

【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 07 F 19/00 (2006.01)

C 08 F 4/6592 (2006.01)

C 08 F 10/00 (2006.01)

C 07 F 17/00 (2006.01)

C 07 F 7/00 (2006.01)

C 07 F 7/08 (2006.01)

【F I】

C 07 F 19/00 C S P

C 08 F 4/6592

C 08 F 10/00 5 1 0

C 07 F 17/00

C 07 F 7/00 A

C 07 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

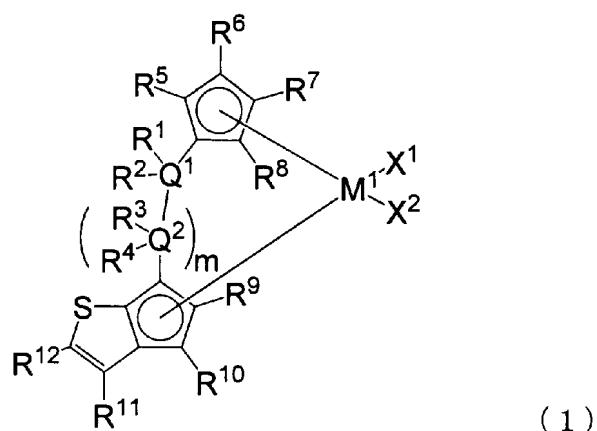
【補正の内容】

【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。

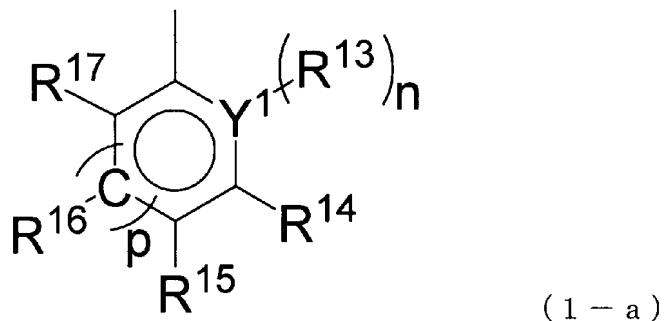
【化1】



[式(1)中、M¹は、Ti、ZrまたはHf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】

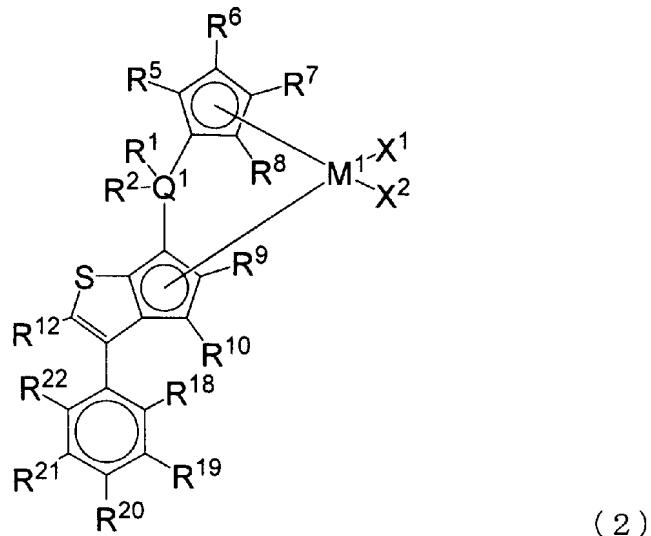


式 (1 - a) 中、 Y^1 は、周期表 14 族、15 族または 16 族の原子を示す。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基置換アミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ケイ素数 1 ~ 6 を含む炭素数 1 ~ 18 のケイ素含有炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基置換シリル基を示し、 R^{13} 、 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^{17} 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】

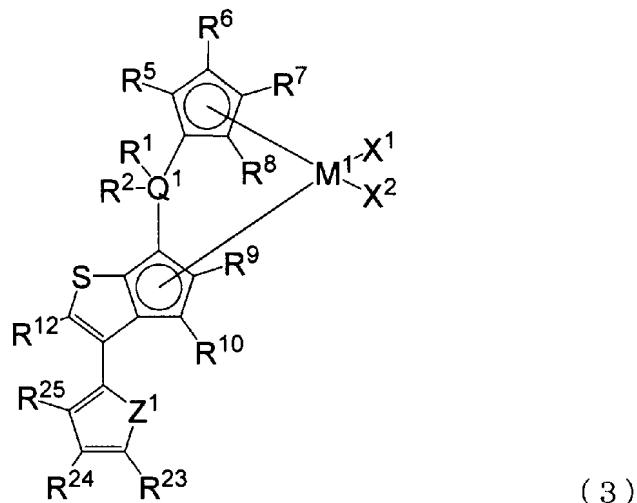


[式(2)中、 M^1 は、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示す。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、酸素若しくは窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基置換アミノ基または炭素数1～20のアルコキシ基を示す。 Q^1 は、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、結合している Q^1 と一緒に環を形成してもよい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} および R^{12} は、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】



[式(3)中、M¹は、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示す。X¹およびX²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。Q¹は、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。R¹およびR²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Q¹と一緒に環を形成してもよい。R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R¹⁰およびR¹²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。R⁹は、水素原子を示す。Z¹は、酸素原子または硫黄原子を示す。R²³、R²⁴、R²⁵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、R²³、R²⁴およびR²⁵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もよい。]

【請求項4】

前記一般式(1)、(2)または(3)中、Q¹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、M¹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、M¹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 1 0】

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 1 1】

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 1 0 に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 1 2】

更に、次の成分(D)を含むことを特徴とする請求項 9 ~ 1 1 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 1 3】

請求項 8 ~ 1 2 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 1 4】

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 1 3 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 1 5】

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 1 4 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】0 1 4 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 3】

(参考例 1)

(1) 固体触媒の調製

窒素雰囲気下、200m1二口フラスコに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100m1二口フラスコに窒素雰囲気下でメタロセン化合物A 6.4mgを入れ、脱水トルエン13.4m1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ベマール社製の20%メチルアルミニノキサン/トルエン溶液8.6m1を加え30分間攪拌した。真空乾燥済みシリカの入った200m1二口フラスコを40のオイルバスで加熱および攪拌しながら、メタロセン化合物Aとメチルアルミニノキサンとの反応物のトルエン溶液を全量加えた。40で1時間攪拌した後、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】0 1 4 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 4】

(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ブに、充分脱水および脱酸素したヘプタン500ml、トリエチルアルミニウムを57mg、水素を常圧で34ml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1.4MPaになるまで導入し、上記固体触媒0.100gのヘプタンスラリー10mlをアルゴンガスで圧入し、エチレン分圧1.4MPa、温度75を保って60分間重合を継続した。

その結果、23.6g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0.05g/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0.100g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、25.2g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0.35g/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ブに、充分脱水および脱酸素したイソブタン800ml、トリエチルアルミニウムを34mg、窒素で濃度5%に希釈した水素を常圧で6483ml、1-ブテンを0.6MPaで10ml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1.4MPaになるまで導入し、上記固体触媒0.093gを窒素ガスで圧入し、エチレン分圧1.4MPa、温度75を保って60分間重合を継続した。

その結果、108.0g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0.20g/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B60mg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0.209gを用い、1-ブテンを0.6MPaで30m³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、53.3g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3.55g/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C61mg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0.179gを用い、1-ブテンを0.6MPaで30m³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、30.4g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2.11g/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D62mg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0.062gを用い、1-ブテンを0.6MPaで70m³導入し、窒素で濃度5%に希釈した水素を常圧で540m³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、40.0g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0.12g/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 m l導入し、窒素で濃度5%に希釈した水素を常圧で550 m l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 m l導入し、窒素で濃度5%に希釈した水素を常圧で1958 m l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 m l導入し、窒素で濃度5%に希釈した水素を常圧で6012 m l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が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10gM=5から10gM=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、シクロペニタチオフェンの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)、あるいはシクロペニ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が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。