

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4667901号
(P4667901)

(45) 発行日 平成23年4月13日(2011.4.13)

(24) 登録日 平成23年1月21日(2011.1.21)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 2/34 (2006.01) C O 7 C 2/34
C O 7 C 11/02 (2006.01) C O 7 C 11/02
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 13 (全 17 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2005-42765 (P2005-42765) | (73) 特許権者 | 000183646 |
| (22) 出願日 | 平成17年2月18日 (2005.2.18) | | 出光興産株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2006-225348 (P2006-225348A) | | 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 |
| (43) 公開日 | 平成18年8月31日 (2006.8.31) | (74) 代理人 | 100078732 |
| 審査請求日 | 平成19年8月20日 (2007.8.20) | | 弁理士 大谷 保 |
| | | (74) 代理人 | 100081765 |
| | | | 弁理士 東平 正道 |
| | | (72) 発明者 | 横田 清彦 |
| | | | 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 |
| | | (72) 発明者 | 岡本 卓治 |
| | | | 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 |
| | | (72) 発明者 | 藤川 真治郎 |
| | | | 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 |
| | | 審査官 | 田名部 拓也 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和炭化水素化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)メタロセン化合物及び(B)イオン化剤を含む触媒を用いて、水素の存在下、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセン、1-トリアコンテン、1-ドトリアコンテン及び1-テトラコンテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の - オレフィンを二量化することを特徴とする不飽和炭化水素化合物の製造方法。

10

【請求項2】

触媒が、(A)成分及び(B)成分に加えて、(C)有機アルミニウム化合物を含む請求項1に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

【請求項3】

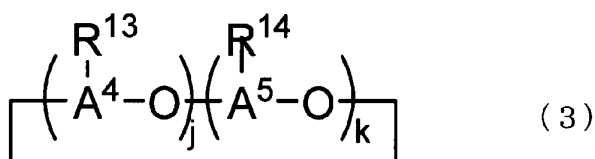
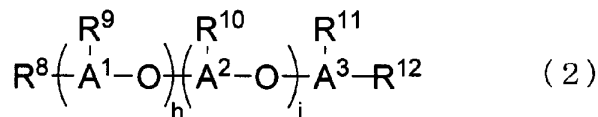
(B)イオン化剤が、(b-1)含酸素有機金属化合物である請求項1又は2に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

【請求項4】

(b-1)成分が、一般式(2)及び/又は一般式(3)

20

【化 1】



10

(式中、 $R^8 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示し、 $A^1 \sim A^5$ は、それぞれ独立に周期律表第 13 族金属元素を示す。又、 $h \sim k$ は、それぞれ 0 ~ 50 の数であり、かつ $(h + i)$ と $(j + k)$ は共に 1 以上である。)

で表される化合物である請求項 3 に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

【請求項 5】

$A^1 \sim A^5$ が、アルミニウムである請求項 4 に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

【請求項 6】

(B) イオン化剤が、(b-2)(A)メタロセン化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物である請求項 1 又は 2 に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

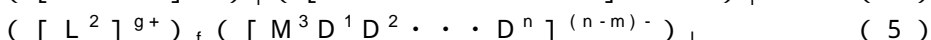
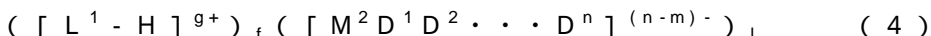
20

【請求項 7】

(b-2)成分が、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物及び/又はルイス酸である請求項 6 に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

【請求項 8】

複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物が、一般式(4)及び/又は(5)



(式中、 L^1 はルイス塩基、 L^2 は、 M^4 、 $R^{15}R^{16}M^5$ 又は R^{17}_3C であり、 M^2 及び M^3 は、それぞれ周期律表の第 5 ~ 15 族から選ばれる金属、 M^4 は周期律表の第 1 族及び第 8 ~ 12 族から選ばれる金属、 M^5 は、周期律表の第 8 ~ 10 族から選ばれる金属、 $D^1 \sim D^n$ は、それぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基またはハロゲン原子を示す。 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、又はフルオレニル基を示し、 R^{17} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基を示す。 m は M^2 、 M^3 の原子価で 1 ~ 7 の整数、 n は 2 ~ 8 の整数、 g は $[L^1-H]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で 1 ~ 7 の整数、 f は 1 以上の整数であり、 l は式 $[f \times g / (n - m)]$ により算出される値である。)

30

で表される化合物である請求項 7 に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

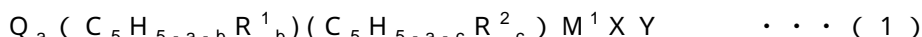
40

【請求項 9】

M^2 及び M^3 が、ホウ素である請求項 8 に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

【請求項 10】

(A)成分が、一般式(1)



(式中、 Q は二つの共役五員環配位子($C_5H_{5-a-b}R^1_b$)及び($C_5H_{5-a-c}R^2_c$)を架橋する結合性基を示す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は 0、1 又は 2 である。 b 及び c は、 $a = 0$ のときはそれぞれ 0 ~ 5

50

の整数、 $a = 1$ のときはそれぞれ $0 \sim 4$ の整数、 $a = 2$ のときはそれぞれ $0 \sim 3$ の整数を示す。 M^1 は周期律表第 4 族の遷移金属を示す。また、 X 及び Y は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表し、 X 及び Y は、それぞれ互いに結合してもよい。] で表される化合物である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

【請求項 1 1】

M^1 がジルコニウムである請求項 1 0 に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

【請求項 1 2】

不飽和炭化水素化合物中の不飽和二重結合含有率が、80 モル% 以上である請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

10

【請求項 1 3】

水素の添加量が $0.1 \sim 100 \text{ kPaG}$ である、請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油、洗浄剤、各種添加剤やそれらの中間体等として有用な不飽和炭化水素化合物の効率的な製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属メタロセンとアルミノキサン、有機アルミニウム化合物等の組合せからなる触媒を用いた α -オレフィンの二量化反応は公知であり、ジルコノセン及びメチルアルミノキサンからなる触媒（例えば、特許文献 1）、ジルコノセン、有機アルミニウム及びボレートからなる触媒（例えば、特許文献 2）、ジルコノセン、アルキルアルミノキサン及びトリメチルアルミニウム（例えば、特許文献 3）等が挙げられる。

20

また、 α -オレフィンのオリゴマー化反応も公知であり、ジルコノセン、有機アルミニウム及びボレートからなる触媒（例えば、特許文献 4）、ジルコノセン、有機アルミニウム及びボランからなる触媒（例えば、特許文献 5）等が挙げられる。

しかしながら、これらの触媒系は触媒活性が低く、多量の触媒を必要とする為、生産性が劣り工業的に利用することは困難である。

30

【0003】

また、二量化反応及びオリゴマー化反応系に水素を添加することは知られていない。

メタロセン触媒を用いる重合反応では、重合体の分子量を制御するために水素が添加されている。

これは、水素を添加することによって、連鎖移動反応を引き起こさせるためであり、このため重合体末端は飽和構造となる（例えば、特許文献 6 及び 7）。

従って、高濃度で不飽和二重結合を有する重合体を得るには、水素の添加は避けなければならないと考えられてきた。

【0004】

【特許文献 1】特公平 7 - 1 1 6 0 6 5 号公報

40

【特許文献 2】特許 2 7 5 2 5 3 8 号

【特許文献 3】特許 3 0 7 3 2 3 4 号

【特許文献 4】特表 2 0 0 2 - 5 1 8 5 8 2 号公報

【特許文献 5】特表 2 0 0 2 - 5 2 2 5 7 2 号公報

【特許文献 6】特許 3 0 5 8 4 1 9 号

【特許文献 7】特許 3 0 8 6 4 6 9 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記観点からなされたもので、高濃度の不飽和二重結合、特に末端がビニリ

50

デン基を有する不飽和炭化水素化合物（ α -オレフィン二量体）を効率良く製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

メタロセン触媒と α -オレフィンの反応は、通常1, 2-挿入反応により進行するが、ある一定の確率で2, 1-挿入反応が起こると反応が進行せず、触媒は休眠状態に入る。

この休眠触媒は、 α -オレフィンとは反応しないが、水素とは反応し、再び活性な触媒が再生されると考えられる。

本発明者らは、水素による連鎖移動反応を極力抑制し、休眠触媒の再活性化に必要な量の水素を添加することにより、高濃度の末端が不飽和二重結合を有する不飽和炭化水素化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】

即ち、本発明は、

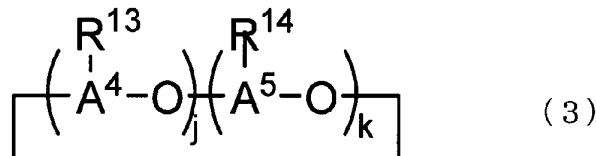
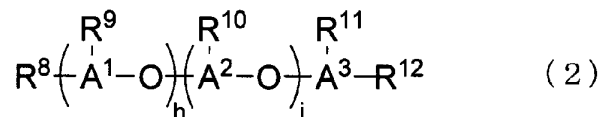
1. (A)メタロセン化合物及び(B)イオン化剤を含む触媒を用いて、水素の存在下、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセン、1-トリアコンテン、1-ドトリアコンテン及び1-テトラコンテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の α -オレフィンを二量化することを特徴とする不飽和炭化水素化合物の製造方法、

2. 触媒が、(A)成分及び(B)成分に加えて、(C)有機アルミニウム化合物を含む上記1に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

3. (B)イオン化剤が、(b-1)含酸素有機金属化合物である上記1又は2に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

4. (b-1)成分が、一般式(2)及び/又は一般式(3)

【化1】



(式中、 $R^8 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に炭素数1~8のアルキル基を示し、 $A^1 \sim A^5$ は、それぞれ独立に周期律表第13族金属元素を示す。又、 $h \sim k$ は、それぞれ0~50の数であり、かつ $(h+i)$ と $(j+k)$ は共に1以上である。)

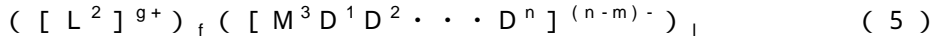
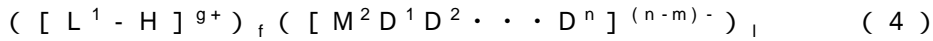
で表される化合物である上記3に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

5. $A^1 \sim A^5$ が、アルミニウムである上記4に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

6. (B)イオン化剤が、(b-2)(A)メタロセン化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物である上記1又は2に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

7. (A)メタロセン化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物が、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物及び/又はルイス酸である上記6に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

8. 複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物が、一般式(4)及び/又は(5)

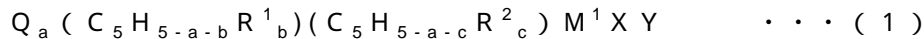


(式中、 L^1 はルイス塩基、 L^2 は、 M^4 、 $R^{15}R^{16}M^5$ 又は R^{17}_3C であり、 M^2 及び M^3 は、それぞれ周期律表の第5～15族から選ばれる金属、 M^4 は周期律表の第1族及び第8～12族から選ばれる金属、 M^5 は、周期律表の第8～10族から選ばれる金属、 $D^1 \sim D^n$ は、それぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリーールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリーール基、アルキルアリーール基、アリーールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基またはハロゲン原子を示す。 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、又はフルオレニル基を示し、 R^{17} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリーール基、アルキルアリーール基を示す。 m は M^2 、 M^3 の原子価で1～7の整数、 n は2～8の整数、 g は $[L^1 - H]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～7の整数、 f は1以上の整数であり、 l は式 $[f \times g / (n - m)]$ により算出される値である。)

で表される化合物である上記7に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

9. M^2 及び M^3 が、ホウ素である上記8に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

10. (A)成分が、一般式(1)



(式中、 Q は二つの共役五員環配位子($C_5H_{5-a-b}R^1_b$)及び($C_5H_{5-a-c}R^2_c$)を架橋する結合性基を示す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は0、1又は2である。 b 及び c は、 $a = 0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a = 1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a = 2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。 M^1 は周期律表第4族の遷移金属を示す。また、 X 及び Y は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表し、 X 及び Y は、それぞれ互いに結合してもよい。)

で表される化合物である上記1～9のいずれかに記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

11. M^1 がジルコニウムである上記10に記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

12. 不飽和炭化水素化合物中の不飽和二重結合含有率が、80モル%以上である上記1～11のいずれかに記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法、

13. 水素の添加量が0.1～100kPaである、上記1～12のいずれかに記載の不飽和炭化水素化合物の製造方法

を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、(A)メタロセン化合物、及び(B)イオン化剤を含む触媒系を用いて、水素添加反応を制御することにより、高濃度の不飽和二重結合、特に末端がビニリデン基を有する不飽和炭化水素化合物を収率良く、しかも高選択率で、安価に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明は、(A)メタロセン化合物、(B)イオン化剤、必要に応じて、(C)有機アルミニウム化合物を含む触媒を用いて、水素の存在下、 α -オレフィンを二量化する不飽和炭化水素化合物の製造方法である。

本発明に係る触媒の各成分としては、下記の化合物を好ましく用いることができる。

【0010】

(A)メタロセン化合物

本発明において用いられるメタロセン化合物としては、各種のものが挙げられるが、周

10

20

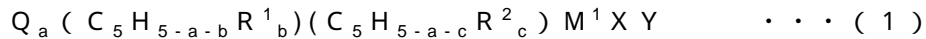
30

40

50

期律表第4族の遷金属化合物を好ましく挙げる事ができる。

周期律表第4族遷金属化合物としては、一般式(1)



〔式中、Qは二つの共役五員環配位子($C_5H_{5-a-b}R^1_b$)及び($C_5H_{5-a-c}R^2_c$)を架橋する結合性基を示す。R¹及びR²は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。aは0、1又は2である。b及びcは、a=0のときはそれぞれ0~5の整数、a=1のときはそれぞれ0~4の整数、a=2のときはそれぞれ0~3の整数を示す。M¹は周期律表第4族の遷移金属を示す。また、X及びYは、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表し、X及びYは、それぞれ互いに結合してもよい。〕
で表される化合物を挙げる事ができる。

Qの具体例としては、

(1)メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基などの炭素数1~20のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、

(2)シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基などのシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、

(3)(CH_3)₂Ge基、(C_6H_5)₂Ge基、(CH_3)P基、(C_6H_5)P基、(C_4H_9)N基、(C_6H_5)N基、(CH_3)B基、(C_4H_9)B基、(C_6H_5)B基、[(i-C₃H₇)₂N]B基、(C_6H_5)Al基、(CH_3O)Al基などのゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基(好ましくは低級アルコキシ基)など〕
などが挙げられる。

これらの中で、アルキレン基及びシリレン基が好ましい。

【0011】

また、($C_5H_{5-a-b}R^1_b$)及び($C_5H_{5-a-c}R^2_c$)は、共役五員環配位子であり、R¹及びR²は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、aは0、1又は2である。

b及びcは、a=0のときはそれぞれ0~5の整数、a=1のときはそれぞれ0~4の整数、a=2のときはそれぞれ0~3の整数を示す。

ここで、炭化水素基としては、炭素数1~20のものが好ましく、特に炭素数1~12のものが好ましい。

炭化水素基は、一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、又、複数個存在する場合には、その2個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していてもよい。

即ち、共役五員環配位子の代表例としては、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数1~12のものが好ましく挙げられる。

珪素含有炭化水素基としては、例えば、-Si(R³)(R⁴)(R⁵)(式中、R³、R⁴及びR⁵は炭素数1~24の炭化水素基を示す。)などが挙げられ、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ-P(R⁶)(R⁷)、-N(R⁶)(R⁷)及び-B(R⁶)(R⁷)(式中、R⁶及びR⁷は炭素数1~18の炭化水素基を示す。)などが挙げられる。

R¹及びR²がそれぞれ複数ある場合には、複数のR¹及び複数のR²は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。

また、一般式(1)で表される化合物において、共役五員環配位子($C_5H_{5-a-b}R^1_b$)及び($C_5H_{5-a-c}R^2_c$)は同一でも異なってもよい。

【0012】

M^1 は、周期律表第4族の遷移金属元素を示し、具体例としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができるが、これらの中でジルコニウムが最も好ましい。

X及びYは、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子であり、具体的には、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1~20、好ましくは1~12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)又は炭素数1~20、好ましくは1~12の珪素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基など)、炭素数1~20、好ましくは1~12の炭化水素基あるいはハロゲン含有ホウ素化合物(例えば、 $B(C_6H_5)_4$ 、 BF_4 など)を示す。

これらの中で、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基及びアルコキシ基が好ましい。

X及びYは、互いに同一であっても異なってもよい。

【0013】

上記一般式(1)で表される化合物の具体例として、例えば、以下の(a)~(f)に記載の化合物を挙げることができる。

(a)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス[ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,2,3-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,2,3-トリメチルテトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(9-メチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(9-メチルオクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロロヒドリド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)メトキシジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジネオペンチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

などの架橋する結合基を有さず共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

【0014】

(b)メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、1,3-プロピレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、1,4-ブチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-メチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、meso-メチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、meso-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジク

10

20

30

40

50

ロリド、エチレンビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-1,3-プロピレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、*meso*-1,3-プロピレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-1,4-ブチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、*meso*-1,4-ブチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、*meso*-エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、*meso*-エチレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレンビス(2,3-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、*meso*-エチレンビス(2,3-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル)(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2,5-ジエチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,4-ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,4-ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどのアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

【0015】

(c) ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、テトラメチルジシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどのシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

(d) ジメチルゲルマンジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチルアルミニウムジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、フェニルアルミニウムジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、フェニルホスフィンジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチルボラ

10

20

30

40

50

ンジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルアミノボランジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライド、フェニルアミンジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどのゲルマニウム、アルミニウム、硼素、リン又は窒素を含む炭化水素基で架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

(e) (1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-イソプロピリデン)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-エチレン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-エチレン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-ジメチルシリレン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-シクロヘキシリデン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドなどの配位子同士が二重架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

(f) 更には、上記(a)~(e)に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基などに置き換えたもの、又、上記化合物の中心金属のジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに置き換えたものを挙げることができる。

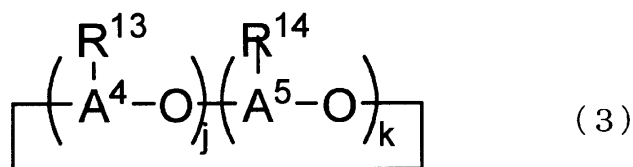
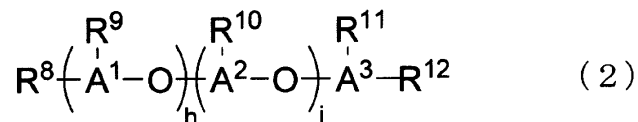
【0016】

(B) イオン化剤

本発明において用いられるイオン化剤としては、(b-1)含酸素有機金属化合物、及び(b-2)上記(A)メタロセン化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物を挙げることができる。

(b-1)含酸素有機金属化合物としては、一般式(2)及び/又は一般式(3)

【化2】



(式中、 $R^8 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に炭素数1~8のアルキル基を示し、 $A^1 \sim A^5$ は、それぞれ独立に周期律表第13族金属元素を示す。又、 $h \sim k$ は、それぞれ0~50の数であり、かつ $(h+i)$ と $(j+k)$ は共に1以上である。)

で表される化合物が好ましく挙げられる。

一般式(2)及び(3)で表わされる化合物において、 $R^8 \sim R^{14}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基が挙げられ、 $A^1 \sim A^5$ の周期律表13族金属元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムが挙げられる。

これら金属元素の中では、ホウ素とアルミニウムが特に好ましく用いられる。

また、 $h \sim k$ の値としては、1~20、特に1~5の範囲であるものが好ましい。

一般式(2)及び(3)で表される化合物としては、直鎖状又は環状のテトラメチルジアルモキサン、テトライソブチルジアルモキサン、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサンなどのアルモキサン類、トリメチル

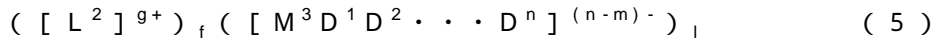
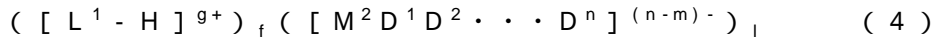
ボロキシン、メチルボロキサンなどのボロキサン類が挙げられる。

これらの中で、好ましくはアルモキサン類であり、特にメチルアルモキサンが好ましい。

【0017】

(b-2)(A)メタロセン化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物としては、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物及び/又はルイス酸が挙げられる。

この複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては、一般式(4)又は(5)



(式中、 L^1 はルイス塩基、 L^2 は、 M^4 、 $R^{15}R^{16}M^5$ 又は R^{17}_3C であり、 M^2 及び M^3 は、それぞれ周期律表の第5~15族から選ばれる金属、 M^4 は周期律表の第1族及び第8~12族から選ばれる金属、 M^5 は、周期律表の第8~10族から選ばれる金属、 $D^1 \sim D^n$ は、それぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基またはハロゲン原子を示す。 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、又はフルオレニル基を示し、 R^{17} は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基を示す。 m は M^2 、 M^3 の原子価で1~7の整数、 n は2~8の整数、 g は $[L^1 - H]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1~7の整数、 f は1以上の整数であり、 l は式 $[f \times g / (n - m)]$ により算出される値である。)

で表される化合物が好ましく挙げられる。

【0018】

一般式(4)及び(5)で表わされる化合物において、 M^2 及び M^3 の金属としては、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、りん、ヒ素、アンチモンが好ましく、 M^4 の金属としては、銀、銅、ナトリウム、リチウムが好ましく、 M^5 の金属としては、鉄、コバルト、ニッケルなどが好ましい。

また、一般式(4)及び(5)で表わされる化合物において、 $D^1 \sim D^n$ の具体例を挙げる。

例えば、ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基などが、アリーロキシ基としては、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基などが好ましい。

また、炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基などが好ましく、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基としては、フェニル基、 p -トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基などが好ましい。

更に、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、沃素原子が好ましく、有機メタロイド基としては、ペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニルホウ素基などが好ましい。

また、 R^{15} および R^{16} が表す置換シクロペンタジエニル基としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが好ましく挙げられる。

【0019】

本発明の複数の基が金属に結合したアニオンとしては、具体的には、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、

10

20

30

40

50

$B(C_6HF_4)_4^-$ 、 $B(C_6H_2F_3)_4^-$ 、 $B(C_6H_3F_2)_4^-$ 、 $B(C_6H_4F)_4^-$ 、 $B[C_6(CF_3)F_4]_4^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $FB(C_6F_5)_3^-$ 、 $FB(C_{10}F_7)_3^-$ 、 PF_6^- 、 $P(C_6F_5)_6^-$ 、 $Al(C_6F_5)_4^-$ 、 $Al(C_6HF_4)_4^-$ 、 $FAl(C_6F_5)_3^-$ 、 $FAl(C_{10}F_7)_3^-$ などが好ましく挙げられる。

また、金属カチオンとしては、 Cp_2Fe^+ 、 $(MeCp)_2Fe^+$ 、 $(tBuCp)_2Fe^+$ 、 $(Me_2Cp)_2Fe^+$ 、 $(Me_3Cp)_2Fe^+$ 、 $(Me_4Cp)_2Fe^+$ 、 $(Me_5Cp)_2Fe^+$ 、 Ag^+ 、 Na^+ 、 Li^+ などが好ましく挙げられる。

また、この他のカチオンとしては、ピリジニウム、2,4-ジニトロ-N,N-ジエチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、p-ニトロアニリニウム、2,5-ジクロロアニリニウム、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリニウム、キノリニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、N,N-ジエチルアニリニウムなどの窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム、トリ(4-メチルフェニル)カルベニウム、トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウムなどのカルベニウム化合物、 $CH_3PH_3^+$ 、 $C_2H_5PH_3^+$ 、 $C_3H_7PH_3^+$ 、 $(CH_3)_2PH_2^+$ 、 $(C_3H_5)_2PH_2^+$ 、 $(C_3H_7)_2PH_2^+$ 、 $(CH_3)_3PH^+$ 、 $(C_2H_5)_3PH^+$ 、 $(C_3H_7)_3PH^+$ 、 $(CF_3)_3PH^+$ 、 $(CH_3)_4P^+$ 、 $(C_2H_5)_4P^+$ 、 $(C_3H_7)_4P^+$ などのアルキルホスホニウムイオン、及び $C_6H_5PH_3^+$ 、 $(C_6H_5)_2PH_2^+$ 、 $(C_6H_5)_3PH^+$ 、 $(C_6H_5)_4P^+$ 、 $(C_2H_5)_2(C_6H_5)PH^+$ 、 $(CH_3)(C_6H_5)PH_2^+$ 、 $(CH_3)_2(C_6H_5)PH^+$ 、 $(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2P^+$ などのアリールホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0020】

一般式(4)で表される化合物としては、例えば、テトラフェニルホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、ヘキサフルオロヒ素酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ピロリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸N,N-ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルジフェニルアンモニウムなどが好ましく挙げられる。

また、一般式(5)で表される化合物としては、例えば、テトラフェニルホウ酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸アセチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸シアノフェロセニウム、テトラフェニルホウ酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸銀、テトラフェニルホウ酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリチル、ヘキサフルオロヒ素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、テトラフルオロホウ酸銀などが好ましく挙げられる。

更に、ルイス酸として、例えば、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $B(C_6HF_4)_3$ 、 $B(C_6H_2F_3)_3$ 、 $B(C_6H_3F_2)_3$ 、 $B(C_6H_4F)_3$ 、 $B(C_6H_5)_3$ 、 BF_3 、 $B[C_6(CF_3)F_4]_3$ 、 $B(C_{10}F_7)_3$ 、 $FB(C_6F_5)_2$ 、 PF_5 、 $P(C_6F_5)_5$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6HF_4)_3$ 、 $Al(C_{10}F_7)_3$ などが挙げられる。

【0021】

(B)イオン化剤である、(b-1)含酸素有機金属化合物及び(b-2)遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成し得る化合物を触媒成分として使用する場合、(b-1)成分のみを1種単独で、又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

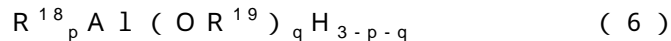
また、(b-2)成分についても、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

更に、(b-1)成分と(b-2)成分を適宜組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 2 2 】

(C) 有機アルミニウム化合物

本発明において用いられる有機アルミニウム化合物としては、一般式 (6)



(式中、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 2 0 のヒドロカルビル基又は有機メタロイド基を示す。p は、 $0 < p \leq 3$ であり、q は、 $0 \leq q < 3$ である。)

で表される化合物が好ましく挙げられる。

一般式 (6) で表わされる化合物において、 R^{18} 及び R^{19} のヒドロカルビル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基などのアルキル基、ベンジル基、トリフェニルメチル基などのアラルキル基、フェニル基、置換フェニル基などのアリール基、各種ヒドロカルビルシリル基が好ましい。

また、p は、好ましくは 2 又 3 であり、より好ましくは 3 である。

q は、0 又は 1 が好ましい。

一般式 (6) で表される化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n - プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n - ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - t e r t - ブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウム (2 , 6 - ジイソプロピルフェノキシド)、ジメチルアルミニウム (トリフェニルメトキシド) ジメチルアルミニウム (トリフェニルシロキシド) などのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジメチルアルミニウムヒドريد、ジイソブチルアルミニウムヒドريدなどのジアルキルアルミニウムヒドريدなどが挙げられる。

中でも、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムが好ましい。

本発明においては、(C) 有機アルミニウム化合物としては、一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 2 3 】

(A) メタロセン化合物及び (B) イオン化剤、必要に応じて、(C) 有機アルミニウム化合物を用いて本発明の触媒を調製する場合、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で接触操作を行うことが好ましい。

上記触媒成分は、予め、触媒調製槽において調製したものを使用してもよいし、 α -オレフィンの二量化反応を行う反応器内において調製したものを反応に使用してもよい。

反応器内において触媒の調製を行う場合は、 α -オレフィンの二量化反応温度以下で調製することが好ましく、例えば、 $30 \sim 200$ 、好ましくは $0 \sim 150$ の範囲で調製するのがよい。

水素は、(A) メタロセン化合物、(B) イオン化剤、必要に応じ (C) 有機アルミニウム化合物に、窒素ガス等の不活性ガスを用いずに、最初から添加してもよいし、(A) メタロセン化合物、(B) イオン化剤、必要に応じ (C) 有機アルミニウム化合物を配合し、 α -オレフィンと接触させた後に添加してもよい。

【 0 0 2 4 】

(A) メタロセン化合物と (B) イオン化剤の配合割合は、(A) 成分 / (b - 1) 成分 [モル比] が、 $1 / 1 \sim 1 / 1000$ 、好ましくは $1 / 2 \sim 1 / 100$ であり、(A) 成分 / (b - 2) 成分 [モル比] が、 $1 / 0.5 \sim 1 / 100$ 、好ましくは $1 / 1 \sim 1 / 20$ である。

ここで、(A) 成分 / (b - 1) 成分 [モル比] が $1 / 1$ 未満であると、触媒の活性が発現しないことがあり、 $1 / 1000$ を超えると、 α -オレフィンの高分子量体が生成し、目的とする不飽和炭化水素化合物の収率が低下することがある。

また、(A) 成分 / (b - 2) 成分 [モル比] が $1 / 0.5$ 未満であると、触媒の活性が発現しないことがあり、 $1 / 100$ を超えても触媒活性は添加量に比例して向上しない。

また、(A) 成分に、(b - 1) 成分及び (b - 2) 成分を配合する場合の配合割合は

10

20

30

40

50

、
 (A)成分 / [(b-1)成分 + (b-2)成分] (モル比) が、 $1/0.5 \sim 1/100$ 、好ましくは $1/1 \sim 1/100$ である。

(C)有機アルミニウム化合物の配合割合は、(C)成分 / (A)成分 [モル比] が $0/1 \sim 10000/1$ 、好ましくは $0/1 \sim 1000/1$ である。

(C)成分 / (A)成分 [モル比] が $10000/1$ を超えると、 α -オレフィンの高分子量体、 α -オレフィンの二量体の飽和体が生成し、目的とする不飽和炭化水素化合物の収率が低下することがある。

【0025】

水素の添加量は、(A)メタロセン化合物、(B)イオン化剤及び(C)有機アルミニウム化合物の組み合わせによって異なるが、 $0.1 \sim 700 \text{ kPa G}$ 、好ましくは $0.5 \sim 100 \text{ kPa G}$ である。

即ち、水素と(A)メタロセン化合物のモル比は、 $1/1 \sim 10000/1$ 、好ましくは $1/1 \sim 1000/1$ 、より好ましくは $5/1 \sim 1000/1$ である。

また、水素と α -オレフィンのモル比は、 $1/10000 \sim 1/1$ 、好ましくは $1/10000 \sim 1/10$ 、より好ましくは $1/2000 \sim 1/10$ である。

水素の添加量が少ないと、触媒の活性が向上せず、多すぎると α -オレフィンの二量体の飽和体が生成し、目的とする不飽和炭化水素化合物の収率が低下することがある。

【0026】

本発明に用いる α -オレフィンには、特に制限はないが、好ましい α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセン、1-トリアコンテン、1-ドトリアコンテン、1-テトラコンテン、ビニルシクロヘキサンなどを挙げることができる。

本発明においては、上記 α -オレフィンは一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明によって得られる不飽和炭化水素化合物は、不飽和二重結合含有率が、通常80モル%以上であり、特に末端ビニリデン基含有率は、通常55モル%以上である。

【0027】

本発明において、反応方法には制限はなく、溶媒の不存在下に行なってもよく、溶媒中に行ってもよく、いずれの方法を用いてもよい。

反応条件に関し、反応温度は $-100 \sim 250$ 、特に $-50 \sim 100$ とすることが好ましい。

また、 α -オレフィンに対する触媒の使用割合は、 α -オレフィン / (A)メタロセン化合物 (モル比) が、通常 $1000000/1 \sim 1000/1$ 、好ましくは $100000/1 \sim 2000/1$ である。

反応時間は、通常10分～48時間である。

【0028】

反応溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組合せてもよい。

また、 α -オレフィンなどの原料を溶媒として用いてもよい。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0029】

次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0030】

実施例1

内容積300mlのガラス製容器に、常圧、25℃でトルエン18ml、1-デセン20mlを加えた後、0.20mol/Lに調整したメチルアルミノキサンのトルエン溶液1.0mlを加えた。

次に、25℃で水素20ml(約7kPa)を導入し、20mmol/Lに調整したビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液1.0mlを加え、

10

攪拌しながら50℃に昇温し、5時間反応させた。希塩酸で反応を停止し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、原料1-デセンの転化率は70.0モル%、二量体(不飽和炭化水素化合物)の収率は57.8モル%であった。

また、¹H-NMRによる二量体中の不飽和二重結合含有率は99.8モル%(2-オクチルドデセン、即ちピニリデン基含有率は94.3モル%)であった。

得られた結果を表1に示す。

【0031】

実施例2

水素40ml(約13kPa)を導入した他は、実施例1と同様にして二量体(不飽和炭化水素化合物)を得た。

20

その結果、原料1-デセンの転化率は72.7モル%、二量体の収率は55.0モル%、¹H-NMRによる二量体中の不飽和二重結合含有率は99.6モル%(ピニリデン基含有率は95.5モル%)であった。

得られた結果を表1に示す。

【0032】

実施例3

内容積1000mlのステンレス製オートクレーブに、常圧、25℃で1-デセン400mlを加えた後、0.10mol/Lに調整したメチルアルミノキサンのトルエン溶液20mlを加えた。

30

次に、常圧、25℃で10mmol/Lに調整したビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液20mlを加え、50℃に昇温した後、水素100kPaを連続的に供給し攪拌しながら、50℃で5時間反応させた。希塩酸で反応を停止し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、原料1-デセンの転化率は100モル%、二量体の収率は77.2モル%であった。

また、¹H-NMRによる二量体の不飽和二重結合含有率は96.7モル%(ピニリデン基含有率は92.7モル%)であった。

得られた結果を表1に示す。

【0033】

40

比較例1

水素を導入しない他は、実施例1と同様にして二量体(不飽和炭化水素化合物)を得た。

その結果、原料1-デセンの転化率は54.9モル%、二量体の収率は33.4モル%、¹H-NMRによる二量体中の不飽和二重結合含有率は99.8モル%(ピニリデン基含有率は95.3モル%)であった。

得られた結果を表1に示す。

【0034】

実施例4

内容積300mlのガラス製容器に、常圧、25℃でトルエン19.25ml、1-デ

50

セン 20 ml を加えた後、1.0 mol/L に調整したトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 0.25 ml、10 mmol/L に調整したビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 0.25 ml の順序で加えた。

次に、25 で水素 20 ml (約 7 kPa) を導入し、10 mmol/L に調整したジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン懸濁液 0.25 ml を加え攪拌しながら 100 に昇温し、5 時間反応させた。

希塩酸で反応を停止し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、原料 1 - デセンの転化率は 55.5 モル%、二量体の収率は 24.4 モル%であった。

また、¹H - NMR による二量体中の不飽和二重結合含有率は 98.5 モル% (ピニリデン基含有率は 94.8 モル%) であった。

得られた結果を表 1 に示す。

【0035】

実施例 5

内容積 1000 ml のステンレス製オートクレーブに、常圧、25 で 1 - デセン 400 ml を加えた後、1.0 mol/L に調整したトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 5.0 ml を加えた。

次に、25 で 2.5 mmol/L に調整したビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 20 ml、10 mmol/L に調整したジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン懸濁液 5 ml を加え、100 に昇温した。

水素 100 kPa を連続的に供給し攪拌しながら、100 で 5 時間反応させた。

希塩酸で反応を停止し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、原料 1 - デセンの転化率は 100 モル%、二量体の収率は 23.9 モル%であった。

また、¹H - NMR による二量体中の不飽和二重結合含有率は 81.5 モル% (ピニリデン基含有率は 75.7 モル%) であった。

得られた結果を表 1 に示す。

【0036】

比較例 2

水素を導入しない他は、実施例 3 と同様にして二量体(不飽和炭化水素化合物)を得た。

その結果、原料 1 - デセンの転化率は 48.7 モル%、二量体の収率は 20.8 モル%、¹H - NMR による二量体中の不飽和二重結合含有率は 99.4 モル% (ピニリデン基含有率は 95.7 モル%) であった。

得られた結果を表 1 に示す。

【0037】

実施例 6

内容積 300 ml のガラス製容器に、常圧、25 でトルエン 19.25 ml、1 - デセン 20 ml を加えた後、1.0 mol/L に調整したトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 0.25 ml、10 mmol/L に調整したビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 0.25 ml を加えた。

次に、25 で水素 150 ml (約 50 kPa) を導入し、10 mmol/L に調整したジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン懸濁液 0.25 ml を加え攪拌しながら、100 に昇温し、5 時間反応させた。

希塩酸で反応を停止し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、原料 1 - デセンの転化率は 91.4 モル%、二量体の収率は 53.1 モル%であった。

また、¹H - NMR による二量体中の不飽和二重結合含有率は 91 モル% (ピニリデン基含有率は 56 モル%) であった。

10

20

30

40

50

得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 8 】

比較例 3

水素を導入しない他は、実施例 4 同様にして二量体（不飽和炭化水素化合物）を得た。

その結果、原料 1 - デセンの転化率は 66.9 モル%、二量体の収率は 24.7 モル%、¹H - NMR による二量体中の不飽和二重結合含有率は 95 モル%（ビニリデン基含有率は 57 モル%）であった。

得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

表 1

| | (A)成分 | (B)成分 | (C)成分 | 水素 (kPa) | 温度 (°C) | 時間 (hr) | 二量体活性 kg/gZr·hr | 不飽和二重結合 含有率(%) |
|------|-------|-------|-------|-------------|------------|------------|--------------------|-------------------|
| 実施例1 | 1a | 1b | | 約7(*) | 50 | 5 | 0.95 | 99.8 |
| 実施例2 | 1a | 1b | | 約14(*) | 50 | 5 | 0.90 | 99.6 |
| 実施例3 | 1a | 1b | | 100 | 50 | 5 | 2.54 | 96.7 |
| 比較例1 | 1a | 1b | | | 50 | 5 | 0.55 | 99.8 |
| 実施例4 | 2a | 2b | 1c | 約7(*) | 100 | 5 | 0.40 | 98.5 |
| 実施例5 | 2a | 2b | 1c | 100 | 100 | 5 | 3.14 | 81.5 |
| 比較例2 | 2a | 2b | 1c | | 100 | 5 | 0.34 | 99.4 |
| 実施例6 | 1a | 2b | 1c | 約50(*) | 100 | 5 | 0.87 | 91.0 |
| 比較例3 | 1a | 2b | 1c | | 100 | 5 | 0.41 | 95.0 |

1 a : ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド
 2 a : ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 1 b : メチルアルミノキサン
 2 b : ジメチルアルミニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート
 1 c : トリイソブチルアルミニウム (*) : 初期圧力

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 0 】

本発明によれば、潤滑油、洗浄剤、各種添加剤やそれらの中間体等として有用な不飽和炭化水素化合物、特に末端がビニリデン基を有する不飽和炭化水素化合物を収率良く、しかも高選択率で、安価に製造することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01 - 207248 (JP, A)
特開平05 - 039229 (JP, A)
特開平06 - 145241 (JP, A)
特開平06 - 157655 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07B 61/00
C07C 2/34
C07C 11/02