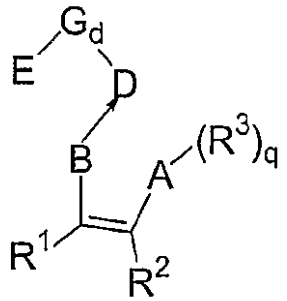
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成23年3月10日(2011.3.10)

【公表番号】特表2011-500900(P2011-500900A)
【公表日】平成23年1月6日(2011.1.6)
【年通号数】公開・登録公報2011-001
【出願番号】特願2010-529214(P2010-529214)
【国際特許分類】
　Ｃ０８Ｆ　4/651　(2006.01)
【ＦＩ】
　Ｃ０８Ｆ　4/651

【手続補正書】
【提出日】平成23年1月20日(2011.1.20)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
　担持された非メタロセン触媒を製造する方法であって、
　多孔質担体を、化学的処理剤および非メタロセン配位子の２者のうちの一方によって処理して、改質された多孔質担体を生成させる工程であって、前記化学的処理剤は第IVB族金属化合物からなる群から選ばれる処理工程；ならびに
　前記改質された多孔質担体を、化学的処理剤および非メタロセン配位子の２者のうちの他方と接触させて、担持された非メタロセン触媒を得る接触工程
を含む方法。
【請求項２】
　前記多孔質担体は、予め熱的に活性化されておりおよび／またはマグネシウム化合物によって処理されていることを特徴とする方法であって、
　前記マグネシウム化合物による処理は、
　テトラヒドロフランとアルコールとの混合溶媒にマグネシウム化合物を溶解させてマグネシウム化合物溶液を生じさせる工程、
　要すれば予め熱的に活性化されている多孔質担体を、前記マグネシウム化合物溶液と混合して、スラリーを生じさせる工程、ならびに
　前記スラリーを乾燥させ（以後、「スラリー乾燥プロセス」と称する）または前記スラリーに沈殿剤を添加して沈殿を生じさせ（以後、「スラリー沈殿プロセス」と称する）、前記多孔質担体をマグネシウム化合物によって処理する工程を含む、
請求項１に記載の方法。
【請求項３】
　前記処理工程の前に、前記多孔質担体を、アルミノキサン、アルキルアルミニウムおよびそれらの組合せからなる群から選ばれる補助化学的処理剤によって予め処理することを特徴とする、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
　多孔質担体が、スチレンポリマー、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、二酸化チタン、モレキュラーシーブおよびモンモリロナイトからなる群から選ばれる１又はそれ以上であることを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項５】

前記多孔質担体がシリカからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記マグネシウム化合物が、マグネシウムハロゲン化物、アルコキシマグネシウムハロゲン化物、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハロゲン化物およびアルキルアルコキシマグネシウムからなる群から選ばれる１又はそれ以上であり、前記アルコールが、脂肪族アルコール、芳香族アルコールおよび脂環式アルコールからなる群から選ばれる１又はそれ以上であって、前記アルコールは要すればアルキル基、ハロゲン原子およびアルコキシ基からなる群から選ばれる置換基によって置換されていることを特徴とする、請求項２に記載の方法。
【請求項７】
前記マグネシウム化合物はマグネシウムハロゲン化物からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記アルコールは脂肪族アルコールからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項６に記載の方法。
【請求項９】
前記マグネシウム化合物による処理の間において、マグネシウム化合物（Mg基準）のテトラヒドロフランに対するモル比が1対6～40であり、マグネシウム化合物（Mg基準）のアルコールに対するモル比が1対1～8であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する比(質量基準）が1対0.5～4であることを特徴とする、請求項２に記載の方法。
【請求項１０】
マグネシウム化合物（Mg基準）のテトラヒドロフランに対するモル比が１対８～２０であり、マグネシウム化合物（Mg基準）のアルコールに対するモル比が１対０．５～４であり、マグネシウム化合物の多孔質担体に対する比（質量基準）が1対１～２であることを特徴とする、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記沈殿剤が、アルカン、環状アルカン、ハロゲン化アルカンおよびハロゲン化環状アルカンからなる群から選ばれる１又はそれ以上であることを特徴とする、請求項２に記載の方法。
【請求項１２】
前記沈殿剤が、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカンおよびシクロヘキサンからなる群から選ばれる１又はそれ以上であることを特徴とする、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記沈殿剤のテトラヒドロフランに対する体積比が１対０．２５～４であることを特徴とする、請求項２に記載の方法。
【請求項１４】
前記沈殿剤のテトラヒドロフランに対する体積比が１対０．５～２であることを特徴とする、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
前記第ＩＶＢ族金属化合物は、第ＩＶＢ族金属ハロゲン化物、第ＩＶＢ族金属アルキレートおよび第ＩＶＢ族金属アルキルハロゲン化物からなる群から選ばれる１又はそれ以上であることを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項１６】
前記第ＩＶＢ族金属化合物は、チタンハロゲン化物およびジルコニウムハロゲン化物からなる群から選ばれる１又はそれ以上であることを特徴とする、請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
前記アルミノキサンはメチルアルミノキサンおよびイソブチルアルミノキサンからなる群から選ばれること、ならびに、前記アルキルアルミニウムはトリエチルアルミニウムお

よびトリメチルアルミニウムからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項３に記載の方法。
【請求項１８】
前記補助化学的処理剤（Al基準）の前記多孔質担体に対する比は0.25～4ミリモル対１ｇであることを特徴とする、請求項３に記載の方法。
【請求項１９】
前記補助化学的処理剤（Al基準）の前記多孔質担体に対する比は0.5～2ミリモル対１ｇであることを特徴とする、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
前記多孔質担体が、スラリー乾燥プロセスにてマグネシウム化合物によって予め処理されている場合に、非メタロセン配位子の多孔質担体に対する比（質量基準）が０．０５～０．５０対１であり、化学的処理剤（第ＩＶＢ族金属基準）の非メタロセン配位子に対するモル比が１対０．１～１であり、
前記多孔質担体が、スラリー沈殿プロセスにてマグネシウム化合物によって予め処理されている場合に、非メタロセン配位子のマグネシウム化合物（マグネシウム基準）に対するモル比が１～１０であり、化学的処理剤（第ＩＶＢ族金属基準）のマグネシウム化合物（マグネシウム基準）に対するモル比が０．０５～０．５０であり、
その他の場合に、化学的処理剤（第ＩＶＢ族金属基準）の多孔質担体に対する比が１～１００ミリモル対１ｇであり、非メタロセン配位子の多孔質担体に対する比が０．０２～１．００ミリモル対１ｇであることを特徴とする、請求項２に記載の方法。
【請求項２１】
前記多孔質担体が、スラリー乾燥プロセスにてマグネシウム化合物によって予め処理されている場合に、非メタロセン配位子の多孔質担体に対する比（質量基準）が０．１０～０．３０対１であり、化学的処理剤（第ＩＶＢ族金属基準）の非メタロセン配位子に対するモル比が１対０．３～０．９であり、
前記多孔質担体が、スラリー沈殿プロセスにてマグネシウム化合物によって予め処理されている場合に、非メタロセン配位子のマグネシウム化合物（マグネシウム基準）に対するモル比が１対１．５～４であり、化学的処理剤（第ＩＶＢ族金属基準）のマグネシウム化合物（マグネシウム基準）に対するモル比が０．１０～０．３０であり、
その他の場合に、化学的処理剤（第ＩＶＢ族金属基準）の多孔質担体に対する比が５～４０ミリモル対１ｇであり、非メタロセン配位子の多孔質担体に対する比が０．０８～０．５３ミリモル対１ｇであることを特徴とする請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
前記非メタロセン配位子が、以下の構造：
【化１】



［式中、
qは0または１であり；
dは0または1であり；

Aは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 、$-NR^{23}R^{24}$、$-N(O)R^{25}R^{26}$、 、$-PR^{28}R^{29}$、$-P(O)R^{30}OR^{31}$、スルホン基、スルホキシド基または$-Se(O)R^{39}$からなる群から選ばれる基であり；

Bは、窒素含有基、リン含有基またはC_1-C_{30}炭化水素基からなる群から選ばれる基であり；

Dは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素含有C_1～C_{30}炭化水素基、リン含有C_1～C_{30}炭化水素基、スルホン基、スルホキシド基、 、$-N(O)R^{25}R^{26}$、 、または$-P(O)R^{32}(OR^{33})$からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす）であり；

Eは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる基（ここで、N、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わす）；

Gは、C_1～C_{30}炭化水素基、置換C_1～C_{30}炭化水素基または不活性な官能基からなる群から選ばれる基；

記号→は、単結合または二重結合を表わしており；

記号－は、共有結合またはイオン結合を表わしており；

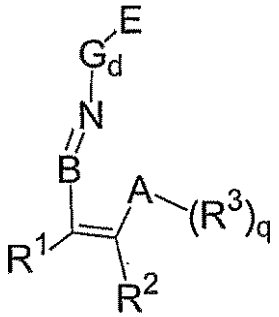
R^1～R^3、R^{22}～R^{33}およびR^{39}は、水素、C_1～C_{30}炭化水素基、ハロゲン原子、置換C_1～C_{30}炭化水素基または不活性な官能基からなる群からそれぞれ独立して選ばれ、ここでこれらの基は同じであってもよいし、また互いに異なっていてもよく、隣接するいずれか２つまたはそれ以上の基は互いに結合しまたは環を形成していてもよい。]

を有する化合物からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項１に記載の方法。

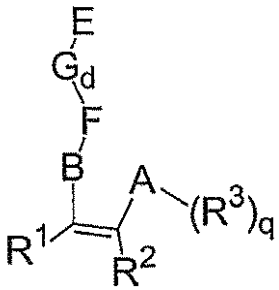
【請求項２３】

前記非メタロセン配位子が、次の構造（A）および（B）：

【化２】



(A)、および



(B)

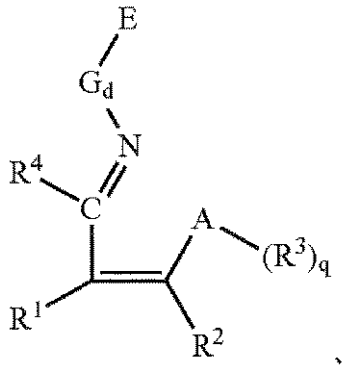
[式中、Fは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれ、ここでN、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わし、その他の基は請求項２２の規定と同義である。]

からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項２２に記載の方法。

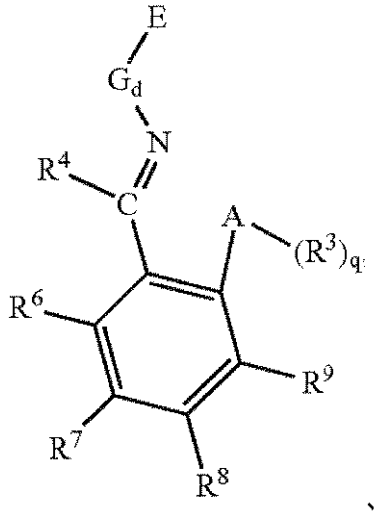
【請求項２４】

前記非メタロセン配位子が、次の構造A-1～A-4およびB-1～B-4：

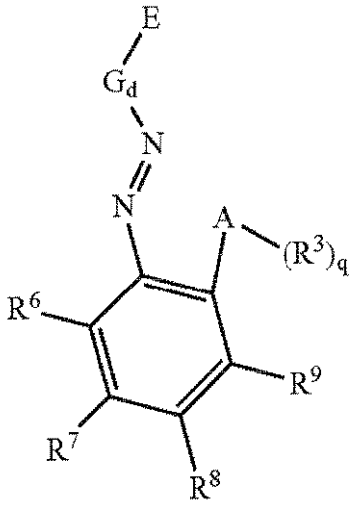
【化３】



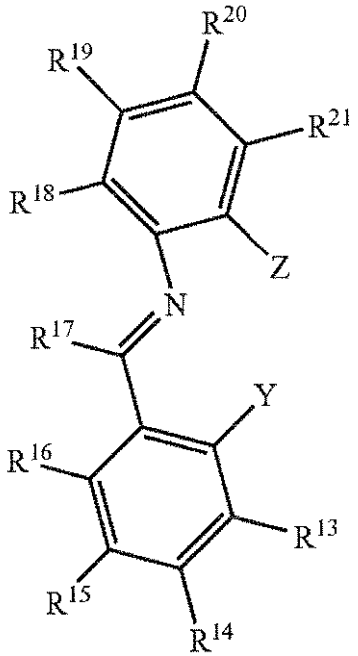
A-1



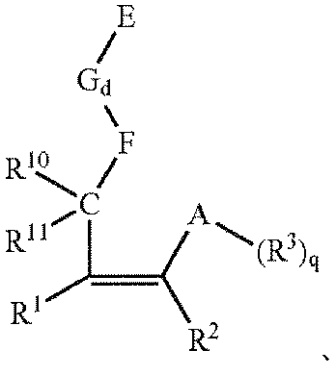
A-2



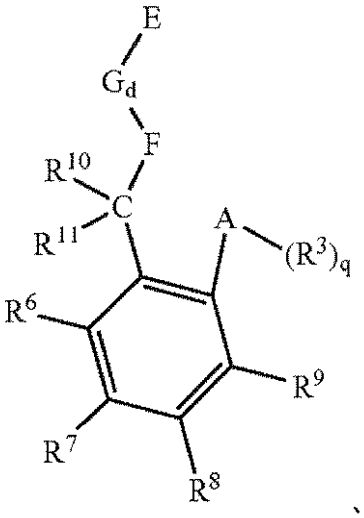
A-3



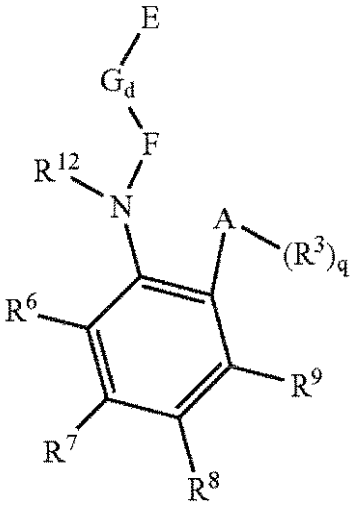
A-4



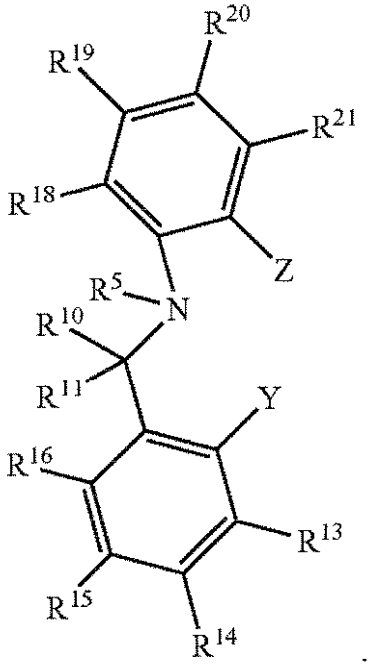
B-1



B-2



B-3



B-4

［式中、

ＹおよびＺは、窒素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群からそれぞれ独立して選ばれ、ここでN、O、S、SeおよびPはそれぞれ配位原子を表わし；

R^4、およびR^6～R^{21}は、水素、C_1～C_{30}炭化水素基、ハロゲン原子、置換C_1～C_{30}炭化水素基または不活性な官能基からなる群からそれぞれ独立して選ばれ、ここでこれらの基は同じであってもまたは互いに異なっていてもよく、隣接するいずれか２つまたはそれ以上の基は互いに結合してもまたは環を形成してもよく；

R^5は、窒素原子上の孤立電子対、水素、C_1～C_{30}炭化水素基、置換C_1～C_{30}炭化水素基、酸素含有基、硫黄含有基、セレン含有基、窒素含有基、リン含有基からなる群から選ばれ、R^5が、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基、セレン含有基またはリン含有基からなる群から選ばれる場合には、R^5基中のN、O、S、PおよびSeはそれぞれ配位原子を表わしており、

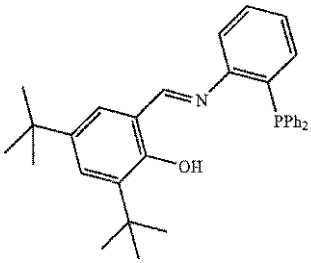
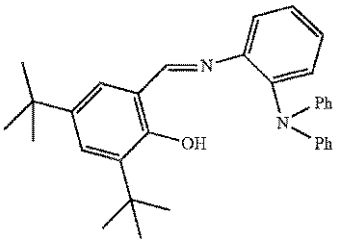
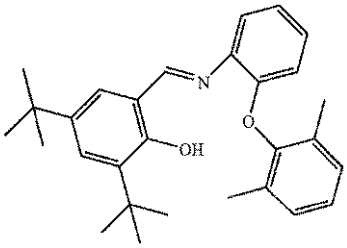
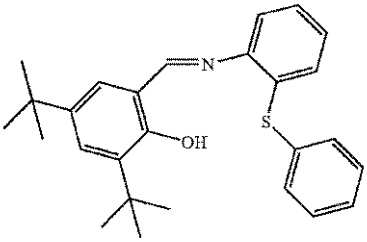
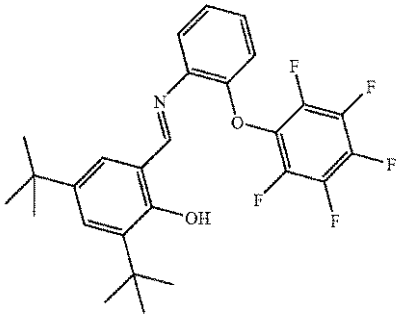
その他の基は請求項２３と同義である。]
からなる群から選ばれる、請求項２３に記載の方法。
【請求項２５】
ハロゲン原子は、F、Cl、BrまたはIからなる群から選ばれ、

窒素含有基は、 、$-NR^{23}R^{24}$、$-T-NR^{23}R^{24}$または$-N(O)R^{25}R^{26}$からなる群から選ばれ、

リン含有基は、 、$-PR^{28}R^{29}$、$-P(O)R^{30}R^{31}$、$-P(O)R^{32}(OR^{33})$、$-T-PR^{28}(OR^{29})$、$-T-P(O)R^{30}R^{31}$または$-T-P(O)R^{32}(OR^{33})$からなる群から選ばれ、

硫黄含有基は、$-SR^{35}$、$-T-SR^{35}$、$-S(O)R^{36}$または$-T-SO_2R^{37}$からなる群から選ばれ、
セレン含有基は、$-SeR^{38}$、$-T-SeR^{38}$、$-Se(O)R^{39}$または$-T-Se(O)R^{39}$からなる群から選ばれ、
前記T基は、C_1～C_{30}炭化水素基、置換C_1～C_{30}炭化水素基または不活性な官能基からなる群から選ばれ、
前記C_1～C_{30}炭化水素基は、C_1～C_{30}アルキル基、C_2～C_{30}環状アルキル基、C_2～C_{30}アルケニル基、C_2～C_{30}アルキニル基、C_6～C_{30}アリール基、C_8～C_{30} 縮合環基またはC_4～C_{30}ヘテロ環基からなる群から選ばれ、
前記置換C_1～C_{30}炭化水素基は、ハロゲン化C_1～C_{30}炭化水素基、ハロゲン化C_6～C_{30}アリール基、ハロゲン化C_8～C_{30}縮合環基またはハロゲン化C_4～C_{30}ヘテロ環基からなる群から選ばれ、
前記不活性な官能基は、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、硫黄含有基またはスズ含有基からなる群から選ばれ、
前記ケイ素含有基は、$-SiR^{42}R^{43}R^{44}$または$-T-SiR^{45}$からなる群から選ばれ、
前記ゲルマニウム含有基は、$-GeR^{46}R^{47}R^{48}$または$-T-GeR^{49}$からなる群から選ばれ、
前記スズ含有基は、$-SnR^{50}R^{51}R^{52}$、$-T-SnR^{53}$または$-T-Sn(O)R^{54}$からなる群から選ばれ、ならびに
R^{34}～R^{38}およびR^{42}～R^{54}は、水素、C_1～C_{30}炭化水素基、ハロゲン原子、置換C_1～C_{30}炭化水素基または不活性な基からなる群からそれぞれ独立して選ばれる基であることを特徴とする、請求項２４に記載の方法。
【請求項２６】
非メタロセン配位子が、以下の化合物：

【化４】


、

、

、



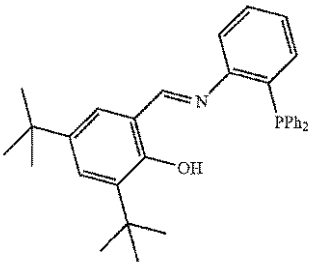
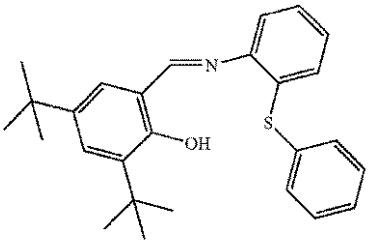
および

からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項２２に記載の方法。

【請求項２７】

非メタロセン配位子が、以下の化合物：

【化５】

および

からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項２６に記載の方法。

【請求項２８】

請求項１～２７のいずれかに記載の方法によって製造された担持された非メタロセン触媒であることを特徴とする、担体および該担体に担持された非メタロセン触媒を含む担持された非メタロセン触媒。

【請求項２９】

オレフィンの単独重合／共重合方法であって、請求項２８に記載された担持された非メタロセン触媒が主触媒として使用され、アルミノキサン、アルキルアルミニウム、ハロゲン化されたアルキルアルミニウム、フルオロボラン、アルキルボランおよびアルキルボロンアンモニウム塩からなる群から選ばれる１種又はそれ以上のものが助触媒として組み合わされて使用されて、オレフィンの単独重合／共重合を触媒することを特徴とする、オレフィンの単独重合／共重合方法。