

【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 2 区分

【発行日】令和 1 年 11 月 28 日 (2019.11.28)

【公開番号】特開 2017-160196 (P2017-160196A)

【公開日】平成 29 年 9 月 14 日 (2017.9.14)

【年通号数】公開・登録公報 2017-035

【出願番号】特願 2017-41011 (P2017-41011)

【国際特許分類】

C 0 7 F 19/00 (2006.01)

C 0 8 F 4/6592 (2006.01)

C 0 8 F 10/00 (2006.01)

C 0 7 F 17/00 (2006.01)

C 0 7 F 7/00 (2006.01)

C 0 7 F 7/08 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 F 19/00 C S P

C 0 8 F 4/6592

C 0 8 F 10/00 5 1 0

C 0 7 F 17/00

C 0 7 F 7/00 A

C 0 7 F 7/08 C

【手続補正書】

【提出日】令和 1 年 10 月 18 日 (2019.10.18)

【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

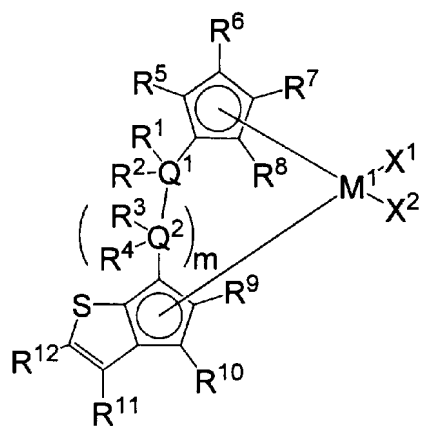
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示されるメタロセン化合物。

【化 1】

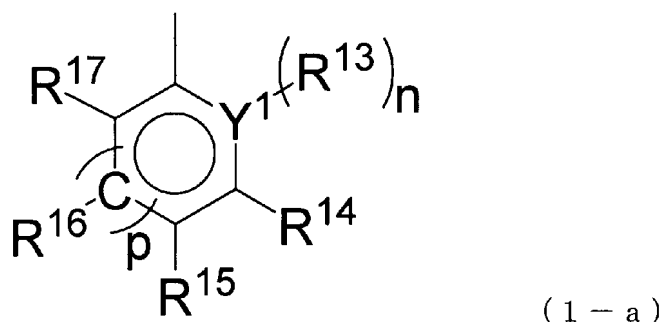


(1)

〔式 (1) 中、M¹ は、T i、Z r または H f のいずれかの遷移金属を示す。X¹ および

X^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基置換アミノ基または炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基を示す。 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立して、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、結合している Q^1 および Q^2 の少なくとも 1 つと一緒に環を形成していてもよい。 m は、0 または 1 であり、 m が 0 の場合、 Q^1 は、 R^9 および R^{10} を含む共役 5 員環と直接結合している。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ケイ素数 1 ~ 6 を含む炭素数 1 ~ 18 のケイ素含有炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、酸素を含む炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基置換シリル基を示す。 R^9 は、水素原子を示す。 R^{11} は、次の一般式 (1-a) で示される置換もしくは無置換のアリール基を示す。

【化 2】

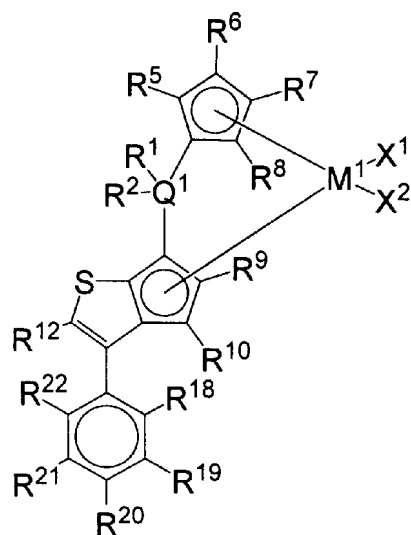


式 (1-a) 中、 Y^1 は、周期表 14 族、15 族または 16 族の原子を示す。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基置換アミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ケイ素数 1 ~ 6 を含む炭素数 1 ~ 18 のケイ素含有炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基置換シリル基を示し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は隣接する置換基同士でそれらに結合している原子と一緒に環を形成していてもよい。 n は、0 または 1 であり、 n が 0 の場合、 Y^1 に置換基 R^{13} が存在しない。 p は、0 または 1 であり、 p が 0 の場合、 R^{16} と R^{16} が結合する炭素原子とは存在せず、 R^{15} が結合する炭素原子と R^{17} が結合する炭素原子とは直接結合している。

【請求項 2】

下記一般式 (2) で示されるメタロセン化合物。

【化 3】



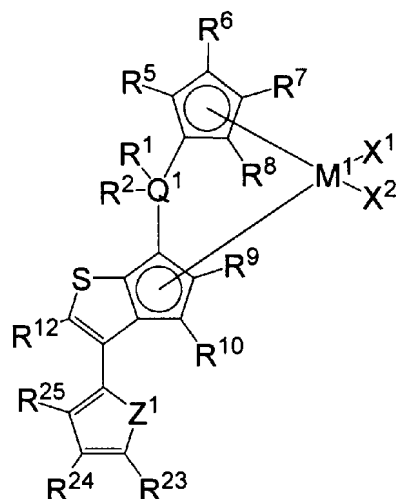
(2)

〔式(2)中、 M^1 は、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示す。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基置換アミノ基または炭素数1～20のアルコキシ基を示す。 Q^1 は、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、結合している Q^1 と一緒に環を形成していてもよい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基を示す。 R^9 は、水素原子を示す。 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基置換アミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、または炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基を示し、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は隣接する置換基同士でそれらに結合している原子と一緒に環を形成していてもよい。〕

【請求項3】

下記一般式(3)で示されるメタロセン化合物。

【化 4】



(3)

[式 (3) 中、 M^1 は、Ti、Zr または Hf のいずれかの遷移金属を示す。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基置換アミノ基または炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基を示す。 Q^1 は、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、結合している Q^1 と一緒に環を形成していてもよい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ケイ素数 1 ~ 6 を含む炭素数 1 ~ 18 のケイ素含有炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、酸素を含む炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基置換シリル基を示す。 R^{12} は、水素原子を示す。 Z^1 は、酸素原子または硫黄原子を示す。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ケイ素数 1 ~ 6 を含む炭素数 1 ~ 18 のケイ素含有炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、酸素を含む炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基置換シリル基を示し、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は隣接する置換基同士でそれらが結合している炭素原子と一緒に環を形成していてもよい。]

【請求項 4】

前記一般式 (1)、(2) または (3) 中、 Q^1 がケイ素原子であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のメタロセン化合物。

【請求項 5】

前記一般式 (1)、(2) または (3) 中、 M^1 がジルコニウムまたはハフニウムであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のメタロセン化合物。

【請求項 6】

前記一般式 (1)、(2) または (3) 中、 M^1 がジルコニウムであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のメタロセン化合物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のメタロセン化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒成分。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のメタロセン化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項 9】

次の必須成分 (A)、(B) および (C) を含むことを特徴とするオレフィン重合用触

媒。

成分(A)：請求項1～6のいずれかに記載のメタロセン化合物

成分(B)：成分(A)のメタロセン化合物と反応してカチオン性メタロセン化合物を生成させる化合物

成分(C)：微粒子担体

【請求項10】

成分(B)がアルミノキサンであることを特徴とする請求項9に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項11】

成分(C)がシリカであることを特徴とする請求項9または請求項10に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項12】

更に、次の成分(D)を含むことを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

成分(D)：有機アルミニウム化合物

【請求項13】

請求項8～12のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項14】

オレフィンが少なくともエチレンを含むことを特徴とする請求項13に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項15】

オレフィン系重合体がエチレン系重合体であることを特徴とする請求項14に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0143

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0143】

(参考例1)

(1) 固体触媒の調製

窒素雰囲気下、200ml二口フラスコに600 で5時間焼成したシリカ5gを入れ、150 のオイルバスで加熱しながら真空ポンプで1時間減圧乾燥した。別途用意した100ml二口フラスコに窒素雰囲気下でメタロセン化合物A 64mgを入れ、脱水トルエン13.4mlで溶解した。室温でメタロセン化合物Aのトルエン溶液にアルペマール社製の20%メチルアルミノキサン/トルエン溶液8.6mlを加え30分間撹拌した。真空乾燥済みシリカの入った200ml二口フラスコを40 のオイルバスで加熱および撹拌しながら、メタロセン化合物Aとメチルアルミノキサンの反応物のトルエン溶液を全量加えた。40 で1時間撹拌した後、40 に加熱したままトルエン溶媒を減圧留去することで固体触媒を得た。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0144

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0144】

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記参考例1の(1)固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

すなわち、攪拌および温度制御装置を有する内容積 1 リットルのステンレス鋼製オートクレープに、充分脱水および脱酸素したヘプタン 500 ml、トリエチルアルミニウムを 57 mg、水素を常圧で 34 ml 導入した後、攪拌しながら 75 ℃へ昇温した。1-ブテンをエチレンに対して 5 モル % 含むエチレンを分圧が 1.4 MPa になるまで導入し、上記固体触媒 0.100 g のヘプタンスラリー 10 ml をアルゴンガスで圧入し、エチレン分圧 1.4 MPa、温度 75 ℃を保って 60 分間重合を継続した。

その結果、23.6 g のエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.05 g / 10 分であった。重合条件を表 6 に、重合結果を表 7 にまとめた。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0145

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0145】

(参考例 2)

参考例 1 で得られた固体触媒 0.100 g を用い、1-ブテン 10 重量 % を含むエチレンを導入する前に水素を常圧で 68 ml 導入した以外は、参考例 1 と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、25.2 g のエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.35 g / 10 分であった。重合条件を表 6 に、重合結果を表 7 にまとめた。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0148

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0148】

(参考例 3)

上記参考例 1 の (1) 固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

すなわち、攪拌および温度制御装置を有する内容積 1.5 リットルのステンレス鋼製オートクレープに、充分脱水および脱酸素したイソブタン 800 ml、トリエチルアルミニウムを 34 mg、窒素で濃度 5 % に希釈した水素を常圧で 6483 ml、1-ブテンを 0.6 MPa で 10 ml 導入した後、攪拌しながら 75 ℃へ昇温した。エチレンを分圧が 1.4 MPa になるまで導入し、上記固体触媒 0.093 g を窒素ガスで圧入し、エチレン分圧 1.4 MPa、温度 75 ℃を保って 60 分間重合を継続した。

その結果、108.0 g のエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.20 g / 10 分であった。重合条件を表 8 に、重合結果を表 9 にまとめた。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0149

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0149】

(実施例 4)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A の代わりにメタロセン化合物 B 60 mg を用いた以外は、(参考例 1) の (1) 固体触媒の調製と同様に固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記実施例4の(1)固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

実施例4の(1)固体触媒の調製で得られた固体触媒0.209 gを用い、1-ブテンを0.6 MPaで30 ml導入し、水素を導入しなかった以外は、参考例3と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、53.3 gのエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは3.55 g/10分であった。重合条件を表8に、重合結果を表9にまとめた。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0150

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0150】

(実施例5)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物Aの代わりにメタロセン化合物C 61 mgを用いた以外は、(参考例1)の(1)固体触媒の調製と同様に固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記実施例5の(1)固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

実施例5の(1)固体触媒の調製で得られた固体触媒0.179 gを用い、1-ブテンを0.6 MPaで30 ml導入し、水素を導入しなかった以外は、参考例3と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、30.4 gのエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは2.11 g/10分であった。重合条件を表8に、重合結果を表9にまとめた。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0151

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0151】

(実施例6)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物Aの代わりにメタロセン化合物D 62 mgを用いた以外は、(参考例1)の(1)固体触媒の調製と同様に固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記実施例6の(1)固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

実施例6の(1)固体触媒の調製で得られた固体触媒0.062 gを用い、1-ブテンを0.6 MPaで70 ml導入し、窒素で濃度5%に希釈した水素を常圧で540 ml導入した以外は、参考例3と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、40.0 gのエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは0.12 g/10分であった。重合条件を表8に、重合結果を表9にまとめた。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0152

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0152】

(実施例7)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A の代わりにメタロセン化合物 E 62 mg を用いた以外は、(参考例 1) の (1) 固体触媒の調製と同様に固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記実施例 7 の (1) 固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

実施例 7 の (1) 固体触媒の調製で得られた固体触媒 0.069 g を用い、1-ブテンを 0.6 MPa で 70 ml 導入し、窒素で濃度 5 % に希釈した水素を常圧で 550 ml 導入した以外は、参考例 3 と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、5.6 g のエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.24 g / 10 分であった。重合条件を表 8 に、重合結果を表 9 にまとめた。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0153】

(実施例8)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A の代わりにメタロセン化合物 F 69 mg を用いた以外は、(参考例 1) の (1) 固体触媒の調製と同様に固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記実施例 8 の (1) 固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

実施例 8 で得られた固体触媒 0.038 g を用い、1-ブテンを 0.6 MPa で 70 ml 導入し、窒素で濃度 5 % に希釈した水素を常圧で 1958 ml 導入した以外は、参考例 3 と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、92.2 g のエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体の MFR は 0.10 g / 10 分であった。重合条件を表 8 に、重合結果を表 9 にまとめた。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0154

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0154】

(比較例1)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物 A の代わりにメタロセン化合物 G 54 mg を用いた以外は、(参考例 1) の (1) 固体触媒の調製と同様に固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記比較例 1 の (1) 固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

比較例 1 の (1) 固体触媒の調製で得られた固体触媒 0.108 g を用い、1-ブテンを 0.6 MPa で 10 ml 導入し、窒素で濃度 5 % に希釈した水素を常圧で 6012 ml 導入した以外は、参考例 3 と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、38.0 gのエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは1.87 g/10分であった。重合条件を表8に、重合結果を表9にまとめた。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0155

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0155】

(比較例2)

(1) 固体触媒の調製

メタロセン化合物Aの代わりにメタロセン化合物H51mgを用いた以外は、(参考例1)の(1)固体触媒の調製と同様に固体触媒を調製した。

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の製造

上記比較例2の(1)固体触媒の調製で得た固体触媒を用いてエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

比較例2の(1)固体触媒の調製で得られた固体触媒0.200gを用い、1-ブテン10重量%を含むエチレンを導入する前に水素を常圧で68ml導入した以外は、参考例1と同様に、エチレン・1-ブテン共重合体を製造した。

その結果、17.0 gのエチレン・1-ブテン共重合体が生成した。得られた共重合体のMFRは0.54 g/10分であった。重合条件を表8に、重合結果を表9にまとめた。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0158

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0158】

4. 評価

表7から、本発明に係るメタロセン化合物を含む触媒を用いた参考例1及び2では、得られたエチレン系重合体の g_a' 値が0.94以下及び g_b' 値が0.67であり、長鎖分岐が導入されたエチレン系重合体を得られたことが明らかにされた。 g' 値の記載について、信頼できる g_b' 値が得られない場合は-と記した。また g' の極小値が $10\text{ g M} = 5$ から $10\text{ g M} = 6$ の間に存在する場合は、その極小値を g_b' の欄に()内に記した。

また、表9から、本発明に係るメタロセン化合物を含む触媒を用いた参考例3及び実施例4～7では、得られたエチレン系重合体の g_a' 値が0.76～0.89と比較例1及び2の g_a' 値と同等またはそれ以下の値を示している。そして、参考例3及び実施例4～7のエチレン系重合体の g_b' 値は0.38～0.59と比較例1及び2の g_b' 値より低く、シクロペンタチオフェンの3位に置換基を有していないメタロセン化合物(比較例1)、あるいはシクロペンタチオフェンの代わりにインデンを有するメタロセン化合物(比較例2)より長鎖分岐が多く導入されたエチレン系重合体を得られたことが明らかにされた。当該エチレン系重合体は、伸長粘度挙動と溶融流動性のバランスに優れたエチレン系重合体であって、成形加工性が良好である。さらに、実施例8で得られたエチレン系重合体の g_a' 値および g_b' 値は比較例1および比較例2と同等ではあるが、重合活性が非常に高い結果が得られており、生産性も良好である。