

【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】令和1年6月20日(2019.6.20)

【公表番号】特表2018-521192(P2018-521192A)

【公表日】平成30年8月2日(2018.8.2)

【年通号数】公開・登録公報2018-029

【出願番号】特願2018-503233(P2018-503233)

【国際特許分類】

C 08 F 8/06 (2006.01)

C 08 F 230/04 (2006.01)

C 08 F 210/00 (2006.01)

C 08 F 4/6592 (2006.01)

【F I】

C 08 F 8/06

C 08 F 230/04

C 08 F 210/00

C 08 F 4/6592

【手続補正書】

【提出日】令和1年5月17日(2019.5.17)

【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】

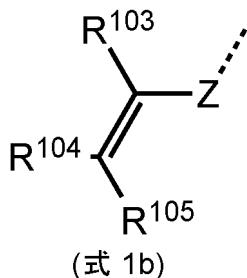
1つ以上の懸垂極性官能基を有するポリオレフィンの調製方法において、

A)触媒系を使用して、少なくとも1つの第1のタイプのオレフィンモノマーと、式1a: $R^{100}_{(n-2)}R^{101}M^nR^{102}$ に従う典型金属ヒドロカルビル官能基を含む少なくとも1つの第2のタイプのオレフィンモノマーとを共重合して、ポリオレフィンを得ることを含む重合工程であって、

前記触媒系は、前記第2のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基との連鎖移動重合を引き起こさない、IUPAC元素周期表の第3族～第10族に由来する金属を含む金属触媒又は金属触媒前駆体を含み；

前記式中、Mは典型金属であり；nはMの酸化状態であり；式1aの R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} は、該 R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} のうちの少なくとも1つがヒドロカルビル基Qであることを条件として、各々独立して、ヒドリド、C1～C18ヒドロカルビル基、又はヒドロカルビル基Qからなる群より選択され、ヒドロカルビル基Qは、式1bに従い：

【化1】



[式中、ZはMに結合し、かつZはC1～C18ヒドロカルビル基であり；R¹⁰⁵は、任意選択で、Zとともに環状基を形成してよく；R¹⁰³及びR¹⁰⁴及びR¹⁰⁵は、各々独立して、水素又はヒドロカルビル基から選択される]；

前記金属触媒又は金属触媒前駆体は、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Fe、Co、Ni及びPdからなる群より選択される金属を含み、前記触媒系は連鎖移動剤も可逆的連鎖移動剤も含まない；

重合工程を含み、さらに、

B) 工程A)で得られた前記ポリオレフィンを、少なくとも1つの酸化剤と接触させて、1つ以上の懸垂酸化官能基を有するポリオレフィンを得ることを含む酸化工程であって、前記酸化剤は、CO、CO₂、CS₂、COS、R²NCO、R²NCS、R²N₂、CH₂=C(R²)C(=O)OR³、CH₂=C(R₂)(C=O)N(R³)R⁴、CH₂=C(R²)P(=O)(OR³)OR⁴、N₂O、R²CN、R²NC、エポキシド、アジリジン、環状無水物、R³R⁴C=N R²、R²C(=O)R³、C1C(=O)OR²及びSO₃からなる群より選択される、酸化工程；及び

C) 工程B)で得られた前記ポリオレフィンを、少なくとも1つのクエンチ剤と接触させて、1つ以上の懸垂極性官能基を有するポリオレフィンを得る工程を含む、方法。

【請求項2】

工程B)で用いられる前記酸化剤が、N₂O、CO₂及びSO₃からなる群より選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの少なくとも1つがヒドロカルビル基Qであり、かつR¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²の残りの基が各々C1～C4ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの2つの基が各々ヒドロカルビル基Qであり、かつR¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²の残りの基がC1～C4ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のすべてがヒドロカルビル基Qであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

典型金属に結合した式1bに従う前記ヒドロカルビル基Qが、線形の-オレフィン基又は環状不飽和ヒドロカルビル基であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

少なくとも1つのタイプのオレフィンモノマーが、ビス(イソブチル)(5-エチレン-1-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、ジ(イソブチル)(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(3-ブテン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-エチレン-1-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、トリス(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、又はトリス(3-ブテン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、エチル(5-エチレン-1-イル-2-ノルボルネン)亜鉛、エチル(7-オクテン-1-イル)亜鉛、エチル(5-ヘキセン-1-イル)亜鉛、エチル(3-ブテン-1-イル)亜鉛、ビス(5-エチレン-1-イル-2-ノルボルネン)亜鉛、ビス(7-オクテン-1-イル)亜鉛、ビス(5-ヘキセン-1-イル)亜鉛、及びビス(3-ブテン-1-イル)亜鉛からなる群より選択される典型金属ヒドロカルビル官能基を含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記触媒系が、MAO、DMAO、MMAO及びSMAOからなる群より選択される共触媒、あるいは、アルミニウムアルキル及び/又はアルミニウムアルキルとフッ化アリールボラン又はフッ化アリールボレートとの組合せと組み合わせた、MAO、DMAO、MMAO及びSMAOからなる群より選択される共触媒をさらに含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 A) で用いられる金属触媒又は金属触媒前駆体が、 Ti 、 Zr 及び Hf からなる群より選択される金属を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記金属触媒又は金属触媒前駆体が、 C₅ - 、 C₁ - 、又は C₂ - 対称性ジルコニウムメタロセンであることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記金属触媒又は金属触媒前駆体が、 [Me₂Si (C₅Me₄) N (tBu)] TiC₁ 又は Me₂Si (2 - Me - 4 - Ph - Ind)₂ HfC₁ であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 A) で用いられるオレフィンモノマーのうちの少なくとも 1 つのタイプが、エチレン、プロピレン、 1 - ブテン、 4 - メチル - 1 - ペンテン、 1 - ペンテン、 1 - ヘキセン、 1 - ヘプテン、 1 - オクテン、 1 - ノネン、 1 - デセン、 1 - ウンデセン、 1 - ドデセン、 1 - トリデセン、 1 - テトラデセン、 1 - ペンタデセン、 1 - ヘキサデセン、 1 - ヘプタデセン、 1 - オクタデセン、 1 - シクロペンテン、 シクロペンテン、 シクロヘキセン、 ノルボルネン、エチリデン - ノルボルネン、及びビニリデン - ノルボルネン、並びにそれらの 1 つ以上の組合せからなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

1 つ以上の懸垂極性官能基を有し、 500 ~ 1,000,000 g / モルの数平均分子量 (Mn) を有し、かつ 1.1 ~ 10.0 の多分散指数 (D) を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法によって得られるポリオレフィンであって、該ポリオレフィンが、少なくとも 30 % の官能基化度又は官能基化収率を有し、一又は複数の末端官能基化分岐を有する前記ポリオレフィンが、 P₀1 - X Y_a Z¹_b Z²_c R¹_d (式 I . I) に従い、式中、 a 、 b 、 c 及び d は、各々独立して、 0 又は 1 であり、 X 、 Y 、 Z¹ 、 Z² は、各々独立して、炭素、ヒドロカルビル、ヘテロ原子、及びハロゲンから選択され、 R¹ はヒドリド又はヒドロカルビルである、ポリオレフィン。

【請求項 12】

ヒドロカルビルアルミニウム、ヒドロカルビルマグネシウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルガリウム、ヒドロカルビルホウ素、ヒドロカルビルカルシウム及びそれらの 1 つ以上の組合せからなる群より選択される追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤が工程 A) で用いられることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

a 、 b 及び d が 1 であり、 c が 0 であり、 X が C であり、 Y 及び Z¹ が 0 であり、かつ R¹ が H であることを特徴とする、請求項 11 に記載のポリオレフィン。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 10 及び 12 のいずれか一項に記載の方法によって得られるポリオレフィンであって、各短鎖分岐が、 1 ~ 25 の炭素原子を含む、置換又は非置換のアルキル鎖、及び / 又は架橋又は非架橋の置換及び / 又は非置換の環状炭化水素を含むことを特徴とする、ポリオレフィン。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

ある実施形態において、共触媒は、例えば、おそらくはトリイソブチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキル、及び／又はトリイソブチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキルとフッ化アリールボラン又はフッ化アリールボレートとの組合せと組み合わせた、MAO、DMAO、MMAO、及びSMAOからなる群より選択することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

工程A)に適した共触媒

共触媒は、金属触媒前駆体が適用される場合に用いられる。この共触媒の機能は、金属触媒前駆体を活性化することである。共触媒は、例えば、おそらくはトリイソブチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキル、及び／又は例えればトリイソブチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキルとフッ化アリールボラン又はフッ化アリールボレート（すなわち、 $B(R')$ 、ここで、それぞれ、 R' はフッ化アリールであり、 y は3又は4である）との組合せと組み合わせた、MAO、DMAO、MMAO、及びSMAOからなる群より選択することができる。フッ化ボランの例は、 $B(C_6F_5)_3$ であり、フッ化ボレートの例は、 $[X]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ （例えれば $X = Ph_3C$ 、 $C_6H_5N(H)Me_2$ ）である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0178

【補正方法】変更

【補正の内容】

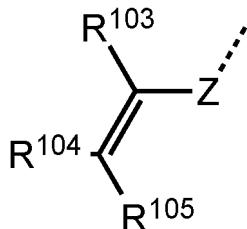
【0178】

$COOH$ に対する官能基化収率は、84%であることが判明した。このような収率は、驚いたことに、 O_2 を使用して行った比較実験と比べて同様であるか、より優れている。他の実施形態

1.1つ以上の懸垂極性官能基を有するポリオレフィンの調製方法において、

A)触媒系を使用して、少なくとも1つの第1のタイプのオレフィンモノマーと、式1a: $R^{100}(n-2)R^{101}M^n + R^{102}$ に従う典型金属ヒドロカルビル官能基を含む少なくとも1つの第2のタイプのオレフィンモノマーとを共重合して、ポリオレフィンを得ることを含む、重合工程であって；前記触媒系が、第2のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基との連鎖移動重合を引き起こさない、IUPAC元素周期表の第3族～第10族に由来する金属を含む触媒又は触媒前駆体を含み、さらに、式中、Mは典型金属であり；nはMの酸化状態であり；式1aの R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} は、該 R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} のうちの少なくとも1つがヒドロカルビル基Qであることを条件として、各々独立して、ヒドリド、C1～C18ヒドロカルビル基、又はヒドロカルビル基Qからなる群より選択され、ヒドロカルビル基Qは、式1bに従う：

【化6】



(式 1b)

[式中、ZはMに結合し、かつZはC1～C18ヒドロカルビル基であり；R¹⁰³は、任意選択で、Zとともに環状基を形成してよく；R¹⁰³及びR¹⁰⁴及びR¹⁰⁵は、各々独立して、水素又はヒドロカルビル基から選択される]

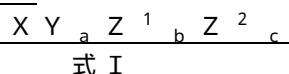
重合工程；

を含み、かつ、

B) 工程A)で得られた前記ポリオレフィンを、少なくとも1つの酸化剤と接触させて、1つ以上の懸垂酸化官能基を有するポリオレフィンを得ることを含む、酸化工程；及び
/又は

C) 工程B)で得られた前記ポリオレフィンを、少なくとも1つのケエンチ剤と接触させて、1つ以上の懸垂極性官能基を有するポリオレフィンを得る工程
のうちの少なくとも一方を含む、方法。

2. 工程B)で用いられる前記酸化剤が、式Iに従う酸化剤であることを特徴とする、実施形態1に記載の方法：



[式中、aは1であり、b及びcは、各々独立して0又は1であり、かつX、Y、Z¹及びZ²は、炭素、ヒドロカルビル、又はヘテロ原子から独立して選択される]。

3. 工程B)で用いられる前記酸化剤が、CO、CO₂、CS₂、COS、R²NCO、R²NCS、R²NCNR³、CH₂=C(R²)C(=O)OR³、CH₂=C(R₂)(C=O)N(R³)R⁴、CH₂=C(R²)P(=O)(OR³)OR⁴、N₂O、R²CN、R²NC、エポキシド、アジリジン、環状無水物、R³R⁴C=N R²、R²C(=O)R³、C₁C(=O)OR²及びSO₃からなる群より選択され、好ましくは、N₂O、CO₂及びSO₃からなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1又は2に記載の方法。

4. R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの少なくとも1つがヒドロカルビル基Qであり、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²の残りの基が、各々C1～C4ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの2つの基が、各々ヒドロカルビル基Qであり、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²の残りの基が、C1～C4ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のすべてがヒドロカルビル基Qであることを特徴とする、実施形態1～3のいずれかに記載の方法。

5. 典型金属に結合した式1bに従う前記ヒドロカルビル基Qが、線形の-オレフィン基又は環状不飽和ヒドロカルビル基であり、好ましくは、ブタ-3-エン-1-イル、ペンタ-4-エン-1-イル、ヘキサ-5-エン-1-イル、ヘプタ-6-エン-1-イル、オクタ-7-エン-1-イル、5-エチレンビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、又は5-プロピレンビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンであることを特徴とする、実施形態1～4のいずれかに記載の方法。

6. オレフィンモノマーの少なくとも1つのタイプが、好ましくは、ビス(イソブチル)(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、ジ(イソブチル)(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(3-ブテン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、トリス(7-オクテン-1-イル)アルミニ

ウム、トリス(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、又はトリス(3-ブテン-1-イル)アルミニウム、エチル(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)亜鉛、エチル(7-オクテン-1-イル)亜鉛、エチル(5-ヘキセン-1-イル)亜鉛、エチル(3-ブテン-1-イル)亜鉛、ビス(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)亜鉛、ビス(7-オクテン-1-イル)亜鉛、ビス(5-ヘキセン-1-イル)亜鉛、又はビス(3-ブテン-1-イル)亜鉛からなる群より選択される、典型金属ヒドロカルビル官能基を含むことを特徴とする、実施形態1~5のいずれかに記載の方法。

7. 前記共触媒が、例えば、おそらくはトリイソブチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキル、及び/又は、例えばトリイソブチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキルとフッ化アリールボラン又はフッ化アリールボレートとの組合せと組み合わせた、M A O、D M A O、M M A O及びS M A Oからなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1~6のいずれかに記載の方法。

8. 工程A)で用いられる金属触媒又は金属触媒前駆体が、I U P A C 元素周期表の第3族~第8族の金属、さらに好ましくは、第3族~第6族の金属を含み、及び/又は、工程A)で用いられる前記金属触媒又は金属触媒前駆体が、T i、Z r、H f、V、C r、F e、C o、N i、P dからなる群より選択される金属、好ましくは、T i、Z r又はH fから選択される金属を含むことを特徴とする、実施形態1~7のいずれかに記載の方法。

9. 前記金属触媒又は触媒前駆体が、C ₅ -、C ₁ -、又はC ₂ -対称性ジルコニウムメタロセン、好ましくは、インデニルで置換されたジルコニウムジハライド、さらに好ましくは、架橋されたビス-インデニルジルコニウムジハライド、さらに一層好ましくは、r a c -ジメチルシリルビス-インデニルジルコニウムジクロリド(r a c -M e ₂ S i (I n d) ₂ Z r C l ₂)又はr a c -ジメチルシリルビス-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリド(r a c -M e ₂ S i (2-M e -4 P h -I n d) ₂ Z r C l ₂)であることを特徴とする、実施形態8に記載の方法。

10. 前記金属触媒又は金属触媒前駆体が、[M e ₂ S i (C ₅ M e ₄) N (t B u)]T i C l ₂、又はM e ₂ S i (2-M e -4 -P h -I n d) ₂ H f C l ₂であることを特徴とする、実施形態8に記載の方法。

11. 工程A)で用いられるオレフィンモノマーのうちの少なくとも1つのタイプが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントадесен、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-シクロペンテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、エチリデン-ノルボルネン、及びビニリデン-ノルボルネン、並びにそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1~10のいずれかに記載の方法。

12. 1つ以上の懸垂極性官能基を有し、500~1,000,000 g / モルの数平均分子量(M n)を有し、かつ1.1~10.0の多分散指数(D)を有する、実施形態1~11のいずれかに記載の方法によって得られるポリオレフィンであって、該ポリオレフィンが、少なくとも30%の官能基化度又は官能基化収率を有し、一又は複数の末端官能基化分岐を有する前記ポリオレフィンが、P o l - X Y _a Z ¹ _b Z ² _c R ¹ _d(式I.I)に従い、式中、a、b、c及びdは、各々独立して0又は1であり、X、Y、Z ¹、Z ²は、各々独立して、炭素、ヒドロカルビル、ヘテロ原子、及びハロゲンから選択され、R ¹は、ヒドリド又はヒドロカルビルである、ポリオレフィン。

13. 工程A)で用いられる追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤が、ヒドロカルビルアルミニウム、ヒドロカルビルマグネシウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルガリウム、ヒドロカルビルホウ素、ヒドロカルビルカルシウム及びそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1~11のいずれかに記載の方法。

14. a、b及びdが1であり、cが0であり、XがCであり、Y及びZ ¹がOであり、かつR ¹がHであることを特徴とする、実施形態12に記載のポリオレフィン。

15. 実施形態1～11及び13のいずれかに記載の方法によって得られるポリオレフィンであって、各短鎖分岐が、1～25の炭素原子を含む、置換又は非置換のアルキル鎖、及び/又は、架橋又は非架橋の、置換及び/又は非置換の、環状炭化水素を含むことを特徴とする、ポリオレフィン。