

【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】平成 18 年 1 月 5 日 (2006.1.5)

【公表番号】特表 2001-510846 (P2001-510846A)

【公表日】平成 13 年 8 月 7 日 (2001.8.7)

【出願番号】特願 2000-504147 (P2000-504147)

【国際特許分類】

C 0 7 F 17/00 (2006.01)

C 0 8 F 4/645 (2006.01)

C 0 8 F 10/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 F 17/00

C 0 8 F 4/645

C 0 8 F 10/00

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 5 月 20 日 (2005.5.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

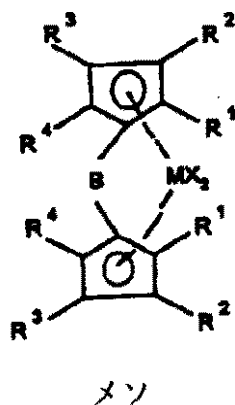
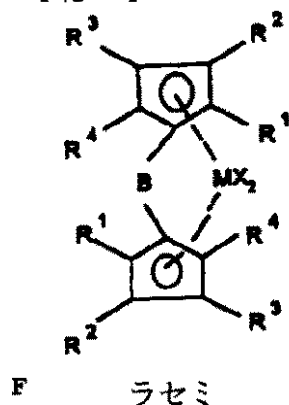
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】下式 I

【化 1】



式 I

{ 式中、M が、元素周期表の I I I b、I V b、V b 又は V I b 族の金属を意味し、

X が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>の基、例えば C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルコキシ、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アリール、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アリールオキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、C<sub>7</sub> - C<sub>40</sub>アリールアルキル、C<sub>7</sub> - C<sub>40</sub>アルキルアリール、C<sub>8</sub> - C<sub>40</sub>アリールアルケニル、OH 基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイドを意味し、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が、相互に同じでも異なってもよく（たとえ同じ符号であってもなお相違していてもよく）、それぞれ水素原子、C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>の基、例えば C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルコキシ、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アリール、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アリールオキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>7</sub> - C<sub>40</sub>アリールアルケニル、C<sub>7</sub> - C<sub>40</sub>アルキルアリール、C<sub>8</sub> - C<sub>40</sub>アリールアルケニル、OH 基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイド、NR<sup>5</sup><sub>2</sub>、SR<sup>5</sup>、OSiR<sup>5</sup><sub>3</sub>、SiR<sup>5</sup><sub>3</sub>、PR<sup>5</sup><sub>2</sub>、（これらの R<sup>5</sup>は X について上述した意味を有する）を意味

し、好ましくは  $R^2$  が相互に同じで水素原子を、 $R^1$  が相互に同じで水素又は直鎖もしくは分岐  $C_1 - C_{10}$  アルキルを意味し、

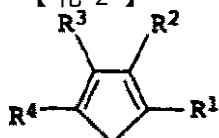
$R^3$ 、 $R^4$  が、相互に同じでも異なってもよく（たとえ同じ符号であってもなお異なっているてもよく）、それぞれ、水素原子、 $C_1 - C_{40}$  の基、例えば  $C_1 - C_{10}$  アルキル、 $C_1 - C_{10}$  アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$  アリール、 $C_6 - C_{20}$  アリールオキシ、 $C_2 - C_{10}$  アルケニル、 $C_7 - C_{40}$  アリールアルキル、 $C_7 - C_{40}$  アルキルアリール、 $C_8 - C_{40}$  アリールアルケニル、OH 基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイド、 $NR^5$ 、 $SR^5$ 、 $OSiR^5$ 、 $SiR^5$ 、 $PR^5$ 、（これらの  $R^5$  は X について上述した意味を有する）を意味するか、あるいは  $R^3$ 、 $R^4$  が合体して非置換ブタジエニル基を形成し、

B が、例えば 1 から 4 員の、インデニル配位子間のブリッジを意味するが、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  のすべてが同じであることはなく、 $R^3$ 、 $R^4$  が合体して非置換ブタジエニル基を形成する場合には  $R^1$ 、 $R^2$  が水素を意味する。} で表され、かつラセミ/メソ割合が  $20 : 1$  より大きく  $200 : 1$  より小さい範囲のラセミ/メソ混合メタロセンを製造する方法であって、

(a) 下式 A

【化 2】

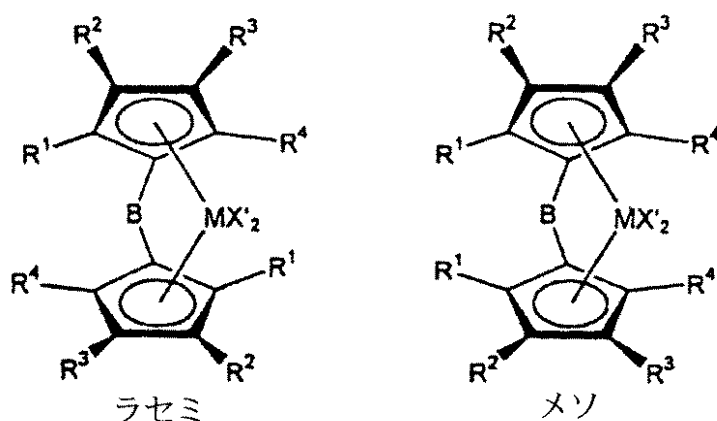


A

で表される置換シクロペンタジエンを、ブリッジング剤  $BY_2$  と反応させて、ブリッジされたビスシクロペンタジエニル配位子系を形成する工程、

(b) このブリッジされたビスシクロペンタジエニル配位子系を金属ハロゲン化物と反応させて、式 I a

【化 3】



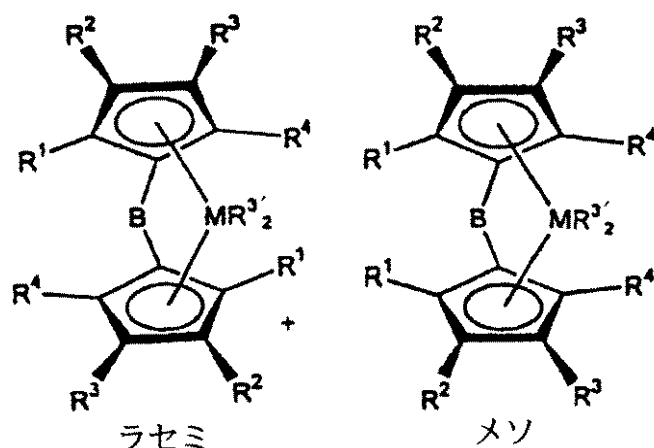
式 I a

(式中、X' はハロゲンを意味する。) で表されるメタロセンを形成する工程、および、

(c) 必要に応じて、この式 I a で表されるメタロセンを  $R^3 \cdot M^1$  (式中、 $M^1$  は元素周期表の第 1 ~ 3 主族の元素を意味し、 $R^3 \cdot$  は水素原子、 $C_1 - C_{40}$  の基、例えば  $C_1 - C_{10}$  アルキル、 $C_1 - C_{10}$  アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$  アリール、 $C_6 - C_{20}$  アリールオキシ、 $C_2 - C_{10}$  アルケニル、 $C_7 - C_{40}$  アリールアルキル、 $C_7 - C_{40}$  アルキルアリール、 $C_8 - C_{40}$  アリールアルケニル、OH 基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイドを意味

する。) で表される有機金属化合物と反応させて、式 I b

【化 4】



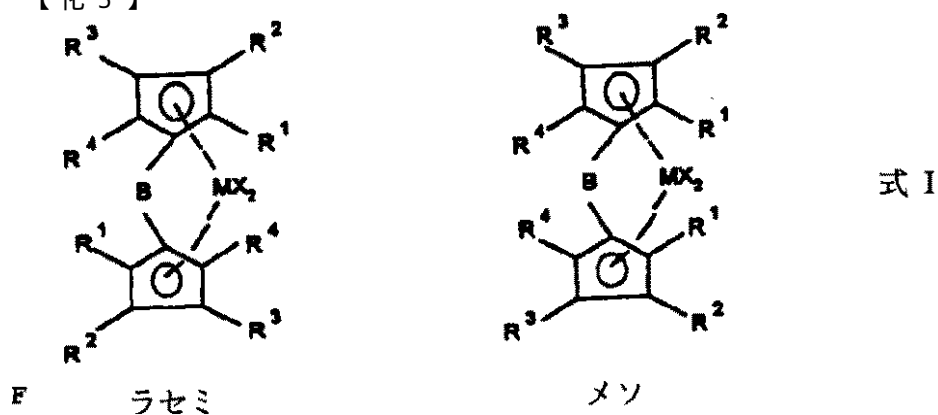
式 I b

で表されるメタロセンを形成する工程、

を包含し、かつこれら工程の全てを同じ溶媒もしくは混合溶媒中で行うことを特徴とする製造方法。

【請求項 2】下式 I

【化 5】



式 I

{ 式中、 M が、元素周期表の I I I b、I V b、V b 又は V I b 族の金属を意味し、

X が、相互に同じであり、それぞれ直鎖もしくは分枝 C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキルまたはハロゲン原子を意味し、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> が、相互に同じでも異なってもよく (たとえ同じ符号であってもなお相違していてもよく)、それぞれ水素原子、C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub> の基、例えば C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルコキシ、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> アリール、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> アリールオキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub> アルケニル、C<sub>7</sub> - C<sub>40</sub> アリールアルキル、C<sub>7</sub> - C<sub>40</sub> アルキルアリール、C<sub>8</sub> - C<sub>40</sub> アリールアルケニル、OH 基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイド、NR<sup>5</sup><sub>2</sub>、SR<sup>5</sup>、OSiR<sup>5</sup><sub>3</sub>、SiR<sup>5</sup><sub>3</sub>、PR<sup>5</sup><sub>2</sub>、(これらの R<sup>5</sup> は X について上述した意味を有する) を意味し、好ましくは R<sup>2</sup> が相互に同じで水素原子を、R<sup>1</sup> が相互に同じで水素又は直鎖もしくは分岐 C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキルを意味し、

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> が、相互に同じでも異なってもよく (たとえ同じ符号であってもなお異なってもよく)、それぞれ、水素原子、C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub> の基、例えば C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルコキシ、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> アリール、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> アリールオキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub> アルケニ

ル、 $C_7 - C_{40}$ アリアルアルキル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリアル、 $C_8 - C_{40}$ アリアルアルケニル、OH基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイド、 $NR^5_2$ 、 $SR^5$ 、 $OSiR^5_3$ 、 $SiR^5_3$ 、 $PR^5_2$ 、(これらの $R^5$ はXについて上述した意味を有する)を意味するか、あるいは $R^3$ 、 $R^4$ が合体して非置換ブタジエニル基を形成し、 $R^3$ 、 $R^4$ が、水素、直鎖もしくは分岐 $C_1 - C_{10}$ アルキルを意味するか、あるいは合体して非置換ブタジエニル基を形成するのが好ましく、

Bが、例えば1から4員の、インデニル配位子間のブリッジを意味するが、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のすべてが同じであることはなく、 $R^3$ 、 $R^4$ が合体して非置換ブタジエニル基を形成する場合には $R^1$ 、 $R^2$ が水素を意味する。)で表され、かつラセミ/メソ割合が20:1より大きく200:1より小さい範囲のキラルなラセミ/メソ混合メタロセン。

【請求項3】 (a)少なくとも一種類の請求項2の式Iで表されるキラルなラセミ/メソ混合メタロセンと、(b)少なくとも一種類の共触媒とを含有することを特徴とする触媒。

【請求項4】更に担持体を含有することを特徴とする、請求項3の触媒。

【請求項5】予備重合形態にあることを特徴とする、請求項3又は4の触媒。

【請求項6】請求項3から5のいずれか1項の触媒の存在下にオレフィンを重合させることを特徴とする方法。

【請求項7】請求項3から5のいずれか1項の触媒をオレフィン重合のために使用する方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

しかるに、この目的は、ラセミ/メソ形メタロセンの直接的製造方法により達成されることが本発明者らにより見出された。本発明方法により製造されるラセミ/メソ形メタロセンは、全く意外にも、ラセミ形体の追加的、高コストの、収率を低減させる単離を必要とすることなく、そのまま直接的に、オレフィン重合のために使用され得る。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

で表され、かつ式中の

Mが、元素周期表のIIIB、IVB、VB又はVIB族金属、好ましくはIVB族金属、すなわちTi、ZrまたはHf、ことにZrまたはHfを意味し、

Xが、相互に同じでも異なってもよいが、好ましくは同じであって、それぞれ水素原子、 $C_1 - C_{40}$ の基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ アリアル、 $C_6 - C_{20}$ アリアルオキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリアルアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリアル、 $C_8 - C_{40}$ アリアルアルケニル、OH基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイド、好ましくは直鎖もしくは分岐 $C_1 - C_{10}$ アルキル、ハロゲン原子、ことに塩素、メチルを意味し、

$R^1$ 、 $R^2$ が、相互に同じでも異なってもよく(たとえ同じ符号であってもなお相違していてもよく)、それぞれ水素原子、 $C_1 - C_{40}$ の基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ アリアル、 $C_6 - C_{20}$ アリアルオキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリアルアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリアル、 $C_8 - C_{40}$ アリアルアルケニル、OH基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイド、 $NR^5_2$ 、 $SR^5$ 、 $OS$

$iR^5_3$ 、 $SiR^5_3$ 、 $PR^5_2$ 、( $R^5$ はXについて上述した意味を有する)を、好ましくは $R^2$ が相互に同じで水素原子を、 $R^1$ が相互に同じで水素、直鎖もしくは分岐 $C_1 - C_{10}$ アルキルを意味し、

$R^3$ 、 $R^4$ が、相互に同じでもこと異なってもよく(たとえ同じ符号であってもなお相違していてもよく)、それぞれ、水素原子、 $C_1 - C_{40}$ の基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_6 - C_{20}$ アリールオキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル、OH基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイド、 $NR^5_2$ 、 $SR^5$ 、 $OSiR^5_3$ 、 $SiR^5_3$ 、 $PR^5_2$ 、( $R^5$ はXについて上述した意味を有する)を意味するか、あるいは $R^3$ 、 $R^4$ が合体して非置換ブタジエニル基を形成し、好ましくは $R^3$ 、 $R^4$ が水素、直鎖もしくは分岐 $C_1 - C_{10}$ アルキルを意味するか、あるいは両者が合体して不飽和ブタジエニル基を形成し、

Bが、例えば1から4員の、インデニル配位子間のブリッジを意味するが、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のすべてが同じであることはなく、また $R^3$ 、 $R^4$ が合体して非置換ブタジエニル基を形成するときには $R^1$ 、 $R^2$ が水素を意味する場合の、ラセミ/メソ割合が20:1から200:1の範囲のラセミ/メソ混合メタロセンを製造するために、

(a) 下式A

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

で表され、かつ式中の

Mが、元素周期表のIIIB、IVb、VB又はVIB族金属、好ましくはIVb族金属、すなわちTi、ZrまたはHf、ことにZrまたはHfを意味し、

Xが、相互に同じでも異なってもよいが、好ましくは同じであって、それぞれ水素原子、 $C_1 - C_{40}$ の基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_6 - C_{20}$ アリールオキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル、OH基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイド、好ましくは直鎖もしくは分岐 $C_1 - C_{10}$ アルキル、ハロゲン原子、ことに塩素、メチルを意味し、

$R^1$ 、 $R^2$ が、相互に同じでも異なってもよく(たとえ同じ符号であってもなお相違していてもよく)、それぞれ水素原子、 $C_1 - C_{40}$ の基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_6 - C_{20}$ アリールオキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル、OH基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイド、 $NR^5_2$ 、 $SR^5$ 、 $OSiR^5_3$ 、 $SiR^5_3$ 、 $PR^5_2$ 、( $R^5$ はXについて上述した意味を有する)を、好ましくは $R^2$ が相互に同じで水素原子を、 $R^1$ が相互に同じで水素、直鎖もしくは分岐 $C_1 - C_{10}$ アルキルを意味し、

$R^3$ 、 $R^4$ が、相互に同じでも異なってもよく(たとえ同じ符号であってもなお相違していてもよく)、それぞれ、水素原子、 $C_1 - C_{40}$ の基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_6 - C_{20}$ アリールオキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル、OH基、ハロゲン原子、ニトリルのようなハロゲノイド、 $NR^5_2$ 、 $SR^5$ 、 $OSiR^5_3$ 、 $SiR^5_3$ 、 $PR^5_2$ 、( $R^5$ はXについて上述した意味を有する)を意味するか、あるいは $R^3$ 、 $R^4$ が合体して非置換ブタジエニル基を形成し、好ましくは $R^3$ 、 $R^4$ が水素、直鎖もしくは分岐 $C_1 - C_{10}$ アルキルを意味するか、あるいは両者が合体して不飽和ブタジエニル基を形成し、

Bが、例えば1から4員の、インデニル配位子間のブリッジを意味するが、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のすべてが同じであることはなく、また $R^3$ 、 $R^4$ が合体して非置換ブタジエニル基を形成するときには $R^1$ 、 $R^2$ が水素を意味し、ラセミ/メソ割合が20:1から200:1の範囲に在ることを特徴とする、キラルラセミ/メソ混合メタロセンを提供する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

ただし、式中の

Mは、元素周期表のIIIb、IVb、VbまたはVIb族金属、好ましくはTi、Zr、HfのようなIVb族金属、ことにZrまたはHfを意味し、

Xは、相互に同じでも異なってもよく、好ましくは同じであって、それぞれ水素原子、 $C_1 - C_{40}$ の基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_6 - C_{20}$ アリールオキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリールまたは $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル、OH基、ハロゲン原子、ニトリルのようなプソイドハロゲン、すなわちハロゲノイド、好ましくは直鎖もしくは分岐 $C_1 - C_{10}$ アルキル、ハロゲン原子、ことに塩素、メチルを意味し、

$R^1$ 、 $R^2$ は、相互に同じでも異なってもよく、同じ記号でさえも相違してもよく、それぞれ水素原子、 $C_1 - C_{40}$ の基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_6 - C_{20}$ アリールオキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリールまたは $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル、OH基、ハロゲン原子、ニトリルのようなプソイドハロゲン、すなわちハロゲノイド、 $NR^5_2$ 、 $SR^5$ 、 $OSiR^5_3$ 、 $SiR^5_3$ 、 $PR^5_2$ 、( $R^5$ はXに関して上述したのと同じ意味を有する)を意味するが、ことに $R^2$ は相互に同じで、それぞれ水素原子を、 $R^1$ は相互に同じでそれぞれ水素、直鎖もしくは分岐 $C_1 - C_{10}$ アルキルを意味するのが好ましく、

$R^3$ 、 $R^4$ は、相互に同じでも異なってもよく、同じ記号でさえも相違してもよく、それぞれ水素原子、 $C_1 - C_{40}$ の基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_6 - C_{20}$ アリールオキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリールまたは $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル、OH基、ハロゲン原子、ニトリルのようなプソイドハロゲン、すなわちハロゲノイド、 $NR^5_2$ 、 $SR^5$ 、 $OSiR^5_3$ 、 $SiR^5_3$ 、 $PR^5_2$ 、( $R^5$ はXに関して上述したのと同じ意味を有する)を意味するか、あるいはこれらが合体して非置換ブタジエニル基を形成するが、 $R^3$ 、 $R^4$ はことに水素、直鎖もしくは分岐 $C_1 - C_{10}$ アルキルを意味し、あるいは合体して非置換ブタジエニル基を形成するのが好ましく、

Bが、例えば1から4員、ことに1または2員の、インデニル配位子間のブリッジを意味する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

$R^3$ 、 $R^4$ が合体して非置換ブタジエニル基を形成する場合、 $R^3$ 、 $R^4$ により置換されたシクロペンタジエニル配位子は、6員環で置換されていないインデニル基を形成する。このようなブリッジBの例としては、

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

Rが相互に異なる場合には、好ましくは0.01から40%（Rの個数）の割合で存在する、メチルと水素、メチルとイソブチル、又はメチルとn-ブチルを意味するのが好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0109】

これにより1.45kgの重合体を得られた。メタロセン活性は、メタロセン1gに対してPP58.0kgに対応する。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

これにより1.06kgの重合体を得られた。メタロセン活性は、メタロセン1g当たりPP705kgであった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0116

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0116】

触媒活性は、1時間当たりメタロセン1gに対してPP142kg、又は1時間当たり触媒1gに対してPP1.25kgであった。得られたイソタクチック構造のポリプロピレンは、以下の特性を示した。