

【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29年6月1日(2017.6.1)

【公表番号】特表2016-522844(P2016-522844A)

【公表日】平成28年8月4日(2016.8.4)

【年通号数】公開・登録公報2016-046

【出願番号】特願2016-508290(P2016-508290)

【国際特許分類】

C 08 F 4/642 (2006.01)

C 07 F 7/28 (2006.01)

【F I】

C 08 F 4/642

C 07 F 7/28 F

【手続補正書】

【提出日】平成29年4月14日(2017.4.14)

【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

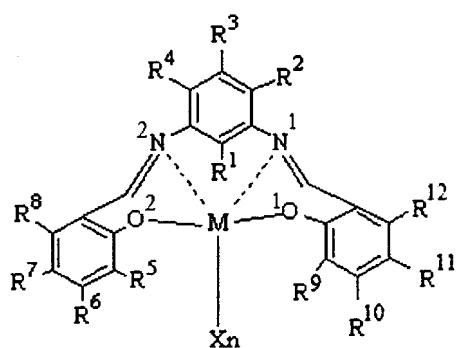
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式1で表される遷移金属系前駆触媒。

【化1】



式I

[ここに、R¹、R²、R⁴、R⁶ R⁸、R¹⁰、R¹²は同一または異なるものであって、それぞれ独立して、水素、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン化物から成る群より選択されるものであり、R⁵とR⁹は3級アルキル群であり、R⁷とR¹¹は同一または異なるものであって、それぞれ独立して、水素と3級アルキル群から成る群より選択されるものであり、R³は独立して水素、ハロゲン、アルコキシ、アリロキシ、カルボキシル基とスルホン酸から成る群より選択されるものであり、Mはハフニウム(Hf)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、レニウム(Re)、タンクスチタン(W)、ニオビウム(Nb)、タンタル(Ta)、バナジウム(V)、チタン(Ti)から成る群より選択される遷移金属であり、XはCl、Br、Iから成る群より選択されるハロゲン化物であり、nは整数2を表す。]

【請求項2】

前記前駆触媒が、

i. R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷、R⁸、R¹⁰、R¹¹、R¹²は水素、R⁵とR⁹はターシャリーブチ

ル群、Mはチタン (Ti)、XはCl、nは整数2を表す組合せ、および、

ii. R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁸、R¹⁰ と R¹² が水素、R⁵、R⁹、R⁷、R¹¹ がターシャリーブチル群、Mはチタン (Ti)、XはCl、nは整数2を表す組合せからなる群より選択される置換基の組み合わせからなる、請求項1に記載の遷移金属系前駆触媒。

【請求項3】

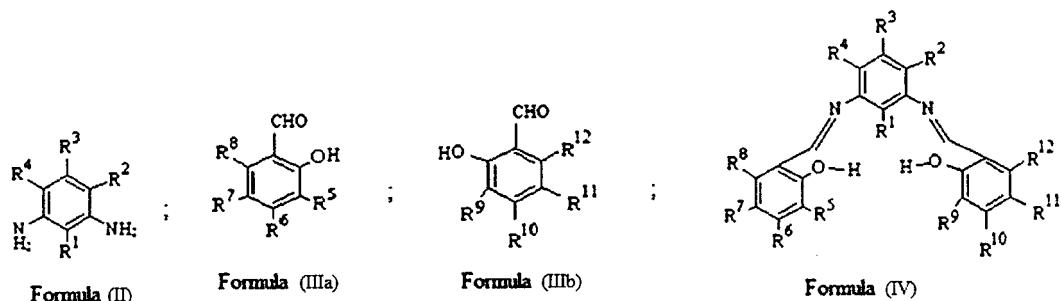
請求項1に記載の遷移金属系前駆触媒の調製プロセスであって、

i. 式(II)の芳香族ジアミンと式(IIIa/IIIb)の少なくとも一つの置換サリチルアルデヒドを反応させ、式(IV)のシップ基イミンリガンドを得る手順と、

ii. 選択的に、アルカリ金属イオン注入材を使用して式(IV)のシップ基イミンリガンドにアルカリ金属イオンを注入し、式(V)のシップ基イミンリガンドからなるアルカリ金属塩を得る手順と、

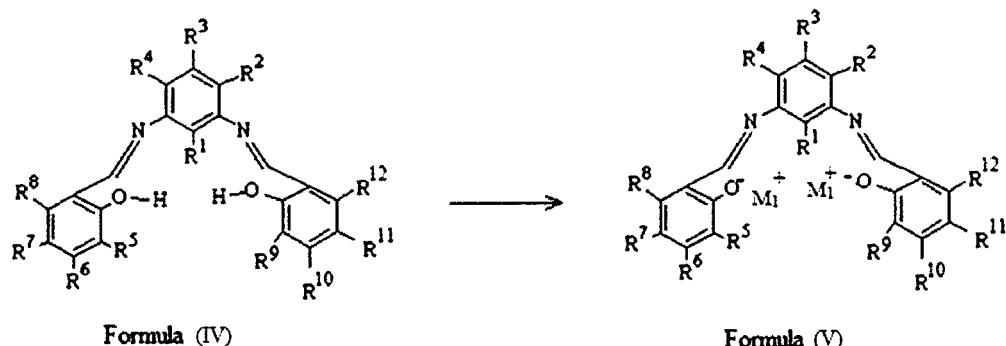
iii. 式IVのシップ基イミンリガンドまたは式(V)のシップ基イミンリガンドのアルカリ金属塩を遷移金属のハロゲン化物とキレート化し、式Iで表す遷移金属系前駆触媒を得る手順とを有することを特徴とするプロセス。

【化2】



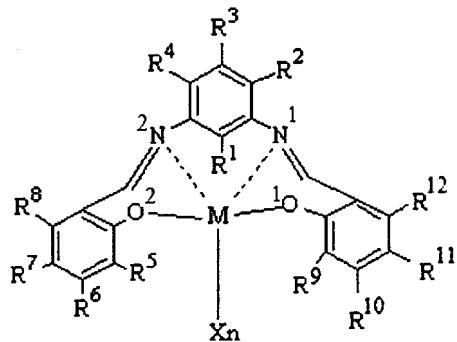
[ここに、R¹、R²、R⁴、R⁶ R⁸、R¹⁰、R¹²は同一または異なるものであって、それぞれ独立して、水素、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン化物から成る群より選択されるものであり、R⁵とR⁹は3級アルキル群であり、R⁷とR¹¹は同一または異なるものであって、それぞれ独立して、水素と3級アルキル群から成る群より選択されるものであり、R³は独立して、水素、ハロゲン、アルコキシ、アリロキシ、カルボキシル基およびスルホン酸から成る群より選択される。]

【化3】



[ここに、R¹、R²、R⁴、R⁶ R⁸、R¹⁰、R¹²は同一または異なるものであって、それぞれ独立して、水素、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン化物から成る群より選択されるものであり、R⁵とR⁹は3級アルキル群であり、R⁷とR¹¹は同一または異なるものであって、それぞれ独立して、水素と3級アルキル群から成る群より選択されるものであり、R³は独立して水素、ハロゲン、アルコキシ、アリロキシ、カルボキシル基およびスルホン酸から成る群より選択されるものであり、M₁はアルカリ金属イオン注入材のアルカリ金属イオンである。]

【化4】



式I

【ここに、R¹、R²、R⁴、R⁶ R⁸、R¹⁰、R¹²は同一または異なるものであって、それぞれ独立して、水素、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン化物から成る群より選択されるものであり、R⁵とR⁹は3級アルキル群であり、R⁷とR¹¹は同一または異なるものであって、それぞれ独立して、水素と3級アルキル群から成る群より選択されるものであり、R³は独立して水素、ハロゲン、アルコキシ、アリロキシ、カルボキシル基とスルホン酸から成る群より選択されるものであり、Mはハフニウム(Hf)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、レニウム(Re)、タングステン(W)、ニオビウム(Nb)、タンタル(Ta)、バナジウム(V)、チタン(Ti)から成る群から選択される遷移金属であり、XはCl、Br、Iから成る群より選択されるハロゲン化物であり、nは整数2を表す。】

【請求項4】

式IVのシップ基イミンリガンドまたは式(V)のシップ基イミンリガンドのアルカリ金属塩と、遷移金属ハロゲン化物との比が、1:1である、請求項3に記載のプロセス。

【請求項5】

前記手順(i)はp-トルエンスルホン酸および硫酸から成る群より選択される少なくとも一つの化合物の存在下において、トルエン、キシレン、ヘキサン、メタノールとエタノールから成る群より選択される少なくとも一つの液体媒体中で、温度範囲が40°Cから液体媒体の沸点までの間で実行される、請求項3に記載のプロセス。

【請求項6】

置換サリチルアルデヒドが、3-tert-ブチルサリチルアルデヒドおよび3,5-ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒドから成る群より選択される少なくとも一つの化合物である、請求項3に記載のプロセス。

【請求項7】

式(IIIa)の置換サリチルアルデヒドと、式(IIIb)の置換サリチルアルデヒドが、同一または異なるものである、請求項3に記載のプロセス。

【請求項8】

前記前駆触媒が、
 i. R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷、R⁸、R¹⁰、R¹¹、R¹²は水素、R⁵とR⁹はターシャリーブチル群、Mはチタン(Ti)、XはCl、nは整数2を表す組合せ、および、
 ii. R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁸、R¹⁰とR¹²は水素、R⁵、R⁹、R⁷、R¹¹がターシャリーブチル群、Mはチタン(Ti)、XはCl、nは整数2を表す組合せからなる群より選択される置換基の組み合わせからなる、請求項3に記載のプロセス。

【請求項9】

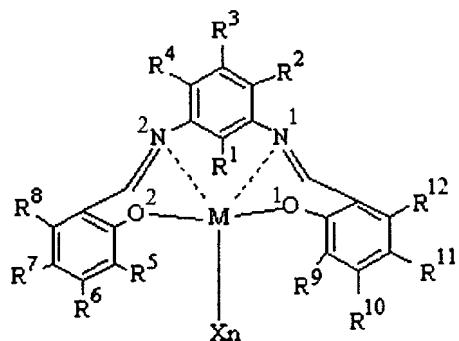
前記アルカリ金属イオン注入材が、n-ブチルリチウム、水素化ナトリウム、リチウムアミノアルコキシドおよびリチウムジイソプロピルアミドから成る群より選択される少なくとも一つの注入材である、請求項3に記載のプロセス。

【請求項10】

式Iで表される遷移金属系前駆触媒、少なくとも一つのアルキルアルミニウム助触媒、

および、少なくとも一つの不活性炭化水素の液体媒体から構成される触媒成分。

【化 5 】



式 I

[ここに、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{12} は同一または異なるものであって、それぞれ独立して、水素、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン化物から成る群より選択されるものであり、 R^5 と R^9 は3級アルキル群であり、 R^7 と R^{11} は同一または異なるものであって、それぞれ独立して、水素と3級アルキル群から成る群より選択されるものであり、 R^3 は独立して水素、ハロゲン、アルコキシ、アリロキシ、カルボキシリル基とスルホン酸から成る群より選択されるものであり、Mはハフニウム(Hf)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、レニウム(Re)、タンゲステン(W)、ニオビウム(Nb)、タンタル(Ta)、バナジウム(V)、チタン(Ti)から成る群から選択される遷移金属であり、XはCl、Br、Iから成る群より選択されるハロゲン化物であり、nは整数2を表す。]

【請求項 1 1】

前記アルキルアルミニウム助触媒が、メチルアルモキサン、ポリメチルアルモキサン、トリエチルアルミニウム、イソブレンイルアルミニウム、アルミニウムセスキクロライド、トリ-*n*-オクチルアルミニウムおよび、トリイソブチルアルミニウムから成る群より選択される少なくとも一つの化合物である、請求項10に記載の触媒成分。

【請求項 1 2】

前記助触媒が、ポリメチルアルモキサンである、請求項 10 に記載の触媒成分。

【請求項 1 3】

アルミニウム元素とチタン元素との比 (Al/Ti) が 50:1 ~ 1000:1 の範囲である、請求項 10 に記載の触媒成分。

【請求項 1 4】

前記不活性炭化水素液体媒体が、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、イソペンタンとミネラルスピリットから成る群より選択される少なくとも一つの媒体である、請求項10に記載の触媒成分。

【請求項 15】

アルミニウム元素とチタン元素との比 (Al/Ti) が200:1~300:1の範囲であり、前記不活性炭化水素液体媒体はミネラルスピリットである、請求項10に記載の触媒成分。

【請求項 16】

オレフィンの重合化プロセスであって、

- i. 請求項 1 に記載の遷移金属系前駆触媒と少なくとも一つの助触媒を、アルミニウム元素とチタン元素との比が50:1～1000:1となる範囲で、少なくとも一つの不活性炭化水素液体媒体の存在下において、温度範囲10～30 °Cで混合し、活性化触媒成分を得る手順、
 - ii. 少なくとも一つのオレフィンモノマーを活性化触媒成分に添加し、反応混合物を得る手順、および、
 - iii. 温度範囲-5～70 °C、圧力範囲0.1～11 barsで反応時間1時間から10時間掛け反

応混合物を重合化し、オレフィン重合体を得る手順を有するプロセス。

【請求項 1 7】

前記不活性炭化水素液体媒体はペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、イソペンタン とミネラルスピリットから成る群より選択される少なくとも一つの媒体である、請求項 1 6 に記載のオレフィン重合化プロセス。

【請求項 1 8】

前記オレフィンモノマーはエチレンであり、前記不活性炭化水素液体媒体はミネラルスピリットである請求項 1 6 に記載のオレフィン重合化プロセス。