

【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 21 年 8 月 27 日 (2009.8.27)

【公表番号】特表 2009-503219 (P2009-503219A)
 【公表日】平成 21 年 1 月 29 日 (2009.1.29)
 【年通号数】公開・登録公報 2009-004
 【出願番号】特願 2008-524580 (P2008-524580)
 【国際特許分類】

C 0 8 F 4/606 (2006.01)

C 0 8 F 36/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 4/606

C 0 8 F 36/00 5 1 0

【手続補正書】
 【提出日】平成 21 年 7 月 10 日 (2009.7.10)

【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】

共役ジエンのホモポリマー又はコポリマーの製造方法であって、少なくとも 1 つの共役ジエンを含むモノマー材料を、2 つ以上の異なる遷移金属化合物を含み、触媒系と接触させる工程を含み前記遷移金属化合物が、異なる遷移金属を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記遷移金属が、3 ~ 10 族の遷移金属、ランタニド及びアクチニドから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記遷移金属化合物が、中性、モノアニオン性又はジアニオン性配位子を含有する錯体から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記配位子が、単座、二座、三座又は四座である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記配位子が少なくとも 1 つの N、P、O 又は S 原子を含む、請求項 3 又は 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記遷移金属が、Cr、Mo 及び W から選択される第 1 遷移金属と、Fe、Co 及び Ni から選択される第 2 遷移金属を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記遷移金属がコバルト及びクロムを含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記遷移金属化合物のそれぞれの量が、前記化合物のいずれの化合物の濃度も、触媒として用いる遷移金属化合物の総モルに対して 0.01 モル % より高い量である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記遷移金属化合物のそれぞれの量が、前記化合物のいずれの化合物の濃度も、触媒として用いる遷移金属化合物の総モルに対して少なくとも 0.10 モル % である量である、請求

項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

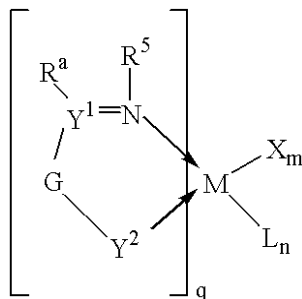
【請求項 10】

前記遷移金属化合物の少なくとも 1 つがメタロセンである、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記遷移金属化合物の少なくとも 1 つが一般的に下記式(I)で表される、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【化 1】

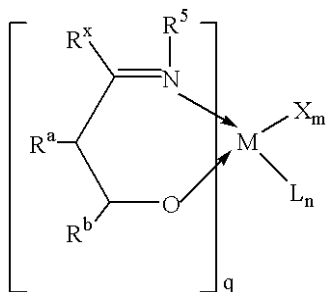


(式中、MはY[II]、Y[III]、Sc[II]、Sc[III]、Ti[II]、Ti[III]、Ti[IV]、Zr[II]、Zr[III]、Zr[IV]、Hf[II]、Hf[III]、Hf[IV]、V[II]、V[III]、V[IV]、Nb[II]、Nb[III]、Nb[IV]、Nb[V]、Ta[II]、Ta[III]、Ta[IV]、Cr[II]、Cr[III]、Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Fe[II]、Fe[III]、Ru[II]、Ru[III]、Ru[IV]、Co[II]、Co[III]、Rh[II]、Rh[III]、Ni[II]、Pd[II]であり、Xは、遷移金属Mに共有結合又はイオン結合している原子又は基を表し；Y¹はC又はP(R^c)であり；Y²は-O(R⁷)、-O(この場合、OからMへの結合は共有結合である)、-C(R^b)=O、-C(R^b)=N(R⁷)、-P(R^b)(R^d)=N(R⁷)又は-P(R^b)(R^d)=Oであり；R^a、R^b、R^c、R^d、R⁵及びR⁷は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、置換ヘテロヒドロカルビル又はSiR₃から選択され(ここで、各Rは独立に水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビルから選択される)、かついずれの隣接するR^a、R^b、R^c、R^d、R⁵及びR⁷も結合して環を形成してよく；Gは、Y¹とY²の間の直接結合であるか、又はqが1の場合は架橋基であり；Lは、Mに供与結合している基であり；nは0～5であり；mは1～3であり、かつqは1又は2である。)

【請求項 12】

前記遷移金属化合物の少なくとも 1 つが下記一般式(II)で表される、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【化 2】

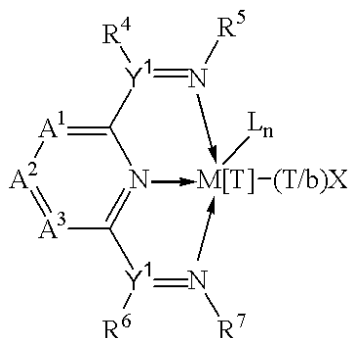


(式中、Xは、遷移金属Mに共有結合又はイオン結合している原子又は基を表し；Lは、Mに供与結合している基であり；R^xは、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、置換ヘテロヒドロカルビル又はSiR₃から選択され(ここで、各Rは独立に水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビルから選択される)；R^a、R^b及びR⁵は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、置換ヘテロヒドロカルビル又はSiR₃から選択され；nは0～5であり；mは1～3であり、かつqは1又は2である。)

【請求項 1 3】

前記遷移金属化合物の少なくとも 1 つが下記式 (IV) を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【化 3】

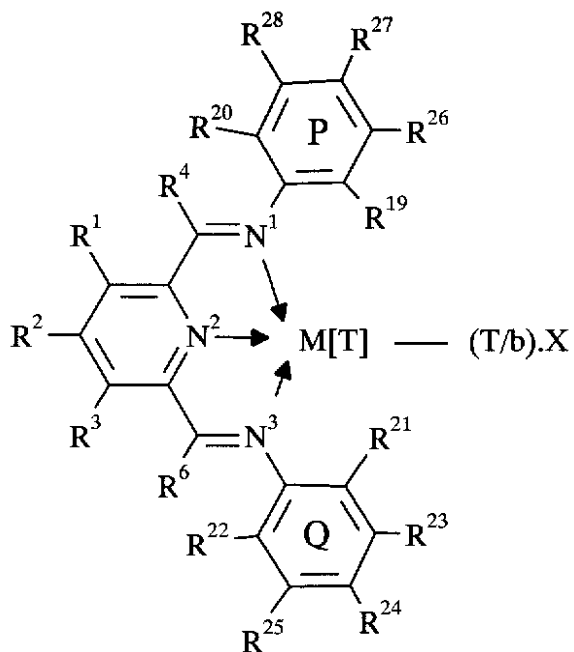


(式中、M[T]はTi[II]、Ti[III]、Ti[IV]、Zr[II]、Zr[III]、Zr[IV]、Hf[II]、Hf[III]、Hf[IV]、V[II]、V[III]、V[IV]、Nb[II]、Nb[III]、Nb[IV]、Nb[V]、Ta[II]、Ta[III]、Ta[IV]、Cr[II]、Cr[III]、Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Fe[II]、Fe[III]、Ru[II]、Ru[III]、Ru[IV]、Co[II]、Co[III]、Rh[II]、Rh[III]、Ni[II]、Pd[II]であり；Xは、遷移金属Mに共有結合又はイオン結合している原子又は基を表し；Tは遷移金属Mの酸化状態であり、かつbは原子又は基Xの原子価であり；Y¹はC又はP(R^c)であり、A¹~A³は、それぞれ独立にN又はP又はCRであり（但し、少なくとも1つはCRである）；R、R^c、R⁴及びR⁶は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、置換ヘテロヒドロカルビル又はSiR₃から選択され（ここで、各Rは独立に水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビルから選択される）；R⁵及びR⁷は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、置換ヘテロヒドロカルビル又はSiR₃から選択される（ここで、各Rは独立に水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビルから選択される）。)

【請求項 1 4】

前記遷移金属化合物の少なくとも 1 つが下記式 Z を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【化 4】



式 Z

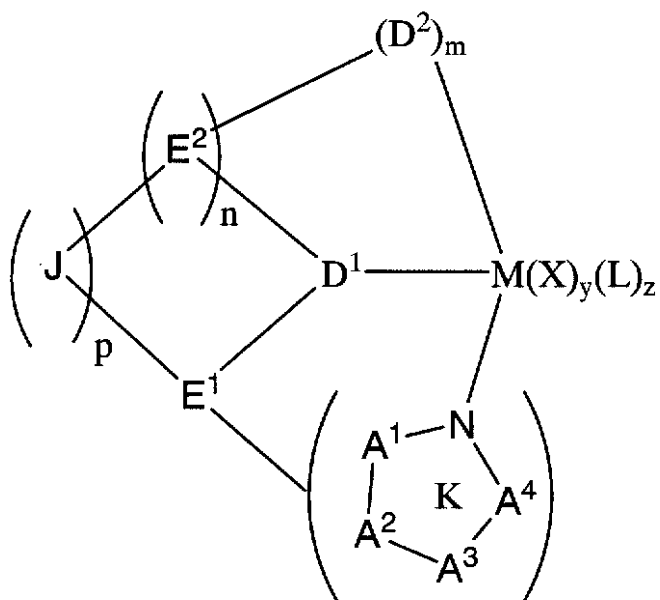
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立にH、又は C_1 - C_{10} アルキル、アリール又はアラルキルであり、かつ

$R^{19} \sim R^{28}$ は、独立に水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル又は置換ヘテロヒドロカルビルから選択され； $R^1 \sim R^4$ 、 R^6 及び $R^{19} \sim R^{28}$ のいずれか2つ以上がヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル又は置換ヘテロヒドロカルビルの場合、前記 $R^1 \sim R^4$ 、 R^6 及び $R^{19} \sim R^{28}$ の2つ以上が結合して1つ以上の環式置換基を形成し得る。)

【請求項 15】

前記遷移金属化合物の少なくとも1つが下記式Aを有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【化 5】



式 A

(式中、飽和又は不飽和でよく、かつ無置換又はハライド若しくはヒドロカルビル基で置換されていてもよい5員ヘテロ環式基K中、原子 $A^1 \sim A^4$ は、少なくとも2個の炭素原子と、N、O、P及びSから選択される少なくとも1個の原子とを含み、もしあれば、前記環の残りの原子は窒素及び炭素から選択され；いずれの2つ以上の $A^1 \sim A^4$ が1つ以上のさらなる環系を形成してもよく；Mは、周期表の3～11族の金属又はランタニド金属であり； E^1 及び E^2 は単結合及び/又は二重結合連結を有し、かつ置換若しくは無置換炭素原子、又は(i)脂肪族ヒドロカルビル、(ii)脂環式ヒドロカルビル、(iii)芳香族ヒドロカルビル、(iv)アルキル置換芳香族ヒドロカルビル、(v)ヘテロ環式基及び(vi)前記基(i)～(v)のヘテロ置換誘導体から独立に選択され；Jは、1つ以上の炭素原子を含み、 D^1 及び D^2 は供与原子又は基であり；Xはアニオン性基、Lは中性供与基であり；m、n及びpは、独立に0又は1であり；y及びzは、独立にゼロ、又はX及びL基の数が金属Mの原子価と酸化状態を満たすような整数である。)

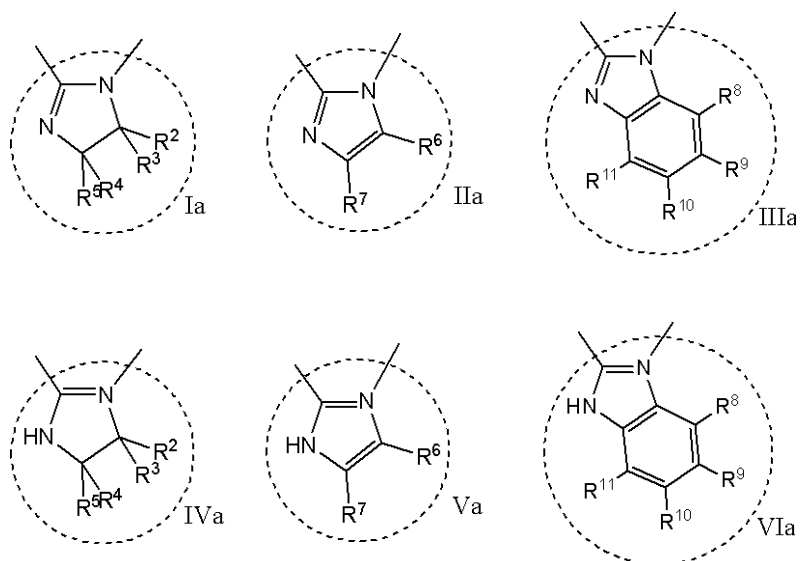
【請求項 16】

D^2 とKが同一のイミダゾール含有基である、請求項15に記載の方法。

【請求項 17】

前記イミダゾール含有基Kが下記式Ia～VIaから選択される基である、請求項15又は16に記載の方法。

【化6】

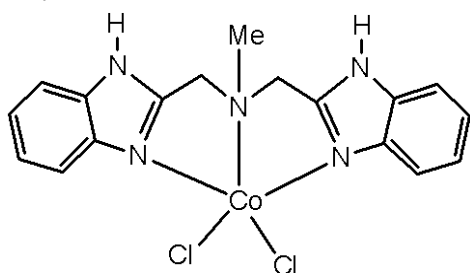


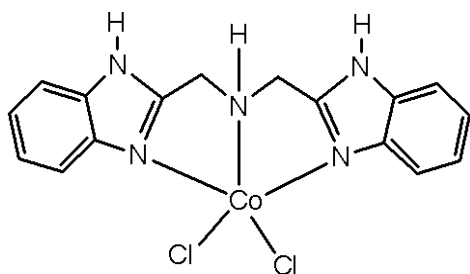
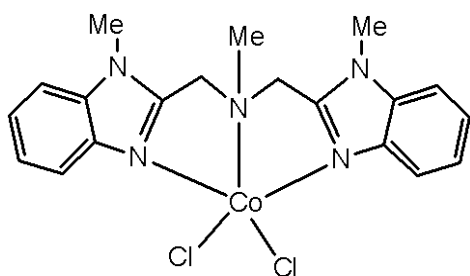
(式中、基 $R^2 \sim R^{11}$ は、独立に水素又は一価の(i)脂肪族ヒドロカルビル、(ii)脂環式ヒドロカルビル、(iii)芳香族ヒドロカルビル、(iv)アルキル置換芳香族ヒドロカルビル、(v)ヘテロ環式基、(vi)前記基(i)～(v)のヘテロ置換誘導体、及び(vii)ヒドロカルビル置換ヘテロ原子基である。)

【請求項 18】

前記遷移金属化合物が、下記コバルト錯体の1つから選択される、請求項16に記載の方法。

【化7】

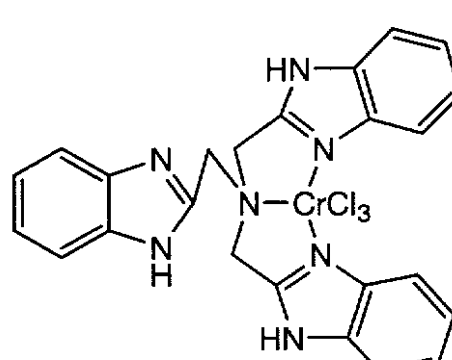
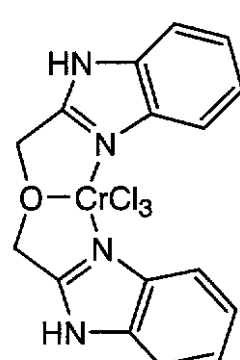
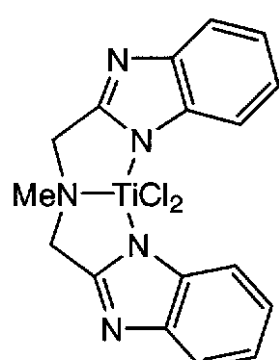
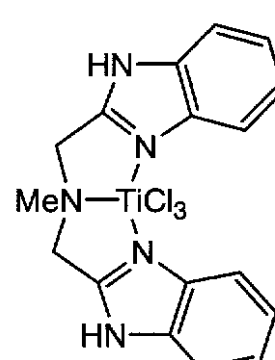
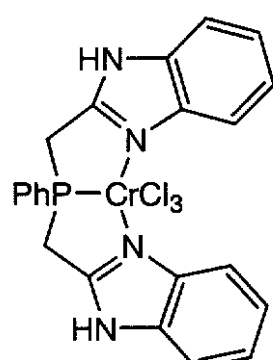
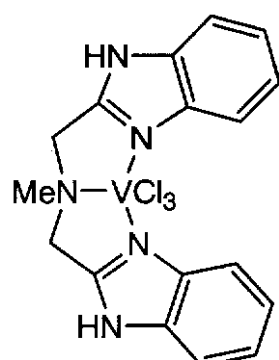
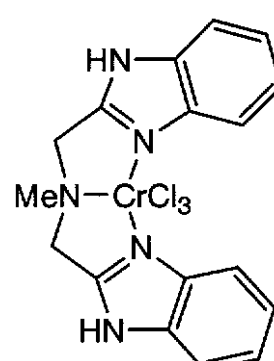
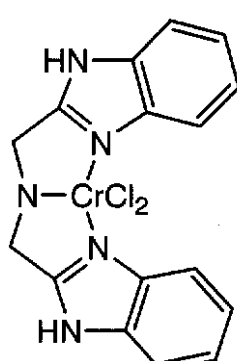
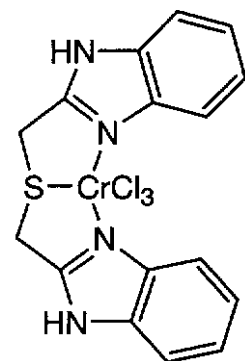
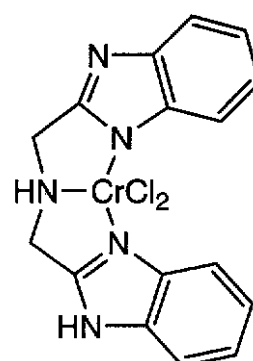
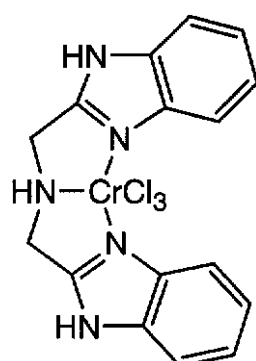
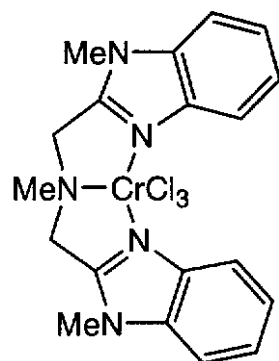




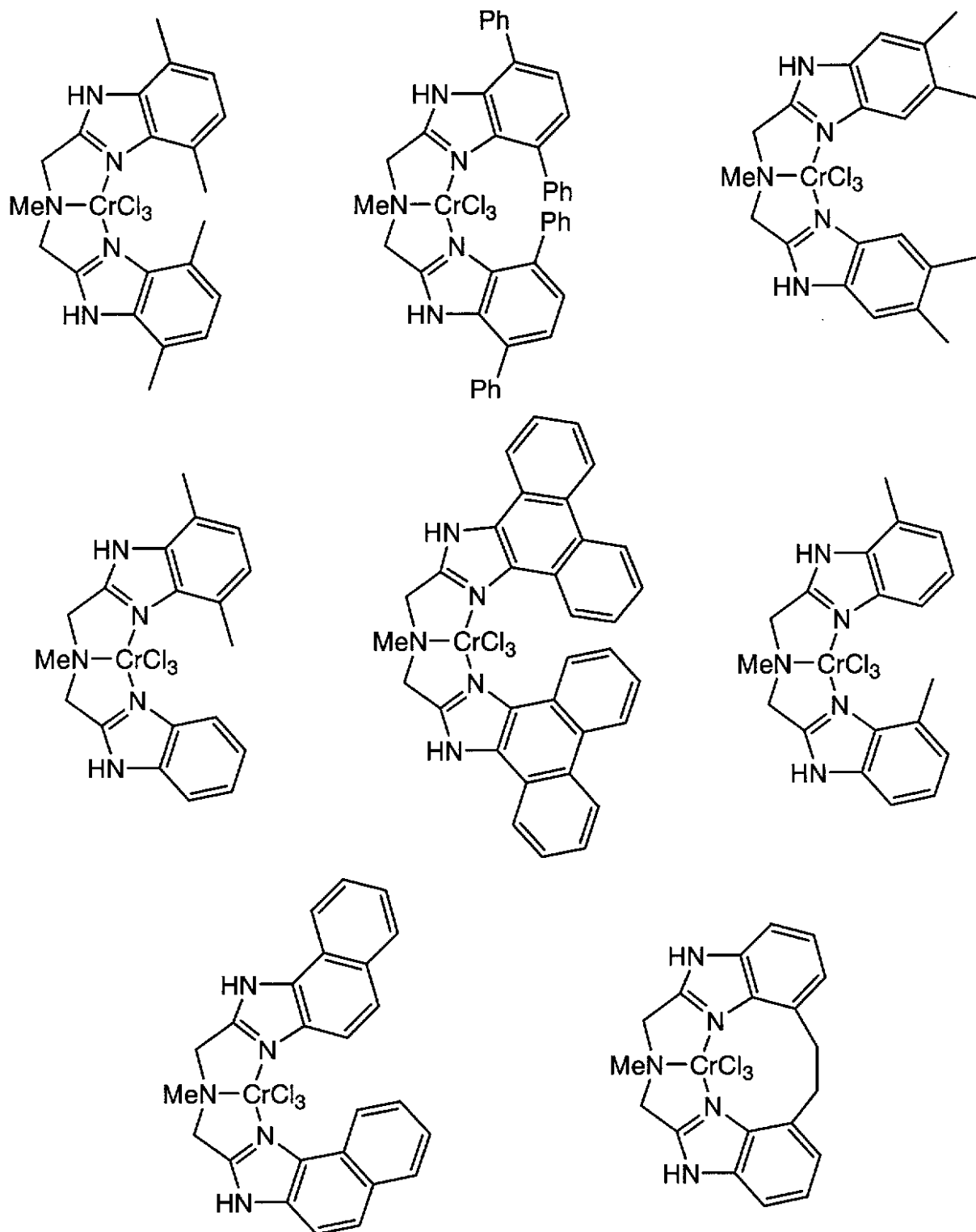
【請求項 19】

前記遷移金属化合物が、下記クロム錯体の1つから選択される、請求項17に記載の方法。

【化 8】



【化 9】



【請求項 20】

前記遷移金属化合物の1つ以上が担体材料上に担持されている、請求項1～19のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 21】

前記触媒系が、同じ担体材料上に担持された2つ以上の遷移金属化合物とアクチベーターを含む、請求項1～20のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 22】

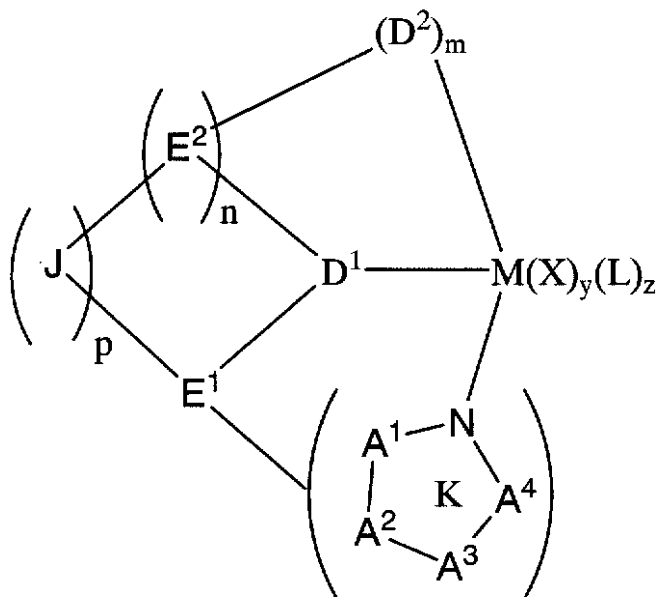
前記担体材料が、シリカ、アルミナ、又はジルコニア、マグネシア、塩化マグネシウム

又はポリマー若しくはプレポリマーから選択される、請求項 20 又は 21 に記載の方法。

【請求項 23】

共役ジエンのホモポリマー又はコポリマーの製造方法であって、少なくとも 1 つの共役ジエンを含むモノマー材料を、2 つ以上の異なる遷移金属化合物を含み、触媒系と接触させる工程を含み前記遷移金属化合物の少なくとも 1 つが、下式 A

【化 10】



式A

(式中、飽和又は不飽和でよく、かつ無置換又はハライド若しくはヒドロカルビル基で置換されていてもよい5員ヘテロ環式基K中、原子A¹～A⁴は、少なくとも2個の炭素原子と、N、O、P及びSから選択される少なくとも1個の原子とを含み、もしあれば、前記環の残りの原子は窒素及び炭素から選択され；いずれの2つ以上のA¹～A⁴が1つ以上のさらなる環系を形成してもよく；Mは、周期表の3～11族の金属又はランタニド金属であり；E¹及びE²は単結合及び/又は二重結合連結を有し、かつ置換若しくは無置換炭素原子、又は(i)脂肪族ヒドロカルビル、(ii)脂環式ヒドロカルビル、(iii)芳香族ヒドロカルビル、(iv)アルキル置換芳香族ヒドロカルビル、(v)ヘテロ環式基及び(vi)前記基(i)～(v)のヘテロ置換誘導体から独立に選択され；Jは、1つ以上の炭素原子を含み；D¹及びD²は供与原子又は基であり；Xはアニオン性基、Lは中性供与基であり；m、n及びpは、独立に0又は1であり；y及びzは、独立にゼロ、又はX及びL基の数が金属Mの原子価と酸化状態を満たすような整数である。)

を有することを特徴とする方法。

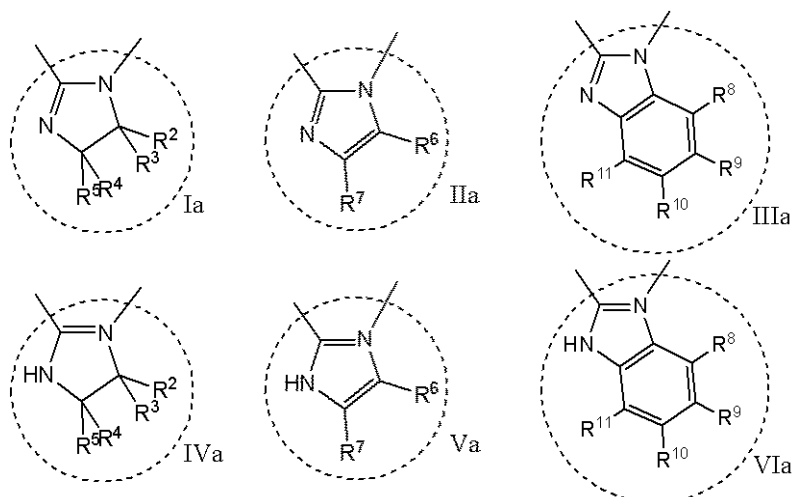
【請求項 24】

D²とKが同一のイミダゾール含有基である、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記イミダゾール含有基 K が下記式 Ia～VIa から選択される基である、請求項 23 又は 24 に記載の方法。

【化 1 1】

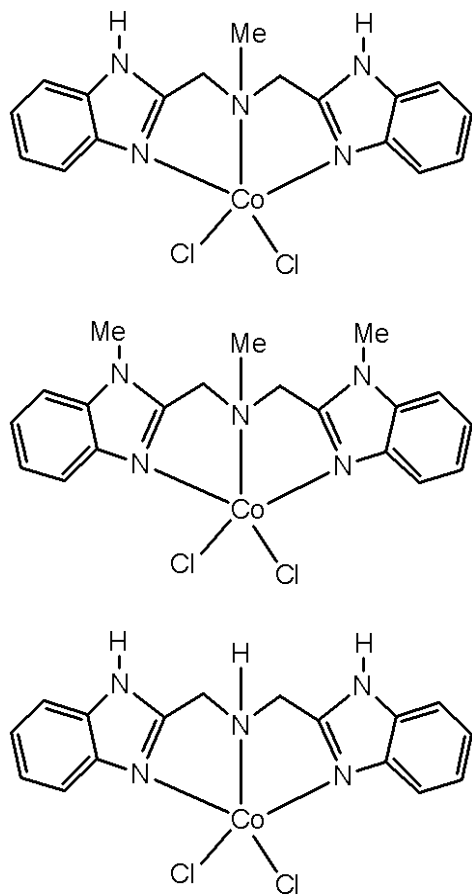


(式中、基 $R^2 \sim R^{11}$ は、独立に水素又は一価の(i)脂肪族ヒドロカルビル、(ii)脂環式ヒドロカルビル、(iii)芳香族ヒドロカルビル、(iv)アルキル置換芳香族ヒドロカルビル、(v)ヘテロ環式基、(vi)前記基(i)～(v)のヘテロ置換誘導体、及び(vii)ヒドロカルビル置換ヘテロ原子基である。)

【請求項 2 6】

前記遷移金属化合物が、下記コバルト錯体の1つから選択される、請求項23に記載の方法。

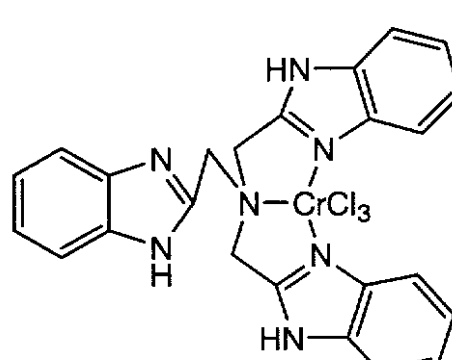
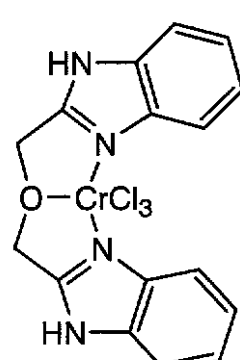
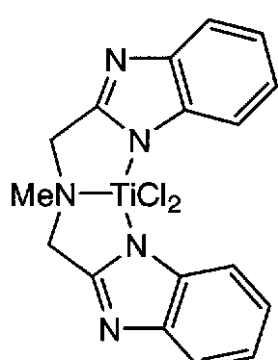
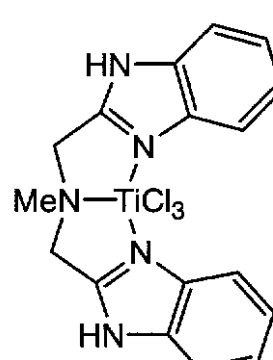
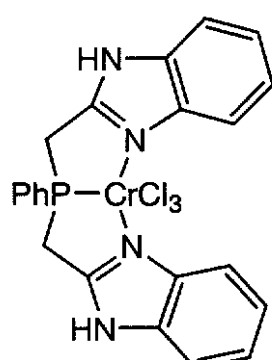
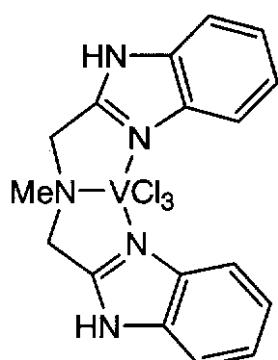
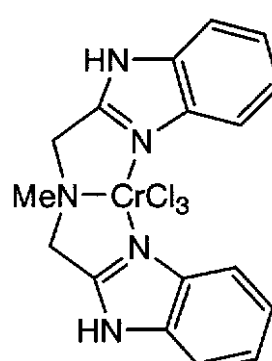
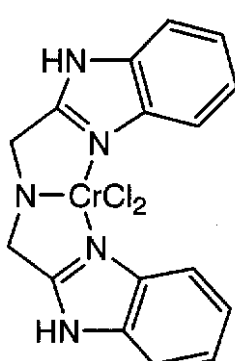
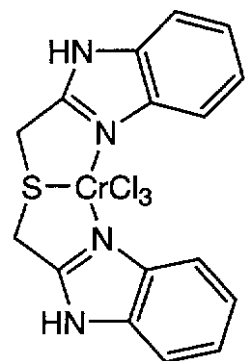
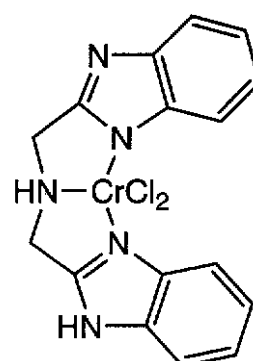
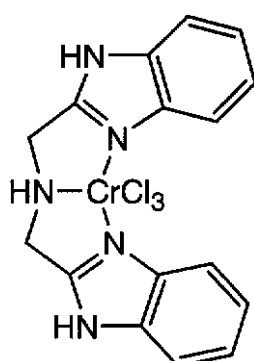
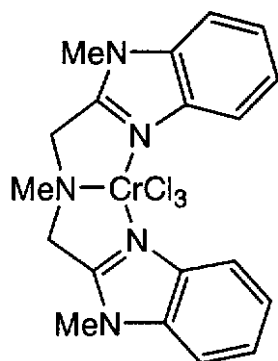
【化 1 2】



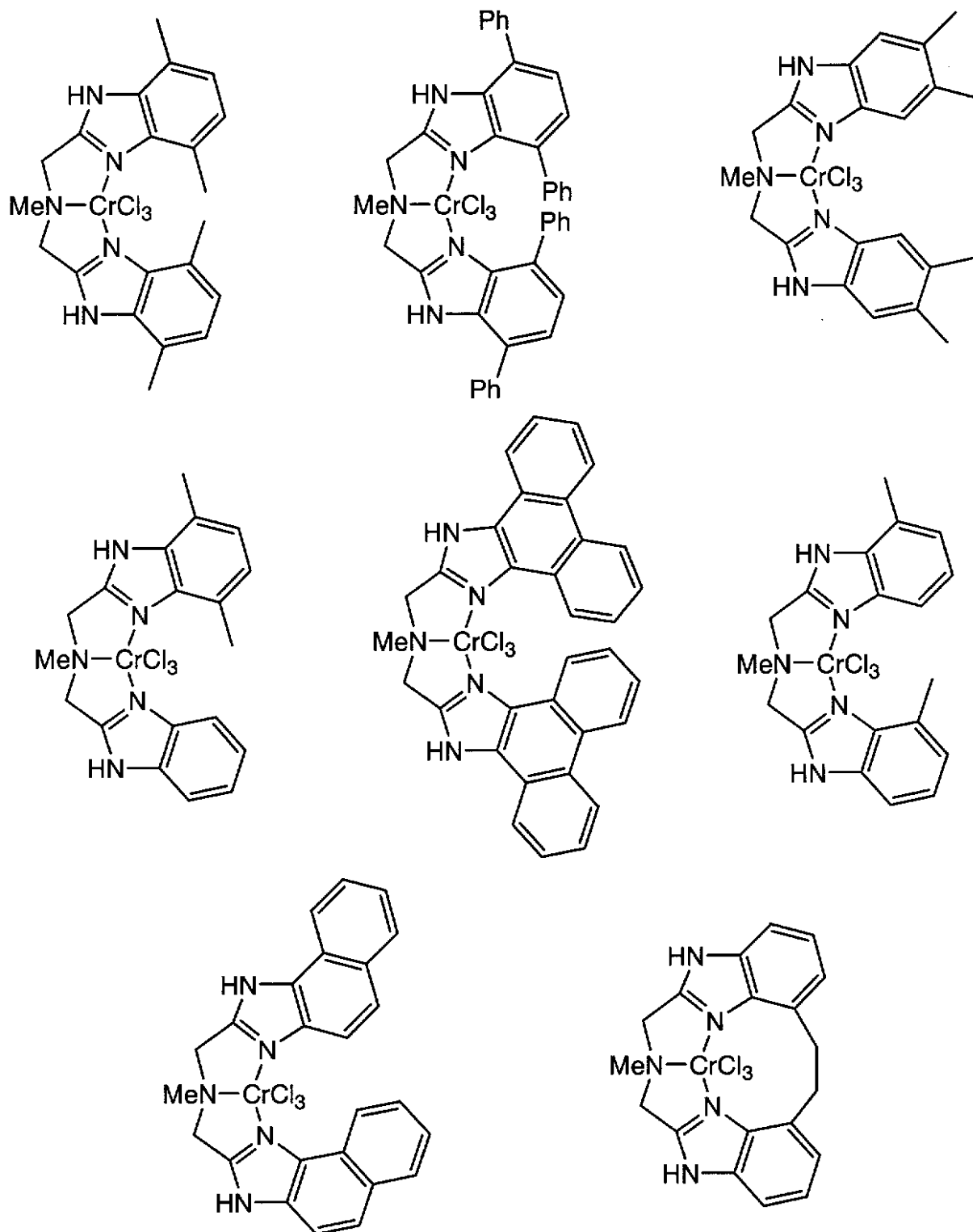
【請求項 2 7】

前記遷移金属化合物が、下記クロム錯体の1つから選択される、請求項24に記載の方法

【化 1 3】



【化 1 4】



【請求項 2 8】

前記遷移金属化合物の 1 つ以上が担体材料上に担持されている、請求項 2 3 ~ 2 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記触媒系が、同じ担体材料上に担持された 2 つ以上の遷移金属化合物とアクチベーターを含む、請求項 2 3 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記担体材料が、シリカ、アルミナ、又はジルコニア、マグネシア、塩化マグネシウム

又はポリマー若しくはプレポリマーから選択される、請求項 23 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の方法。