチル) フルオレン
 9, 9 - フルオレン ジメタノール ジベンゾエート、
 からなる群より選ばれる。

【0071】

外部供与体化合物 (c) はまた、上記の式 (V) の 1, 3 - プロパンジオール ジエーテル化合物であることが可能であり、2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、および 9, 9 - ビス (メトキシメチル) フルオレンは特に好ましい。

【0072】

もう一つのタイプの好ましい外部の供与体化合物 (c) は、式 $R^{10}_a R^{11}_b Si (OR^9)_c$ [式中、a および b は、互いに独立して 0 と 2 の間の整数であり、c は 1 と 3 の間の整数であり、 $a + b + c$ の和は 4 であり； R^{10} 、 R^{11} 、および R^9 は、互いに独立して、任意にヘテロ原子を含有する $C_1 - C_{18}$ のヒドロカルビルである] のシリコン化合物である。前記シリコン化合物は、特に好ましくは、a が 1 であり、b が 1 であり、かつ c が 2 であって、 R^{10} および R^{11} の少なくとも一つが、3 ~ 10 個の炭素原子を有し、任意にヘテロ原子を含有する、分枝したアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、アリール基からなる群より選ばれ、 R^9 は $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、特にメチルである、上式のシリコン化合物である。

【0073】

適当なシリコン化合物の実例は、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ - n - ブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル - t - ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、(2 - エチルピペリジル) (2 - t - ブチル) ジメトキシシラン、(1, 1, 1 - トリフルオロプロパン - 2 - イル) (2 - エチルピペリジル) ジメトキシシラン、および (1, 1, 1 - トリフルオロプロパン - 2 - イル) メチルジメトキシシランを含むが、これに限定されない。

【0074】

さらに、好ましいシリコン化合物は、a が 0 であり、b が 1 であり、かつ c が 3 であって、 R^{11} が、ヘテロ原子を含有する分枝したアルキル、またはシクロアルキル基であり、かつ R^9 はメチル基である、上式のシリコン化合物でもよい。このようなシリコン化合物の実例は、シクロヘキシルトリメトキシシラン、t - ブチルトリメトキシシラン、および t - ヘキシルトリメトキシシランを含む。

【0075】

もう一つのタイプの好ましい外部電子供与体化合物 (c) は、ベンゾエートである。このことが、本発明の触媒の特徴の一つであることは、特に注目に値する。一般に、先行技術の触媒と、プロピレン重合における外部電子供与体としてのベンゾエート化合物との組合せを利用する場合、得られるポリマーは立体規則性が低く、触媒の重合活性もまた低い。しかしながら、本発明の固形触媒成分と、プロピレン重合における外部電子供与体としてのベンゾエート化合物との組合せを利用すると、非常に高い重合活性が達成され、得られたポリマーは比較的高い立体規則性をもつことが可能である。

【0076】

もし使用される場合には、供与体化合物 (c) は、有機アルミニウム化合物 (b) の外部供与体化合物 (c) に対するモル比が、約 0.1 から約 500 まで、好ましくは約 1 から約 300 まで、さらに好ましくは約 3 から約 100 までの範囲内であり、固形触媒成分 (a) に含有されるチタン対外部供与体化合物 (c) のモル比が、1 : 0 - 500、好ましくは 1 : 25 - 100 の範囲内にあるような量で使用されることが可能である。前文に議論されたように、オレフィン、特にプロピレンの重合において使用される場合、本発明の触媒は非常に高いアイソタクチックインデックスをもつポリマーを高収率で生成することが可能であり、良好な性能バランスを示している。

10

20

30

40

50

【0077】

「重合」という用語は、本文において用いられたように、単独重合および共重合を包むことを意図している。「ポリマー」という用語は、本文において用いられたように、ホモポリマー、コポリマー、およびターポリマーを含むことを意図している。

【0078】

本発明の触媒は、前文に定義されたオレフィン $CH_2 = CHR$ の重合において使用可能であり、オレフィン例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、および1-オクテンを含む。特に、前記触媒は以下の生成物などを生成するべく用いることが可能である：高密度ポリエチレン(HDPE、 $0.940 g/cm^3$ より高い密度を有する)であり、エチレンホモポリマーおよび、エチレンと3-12個の炭素原子を有する-オレフィンとのコポリマーを含む；直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE、 $0.940 g/cm^3$ より低い密度を有する)、および非常に低密度および超低密度のポリエチレン(VLDPEおよびULDPE、それぞれ $0.920 g/cm^3$ より低い密度、 $0.880 g/cm^3$ の低さの密度を有する)であり、エチレンと、3-12個の炭素原子を有する-以上の-オレフィンとのコポリマーからなり、エチレンに由来するユニットのモル含有量は、80%より高い；エチレンおよびプロピレンの弾性コポリマーであり、エチレンおよびプロピレン、ならびに少量の割合のジオレフィンからなる弾性ターポリマーであり、エチレンに由来するユニットの重量含有量は、約30%と70%の間である；プロピレンおよびエチレンおよび/または他の-オレフィンからなる、アイソタクチック-ポリプロピレンおよび結晶性コポリマーであり、プロピレンに由来するユニットの含有量は85重量%よりも高い(ランダムコポリマー)；衝撃性プロピレンポリマーであり、プロピレンと、プロピレンおよびエチレンからなるエチレン含有量が40重量%までの混合物との連続的な重合により製造される；プロピレンと1-ブテンとのコポリマーであり、10から40重量%までといった多量の、1-ブテンに由来するユニットを含有する。本発明の触媒を用いることによって製造されたプロピレンポリマーが、非常に広い分子量分布(MWD)および非常に高いアイソタクチックインデックスを示すことは、特に有意である。

【0079】

本発明の触媒は、連続重合およびバッチ重合を含めた、様々な既知のオレフィン重合プロセスにおいて使用可能である。たとえば、重合は希釈剤としての不活性な炭化水素溶媒を用いたスラリーにおいて、あるいは反応媒体としてプロピレンなどの液体モノマーを用いたバルクにおいて、行なわれることが可能である。別法として、重合は-以上の流動層式、または機械攪拌層式反応器内の気相において行なわれてもよい。

【0080】

重合反応は、一般に20から120、好ましくは40から80までの温度において行なわれる。気相において重合が行なわれる場合、作動圧力は通常0.5から10融点aまで(絶対圧力、以下同)、好ましくは1から5融点aまでの範囲内にある。バルク重合においては、作動圧力は、通常1から6融点aまで、好ましくは1.5から4融点aまでの範囲内にある。連鎖移動剤として作用する水素または他の化合物は、ポリマーの分子量を調節するべく用いられることが可能である。

【0081】

本発明の触媒は、重合用反応器へ直接添加されることが可能である。別法として、触媒は、第一の反応器へ添加される前に前重合されてもよい。「前重合された触媒」という用語は、本文において用いられたように、低い転換率での重合を受けた触媒を意味することを意図している。本発明によれば、前重合された触媒は、本発明の固形触媒成分を用いてオレフィンを前重合することによって得られたプレポリマーを含んでなり、前重合の転換率は、固形触媒成分1グラムあたり、オレフィンポリマー約0.1から1000グラムの範囲内である。

【0082】

上記のオレフィンと同等の少なくとも一つの-オレフィンを、前重合において、好ま

10

20

30

40

50

しくはエチレンまたはプロピレンとともに使用することが可能である。とりわけ、エチレンまたはエチレン混合物を、一以上の - オレフィンとともに、20モル%までの量で、前重合反応において使用することは特に好ましい。好ましくは、前重合された固形触媒成分の転換率は、固形触媒成分1グラムあたり、約0.2から約500グラムの範囲内である。

【0083】

前処理のプロセスは、液相または気相において、-20から80まで、好ましくは0から50の温度において行なわれることが可能である。前重合プロセスの圧力は、一般に0.01から10融点aの範囲内であり、前重合の時間は、用いられた前重合の温度および圧力、ならびに必要とされる転換率に依存する。前重合の段階は、連続した重合プロセスの一部としてオンラインで行なわれるか、またはバッチ操作において別々に行なわれることが可能である。

10

【実施例】

【0084】

以下の実施例は、本発明についてさらに記述しているが、どのような方法においても本発明を制限するものではない。

【0085】

試験法：

1. 融点：XT4A顕微融点測定装置（温度調節タイプ）。
2. 核磁気共鳴の測定：¹H-NMR用のブリュケ（Bruker）dmx300核磁気共鳴スペクトロメーター（300MHz、他に指定のない限り、溶媒はCDCl₃、TMSは内部標準として使用され、測定温度は300Kである）。
3. ポリマーの分子量および分子量分布（MWD）（MWD = Mw / Mn）：PL-GPC220を用いたゲル浸透クロマトグラフィーによりトリクロロベンゼンを溶媒として、150において測定された（標準試料：ポリスチレン、流速：1.0ml/分、カラム：3xPIゲル10μm M1xED-B 300x7.5nm）。
4. ポリマーの立体規則性（isotacticity）：ヘプタン抽出法（6時間のヘプタン沸騰抽出）により、以下の手順により測定された：2gの乾燥ポリマー試料は、抽出器内で、沸騰ヘプタンにより6時間にわたって抽出され、次いで残留物質は一定量まで乾燥され、残留ポリマーの重さ（g）の、2に対する割合が立体規則性としてみなされる。
5. メルトインデックス：ASTM D1238-99に従って測定された。

20

30

【0086】

合成実施例1-90

【0087】

合成実施例1 1, 2, 3-プロパントリオール トリベンゾエートの合成

3.7gの1, 2, 3-プロパントリオールに対し、50mlのテトラヒドロフランを添加し、次いで14.5mlのピリジンを攪拌しながら添加した。結果として得られた均一な混合物に対し、17.4ml（0.15mol）の塩化ベンゾイルが添加され、混合物は室温において1時間攪拌され、次いで6時間加熱還流された。反応終了後ただちに40mlの水が添加され、生じた塩が溶解された。混合物はトルエンで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水により2回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過された。溶液は除去されて白色の固体を生じた。酢酸エチルからの再結晶化は、1, 2, 3-プロパントリオール トリベンゾエートを白色の結晶として析出し、収率は89%であり、融点は67~69であった。

40

¹H NMR (ppm) : 4.73 (d, 4H, CH₂), 5.83 (m, 1H, CH), 7.41 - 8.07 (m, 15H, 芳香環H)。

【0088】

合成実施例2 1, 2-ブチレン-グリコール ジベンゾエートの合成

反応物に対し、1, 2-ブチレン-グリコール (2, 5g)、塩化ベンゾイル (7. 50

50

8 g)、ピリジン(8.8 g)、およびテトラヒドロフラン(70 ml)が添加された。反応物は混合され、4時間にわたり加熱還流され、次いで室温まで冷却された。反応系に対し、無機相が透明になるまで水が添加された。有機相が分離された。無機相はエチルエーテルにより抽出された。合わされた有機相は水で洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。濃縮後、3.95 gの生成物が分離された。¹H-NMR: (ppm) 1.0 - 1.1 (3H)、1.7 - 1.9 (2H)、4.4 - 4.6 (2H)、5.4 - 5.5 (1H)、および7.4 - 8.2 (10H)。

【0089】

合成実施例3 2,3-ブチレン-グリコール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例2に記述されたものと同様であり、2,3-ブチレン-グリコールから4.4 gの生成物が得られた。¹H-NMR: (ppm) 1.4 - 1.6 (6H)、5.3 - 5.5 (2H)、7.4 - 8.2 (10H)。

【0090】

合成実施例4 1,2-フェニレン-ジベンゾエートの合成

5.5 gのピロカテコールに対し、50 mlのテトラヒドロフランおよび12.1 mlのピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、14.5 mlの塩化ベンゾイルが徐々に添加され、反応物は室温において1時間攪拌され、次いで4時間にわたり加熱還流された。次に、70 mlの水が添加され、生じた塩が溶解された。反応混合物はトルエンで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水で2回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒を除去することにより、白色の固体を生じた。酢酸エチルからの再結晶化の後、1,2-フェニレン-ジベンゾエートは白色の結晶として得られ、収率は94%であり、融点は75~77であった。

¹H-NMR: (ppm) 7.35 - 7.54 (m, 10H, 芳香環H)、8.05 - 8.12 (m, 4H, 芳香環H)。

【0091】

合成実施例5 2,4-ペンタジオール ジベンゾエートの合成

(1) 2,4-ペンタジオールの合成

2.5 gの水素化ホウ素ナトリウム、0.1 gの水酸化ナトリウム、および25 mlの水からなる混合物に対し、10 gの2,4-ジオンが溶解したメタノール溶液30 mlが、0~10において滴下された。完了後直ちに、減圧蒸留によって溶媒は除去され、残留物は40 mlの酢酸エチルを用いて15時間にわたり連続的に抽出された。溶媒は除去され、カラムクロマトグラフィーによる分離は、9.4 gの2,4-ペンタジオールを無色の液体として、90%の収率でもたらした。IRスペクトルは、 3400 cm^{-1} に強いピークを有していたが、 1700 cm^{-1} には何ら吸収のピークはなかった。このことは、還元反応が完全に行なわれたことを証明した。

(2) 2,4-ペンタジオール ジベンゾエートの合成

3.1 g (0.03 mol)の2,4-ペンタジオールに対し、30 mlのテトラヒドロフランおよび7.1 g (0.09 mol)のピリジンが添加され、次いで10.5 g (0.075 mol)の塩化ベンゾイルが攪拌しながら添加された。反応物は4時間にわたり加熱還流され、冷却され、さらに20 mlの飽和食塩水が添加された。反応混合物は酢酸エチルにより抽出され、抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過された。溶媒の除去の後、粗生成物はカラムクロマトグラフィーにより精製され、8.9 gの2,4-ペンタジオール ジベンゾエートを無色の液体として生じ、収率は95%であった。

¹H-NMR: (ppm) 1.3 - 1.4 (8H, m, CH₃)、2.0 - 2.1 (2H, m, CH₂)、5.2 - 5.3 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH)、7.3 - 8.0 (10H, m, ArH)。

【0092】

合成実施例6 (2S, 4S) - (+) - 2,4-ペンタジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例5、段階(2)に記述されたものと同様であり、3.1 gの(

2 S , 4 S) - (+) - 2 , 4 - ペンタンジオール から 8 . 9 g の標的生成物が無色の液体として得られ、収率は 9 5 % であった。

¹ H N M R : (p p m) 1 . 2 - 1 . 4 (8 H , m , C H ₃) , 2 . 0 - 2 . 1 (2 H , m , C H ₂) , 5 . 2 - 5 . 3 (2 H , m , エステルラジカルに結合した C H) , 7 . 3 - 8 . 0 (1 0 H , m , A r H) 。

【 0 0 9 3 】

合成実施例 7 (2 R , 4 R) - (+) - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、(2 S , 4 S) - (+) - 2 , 4 - ペンタンジオール が、(2 R , 4 R) - (+) - 2 , 4 - ペンタンジオールに差し替えられたことを除いて、合成実施例 6 に記述されたものと同様であった。

¹ H N M R : (p p m) 1 . 3 - 1 . 4 (8 H , m , C H ₃) , 2 . 0 - 2 . 1 (2 H , m , C H ₂) , 5 . 2 - 5 . 3 (2 H , m , エステルラジカルに結合した C H) , 7 . 3 - 8 . 0 (1 0 H , m , A r H) 。

【 0 0 9 4 】

合成実施例 8 ペンタエリトロール テトラベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例 1 に記述されたものと同様であり、目標生成物は、4 . 1 g のペンタエリトロールから白色の固体として得られ、収率は 8 9 % であり、融点は 9 5 ~ 9 7 であった。

¹ H N M R : (p p m) 4 . 7 7 (s , 8 H , C H ₂) , 7 . 3 8 - 8 . 0 2 (m , 2 0 H , 芳香環 H) 。

【 0 0 9 5 】

合成実施例 9 2 , 4 - ペンタンジオール ジ (m - プロモベンゾエート) の合成

0 . 0 3 m o l の 2 , 4 - ペンタンジオール に対し、3 0 m l のテトラヒドロフランおよび 0 . 0 9 m o l のピリジンが添加され、次いで 0 . 0 7 5 m o l の m - クロロベンゾイル - クロライドが攪拌しながら添加された。反応物は 4 時間にわたり加熱還流され、冷却され、2 0 0 m l の飽和食塩水が添加された。反応物は酢酸エチルにより抽出され、抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過された。溶媒の除去の後、粗生成物はカラムクロマトグラフィーにより精製され、2 , 4 - ペンタジオール ジ (m - クロロベンゾエート) を無色の粘性液体として生じ、収率は 9 5 % であった。

¹ H N M R : (p p m) 1 . 3 - 1 . 4 (6 H , d , C H ₃) , 1 . 9 - 2 . 3 (2 H , m , C H ₂) , 5 . 2 - 5 . 3 (2 H , m , エステルラジカルに結合した C H) , 7 . 3 - 8 . 1 (8 H , m , A r H) 。

【 0 0 9 6 】

合成実施例 1 0 2 , 4 - ペンタンジオール ジ (p - プロモベンゾエート) の合成

合成手順は、m - クロロベンゾイル - クロライドが、p - プロモベンゾイル クロライドに差し替えられたことを除いて、合成実施例 9 に記述されたものと同様であった。2 , 4 - ペンタンジオール ジ (p - プロモベンゾエート) は無色の液体として得られ、収率は 9 0 % であった。

¹ H N M R : (p p m) 1 . 3 - 1 . 4 (6 H , d , C H ₃) , 1 . 8 - 2 . 2 (2 H , m , C H ₂) , 5 . 2 - 5 . 3 (2 H , m , エステルラジカルに結合した C H) , 7 . 4 - 7 . 9 (8 H , m , A r H) 。

【 0 0 9 7 】

合成実施例 1 1 2 , 4 - ペンタンジオール ジ (o - プロモベンゾエート) の合成

合成手順は、m - クロロベンゾイル - クロライドが、o - プロモベンゾイル - クロライドに差し替えられたことを除いて、合成実施例 9 に記述されたものと同様であった。2 , 4 - ペンタンジオール ジ (o - プロモベンゾエート) は無色の液体として得られ、収率は 9 0 % であった。

¹ H N M R : (p p m) 1 . 3 - 1 . 4 (6 H , m , C H ₃) , 2 . 0 6 - 2 . 0 9 (2 H , d , C H ₂) , 5 . 2 - 5 . 3 (2 H , m , エステルラジカルに結合した C H)

10

20

30

40

50

、 7.3 - 7.9 (8 H、 m、 A r H)。

【 0 0 9 8 】

合成実施例 1 2 2, 4 - ペンタンジオール ジ (p - n - ブチルベンゾエート) の合成

合成手順は、 m - クロロベンゾイル - クロライドが、 p - n - ブチルベンゾイル - クロライドに差し替えられたことを除いて、合成実施例 9 に記述されたものと同様であった。 2, 4 - ペンタンジオール ジ (p - n - ブチルベンゾエート) は無色の液体として得られ、収率は 9 0 % であった。

¹ H N M R : (p p m) 0 . 9 1 - 0 . 9 8 (6 H、 m、 C H ₃)、 1 . 3 - 1 . 4 (8 H、 m、 ブチルの C H ₂)、 1 . 5 - 1 . 6 (6 H、 m、 C H ₃)、 2 . 0 - 2 . 1 (2 H、 t、 C H ₂)、 2 . 6 - 2 . 7 (4 H、 t、 ブチルの C H ₂)、 5 . 2 - 5 . 3 (2 H、 m、 エステルラジカルに結合した C H)、 7 . 1 - 8 . 0 (8 H、 m、 A r H)

10

【 0 0 9 9 】

合成実施例 1 3 2, 4 - ペンタンジオール モノベンゾエート モノシンナメートの合成

0 . 0 3 m o l の 2, 4 - ペンタジオール に対し、 3 0 m l のテトラヒドロフランおよび 0 . 0 4 m o l のピリジンが添加され、次いで 0 . 0 3 m o l の塩化ベンゾイルが攪拌しながら添加された。反応物は 4 時間にわたり加熱還流され、冷却された。次いで、反応物に対し、 2 0 m l のテトラヒドロフランおよび 0 . 0 5 m o l のピリジンが、続いて 0 . 0 4 m o l のシンナミル クロライドが攪拌しながら添加された。反応物は 4 時間にわたり加熱還流され、冷却され、 2 0 m l の飽和食塩水が添加された。反応混合物は酢酸エチルで抽出され、抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過された。溶媒の除去の後、粗生成物はカラムクロマトグラフィーにより精製され、 2, 4 - ペンタンジオール モノベンゾエート - モノシンナメートを無色の液体として生じた。収率は 8 9 % であった。

20

¹ H N M R : (p p m) 0 . 8 - 1 . 4 (8 H、 m、 C H ₃)、 1 . 9 - 2 . 1 (1 H、 m、 C H)、 5 . 1 - 5 . 3 (2 H、 m、 エステルラジカルに結合した C H)、 6 . 2 - 8 . 0 (1 2 H、 m、 A r H および = C H -)。

30

【 0 1 0 0 】

合成実施例 1 4 2, 4 - ペンタンジオール ジシンナメートの合成

合成手順は、 m - クロロベンゾイル - クロライドが、シンナミル - クロライドで差し替えられたことを除いて、合成実施例 9 に記述されたものと同様であった。 2, 4 - ペンタンジオール ジシンナメートは無色の粘性液体として得られ、収率は 8 8 % であった。

¹ H N M R : (p p m) 1 . 2 - 1 . 3 (6 H、 m、 C H ₃)、 2 . 0 - 2 . 1 (2 H、 d、 C H ₂)、 5 . 1 - 5 . 2 (2 H、 m、 エステルラジカルに結合した C H)、 6 . 3 - 7 . 6 (1 4 H、 m、 A r H および = C H -)。

【 0 1 0 1 】

合成実施例 1 5 2, 4 - ペンタンジオール ジプロピオネートの合成

合成手順は、 m - クロロベンゾイル - クロライドが、プロピオニル - クロライドで差し替えられたことを除いて、合成実施例 9 に記述されたものと同様であった。 2, 4 - ペンタンジオール ジプロピオネートは無色の液体として得られ、収率は 9 5 % であった。

¹ H N M R : (p p m) 1 . 0 - 1 . 1 (6 H、 d、 C H ₃)、 1 . 2 1 - 1 . 2 4 (6 H、 t、 C H ₃)、 1 . 7 4 - 1 . 7 7 (2 H、 m、 C H ₂)、 2 . 2 - 2 . 3 (4 H、 m、 プロピオニルオキシの C H ₂)、 4 . 9 - 5 . 0 (2 H、 m、 エステルラジカルに結合した C H)。

40

【 0 1 0 2 】

合成実施例 1 6 2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

0 . 0 3 m o l の 2 - メチル - 2, 4 - ペンタジオール に対し、 3 0 m l のテトラヒドロフランおよび 0 . 0 9 m o l のピリジンが添加され、次いで 0 . 0 7 5 m o l の塩化

50

ベンゾイルが攪拌しながら添加された。反応物は4時間にわたり加熱還流され、冷却され、20mlの飽和食塩水が添加された。反応混合物は酢酸エチルで抽出され、抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過された。溶媒の除去の後、粗生成物はカラムクロマトグラフィーにより精製され、2-メチル-2,4-ペンタンジオール ジベンゾエートを無色の液体として生じ、収率は88%であった。

¹H NMR: (ppm) 1.42 - 1.43 (3H, d, CH₃), 1.68 (6H, s, CH₃), 2.2 - 2.7 (2H, d, CH₂), 5.53 - 5.58 (1H, m, エステルラジカルに結合したCH), 7.3 - 8.0 (10H, m, ArH)。

【0103】

合成実施例17 1,4-キシレンジオール ジベンゾエートの合成

0.03molの1,4-キシレンジオール に対し、30mlのテトラヒドロフラン および0.09molのピリジンが添加され、次いで0.075molの塩化ベンゾイルが攪拌しながら添加された。反応物は4時間にわたり加熱還流され、冷却され、20mlの飽和食塩水が添加された。反応混合物は酢酸エチルで抽出され、抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過された。溶媒の除去の後、粗生成物は酢酸エチルおよび石油エーテル(1:1、v/v)からの再結晶化により精製され、1,4-キシレンジオール ジベンゾエートを白色の固体として生じ、収率は95%であり、融点は84~85 であった。

¹H NMR: (ppm) 5.3 (4H, s, エステルラジカルに結合したCH₂), 7.4 - 8.1 (10H, m, ArH)。

【0104】

合成実施例18 ヘプタ-6-エン-2,4-ジオール ジベンゾエートの合成

水および酸素のないN₂ 雰囲気において、反応器に対し、0.02molの2,4-ジヒドロキシ-6-ヘプテン、20mlのTHF、および0.06molのピリジンが連続して添加された。次いで、反応混合物に対し、0.05molの塩化ベンゾイルがゆっくりと滴下された。添加の終了後直ちに、反応物は8時間にわたって加熱還流され、室温においてさらに12時間反応する。次いで反応混合物は濾過され、濾過ケーキは無水エチルエーテルで3回洗浄された。濾液は飽和食塩水で完全に洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒の除去により、5.1gの生成物を生じた。

¹H NMR: (ppm) 1.2 (3H, CH₃), 1.7 (2H, CH₂), 2.2 (2H, CH₂), 4.8 (2H, CH₂), 5.1 (2H, CH), 5.6 (1H, =CH-), 7.8 (10H, ArH)。

【0105】

合成実施例19 3,5-ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 3,5-ヘプタンジオール の合成

2.5gの水素化ホウ素ナトリウム、0.05gの水酸化ナトリウム、および25mlの水からなる混合物に対し、14.2gの3,5-ヘプタンジオンが溶解したメタノール溶液30mlが、0~10 において滴下添加された。完了後直ちに、減圧蒸留によって溶媒は除去され、残留物は40mlの酢酸エチルを用いて15時間にわたり連続的に抽出された。溶媒は除去され、3,5-ヘプタンジオール を、融点60~65 の白色の固体として、90%の収率でもたらした。IRスペクトルは、3400cm⁻¹に強いピークを有していたが、約1700cm⁻¹には何ら吸収のピークはなかった。このことは、還元反応が完全に行なわれたことを証明した。

(2) 3,5-ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

0.03molの3,5-ヘプタンジオール に対し、30mlのテトラヒドロフラン および0.09molのピリジンが添加され、次いで0.075molの塩化ベンゾイルが攪拌しながら添加された。反応物は4時間にわたり加熱還流され、冷却され、さらに20mlの飽和食塩水が添加された。反応混合物は酢酸エチルにより抽出され、抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過された。溶媒の除去の後、粗生成物はカラムクロマトグラフィーにより精製され、3,5-ヘプタンジオール ジベンゾエートを無色の粘性の液

10

20

30

40

50

体として生じ、収率は92%であった。

¹H NMR: (ppm) 0.9 - 1.0 (6H, m, CH₃), 1.7 - 1.8 (4H, m, エチルのCH₂), 2.0 - 2.1 (2H, m, CH₂), 5.21 - 5.37 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH), 7.3 - 8.1 (10H, m, ArH)。

【0106】

合成実施例20 2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオールの合成

合成手順は、3,5-ヘプタンジオンが、2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンで差し替えられたことを除いて、合成実施例19(1)に記述されたものと同様であり、最終生成物は減圧下の蒸留により精製された。2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオールは、無色の液体として、90%の収率で得られた。

10

(2) 2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は合成実施例19(2)に記述されたものと同様であり、無色の液体として2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオール ジベンゾエートを2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオール から、88%の収率で得た。

¹H NMR: (ppm) 0.95 - 0.99 (12H, m, CH₃), 1.9 - 2.0 (4H, m, CH₂ およびCH), 5.10 - 5.17 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH), 7.2 - 8.0 (10H, m, ArH)。

20

【0107】

合成実施例21 6-メチル-2,4-ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 6-メチル-2,4-ヘプタンジオールの合成

合成手順は、3,5-ヘプタンジオンが、6-メチル-2,4-ヘプタンジオンで差し替えられたことを除いて、合成実施例19(1)に記述されたものと同様であり、最終的に生成物は減圧下の蒸留により精製された。6-メチル-2,4-ヘプタンジオールは、無色の液体として、90%の収率で得られた。

(2) 6-メチル-2,4-ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、3,5-ヘプタンジオール が、6-メチル-2,4-ヘプタンジオール で差し替えられたことを除いて、合成実施例19(2)に記述されたものと同様であった。最終的に、6-メチル-2,4-ヘプタンジオール ジベンゾエートは無色の液体として得られ、収率は95%であった。

30

¹H NMR: (ppm) 1.42 - 1.43 (3H, d, CH₃), 1.68 (6H, s, CH₃), 2.2 - 2.7 (2H, d, CH₂), 5.53 - 5.58 (1H, m, エステルラジカルに結合したCH), 7.3 - 8.0 (10H, m, ArH)。

【0108】

合成実施例22 6-メチル-2,4-ヘプタンジオール ジ(p-メチルベンゾエート)の合成

合成手順は、塩化ベンゾイルがp-メチルベンゾイル-クロライドで差し替えられたことを除いて、合成実施例21に記述されたものと同様であった。最終的に、6-メチル-2,4-ヘプタンジオール ジ(p-メチルベンゾエート)は無色の液体として得られ、収率は95%であった。

40

¹H NMR: (ppm) 1.42 - 1.43 (3H, d, CH₃), 1.68 (6H, s, CH₃), 2.2 - 2.7 (2H, d, CH₂), 5.53 - 5.58 (1H, m, エステルラジカルに結合したCH), 7.3 - 8.0 (10H, m, ArH)。

【0109】

合成実施例23 1,4-ジ(ベンゾイルオキシメチル)シクロヘキサンの合成

0.03molの1,4-ジヒドロキリメチルシクロヘキサンに対し、30mlのテトラヒドロフランおよび0.09molのピリジンが添加され、次いで0.075molの塩化ベンゾイルが攪拌しながら添加された。反応物は4時間にわたり加熱還流され、冷却

50

され、20 ml の飽和食塩水が添加された。反応混合物は酢酸エチルで抽出され、抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過された。溶媒の除去の後、粗生成物は酢酸エチルおよび石油エーテル(2:1、v/v)からの再結晶化により精製され、1,4-ジ(ベンゾイルオキシメチル)シクロヘキサンを白色の固体として生じた。収率は95%であり、融点は111-113であった。

¹H NMR: (ppm) 1.1-1.2 (8H, m, シクロヘキサンH)、1.8-1.9 (2H, m, シクロヘキサンH)、4.2-4.3 (4H, d, CH₂)、7.4-8.1 (10H, m, ArH)。

【0110】

合成実施例24 3-メチル-2,4-ペンタンジオール ジベンゾエートの合成 10

(1) 3-メチル-2,4-ペンタンジオンの合成

0.1 mol の水素化ナトリウムに対し、100 ml の無水テトラヒドロフランが添加され、0.1 mol の2,4-ペンタンジオンが、室温においてゆっくりと1滴ずつ添加された。終了後直ちに混合物は0.5時間攪拌され、次いで0.12 mol のヨードメタンがゆっくりと1滴ずつ添加された。室温において10時間攪拌された後、20 ml の水が添加されて、固体が溶解された。混合物は酢酸エチルで抽出された。溶媒は除去された。蒸留は減圧下に行なわれ、カット分画84-86 / 4 kPa (大気圧では165-166)が集められた。収率は94%であった。

(2) 3-メチル-2,4-ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例19に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、3-メチル-2,4-ペンタンジオンから全収率86%で得られた。 20

¹H NMR: (ppm) 1.1-1.2 (3H, m, CH₃)、1.3-1.4 (6H, m, CH₃)、2.0-2.1 (1H, m, CH)、5.1-5.3 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH)、7.3-8.0 (10H, m, ArH)。

【0111】

合成実施例25 3-メチル-2,4-ペンタンジオール ジ(p-クロロベンゾエート)の合成

合成手順は、塩化ベンゾイルがp-クロロベンゾイル-クロライドで差し替えられたことを除いて、合成実施例24に記述されたものと同様であった。最終的に、3-メチル-2,4-ペンタンジオール ジ(p-クロロベンゾエート)は無色の液体として得られ、全収率は3-メチル-2,4-ペンタンジオンから83%であった。 30

¹H NMR: (ppm) 1.0-1.1 (3H, m, CH₃)、1.3-1.4 (6H, m, CH₃)、1.9-2.1 (1H, m, CH)、5.1-5.3 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH)、7.3-7.9 (8H, m, ArH)。

【0112】

合成実施例26 3-メチル-2,4-ペンタンジオール ジ(p-メチルベンゾエート)の合成

合成手順は、塩化ベンゾイルがp-メチルベンゾイル-クロライドで差し替えられたことを除いて、合成実施例24に記述されたものと同様であった。最終的に、目標生成物は白色の固体として得られ、全収率は3-メチル-2,4-ペンタンジオンから83%であり、融点は91~92であった。 40

¹H NMR: (ppm) 1.1-1.2 (3H, m, CH₃)、1.3-1.4 (6H, m, CH₃)、2.1-2.2 (1H, m, CH)、2.3-2.4 (6H, m, ArCH₃)、5.2-5.3 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH)、7.1-8.0 (8H, m, ArH)

【0113】

合成実施例27 3-ブチル-2,4-ペンタンジオール ジ(p-メチルベンゾエート)の合成

合成手順は、3-メチル-2,4-ペンタンジオールが3-ブチル-2,4-ペンタンジオールで差し替えられたことを除いて、合成実施例26に記述されたものと同様であっ 50

た。最終的に、目標生成物は無色の液体として得られ、全収率は95%であった。

¹H NMR: (ppm) 0.8 - 0.9 (3H, m, CH₃), 1.3 - 1.4 (6H, m, CH₃), 1.5 - 1.7 (6H, m, CH₂), 1.9 - 2.0 (1H, m, CH), 2.3 - 2.4 (6H, m, ArCH₃), 5.3 - 5.4 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH), 7.0 - 8.0 (8H, m, ArH)。

【0114】

合成実施例28 3-メチル-2,4-ペンタンジオール ジ(p-t-ブチルベンゾエート)の合成

合成手順は、塩化ベンゾイルがp-t-ブチルベンゾイル-クロライドで差し替えられたことを除いて、合成実施例24に記述されたものと同様であった。最終的に、3-メチル-2,4-ペンタンジオール ジ(p-t-ブチルベンゾエート)は無色の液体として得られ、全収率は3-メチル-2,4-ペンタンジオンから81%であった。

¹H NMR: (ppm) 1.1 - 1.4 (27H, m, CH₃), 2.0 - 2.1 (1H, m, CH), 5.2 - 5.4 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH), 7.4 - 8.1 (8H, m, ArH)。

【0115】

合成実施例29 3-メチル-2,4-ペンタンジオール モノベンゾエート-モノシンナメートの合成

合成手順は、合成実施例13に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性の液体として、3-メチル-2,4-ペンタンジオール から86%の収率で得られた。

¹H NMR: (ppm) 0.8 - 1.4 (9H, m, CH₃), 1.9 - 2.1 (1H, m, CH), 5.1 - 5.3 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH), 6.2 - 8.0 (12H, m, ArHおよび=CH-)。

【0116】

合成実施例30 3,3-ジメチル-2,4-ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 3,3-ジメチル-2,4-ペンタンジオール の合成

0.1molの水素化ナトリウムに対し、100mlの無水テトラヒドロフランが添加され、0.12molの3-メチル-2,4-ペンタンジオンが、室温において徐々に滴下添加された。終了後直ちに混合物は0.5時間攪拌され、次いで0.12molのヨードメタンが徐々に滴下添加された。室温において10時間攪拌された後、20mlの水が添加されて、固体が溶解された。混合物は酢酸エチルで抽出された。溶媒は除去された。蒸留は減圧下に行なわれ、カット分画82-84 / 1kPaが集められた。収率は98%であった。

(2) 3,3-ジメチル-2,4-ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例19に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、3,3-ジメチル-2,4-ペンタンジオンから全収率86%で得られた。

¹H NMR: (ppm) 1.1 - 1.2 (6H, m, CH₃), 1.3 - 1.4 (6H, m, CH₃), 5.2 - 5.3 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH), 7.4 - 8.1 (10H, m, ArH)。

【0117】

合成実施例31 3,3-ジメチル-2,4-ペンタンジオール モノベンゾエート-モノシンナメートの合成

合成手順は、合成実施例13に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性の液体として、3,3-ジメチル-2,4-ペンタンジオール から88%の収率で得られた。

¹H NMR: (ppm) 1.0 - 1.1 (6H, m, CH₃), 1.2 - 1.3 (6H, m, CH₃), 5.0 - 5.2 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH), 6.3 - 8.0 (12H, m, ArHおよび=CH-)。

【0118】

10

20

30

40

50

合成実施例 3 2 3 - エチル - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 3 - エチル - 2 , 4 - ペンタンジオンの合成

水および酸素のない N_2 雰囲気において、三口フラスコに対し、 0.066 mol のカリウム - t - ブトキシドおよび 150 ml の THF が連続して添加された。次いで、得られた反応混合物に対し、氷浴により混合物を冷却しつつ、 0.06 mol のアセチルアセトンが徐々に 1 滴ずつ撹拌しながら添加された。反応は、室温において 1 時間続けられ、次いで 0.07 mol のヨードエタンが 1 滴ずつ、室温において添加された。次いで反応は、室温においてさらに 48 時間続けられた。反応が終了した後、溶媒は蒸留により除去された。固形混合物に対し、該固形混合物が丁度完全に溶解されるまで、飽和食塩水が添加された。この溶液は、適量の無水エチルエーテルにより 3 回抽出された。有機相は合わ

10

(2) 3 - エチル - 2 , 4 - ペンタンジオールの合成

水および酸素のない N_2 雰囲気において、反応器に対し、 0.024 mol の $LiAlH_4$ および 100 ml の THF が連続して添加され、続いて、氷浴により混合物を冷却しつつ、 0.04 mol の 3 - エチル - 2 , 4 - ペンタンジオンが撹拌しながら滴下添加された。反応は、室温において 48 時間続けられた。水酸化ナトリウムの水溶液が注意深く添加されて反応が停止された。反応混合物は濾過され、ケーキは無水エチルエーテルで 3 回洗浄された。有機相は合わされ、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒の除去により、 3.4 g の生成物を生じた。

(3) 3 - エチル - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

20

水および酸素のない N_2 雰囲気において、反応器に対し、 0.02 mol の 3 - エチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、 20 ml の THF、および 0.06 mol のピリジンが連続して添加され、次いで 0.05 mol の塩化ベンゾイルがゆっくりと 1 滴ずつ添加された。添加の終了後直ちに、反応物は 8 時間にわたって加熱還流され、室温においてさらに 12 時間続けられた。反応終了後、反応混合物は濾過され、ケーキは無水エチルエーテルで 3 回洗浄された。有機相は飽和食塩水で完全に洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒の除去により、 5.1 g の生成物を生じた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) $7.25 - 8.17$ (10 H, ArH)、 $5.39 - 5.47$ (2 H, CH)、 1.80 (1 H, CH)、 1.66 (2 H, CH_2)、 $1.1 - 1.42$ (9 H, CH_3)。

30

【 0 1 1 9 】

合成実施例 3 3 3 - ブチル - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例 19 に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、3 - ブチル - 2 , 4 - ペンタンジオンから、全収率 86% で得られた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) $1.1 - 1.2$ (3 H, m, CH_3)、 $1.3 - 1.4$ (6 H, m, CH_3)、 $2.0 - 2.1$ (1 H, m, CH)、 $5.1 - 5.3$ (2 H, m, エステルラジカルに結合した CH)、 $7.3 - 8.0$ (10 H, m, ArH)。

【 0 1 2 0 】

合成実施例 3 4 3 - アリル - 2 , 4 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

ヨードエタンをプロモプロピレンに差し替えることを除き、合成実施例 3 2 に記述された手順が繰り返され、 5.3 g の目標生成物が得られた。

40

$^1\text{H NMR}$: (ppm) $7.37 - 8.13$ (10 H, ArH)、 6.0 (2 H, = CH_2)、 5.38 (1 H, CH) 5.12 (2 H, CH)、 2.49 (2 H, CH_2)、 2.27 (H, CH)、 $1.38 - 1.52$ (6 H, CH_3)。

【 0 1 2 1 】

合成実施例 3 5 4 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 4 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオンの合成

0.02 mol の水素化ナトリウムに対し、 100 ml の無水テトラヒドロフランが添加され、 0.02 mol の 3 , 5 - ペンタンジオンが、室温において徐々に滴下添加された。終了後直ちに混合物は 0.5 時間撹拌され、次いで 0.04 mol のヨードメタンが

50

徐々に滴下添加された。室温において10時間攪拌された後、20mlの水が添加された。白色の固体が沈殿された。固体は濾過され、水で洗浄され、乾燥されて4-メチル-3,5-ヘプタンジオンを白色の固体として生じ、収率は94%であり、融点は91~92であった。

(2) 4-メチル-3,5-ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例19に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、4-メチル-3,5-ヘプタンジオンから全収率79%で得られた。

¹H NMR: (ppm) 0.9-1.0 (6H, m, CH₃), 1.1-1.2 (3H, m, CH₃), 1.7-1.8 (4H, m, エチルのCH₂), 2.1-2.2 (1H, m, CH₂), 5.21-5.27 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH) 10
, 7.3-8.1 (10H, m, ArH)。

【0122】

合成実施例36 2-エチル-1,3-ヘキサジオール ジベンゾエートの合成)

合成手順は、合成実施例16に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、2-エチル-1,3-ヘキサジオール から収率91%で得られた。

¹H NMR: (ppm) 0.9-1.1 (6H, m, CH₃), 1.4-1.6 (6H, m, CH₂), 2.2-2.3 (1H, m, CH), 4.3-4.5 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH₂), 5.42-5.44 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH), 7.3-8.0 (10H, m, ArH)。

【0123】

合成実施例37 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例16に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性の液体として、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール から収率85%で得られた。

¹H NMR: (ppm) 1.01-1.07 (6H, m, CH₃), 1.1 (6H, d, CH₃), 4.1-4.2 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH₂), 5.17-5.18 (1H, d, エステルラジカルに結合したCH), 7.4-8.0 (10H, m, ArH)。

【0124】

合成実施例38 1,3-クロロヘキサジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例16に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、1,3-シクロヘキサジオール から収率95%で得られた。

¹H NMR: (ppm) 1.2-2.1 (8H, m, シクロヘキサンのCH₂), 5.1-5.4 (2H, m, エステルラジカルに結合したCH), 7.3-8.0 (10H, m, ArH)。

【0125】

合成実施例39 4-メチル-3,5-オクタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 3,5-オクタンジオンの合成

水および酸素のないN₂雰囲気において、氷浴中におかれ、添加用漏斗および還流冷却装置を具備した三口フラスコに対し、0.07molの水素化ナトリウムおよび100mlのテトラヒドロフランが連続して添加された。混合物に対し、0.06mol酢酸ブチルおよび0.03molブタノンの溶液が攪拌しながら添加された。添加の終了後直ちに、混合物は4時間にわたり加熱還流された。沸点が110未満の溶媒および組成物は、蒸留により除去された。残留物に対し、この固形組成物が丁度溶解されるまで、適量の飽和食塩水が添加された。有機相は合わされ、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は蒸留により除去され、2.4gの生成物を生じた。 40

(2) 4-メチル-3,5-オクタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例32に記述されたものと同様であり、標的産物が3,5-オクタンジオンから得られた。 50

【0126】

合成実施例 40 5 - メチル - 4 , 6 - ノナンジオール ジベンゾエートの合成

標的産物は、ブタノンの 2 - ペンタノンによる差し替えを除き、合成実施例 39 に記述されたものと同様の合成手順に従って得られた。

【0127】

合成実施例 41 1 , 3 - ジフェニル - 1 , 3 - プロパンジオール ジベンゾエートの合成

目標生成物は、合成実施例 32 に記述されたものと同様の合成手順に従って得られた。

¹HNMR : (ppm) 7.13 - 7.35 (10H, ArH)、5.7 (2H, CH)、2.6 (2H, CH₂)、2.0 (6H, CH₃)。

10

【0128】

合成実施例 42 1 , 3 - ジフェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 1 , 3 - ジフェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオールの合成

水および酸素のない N₂ 雰囲気において、三口フラスコに対し、0.066 mol のカリウム - t - ブトキシドおよび 150 ml の THF が連続して添加された。次いで、得られた反応混合物に対し、氷浴により混合物を冷却しつつ、0.06 mol のジベンゾイルメタンが攪拌しながら徐々に滴下添加された。反応は、室温において 1 時間続けられ、次いで 0.07 mol のヨードメタンが室温において滴下添加された。次いで反応は、室温においてさらに 48 時間続けられた。反応終了後、溶媒は蒸留により除去された。固形混合物に対し、該固形混合物が丁度完全に溶解されるまで、飽和食塩水が添加された。この溶液は、適量の無水エチルエーテルにより 3 回抽出された。有機相は合わされ、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去され、12 g の生成物を生じた。

20

(2) 1 , 3 - ジフェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオールの合成

合成手順は、合成実施例 32 (2) に記述されたものと同様であり、5.9 g の目標生成物が 1 , 3 - ジフェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール から得られた。

(3) 1 , 3 - ジフェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例 32 (3) に記述されたものと同様であり、7.3 g の目標生成物が 1 , 3 - ジフェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール から得られた。

30

¹HNMR : (ppm) 7.5 (20H, ArH)、5.93 (2H, CH)、1.24 (1H, CH)、0.95 (3H, CH₃)。

【0129】

合成実施例 43 1 , 3 - ジフェニル - 1 , 3 - プロパンジオール ジプロピオネートの合成

(1) 1 , 3 - ジフェニル - 1 , 3 - プロパンジオールの合成

合成プロセスは、1 , 3 - ジフェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール をジベンゾイルメタンに差し替えたことを除いて、合成実施例 42 (2) に記述されたものと同様であった。

(2) 1 , 3 - ジフェニル - 1 , 3 - プロパンジオール ジプロピオネートの合成

40

合成手順は、塩化ベンゾイルをプロピオニル - クロライドに差し替えたこと、および 1 , 3 - ジフェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール を 1 , 3 - ジフェニル - 1 , 3 - プロパンジオール に差し替えたことを除いて、合成実施例 42 (3) に記述されたものと同様であった。

¹HNMR : (ppm) 7.13 - 7.36 (10H, ArH)、5.76 (2H, CH)、2.5 (4H, CH₂)、2.11 (2H, CH₂)、1.1 (6H, CH₃)

。

【0130】

合成実施例 44 1 , 3 - ジフェニル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール ジプロピオネートの合成

50

合成手順は、塩化ベンゾイルをプロピオニル - クロライドに差し替えたことを除いて、合成実施例 4 2 に記述されたものと同等であった。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 7.25 (10H, ArH)、5.76 (2H, CH)、2.5 (4H, CH₂)、2.11 (2H, CH₂)、1.1 (6H, CH₃)。

【0131】

合成実施例 4 5 1, 3 - ジフェニル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール ジアセテートの合成

合成手順は、塩化ベンゾイルを塩化アセチルに差し替えたことを除いて、合成実施例 4 2 に記述されたものと同等であった。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 7.3 (10H, ArH)、5.6 (2H, CH)、2.4 (1H, CH)、1.0 (9H, CH₃)。 10

【0132】

合成実施例 4 6 1 - フェニル - 2 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 1 - フェニル - 2 - メチル - 1, 3 - ブタンジオールの合成

合成手順は、原料のジベンゾイル - メタンを 1 - フェニル - 1, 3 - ブタンジオンに差し替えたことを除いて、合成実施例 4 2 (1) に記述されたものと同等であった。

(2) 1 - フェニル - 2 - メチル - 1, 3 - ブタンジオールの合成

合成手順は、還元剤 LiAlH₄ が水素化ホウ素ナトリウムに差し替えられたことを除いて、合成実施例 4 2 (2) に記述されたものと同等であった。 20

(3) 1 - フェニル - 2 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例 4 2 (3) に記述されたものと同等であった。

【0133】

合成実施例 4 7 ヘプタ - 6 - エン - 2, 4 - ジオール ジピバレーートの合成

合成手順は、原料がヘプタ - 6 - エン - 2, 4 - ジオール であったこと、および塩化ベンゾイルが t - ブチルホルミル - クロライドに差し替えられたことを除いて、合成実施例 4 2 (3) に記述されたものと同等であった。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 5.6 (1H = CH -)、5.1 (2H, CH)、4.8 (2H, = CH₂)、2.2 (2H, CH₂)、1.7 (2H, CH₂)、1.2 (24H, CH₃) 30

【0134】

合成実施例 4 8 2, 2, 4, 6, 6 - ペンタメチル - 3, 5 - ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

目標生成物は、ジピバリル - メタンを出発原料として、合成実施例 4 2 に記述されたプロセスに従って合成された。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 8.0 (10H, ArH)、5.3 (2H, CH)、2.1 (1H, CH)、1.3 (21H, CH₃)

【0135】

合成実施例 4 9 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - エチル - 3, 5 - ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成 40

ヨードメタンをヨードエタンに差し替えることを除いて、合成実施例 4 8 に記述された合成プロセスが繰り返された。

【0136】

合成実施例 5 0 2 - メチル - 2 - (2 - フリル) - 1, 3 - ブタンジオール ジベンゾエートの合成

目標生成物は、2 - (2 - フリル) - 1, 3 - ブタンジオンを出発原料として、合成実施例 4 2 に記述されたプロセスに従って合成された。

【0137】

合成実施例 5 1 1, 1 - ジ(ベンゾイルオキシメチル) - 3 - シクロヘキセンの合成

合成手順は、合成実施例 1 6 に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性 50

液体として、1, 1 - ジ (ヒドロキシメチル) - 3 - シクロヘキセンから 97% の収率で得られた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.2 - 1.3 (2 H、t、シクロヘキセンの CH_2)、2.1 - 2.2 (4 H、m、シクロヘキセンの CH_2)、4.3 - 4.4 (4 H、s、 CH_2)、5.6 - 5.7 (2 H、m、二重結合 H)、7.4 - 8.2 (10 H、m、Ar H)

【 0 1 3 8 】

合成実施例 5 2 1, 1 - ジ (プロピオニルオキシメチル) - 3 - シクロヘキセンの合成

合成手順は、合成実施例 16 に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、1, 1 - ジ (ヒドロキシメチル) - 3 - シクロヘキセンおよびプロピオニル - クロライドから 92% の収率で得られた。 10

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.07 - 1.11 (6 H、t、プロピオネートの CH_3)、1.2 - 1.3 (2 H、t、シクロヘキセンの CH_2)、2.1 - 2.2 (4 H、m、シクロヘキセンの CH_2)、2.23 - 2.25 (4 H、m、プロピオネートの CH_2)、4.3 - 4.4 (4 H、m、 CH_2)

【 0 1 3 9 】

合成実施例 5 3 2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例 16 に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール から 93% の収率で得られた。 20

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 0.89 - 0.97 (6 H、m、 CH_3)、1.1 - 1.6 (8 H、m、 CH_2)、4.3 (4 H、s、エステルラジカルに結合した CH_2)、7.4 - 8.2 (10 H、m、Ar H)

【 0 1 4 0 】

合成実施例 5 4 2, 2' - ビフェニルジメタノール - ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例 52 に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性の液体として、2, 2' - ビフェニルジメタノールから 93% の収率で得られた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.0 - 1.1 (6 H、t、 CH_3)、2.2 - 2.3 (4 H、m、 CH_2)、4.8 - 4.9 (4 H、t、エステルラジカルに結合した CH_2)、7.2 - 7.5 (8 H、m、Ar H) 30

【 0 1 4 1 】

合成実施例 5 5 2, 2 - ジメトキシメチル - 1, 3 - プロパンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 2, 2 - ジヒドロキシメチル - 1, 3 - プロパンジオール ジベンゾエートの合成
0.05 mol のペンタエリトールに対し、50 ml のテトラヒドロフランおよび 0.15 mol のピリジンが添加され、次いで 0.12 mol の塩化ベンゾイルが攪拌しながら添加された。反応物は 4 時間にわたり加熱還流され、冷却され、20 ml の飽和食塩水が添加された。反応混合物は酢酸エチルで抽出され、抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒の除去の後、粗生成物はカラムクロマトグラフィーにより精製され、2, 2 - ジヒドロキシメチル - 1, 3 - プロパンジオール ジベンゾエートを無色の粘性の液体として生じ、収率は 95% であった。 40

(2) 2, 2 - ジメトキシメチル - 1, 3 - プロパンジオール ジベンゾエートの合成
0.03 mol の 2, 2 - ジヒドロキシメチル - 1, 3 - プロパンジオール ジベンゾエートに対し、30 ml のテトラヒドロフランおよび 0.15 mol のヨードメタンが添加され、次いで 0.08 mol の水素化ナトリウムが攪拌しながら添加された。反応物は室温において 10 時間攪拌された。過剰のヨードメタンは除去された。混合物に対し、10 ml の飽和食塩水が添加され、混合物は酢酸エチルにより抽出された。抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒の除去の後、粗生成物はカラムクロマトグラフィーによ 50

り精製され、2,2-ジメトキシメチル-1,3-プロパンジオール ジベンゾエートを黄色の粘性の液体として生じ、収率は85%であった。

¹H NMR: (ppm) 3.3 (6H, s, エーテルラジカル C H_3)、3.6 (4H, s, エステルラジカル C H_2)、4.5 (4H, s, エステルラジカルに結合した C H_2)、7.4 - 8.0 (10H, m, ArH)

【0142】

合成実施例56 2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例16に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール から92%の収率で得られた。

¹H NMR: (ppm) 0.93 - 0.97 (3H, t, プロピルの C H_3)、1.1 (4H, s, C H_3)、1.1 - 1.5 (4H, m, C H_2)、4.3 (4H, s, エステルラジカルに結合した C H_2)、7.4 - 8.2 (10H, m, ArH)

【0143】

合成実施例57 9,9-ビス(ベンゾイルオキシメチル)フルオレンの合成

11.3g (0.05mol)の9,9-ジヒドロキシメチルフルオレン対し、50mlのテトラヒドロフランおよび12.1ml (0.15mol)のピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、14.5ml (0.125mol)の塩化ベンゾイルが徐々に添加された。反応物は室温において1時間攪拌され、次いで4時間にわたり加熱還流された。反応終了後直ちに、70mlの水が添加され、生じた塩が溶解された。混合物はトルエンで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水で2回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去され、白色の固体を生じた。酢酸エチルからの再結晶化の後、9,9-ビス(ベンゾイルオキシメチル)フルオレンは白色の結晶として得られ、収率は89%であり、融点は144~146であった。

¹H NMR: (ppm) 4.74 (s, 4H, C H_2)、7.25 - 7.75 (m, 18H, ArH)

【0144】

合成実施例58 9,9-ビス((m-メトキシベンゾイルオキシ)メチル)フルオレンの合成

4.5g (0.02mol)の9,9-ジヒドロキシメチルフルオレン対し、30mlのテトラヒドロフランおよび4.8ml (0.06mol)のピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、6.8ml (0.04mol)のm-メトキシベンゾイル-クロライドが徐々に添加された。反応物は室温において1時間攪拌され、次いで5時間にわたり加熱還流された。反応終了後直ちに、40mlの水が添加され、生じた塩が溶解された。混合物はトルエンで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水で2回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。酢酸エチルからの再結晶化は、9,9-ビス((m-メトキシベンゾイルオキシ)メチル)フルオレンを白色の結晶として生じ、収率は78%であり、融点は129~130であった。

¹H NMR: (ppm) 3.82 (s, 6H, $\text{C H}_3\text{O}$)、4.74 (m, 4H, C H_2)、6.91 (m, 4H, ArH)、7.12 - 7.81 (m, 16H, ArH)

【0145】

合成実施例59 9,9-ビス((m-クロロベンゾイルオキシ)メチル)フルオレンの合成

合成手順は、合成実施例17に記述されたものと同様であり、目標生成物は白色の固体として、9,9-ジヒドロキシメチルフルオレンおよびm-クロロベンゾイル-クロライドから93%の収率で得られた。

¹H NMR: (ppm) 4.73 (4H, s, エステルラジカルに結合した C H_2)、7.3 - 8.0 (8H, m, ArH)

【0146】

10

20

30

40

50

合成実施例 6 0 9 - (ベンゾイルオキシメチル) - 9 - (プロピオニルオキシメチル)フルオレンの合成

4.5 g (0.02 mol) の 9,9 - ジ(ヒドロキシメチル)フルオレン対し、30 ml のテトラヒドロフランが添加され、3.3 ml (0.03 mol) のピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、2.3 ml (0.02 mol) の塩化ベンゾイルが徐々に添加され、反応物は室温において1時間攪拌され、次いで5時間にわたり加熱還流された。次いで、混合物は室温まで冷却され、20 ml のテトラヒドロフランおよび3.3 ml (0.03 mol) のピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、1.8 ml (0.02 mol) のプロピオニル - クロライドが添加され、反応物は室温において1時間攪拌され、次いで5時間にわたり加熱還流された。次いで、30 ml の水が添加され、生じた塩が溶解された。混合物はトルエンで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水で2回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。酢酸エチルからの再結晶化は、9 - (ベンゾイルオキシメチル) - 9 - (プロピオニルオキシメチル)フルオレンを白色の結晶として生じ、収率は79%であった。

10

¹H NMR: (ppm) 1.23 (t, 3H, CH₃), 2.39 (m, 2H, CH₂), 4.48 (s, 2H, COOCH₂), 4.62 (s, 2H, ベンゾイルに結合したOCH₂), 7.33 - 8.03 (m, 13H, ArH)

【0147】

合成実施例 6 1 9,9 - ビス(アクリロイルオキシメチル)フルオレンの合成

20

6.8 g (0.03 mol) の 9,9 - ジ(ヒドロキシメチル)フルオレン対し、4.3 ml (0.06 mol) のアクリル酸、および30 ml のトルエンが添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、0.2 ml 濃硫酸が添加された。反応混合物は7時間にわたり加熱還流され、反応プロセスにおいて結果として生じた水は、水分離器により分離された。混合物は70℃まで冷却され、飽和炭酸ナトリウム溶液を用いてアルカリ性に中和され、トルエンで抽出された。有機相は飽和食塩水により、中性まで洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。カラムクロマトグラフィーによる精製は、9,9 - ビス(アクリロイルオキシメチル)フルオレンを白色の固体として、収率35%で生じ、融点は73~75℃であった。

¹H NMR: (ppm) 4.48 (s, 4H, OCH₃), 5.85 - 6.43 (m, 6H, アクリルのH), 7.32 - 7.78 (m, 8H, ArH)

30

【0148】

合成実施例 6 2 2,2' - ビフェニルジメタノール - ジベンゾエートの合成

(1) ジエチル 2,2' - ビフェニルジカルボキシレートの合成

0.1 mol の 2,2' - ビフェニルジカルボン酸無水物に対し、0.3 mol のエタノール、40 ml のトルエン、および0.4 ml の濃硫酸が攪拌しながら添加された。次いで反応混合物は加熱還流され、生じた水は水分離器の使用により、水の量が理論値に達するまで除去された。反応完了後直ちに、混合物は飽和炭酸ナトリウム溶液により中和され、酢酸エチルで抽出された。上層は分離され、飽和食塩水で中性まで洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。減圧下の蒸留は、ジエチル 2,2' - ビフェニルカルボキシレートを無色の液体として生じ、収率は90%であった。

40

(2) 2,2' - ビフェニルジメタノールの合成

3 g の LiAlH₄ に対し、100 ml の無水エチルエーテルが添加された。氷浴にて冷却しつつ、強く攪拌しながら、0.05 mol の 2,2' - ビフェニルジカルボキシレートがゆっくりと1滴ずつ添加された。反応混合物は5時間にわたり加熱還流され、次いで冷却された。過剰の LiAlH₄ は、水で分解された。混合物は濾過され、濾液はエチルエーテルで抽出された。抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。カラムクロマトグラフィーは、2,2' - ビフェニルジメタノールを白色の固体として生じ、収率は75%であり、融点は98~103℃であった。IR スペクトルは 3400 cm⁻¹ に強いピークを有していたが、約 1700 cm⁻¹ には何ら吸収のピークはなか

50

った。このことは、還元反応が完全に行なわれたことを証明した。

(3) 2, 2'-ビフェニルジメタノール-ジベンゾエートの合成

0.03 mol の 2, 2'-ビフェニルジメタノールに対し、30 ml のテトラヒドロフランおよび 0.09 mol のピリジンが添加され、次いで 0.075 mol の塩化ベンゾイルが攪拌しながら添加された。反応物は 4 時間にわたり加熱還流され、冷却され、さらに 20 ml の飽和食塩水が添加された。反応混合物は酢酸エチルにより抽出され、抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。カラムクロマトグラフィーは、2, 2'-ビフェニルジメタノール-ジベンゾエートを無色の粘性の液体として生じ、収率は 93% であった。

¹H NMR: (ppm) 5.16 (4H, s, エステルラジカルに結合した CH₂) 10
、7.2 - 8.2 (18H, m, ArH)

【0149】

合成実施例 63 2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール ジベンゾエートの合成 (1) 2-イソプロピル-5-メチル-2-ヘキサナール (CN1036846C 参照) の合成

207 g のイソパレルアルデヒドおよび 26 ml の OH⁻ 型の Amberlite IR A910 樹脂 (Rohm & Haas により製造) は、加熱還流された。生じた水は水分離器を用いて除去され、反応は約 26 ml の水が集められた時点で停止された。樹脂は濾過された。減圧下の蒸留は、カット分画 85 - 90 / 20 mmHg を生じた。

(2) 2-イソプロピル-5-メチルヘキサナールの合成 20

前文で合成された 10 g の 2-イソプロピル-5-メチル-2-ヘキサナールに対し、70 ml のエタノール、1 ml の飽和 NaHCO₃ 溶液、および 0.25 g の 10% パラジウム炭素が添加された。N₂ が、続いて H₂ が導入され、装置は H₂ で充満された目盛り付きの滴定管を接続された。反応は、室温および大気圧において攪拌しながら、H₂ の吸収が計算値に達するまで続けられた。反応混合物は濾過され、濾液は次の段階に使用された。

(3) 2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール の合成

上記の濾液に対し、5.3 g の K₂CO₃ 溶解した水溶液 13.1 ml および 16.9 ml の 60% CH₂O が添加された。混合物は 7 時間にわたり加熱還流された。反応終了後直ちに、エタノールが除去された。有機相は分離され、熱水で中性まで洗浄された。減圧下の蒸留は、2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール を生じ、沸点は 165 / 20 mmHg であった。 30

(4) 2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール ジベンゾエートの合成

9.4 g (0.05 mol) の 2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール に対し、50 ml のテトラヒドロフランが添加され、12.1 ml (0.15 mol) のピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、14.5 ml (0.125 mol) の塩化ベンゾイルが徐々に添加された。反応物は室温において 1 時間攪拌され、次いで 4 時間にわたり加熱還流された。反応の終了後直ちに 70 ml の水が添加され、生じた塩を溶解した。酢酸エチルで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水で 2 回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。減圧下の蒸留は、2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール ジベンゾエートを黄色の液体として生じ、収率は 91% であった。 40

¹H NMR: (ppm) 0.88 (d, 6H, イソアミルの CH₃)、1.05 (d, 6H, イソプロピルの CH₃)、1.24 (m, 2H, イソアミルの CH₂)、1.27 (m, 2H, イソアミルの CH₂)、1.58 (m, 1H, イソアミルの CH)、2.04 (1H, m, イソプロピルの CH)、4.42 (m, 4H, 1, 3-プロパンジオールの CH₂O)、7.38 - 8.02 (m, 10H, ArH)

【0150】

合成実施例 64 2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール ジ 50

(p-クロロベンゾエート)の合成

合成手順は、合成実施例16に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、2-イソアミル-2-イソプロピル-1,3-プロパンジオールおよびp-クロロベンゾイル-クロライドから、92%の収率で得られた。

¹H NMR: (ppm) 0.86 - 0.88 (6H, d, CH₃), 1.01 - 1.04 (6H, d, CH₃), 1.2 - 1.3 (4H, m, CH₂), 1.54 - 1.57 (1H, m, CH), 2.01 - 2.04 (1H, m, CH), 4.3 - 4.4 (4H, m, エステルラジカルに結合したCH₂), 7.2 - 7.9 (8H, m, ArH)。

【0151】

合成実施例65 2-イソアミル-2-イソプロピル-1,3-プロパンジオールジ(p-メトキシベンゾエート)の合成 10

合成実施例63に記述されたプロセスに従って調製された、3.8g(0.02mol)の2-イソアミル-2-イソプロピル-1,3-プロパンジオールに対し、30mlのテトラヒドロフランが添加され、次いで4.8ml(0.06mol)のピリジンが攪拌下に添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、6.8g(0.04mol)のp-メトキシベンゾイル-クロライドが徐々に添加された。反応混合物は室温において1時間攪拌され、次いで5時間加熱還流された。反応終了時、40mlの水が添加され、生じた塩が溶解された。混合物は酢酸エチルで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水で2回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。減圧下の蒸留は、2-イソアミル-2-イソプロピル-1,3-プロパンジオールジ(p-メトキシ 20
ベンゾエート)を無色の液体として生じ、収率は79%であった。

¹H NMR: (ppm) 0.89 (d, 6H, イソアミルのCH₃), 0.98 (d, 6H, イソプロピルのCH₃), 1.19 (m, 2H, イソアミルのCH₂), 1.38 (m, 2H, イソアミルのCH₂), 1.49 (m, 1H, イソアミルのCH), 1.89 (m, 1H, イソプロピルのCH), 3.84 (s, 6H, ベンゼン環のCH₃O), 4.34 (m, 4H, 1,3-プロパンジオールのCH₂O), 6.91 (m, 4H, ArH), 7.96 (m, 4H, ArH)

【0152】

合成実施例66 2-イソアミル-2-イソプロピル-1,3-プロパンジオールジ(p-メチルベンゾエート)の合成 30

目標生成物は、p-メチルオキシベンゾイル-クロライドをp-メチルベンゾイル-クロライドに差し替えることを除いて、合成実施例65に記述された手順に従って得られた。収率は88%であった。

¹H NMR: (ppm) 0.88 (d, 6H, イソアミルのCH₃), 0.97 (d, 6H, イソプロピルのCH₃), 1.21 (m, 2H, イソアミルのCH₂), 1.37 (m, 2H, イソアミルのCH₂), 1.47 (m, 1H, イソアミルのCH), 1.89 (m, 1H, イソプロピルのCH), 2.38 (s, 6H, 芳香環のCH₃), 4.36 (m, 4H, 1,3-プロパンジオールのCH₂O), 7.21 (m, 4H, ArH), 7.90 (m, 4H, ArH)

【0153】

合成実施例67 2-イソアミル-2-イソプロピル-1,3-プロパンジオールモノベンゾエート-モノプロピオネートの合成 40

合成実施例63に記述されたプロセスに従って調製された、7.5g(0.05mol)の2-イソアミル-2-イソプロピル-1,3-プロパンジオールに対し、50mlのテトラヒドロフランが添加され、次いで4.8ml(0.06mol)のピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、4.6g(0.04mol)の塩化ベンゾイルが徐々に添加された。反応混合物は室温において1時間攪拌され、次いで5時間にわたり加熱還流された。反応終了後直ちに、反応混合物は室温に冷却された。混合物に対し、40mlのテトラヒドロフランが、続いて4.8ml(0.06mol)のピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、 50

3.5 ml (0.04 mol) のプロピオニル - クロライドが徐々に添加された。反応混合物は室温において1時間攪拌され、次いで5時間加熱還流された。反応終了時に、40 ml の水が添加され、生じた塩が溶解された。混合物は酢酸エチルで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水で2回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。減圧下の蒸留は、2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロパンジオール モノベンゾエート - モノプロピオネートを無色の液体として生じ、収率は91%であった。

¹H NMR : (ppm) 0.87 (d, 6H, イソアミルのCH₃), 0.93 (d, 6H, イソプロピルのCH₃), 0.99 (t, 2H, イソプロピオニルのCH₃), 1.06 (m, 4H, イソアミルのCH₂), 1.11 (m, 1H, イソアミルのCH), 1.14 (m, 1H, イソプロピルのCH), 2.29 (m, 2H, 1, 3 - イソプロパンジオールのCH₂O), 4.28 (m, 2H, 1, 3 - プロパンジオールのCH₂O), 4.38 (m, 2H, プロピオニルのCH₂), 7.41 - 8.03 (m, 5H, ArH)

10

【0154】

合成実施例68 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロパンジオール ジプロピオネートの合成

目標生成物は、p - メチルオキシベンゾイル - クロライドをプロピオニル - クロライドで差し替えることを除いて、合成実施例65に記述された手順に従って得られた。収率は91%であった。

20

¹H NMR : (ppm) 0.88 (d, 6H, イソアミルのCH₃), 0.93 (d, 6H, イソプロピルのCH₃), 1.14 (m, 6H, プロピオニルのCH₃), 1.34 - 1.39 (m, 4H, イソアミルのCH₂), 1.44 (m, 1H, イソアミルのCH), 1.85 (m, 1H, イソプロピルのCH), 2.32 (m, 4H, 1, 3 - プロパンジオールのCH₂O), 4.07 (m, 4H, プロピオニルのCH₂)

【0155】

合成実施例69 2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロパンジオール ジシンナメートの合成

合成実施例63に記述されたプロセスに従って調製された、7.5 g (0.04 mol) の2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロパンジオール に対し、50 ml のテトラヒドロフランが添加され、次いで9.7 ml (0.12 mol) のピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、16.7 g (0.1 mol) のシンナモイル - クロライドが徐々に添加された。反応混合物は室温において1時間攪拌され、次いで4時間にわたり加熱還流された。反応終了後直ちに50 ml の水が添加され、生じた塩が溶解された。混合物は酢酸エチルで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水で2回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。カラムクロマトグラフィーによって、2 - イソアミル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - プロパンジオール ジシンナメートを黄色の粘性の液体として生じ、収率は51%であった。

30

¹H NMR : (ppm) 0.88 (d, 6H, イソアミルのCH₃), 0.99 (d, 6H, イソプロピルのCH₃), 1.21 (m, 2H, イソアミルのCH₂), 1.47 (m, 2H, イソアミルのCH₂), 1.51 (m, 1H, イソアミルのCH), 1.96 (m, 1H, イソプロピルのCH), 4.26 (m, 4H, 1, 3 - プロパンジオールのCH₂O), 6.45 (d, 2H, カルボニルに結合したCH), 7.26 - 7.70 (m, 12H, ArHおよび = CH -)

40

【0156】

合成実施例70 2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - プロパンジオール ジベンゾエートの合成

(1) ジエチル 2, 2 - ジイソブチルマロネートの合成

N₂ 雰囲気において、反応器に対し、100 ml のエタノールおよび5 g のNaが添加された。反応終了後、16 g (0.1 mol) のジエチル - マロネートが反応器に添加さ

50

れ、混合物は室温において数分間攪拌された。次いで28 g (0.21 mol) のイソブチル - プロミドが添加され、混合物は6時間にわたり加熱還流された。反応混合物に対し、7.5 g (0.12 mol) のナトリウム - エトキシドが、続いて14 g (0.1 mol) のイソブチル - プロミドが添加され、反応物は8時間にわたり加熱還流された。反応終了後直ちに、ほとんどの溶媒は減圧下の蒸留によって除去された。残留物はヘキサンで抽出された。ヘキサンを除去した後の、減圧下の蒸留は、ジエチル 2, 2 - ジイソブチルマロネート、沸点145 ~ 146 / 20 mmHgを生じた。

(2) 2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - プロパンジオール の合成

3 g (0.079 mol) の LiAlH_4 に対し、100 ml のエチルエーテルが添加され、次いで15.5 g (0.057 mol) のジエチル 2, 2 - ジイソブチルマロネートが1滴ずつ、強く攪拌しつつ添加された。反応混合物は5時間にわたり加熱還流され、次いで100 g の氷中に注がれ、希塩酸を用いて酸性化された。混合物はエチルエーテルで抽出された。抽出物からエチルエーテルを除去した後、2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - プロパンジオール は白色の固体としてヘキサンから再結晶化され、収率は78%、融点は75 ~ 77 であった。

10

(3) 2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - プロパンジオール ジベンゾエートの合成

7.5 g (0.04 mol) の2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - プロパンジオール に対し、50 ml のテトラヒドロフランが添加され、次いで9.7 ml (0.12 mol) のピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、11.6 g (0.1 mol) の塩化ベンゾイルが徐々に添加された。反応混合物は室温において1時間攪拌され、次いで5時間にわたり加熱還流された。反応終了後直ちに40 ml の水が添加され、生じた塩が溶解された。混合物は酢酸エチルで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水で2回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。減圧下の蒸留は、2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - プロパンジオール ジベンゾエートを黄白色の液体として生じ、収率は93%であった。

20

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 0.91 (d, 12 H, CH_3), 1.21 (d, 4 H, イソブチルの CH_2), 2.05 (t, 2 H, イソブチルの CH), 4.43 (m, 4 H, 1, 3 - プロパンジオールの CH_2O), 7.04 - 8.05 (m, 10 H, ArH)

【0157】

合成実施例 7 1 3 - メチル - 1 - トリフルオロメチル - 2, 4 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

30

合成プロセスは、合成実施例 2 と同等であり、4.3 g の目標生成物が、3 - メチル - 1 - トリフルオロメチル - 2, 4 - ペンタンジオール (3.4 g)、塩化ベンゾイル (4 g)、ピリジン (4.5 g) およびテトラヒドロフラン (70 ml) から得られた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.4 (6 H), 2.2 - 2.4 (2 H), 5.1 - 2.6 (1 H), 5.8 (1 H), 7.3 - 7.9 (10 H)。

【0158】

合成実施例 7 2 1, 1, 1 - トリフルオロ - 3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

合成プロセスは、合成実施例 2 と同等であり、5.2 g の目標生成物が、1, 1, 1 - トリフルオロ - 3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール (3.8 g)、塩化ベンゾイル (4.5 g)、ピリジン (4.5 g)、およびテトラヒドロフラン (70 ml) から得られた。

40

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.4 (3 H), 2.2 - 2.4 (2 H), 5.3 - 5.7 (2 H), 5.8 (1 H), 7.3 - 7.9 (10 H)。

【0159】

合成実施例 7 3 2, 4 - ペンタンジオール ジ(p - フルオロメチルベンゾエート) の合成

合成プロセスは、合成実施例 2 と同等であった。3.5 g の目標生成物は、2, 4 - ペンタンジオール (2.1 g)、p - フルオロメチルベンゾイル - クロライド (9.2 g

50

)、ピリジン (6 g)、およびテトラヒドロフラン (70 ml) から得られた。

¹H NMR: (ppm) 1.4 (6H)、1.9 - 2.2 (2H)、5.3 - 5.4 (2H)、7.4 - 8.2 (8H)。

【0160】

合成実施例 74 2, 2'-ビフェニルジメタノール - ジピバレート の合成

合成実施例 16 に記載された手順に従い、2, 2'-ビフェニルジメタノールおよびピバロイル - クロライド から、93% の収率で、無色粘性液体として目標生成物が得られた。

¹H NMR: (ppm) 1.1 - 1.2 (18H, s, CH₃)、4.84 - 4.86 (4H, d, エステルラジカルに結合した CH₂)、7.3 - 7.4 (8H, m, Ar H)

10

【0161】

合成実施例 75 3, 6 - ジメチル - 2, 4 - ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 3, 6 - ジメチル - 2, 4 - ヘプタンジオールの合成

0.1 mol の水素化ナトリウムに対し、100 ml の無水テトラヒドロフランが添加され、次いで 0.1 mol の 6 - メチル - 2, 4 - ヘプタンジオンが室温で徐々に滴下添加された。反応物は 0.5 時間攪拌され、次に 0.12 mol のヨードメタンが滴下添加され、反応物は室温でさらに 10 時間攪拌された。反応終了時に、20 ml の水が添加された。混合物は酢酸エチルで抽出された。溶媒を除去した後、減圧下の蒸留は、カット分

20

(2) 3, 6 - ジメチル - 2, 4 - ヘプタンジオール の合成

2.5 g の水素化ホウ素ナトリウム、0.05 g の水酸化ナトリウム、および 25 ml の水からなる混合物に対し、14.2 g の 3, 6 - ジメチル - 2, 4 - ヘプタンジオンおよび 30 ml のメタノールからなる混合物が、0 - 10 において滴下添加された。添加終了時に、溶媒は減圧蒸留によって除去された。反応混合物は 40 ml の酢酸エチルにより 15 時間連続して抽出された。溶媒は除去された。減圧下の蒸留は、無色の液体、3, 6 - ジメチル - 2, 4 - ヘプタンジオール を生じ、収率は 90% であった。IR スペクトルには 3400 cm⁻¹ に強い吸収ピークがあったが、約 1700 cm⁻¹ には何ら吸

30

(3) 3, 6 - ジメチル - 2, 4 - ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例 16 に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の液体として、3, 6 - ジメチル - 2, 4 - ヘプタンジオール から 88% の収率で得られた。

【0162】

合成実施例 76 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオール ジベンゾエートの合成

目標生成物は、合成実施例 48 に記述されたものと同様の合成プロセスに従って得られた。

¹H NMR: (ppm) 8.0 (10H, Ar H)、5.3 (2H, CH)、2.0 (2H, CH₂)、1.3 (1H, CH₃)

40

【0163】

合成実施例 77 2, 3 - ジイソプロピル - 1, 4 - ブタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 2, 3 - ジイソプロピル - 1, 4 - ブタンジオール の合成

5.1 g の LiAlH₄ および 120 ml のエチルエーテルからなる混合物は、0 に冷却され、次いで 11 g のジエチル 2, 3 - ジイソプロピル - 1, 4 スクシネートおよび 60 ml のエチルエーテルからなる溶液が、その温度において滴下添加された。添加の完了後直ちに、混合物は 1 時間加熱還流された。反応混合物は再び 0 まで冷却され、5 ml の 15% 水酸化ナトリウム溶液および 20 ml の水が滴下添加された。混合物は室温ま

50

で暖められ、0.5時間反応するようにした。反応混合物は濾過され、濾液は洗浄、乾燥、および濃縮され、減圧下に蒸留された8.4gの生成物を76%の収率で生じた。沸点118 / 0.1 mmHg。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 0.9 (14H)、1.4 (2H)、1.9 (4H)、3.7 (2H)

(2) 2,3-ジイソプロピル-1,4-ブタンジオール ジベンゾエートの合成

7.7gの2,3-ジイソプロピル-1,4-ブタンジオール および100mlのTHFは混合され、混合物に対し、12.5gの塩化ベンゾイルおよび14gのピリジンが添加された。混合物は4時間加熱還流された。反応終了時、水が添加され、固形物質を溶解した。有機相は分離され、洗浄され、乾燥され、濃縮されて13.9gの生成物を、87%の収率で生じた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.2 - 1.4 (14H)、2.0 - 2.2 (2H)、4.4 - 4.6 (4H)、7.3 - 8.2 (10H)

【0164】

合成実施例78 2,3-ジメチル-1,4-ブタンジオール ジベンゾエートの合成
合成実施例77に記述された合成プロセスに従い、以下の物質が合成された:

(1) 2,3-ジメチル-1,4-ブタンジオール

沸点95 / 0.1 mmHg;

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 0.7 - 1.8 (8H)、3.2 - 3.8 (4H)、4.8 (2H)

(2) 2,3-ジメチル-1,4-ブタンジオール ジベンゾエート

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.1 - 1.6 (8H)、5.0 - 5.5 (4H)、7.3 - 8.2 (10H)

【0165】

合成実施例79 2,2'-ジフェノール-ジベンゾエートの合成

目標生成物は、合成実施例77に記述されたプロセスに従って合成された。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 7.2 - 8.0 (18H)。

【0166】

合成実施例80 フタリル-アルコール-ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例17に記述されたものと同様であり、目標生成物は白色の綿状固体として、1,2-キシレンジオール から95%の収率で得られた。融点65 ~ 66

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 5.5 (4H、s、エステルラジカルに結合した CH_2)、7.3 - 8.0 (10H、m、ArH)

【0167】

合成実施例81 2,5-ヘキサジオール ジベンゾエートの合成

2.4g (0.02 mol)の2,5-ヘキサジオール に対し、30mlのテトラヒドロフランが添加され、次いで4.8ml (0.06 mol)のピリジンが攪拌しながら添加された。結果として得られた均一な混合物に対し、5.8ml (0.05 mol)の塩化ベンゾイルが徐々に添加された。反応混合物は室温において1時間攪拌され、次いで5時間加熱還流された。反応終了時に20mlの水が添加され、生じた塩が溶解された。混合物は酢酸エチルで抽出された。有機相は分離され、飽和食塩水で2回洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。減圧下の蒸留は、2,5-ヘキサジオール ジベンゾエートを無色の液体として生じ、収率は94%であった。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.36 (d、6H、 CH_3)、1.86 (m、4H、 CH_2)、5.21 (m、2H、CH)、7.40 - 8.16 (m、10H、ArH)

【0168】

合成実施例82 2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例16に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性

の液体として、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサンジオール から 93% の収率で得られた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.6 (12H, s, CH_3), 2.0 (4H, s, CH_2), 7.4 - 8.0 (10H, m, ArH)

【0169】

合成実施例 83 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサンジオール ジプロピオネートの合成

塩化ベンゾイルをプロピオニル - クロライドに差し替えることを除いて、合成実施例 82 の手順が繰り返された。目標生成物は、無色の粘性の液体として、94% の収率で得られた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.07 - 1.11 (6H, t, プロピオニルオキシの CH_3), 1.4 (12H, s, CH_3), 1.8 (4H, s, CH_2), 2.23 - 2.25 (4H, m, プロピオニルオキシの CH_2)

【0170】

合成実施例 84 2, 5 - ジメチル - ヘキサ - 3 - イン - 2, 5 - ジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例 16 に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性の液体として、2, 5 - ジメチル - ヘキサ - 3 - イン - 2, 5 - ジオール から 93% の収率で得られた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.7 (12H, s, CH_3), 7.4 - 8.0 (10H, m, ArH)

【0171】

合成実施例 85 2, 2 - ジメチル - 1, 5 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) ジエチル 2, 2 - ジメチルグルタレートの合成

0.1 mol の 2, 2 - ジメチル - グルタル酸に対し、0.3 mol のエタノール、40 ml のトルエン、および 0.4 ml の濃硫酸が攪拌下に添加された。混合物は加熱還流され、生じた水は水分離器の使用により、分離された水量が理論値に達するまで除去された。混合物は飽和炭酸ナトリウム溶液により中和され、酢酸エチルで抽出された。上層の溶液は分離され、飽和食塩水で中性になるまで洗浄され、無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒が除去された後、減圧下の蒸留はジエチル 2, 2 - ジメチルグルタレートを無色の液体として生じ、収率は 90% であった。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.18 (6H, s, CH_3), 1.23 - 1.27 (6H, t, エチルの CH_3), 1.7 - 1.8 (2H, t, CH_2), 2.25 - 2.29 (2H, t, CH_2), 4.0 - 4.1 (4H, m, エチルの CH_2)

(2) 2, 2 - ジメチルペンタンジオールの合成

氷浴により冷却しつつ、高攪拌下に、0.05 mol のジエチル 2, 2 - ジメチルグルタレートは、3 g の LiAlH_4 および 100 ml の無水エチルエーテルからなる混合物に対し、徐々に滴下添加された。混合物は 5 時間加熱還流され、冷却された。過剰の LiAlH_4 は、水で分解された。濾過の後、濾液は酢酸エチルにより抽出され、抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。カラムクロマトグラフィーは、2, 2 - ジメチルペンタンジオール を無色の粘性の液体として生じ、収率は 75% であった。IR スペクトルは 3400 cm^{-1} に強い吸収ピークを有していたが、約 1700 cm^{-1} には何ら吸収のピークはなかった。このことは、還元反応が完全に行なわれたことを証明した。

(3) 2, 2 - ジメチル - 1, 5 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例 16 に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性の液体として、2, 2 - ジメチルペンタンジオール から 93% の収率で得られた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.0 (6H, s, CH_3), 1.3 - 1.4 (2H, t, CH_2), 1.6 - 1.7 (2H, m, CH_2), 4.0 - 4.3 (4H, m, エステル

10

20

30

40

50

ラジカルに結合した CH_2)、7.4 - 8.1 (10 H、m、ArH)

【0172】

合成実施例 86 1, 1 - ビス (ベンゾイルオキシエチル) シクロヘキサンの合成

(1) 1, 1 - ビス ((エチルオキシカルボニル) メチル) シクロヘキサンの合成

合成手順は、合成実施例 85 (1) に記述されたものと同様であり、1, 1 - ビス ((エチルオキシカルボニル) メチル) シクロヘキサンは、無色の液体としてシクロヘキサン - 1, 1 - 二酢酸から 90 % の収率で得られた。

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.12 - 1.13 (6 H、t、 CH_3)、1.3 - 1.4 (10 H、m、シクロヘキサンの CH_2)、2.48 (4 H、s、 CH_2)、4.0 - 4.1 (4 H、m、エチルに結合した CH_2)

10

(2) シクロヘキサン - 1, 1 - ジエタノールの合成

合成手順は、合成実施例 85 (2) に記述されたものと同様であり、シクロヘキサン - 1, 1 - ジエタノールは、無色の粘性の液体として 1, 1 - ビス ((エチルオキシカルボニル) メチル) シクロヘキサンから 75 % の収率で得られた。IR スペクトルは 3400 cm^{-1} に強い - OH の吸収ピークを有していたが、約 1700 cm^{-1} には何ら - CO - の吸収ピークはなかった。このことは、還元反応が完全に行なわれたことを証明した。

(3) 1, 1 - ビス (ベンゾイルオキシエチル) シクロヘキサンの合成

合成手順は、合成実施例 85 (3) に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性の液体として、シクロヘキサン - 1, 1 - ジエタノールから 93 % の収率で得られた。

20

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.2 - 1.4 (6 H、m、シクロヘキサンの CH_2)、1.4 - 1.5 (4 H、t、シクロヘキサンの CH_2)、2.0 - 2.1 (4 H、t、 CH_2)、4.1 - 4.4 (4 H、m、エステルラジカルに結合した CH_2)、7.4 - 8.1 (10 H、m、ArH)

【0173】

合成実施例 87 1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

(1) 1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール の合成

氷浴により冷却しつつ、高撹拌下に、 0.05 mol の 1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオンは、3 g の LiAlH_4 および 100 ml の無水テトラヒドロフランからなる混合物に対し、徐々に滴下添加された。混合物は 5 時間加熱還流され、冷却された。過剰の LiAlH_4 は、水で分解された。反応混合物を酢酸エチルと完全に混合した後、混合液は濾過され、濾液は無水硫酸ナトリウムで乾燥された。溶媒は除去された。カラムクロマトグラフィーは、1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール を白色の固体として生じ、収率は 85 % であり、融点は $64 - 67$ であった。IR スペクトルは 3400 cm^{-1} に強い - OH の吸収ピークを有していたが、約 1700 cm^{-1} には何ら - CO - 吸収のピークはなかった。このことは、還元反応が完全に行なわれたことを証明した。

30

(2) 1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例 16 に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性の液体として、1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール から 93 % の収率で得られた。

40

$^1\text{H NMR}$: (ppm) 1.3 - 1.5 (2 H、s、 CH_2)、1.9 - 2.1 (4 H、m、 CH_2)、5.94 - 5.97 (2 H、t、エステルラジカルに結合した CH_2)、7.2 - 8.0 (20 H、m、ArH)

【0174】

合成実施例 88 1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール ジプロピオネートの合成

合成手順は、合成実施例 16 に記述されたものと同様であり、目標生成物は無色の粘性の液体として、1, 5 - ジフェニル - 1, 5 - ペンタンジオール およびプロピオニル -

50

クロライドから94%の収率で得られた。

¹H NMR: (ppm) 1.0 - 1.1 (6H, m, CH₂), 1.2 - 1.3 (2H, m, CH₂), 1.7 - 1.9 (4H, m, CH₂), 2.2 - 2.3 (4H, m, プロピルのCH₂), 5.6 - 5.7 (2H, t, エステルラジカルに結合したCH₂), 7.2 - 7.8 (10H, m, ArH)

【0175】

合成実施例89 ビス(2-ベンゾイルオキシナフチル)メタンの合成

目標生成物は、合成実施例77に記述されたものと同様の合成プロセスによって得られた。

¹H NMR: (ppm) 3.7 - 3.9 (2H), 6.8 - 8.1 (22H)

10

【0176】

合成実施例90 3,4-ジブチル-1,6-ヘキサンジオール ジベンゾエートの合成

合成手順は、合成実施例2に記述されたものと同様であり、4.3gの生成物は、3,4-ジブチル-1,6-ヘキサンジオール(4.4g)、塩化ベンゾイル(3.8g)、ピリジン(4.0g)、およびテトラヒドロフラン(70ml)から得られた。

¹H NMR: (ppm) 0.8 - 1.6 (18H), 2.1 - 2.3 (6H), 4.3 - 4.5 (4H), 7.4 - 8.1 (10H)

【0177】

触媒実施例1-90

20

高純度N₂で完全に置き換えられた反応器に対し、4.8gの塩化マグネシウム、95mlのトルエン、4mlのエポキシ-クロロプロパン、および12.5mlのリン酸トリブチルが連続して添加された。混合物は攪拌下に50℃に加熱され、この温度に2.5時間保持されて固体を完全に溶解し、次いで1.4gの無水フタル酸が添加され、この温度においてさらに1時間保持された。溶液は-25℃未満に冷却され、56mlのTiCl₄が1時間を超えて滴下添加され、次に80℃まで徐々に加熱された。加熱の間に固体は徐々に沈殿した。この系に対し、合成実施例1-90において合成された6mmolのポリオールエステル化合物が各々添加され、反応はこの温度においてさらに1時間、攪拌下に保持された。上清を除去した後、残留物に対し、70mlのトルエンが添加され、完全に混合された後、上清は再度除去された。洗浄処置は2回繰り返された。結果として得られた固形沈殿物は、60mlのトルエンおよび40mlのTiCl₄を用いて100℃で2時間処理され、上清の除去の後、残留物は60mlのトルエンおよび40mlのTiCl₄により100℃で2時間再度処理された。上清を除去した後、残留物は60mlのトルエンを用いて沸騰状態において3回、60mlのヘキサンを用いて常温において2回洗浄され、触媒実施例1-90の各々の固形触媒成分を生成した。

30

【0178】

比較例1-3

内部電子供与体化合物が、ジ-n-ブチル-フタレート、9,9-ジ(メトキシメチル)フルオレン、およびジエチル2,3-ジイソプロピルスクシネートに各々差し替えられたことを除いて、触媒実施例1-90に記述された固形触媒成分の調製のための処置が繰り返された。

40

【0179】

触媒実施例91

高純度N₂で完全に置き換えられ、かつ-20℃に冷却された反応器に対し、100mlのTiCl₄が、次いで7.0gのMgCl₂-2.6CH₃CH₂OH球状担体(調製法は、操作が10000rpmよりもむしろ2800rpmにおいて行なわれたこと以外は、USP4399054の実施例2に開示されたものと同様であった)が添加された。反応混合物は、0℃まで1時間を超えて加熱され、続いて20℃まで2時間を超えて加熱され、さらに続いて40℃まで1時間を超えて加熱された。合成実施例57において合成された、1.6gの9,9-ビス(ベンゾイルオキシメチル)フルオレンが添加され、

50

反応混合物は100℃まで1時間を超えて加熱され、その温度に2時間保持された。上清の除去の後、100mlのTiCl₄が添加され、混合物は120℃まで1時間を超えて加熱され、その温度に2時間保持された。上清を除去した後、残留物は60mlのヘキサンにより沸騰状態下で5回、さらに60mlのヘキサンにより常温で3回洗浄され、4.9gの球状の触媒成分を生じた。

【0180】

触媒実施例92

球状触媒成分の調製のための手順は、添加されたポリオールエステル化合物が、合成実施例63において得られた1.7gの2-イソamil-2-イソプロピル-1,3-プロピレン-グリコールジベンゾエートに差し替えられたことを除いて、触媒実施例91に記載されたものと同等であった。5.1gの球状の触媒成分が得られた。

10

【0181】

プロピレン重合実験

触媒実施例1-92において得られた触媒成分は、各々プロピレンの重合に使用された。プロピレン重合の手順は以下の通りであった：プロピレンガスで完全に置き換えられた5Lのステンレス鋼製オートクレーブに対し、2.5mmolのAlEt₃、0.1mmolのシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CHMMS)、触媒実施例1-92において調製された約10mgの固形触媒成分、および約1.2Lの水素が添加され、続いて2.3Lの液体プロピレンが導入された。反応器は70℃に加熱され、重合化はその温度および自己発生圧下に1時間行なわれた。温度が下げられ、圧力が逃がされた後、PP粉末が除去された。重合化の結果は、表1に要約された。

20

【0182】

比較例1、2、および3の固形触媒成分は、上記の重合手順に従って、プロピレン重合において各々使用された。重合化の結果は表2に要約された。

【0183】

【表 1】

表 1 本発明の固形触媒成分のプロピレン重合結果

触媒 実施例 番号	ポリオール エステル化合物	ポリオール エステル 含有量 (重量%)	Ti (重量%)	重合活性 (kgPP /gcat) *	立体規則性 (%)	MWD
1	1, 2, 3-プロパンジオール トリベンゾエート	15.2	2.7	9.3	91.4	
2	1, 2-ブチレン-グリコール ジベンゾエート			19.2	96.0	6.4
3	2, 3-ブチレン-グリコール ジベンゾエート	11.3	2.4	14.8	95.9	7.1
4	1, 2-フェニレン-ジベンゾエート	12.1	2.6	20.1	96.1	5.8
5	2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート	18.2	2.9	51.0	99.5	5.5
6	(2S, 4S) - (+) - 2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート			17.7	95.4	8.2
7	(2R, 4R) - (+) - 2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート			18.4	94.6	8.1
8	ペンタエリトリトール-テトラベンゾエート	18.2	3.1	8.1	95.1	
9	2, 4-ペンタンジオール ジ(m-クロロベンゾエート)	17.2	2.7	42.8	97.3	6.0
10	2, 4-ペンタンジオール ジ(p-プロモベンゾエート)	20.1	2.8	52.5	97.8	7.2
11	2, 4-ペンタンジオール ジ(o-プロモベンゾエート)	21.8	3.0	47.6	96.9	7.3
12	2, 4-ペンタンジオール ジ(p-n-ブチルベンゾエート)	22.1	3.1	64.2	98.6	9.7

13	2, 4-ペンタンジオール モノベンゾエート-モノシンナメート				50.1	96.8	7.0
14	2, 4-ペンタンジオール ジシンナメート	18.2	2.8		17.5	93.8	6.7
15	2, 4-ペンタンジオール ジプロピオネート				14.9	92.0	6.9
16	2-メチル-2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート				9.4	93.7	6.9
17	1, 4-キシレンジオール ジベンゾエート				10.6	96.0	7.2
18	ヘプタ-6-エン-2, 4-ジオール ジベンゾエート	24.5	2.9		55.4	97.8	6.4
19	3, 5-ヘプタンジオール ジベンゾエート	18.7	3.2		49.5	98.5	6.3
20	2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオール ジベンゾエート	18.9	3.0		44.7	97.9	7.7
21	6-メチル-2, 4-ヘプタンジオール ジベンゾエート	17.6	2.7		57.9	96.8	5.3
22	6-メチル-2, 4-ヘプタンジオール ジ (p-メチルベンゾエート)	19.5	2.9		59.5	98.4	6.8
23	1, 4-ジベンゾキシメチル-シクロヘキサン				12.1	93.7	7.6
24	3-メチル-2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート	18.3	3.4		55.0	99.1	6.7
25	3-メチル-2, 4-ペンタンジオール ジ (p-クロロベンゾエート)	20.1	3.1		54.8	98.2	6.7
26	3-メチル-2, 4-ペンタンジオール ジ (p-メチルベンゾエート)	18.9	2.9		42.7	98.2	6.6

27	3-ブチル-2, 4-ペンタンジオール ジ (p-メチルベンゾエート)	17.8	3.1	63.2	98.8	5.7
28	3-メチル-2, 4-ペンタンジオール ジ (p-tert-ブチルメチルベンゾエート)	20.2	2.9	52.1	98.4	9.7
29	3-メチル-2, 4-ペンタンジオール モノベンゾエート-モノシナメート			42.0	97.2	6.2
30	3, 3-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート	18.1	3.0	48.0	98.1	5.7
31	3, 3-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール モノベンゾエート-モノシナメート	17.5	2.9	40.5	95.7	6.6
32	3-エチル-2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート	17.6	2.9	54.8	98.2	5.8
33	3-ブチル-2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート	16.9	2.8	59.2	97.9	8.1
34	3-アリル-2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート	18.2	3.0	30.2	95.8	8.2
35	4-メチル-3, 5-ヘプタンジオール ジベンゾエート	18.3	3.2	53.6	97.2	
36	2-エチル-1, 3-ヘキサジオール ジベンゾエート	15.6	2.9	40.7	96.7	8.9
37	2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール ジベンゾエート	19.2	2.6	23.5	97.7	5.6

38	1, 3-シクロエキサンジオール ジベンゾエート				13.5	94.3	7.2
39	4-メチル-3, 5-オクタンジオール ジベンゾエート	17.8	3.0		54.3	96.6	7.3
40	5-メチル-4, 6-ノナンジオール ジベンゾエート	19.1	3.1		53.9	97.8	
41	1, 3-ジフェニル-1, 3-プロピレン- グリコール ジベンゾエート				15.7	93.6	6.3
42	2-メチル-1, 3-ジフェニル-1, 3- プロピレン-グリコール ジベンゾエート				13.3	95.1	
43	1, 3-ジフェニル-1, 3-プロピレン- グリコール ジプロピオネート				20.0	94.1	6.2
44	1, 3-ジフェニル-2-メチル-1, 3- プロピレン-グリコール ジプロピオネート	20.3	2.9		19.1	94.0	6.4
45	2-メチル-1, 3-ジフェニル-1, 3- プロピレン-グリコール ジアセテート				1.7	94.7	
46	2-メチル-1-フェニル-1, 3- ブタンジオール ジベンゾエート				14.0	94.9	6.7
47	ヘプタ-6-エン-2, 4-ジオール ジピバレート				18.6	93.6	8.1
48	2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチル-3, 5- ヘプタンジオール ジベンゾエート	20.8	2.9		48.0	98.2	7.6
49	4-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5- ヘプタンジオール ジベンゾエート	21.6	3.2		51.6	97.9	7.8

50	2-メチル-2-(2-フリル)-1,3-ブタンジオール ジベンゾエート				19.8	95.8	
51	1,1-ジベンゾイルオキシメチル-3-シクロヘキセン				21.3	96.4	9.0
52	1,1-ジプロピオニルオキシメチル-3-シクロヘキセン				17.0	96.0	6.3
53	2-ブチル-2-エチル-1,3-プロピレン-グリコール ジベンゾエート	15.7	2.8		21.4	97.6	8.3
54	2,2'-ビフェニルジメタノール-ジプロピオネート				10.5	94.2	6.8
55	2,2-ジメトキシメチル-1,3-プロピレン-グリコール ジベンゾエート				11.4	94.3	5.7
56	2-メチル-2-プロピル-1,3-プロピレン-グリコール ジベンゾエート				21.5	95.9	8.9
57	9,9-ビス(ベンゾイルオキシメチル)フルオレン	15.1	2.5		33.7	98.3	6.6
58	9,9-ビス(m-メトキシベンゾイルオキシメチル)フルオレン	18.6	2.6		13.5	92.7	
59	9,9-ビス(m-クロロベンゾイルオキシメチル)フルオレン				32.7	98.5	7.1
60	9-(ベンゾイルオキシメチル)-9-(プロピオニルオキシメチル)フルオレン	12.6	2.1		20.2	96.6	5.9
61	9,9-ビス(アクリロイルオキシメチル)フルオレン	12.1	1.9		11.9	95.5	

62	2, 2'-ビフェニルジメタノール-ジベンゾエート				14. 1	92. 1	6. 7
63	2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3- プロピレン-グリコール ジベンゾエート	12. 8	2. 4		31. 7	97. 8	5. 8
64	2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3- プロピレン-グリコール ジ(p-クロロベンゾエート)	17. 8	2. 6		33. 5	98. 5	6. 0
65	2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3- プロピレン-グリコール ジ(p-メトキシベンゾエート)	16. 4	2. 4		20. 4	97. 5	5. 9
66	2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3- プロピレン-グリコール ジ(p-メチルベンゾエート)	14. 1	2. 3		24. 8	98. 1	6. 4
67	2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3- プロピレン-グリコール モノベンゾエート- モノプロピオネート	11. 7	2. 0		18. 9	96. 7	6. 7
68	2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3- プロピレン-グリコール ジプロピオネート	10. 2	2. 1		13. 9	91. 0	
69	2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3- プロピレン-グリコール ジシナメート	15. 6	1. 9		14. 1	94. 3	
70	2, 2-ジイソブチル-1, 3-プロピレン- グリコール ジベンゾエート	12. 8	2. 2		32. 6	97. 1	5. 7
71	3-メチル-1-トリフルオロメチル-2, 4- ペンタンジオール ベンゾエート	15. 7	2. 9		36. 5	97. 2	8. 6

72	1, 1, 1-トリフルオロ-3-メチル-2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート	16. 1	2. 8	34. 5	96. 4	10. 1
73	2, 4-ペンタンジオール ジ(p-フルオロメチルベンゾエート)	16. 0	2. 9	52. 2	98. 1	7. 3
74	2, 2'-ビフェニルジメタノール-ジピバレート			17. 2	93. 5	6. 7
75	3, 6-ジメチル-2, 4-ヘプタンジオール ジベンゾエート			53. 6	98. 1	7. 4
76	2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオール ジベンゾエート	19. 5	3. 1	57. 1	97. 6	
77	2, 3-ジイソプロピル-1, 4-ブタンジオール ジベンゾエート			31. 7	96. 9	6. 6
78	2, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジオール ジベンゾエート			22. 0	95. 7	6. 7
79	2, 2'-ビフェニレン. ジベンゾエート	20. 5	3. 0	29. 7	97. 5	5. 0
80	1, 2-キシレンジオール ジベンゾエート			11. 5	96. 4	5. 9
81	2, 5-ヘキサジオール ジベンゾエート	11. 9	2. 1	23. 9	95. 6	
82	2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール ジベンゾエート			19. 6	95. 3	
83	2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール ジプロピオネート			12. 5	96. 3	5. 0
84	2, 5-ジメチル-ヘキサ-3-イン-2, 5-ジオール ジベンゾエート	15. 9	2. 7	20. 2	96. 8	4. 8

85	2, 2-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール ジベンゾエート			8.0	95.1	6.6
86	1, 1-ビス (ベンゾイルオキシエチル) シクロヘキサン			7.5	92.6	6.6
87	1, 5-ジフェニル-1, 5-ペンタンジオール ジベンゾエート			18.5	96.1	6.3
88	1, 5-ジフェニル-1, 5-ペンタンジオール ジプロピオネート			21.5	94.3	7.5
89	ビス (2-ベンゾイルオキシナフチル) メタン	21.5	3.0	27.3	96.0	5.3
90	3, 4-ジブチル-1, 6-ヘキサジオール ジベンゾエート	20.6	3.1	30.4	97.0	7.5
91	9, 9-ビス (ベンゾイルオキシメチル) フルオレン	9.8	2.3	34.5	95.9	8.1
92	2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3- プロピレン-グリコール ジベンゾエート	12.8	2.4	42.4	97.6	6.5

*重合活性：固形触媒成分1グラム当たりには得られたポリマーのキログラム

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2 比較例の固形触媒成分のプロピレン重合結果

比較例 番号	内部電子供与体	外部電子供与体 含量 Si/Alモル比	重合活性 kg PP/ g cat	立体規則性 %	MWD
1	ジ-n-ブチルー フタレート	0.04	32.5	98.7	4.4
2	9,9-ジ(メトキシ メチル)フルオレン	0.04	58.4	98.5	4.0
3	ジエチル2,3-ジイソ プロピルースクシネート	0.04	39.8	98.0	8.7

10

【0185】

外部電子供与体非存在下のプロピレン重合

【0186】

外部電子供与体の非存在下で行う以外は、上記の重合手順に従って、触媒実施例5、24、57、63、および比較例3において調製された固形触媒成分が、各々プロピレン重合に使用された。重合結果および、外部電子供与体の存在下に得られたものが、表3において比較された。

20

【0187】

【表 3】

表 3 外部電子供与体の存在下および不在下での重合結果の比較

番号	内部電子供与体	外部電子供与体 Si/Alモル比	重合活性 kgPP/ gcat	立体規則性 %	MWD
触媒実施例 5	2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート	0.04	51.0	99.5	5.9
触媒実施例 5	同上	0	53.4	98.1	5.9
触媒実施例 2 4	3-メチル-2, 4-ペンタンジオール ジベンゾエート	0.04	55.0	99.1	6.7
触媒実施例 2 4	同上	0	60.2	96.5	6.6
触媒実施例 5 7	9, 9-ビス (ベンゾイルオキシメチル) フルオレン	0.04	33.7	98.3	6.6
触媒実施例 5 7	同上	0	35.2	95.4	6.5
触媒実施例 6 3	2-イソamil-2-イソプロピル-1, 3 プロピレン-グリコール ジベンゾエート	0.04	31.7	97.8	5.8
触媒実施例 6 3	同上	0	32.8	95.3	5.9
比較例 3	ジエチル 2, 3-ジイソプロピル-スクシネ ート	0.04	39.8	98.0	8.7
比較例 3	同上	0	27.4	87.3	

表3の結果から、外部電子供与体の非存在下では、本発明の固形触媒成分の使用によって得られたポリマーが、なお高い立体規則性を有し、かつ重合活性は外部電子供与体の存在下に得られたものより高かったことがわかる。しかしながら、外部電子供与体の非存在下に先行技術の触媒（比較例3）を用いることによって得られたポリマーは、低い立体規則性を有していた。

【0189】

触媒実施例93

固形触媒成分は、内部の電子供与体が、3 mmolのジ-n-ブチル-フタレートおよび3 mmolの2-イソアミル-2-イソプロピル-1,3-プロピレン-グリコールジベンゾエートの組合せに変更されたことを除いて、触媒実施例1-90に記述された手順に従って調製された。

10

触媒成分は、水素の量が2.0Lに変更されたこと以外は実施例1-90と同様の条件下に、プロピレンの重合に使用された。重合活性は34.1 kg PP / g catであり、ポリマーの分子量分布(MWD)は8.6であった。

【0190】

触媒実施例94

固形触媒成分は、内部の電子供与体が3 mmolの2-イソアミル-2-イソプロピル-1,3-プロピレン-グリコールジベンゾエートおよび3 mmolの9,9-ジ(メチルメトキシ)フルオレンの組合せに変更されたことを除いて、触媒実施例1-90に記述された手順に従って調製された。

20

触媒成分は、水素の量が2.0Lに変更されたこと以外は実施例1-90と同様の条件下に、プロピレンの重合に使用された。重合活性は58.7 kg PP / g catであり、ポリマーの分子量分布(MWD)は7.1であった。

【0191】

比較例95

高純度N₂で完全に置き換えられた反応器に対し、4.8gの塩化マグネシウム、95mlのトルエン、4mlのエポキシ-クロロプロパン、および12.5mlのリン酸トリブチルが連続して添加された。混合物は攪拌下に50℃に加熱され、この温度に2.5時間保持されて固体を完全に溶解し、次いで1.4gの無水フタル酸が添加され、この温度においてさらに1時間保持された。溶液は-25℃未満に冷却され、56mlのTiCl₄が1時間を超えて滴下添加され、次に80℃まで徐々に加熱された。加熱の間に固体は徐々に沈殿した。この系に対し、4 mmolの9,9-ビス(ベンゾイルオキシメチル)フルオレンが添加され、反応はこの温度においてさらに1時間、攪拌下に保持された。上清の除去の後、残留物に対し70mlのトルエンが添加され、完全に混合された後、上清は再度除去された。洗浄処置は2回繰り返された。結果として得られた固形沈殿物は、60mlのトルエンおよび40mlのTiCl₄を用いて110℃で0.5時間処理された。TiCl₄処理処置は3回繰り返された。上清の除去の後、残留物は60mlのトルエンにより沸騰状態で3回、60mlのヘキサンにより沸騰状態で2回、60mlのヘキサンにより常温で2回洗浄され、6.0gの固形触媒成分を生じた。

30

固形触媒成分は、触媒実施例1-90と同様の条件下に、プロピレン重合に使用された。重合活性は52.7 kg PP / g catであり、ポリマーの立体規則性は98.5%であった。

40

【0192】

触媒実施例96

固形触媒成分の調製およびプロピレン重合の手順は、9,9-ビス(ベンゾイルオキシメチル)フルオレンが2-イソアミル-2-イソプロピル-1,3-プロピレン-グリコールジベンゾエートに差し替えられたことを除いて、触媒実施例95に記述されたものと同様であった。重合活性は47.5 kg PP / g catであり、ポリマーの立体規則性は98.1%であった。

【0193】

50

触媒実施例 97 - 104

実施例 96 で得られた固形触媒成分は、CHMMS が他の外部供与体に差し替えられたことを除いて、触媒実施例 1 - 90 の条件下でのプロピレン重合に用いられた。結果は表 4 に示された。

【0194】

【表 4】

表 4 異なる外部電子供与体を用いたプロピレン重合の結果

触媒実施例番号	外部電子供与体	活性 (kg PP / g cat)	立体規則性 %
97	CHMMS	47.5	98.1
98	融点T	46.3	97.4
99	DIBS	45.9	98.0
100	DIPS	41.5	97.8
101	PPDE	41.0	98.6
102	DCPMS	46.0	98.5
103	PPDB	41.9	98.2
104	3, 3, 3-トリフルオロ プロピルジメトキシシラン	44.9	98.3

表中、CHMMDは、シクロヘキシルメチルジメトキシシランであり

融点Tは、メチルp-メトキシベンゾエートであり

DIBSは、ジイソブチルメトキシシランであり

DIPSは、ジイソプロピルジメトキシシランであり

PPDEは、2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパンであり

DCPMSは、ジシクロペンチルジメトキシシランであり

PPDBは、2-イソアミル-2-イソプロピル-1, 3-ジベンゾイルオキシプロパンである。

【0195】

触媒実施例 105 および 106 ならびに比較例 4 および 5

【0196】

触媒実施例 105 および 106 ならびに比較例 4 および 5 においては、触媒実施例 95 および 96 ならびに比較例 1 および 2 において調製された固形触媒成分が、エチレンの重合において各々使用された。

【0197】

エチレン重合の手順は以下の通りであった：排気され、高純度の水素ガスで数回置き換えられた 2 L のステンレス鋼製オートクレーブに対し、1 L のヘキサン、適量の固形触媒成分、および 2.5 mmol の共触媒 AlEt₃ が、N₂ 雰囲気下に攪拌しながら添加された。反応器は 75 に加熱され、適量の高純度の水素が調合されてオートクレーブ内の水素分圧を 0.28 融点 a とし、次いでエチレンガスが導入されてその分圧を 0.75 融点 a とした。重合反応は 85 の一定温度において 2 時間続けられ、エチレンは重合を通じてエチレンの分圧が変わらずに保持されるよう調合された。次いで、オートクレーブの温度が下げられ、圧力は逃がされ、生成物が放出された。溶媒の除去の後、ポリマーは完全に乾燥され、秤量され、その特性が測定された。エチレン重合の結果は表 5 にリストされた。

【0198】

【表 5】

表 5 エチレン重合の結果

触媒実施例番号	固形触媒成分	重合活性 kg PE / g cat	かさ密度 g / ml	メルトイン デックス g / 10分
触媒実施例 105	触媒実施例 95 同様	14.6	0.28	0.41
触媒実施例 106	触媒実施例 96 同様	19.0	0.31	0.27
比較例 4	比較例 1 同様	3.82	0.40	0.53
比較例 5	比較例 2 同様	18.7	0.28	0.35

10

【0199】

表 5 の結果から、本発明の固形触媒成分をアルキルアルミニウムと組み合わせて用いることにより、十分な重合活性が達成可能であることが判明し、ポリマーの粒子形態は良好で、触媒の水素反応もまた良好であった。

【0200】

触媒実施例 107 - 110 および比較例 6 - 9

触媒実施例 107 - 110 および比較例 6 - 9 においては、触媒実施例 95 および 96 ならびに比較例 1 で調製された固形触媒成分が、エチレンおよびプロピレンの共重合において使用された。

20

【0201】

共重合の手順：排気され、かつエチレンおよびプロピレンの釣合いのとれた混合ガス（エチレン対プロピレンの体積比は 1 : 3）で数回置き換えられた 2 L のステンレス鋼製オートクレーブに対し、1 L のヘキサン、適量の固形触媒成分、および 2.5 mmol の共触媒 $AlEt_3$ が、 N_2 雰囲気下に攪拌しながら添加された。外部電子供与体 $CHMMS$ は、オートクレーブに添加されるか、または添加されなかった。オートクレーブは、適当な量の高純度の水素が調合され、オートクレーブ内の水素分圧を 0.035 融点 a とし、加熱され、かつ連続的に混合ガスが調合され、もし系の温度が 60 の設定温度に達すれば、系の圧力が 0.30 融点 a となるようにした。系の圧力および温度は一定に保たれ、重合は 0.5 時間続けられた。次いでオートクレーブの温度は下げられ、生成物が放出された。不溶性の物質は可溶性物質から分離され、ポリマーは完全に乾燥され、秤量された。結果は表 6 にリストされた。

30

【0202】

【表 6】

表 6 エチレンおよびプロピレンの共重合の結果

触媒実施例番号	固形触媒成分	外部電子供与体	活性、 k g P E / g c a t	ポリマーの 不溶性物質含量
107	触媒実施例95同様	なし	7.0	12.5
108	触媒実施例95同様	CHMMS	3.2	16.9
109	触媒実施例96同様	なし	7.5	7.5
110	触媒実施例96同様	CHMMS	6.6	5.5
比較例6	比較例2同様	なし	9.8	16.9
比較例7	比較例2同様	CHMMS	11.2	22.8

10

【0203】


表6の結果から、本発明の固形触媒成分がエチレンおよびプロピレンの共重合において使用される場合、より低いゲル含有量の達成が可能であることがわかる。そのことは、本発明の固形触媒成分がより良好な共重合特性を有すること示した。

【0204】

本発明は形態および実施例に関連して記述されたが、当業者にはこの記載にかんがみて、本発明の種々の観点についてのさらなる修飾および別の形態が明らかとなるであろう。従って、この記載は単なる例としてのみ構成されるべきであり、また本発明を実行する一般的な方法を教示するためのものである。さらに、すべての引用文献は、その記載全体が参考として本明細書に含まれるものとする。

20

【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN03/00110
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08F4/654, 10/00, 4/649		
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)		
C08F		
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 practicable, search terms used)		
STN		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP0489536 A2 10 Jun 1992 See the whole document	1-34
A	DE19927979 A1 12 Oct 2000 See page 6~page 20	1-34
A	CN1099041 A 22 Feb 1995 See the whole document	1-34
A	CN1259528A 12 Jul 2000 See page 6	1-34
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring 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		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand 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 "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 16 Apr, 2003		Date of mailing of the international search report 17 MAY 2003
Name and mailing address of the ISA/CN 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer  Telephone No. 86-10-62093897

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational application No.
PCT/CN03/00110

Patent document Cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0489536A2	10-06-1992	None	
DE 19927979 A1	12-10-2000	None	
CN 1099041 A	22-02-1995	KR123016B1	12-11-1997
		JP7149813A	13-06-1995
		US5459116A	17-10-1995
CN 1259528 A	12-07-2000	KR 2000038201 A	05-07-2000
		JP2000281711A	10-10-2000

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, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, 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, EC, 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, M X, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(71) 出願人 504302059

ベイジン リサーチ インスティテュート オブ ケミカル インダストリー、チャイナ ペトロ
レウム アンド ケミカル コーポレーション

中華人民共和国 100013 ベイジン、チャオヤン ディストリクト、ベイサンファン イー
スト ロード、ナンバー 14

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

(72) 発明者 ガオ、ミンジ

中華人民共和国 100013 ベイジン、チャオヤン ディストリクト、ベイサンファン イー
スト ロード、ナンバー 14

(72) 発明者 リウ、ハイタオ

中華人民共和国 100013 ベイジン、チャオヤン ディストリクト、ベイサンファン イー
スト ロード、ナンバー 14

(72) 発明者 リ、ツラン

中華人民共和国 100013 ベイジン、チャオヤン ディストリクト、ベイサンファン イー
スト ロード、ナンバー 14

(72) 発明者 ワン、ジュン

中華人民共和国 100013 ベイジン、チャオヤン ディストリクト、ベイサンファン イー
スト ロード、ナンバー 14

(72) 発明者 ヤン、ジュキウ

中華人民共和国 100013 ベイジン、チャオヤン ディストリクト、ベイサンファン イー
スト ロード、ナンバー 14

(72) 発明者 リ、ティアンイ

中華人民共和国 100013 ベイジン、チャオヤン ディストリクト、ベイサンファン イー
スト ロード、ナンバー 14

(72) 発明者 ワン、キアオドン

中華人民共和国 100013 ベイジン、チャオヤン ディストリクト、ベイサンファン イー
スト ロード、ナンバー 14

(72) 発明者 リ、チャンギウ

中華人民共和国 100013 ベイジン、チャオヤン ディストリクト、ベイサンファン イー
スト ロード、ナンバー 14

(72) 発明者 ディン、チューミン

中華人民共和国 100013 ベイジン、チャオヤン ディストリクト、ベイサンファン イー
スト ロード、ナンバー 14

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB01 AC05 AC15 BA00A BA01B BB00A BB01B BC15 BC34A
CA16A CB01 CB43A CB44A CB45A CB48A CB89A EB02 EB04 EB05
EB07 EB09 EB10 GA06 GA14

【要約の続き】

、オレフィン重合用の固形触媒成分を提供する。