

【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29年11月16日 (2017.11.16)

【公表番号】特表2016-537455(P2016-537455A)

【公表日】平成28年12月1日 (2016.12.1)

【年通号数】公開・登録公報2016-066

【出願番号】特願2016-524096(P2016-524096)

【国際特許分類】

C 0 8 F 4/654 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 4/654

【手続補正書】

【提出日】平成29年10月6日 (2017.10.6)

【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】

オレフィン重合用触媒成分であって、下記成分：

(1) 固体成分；

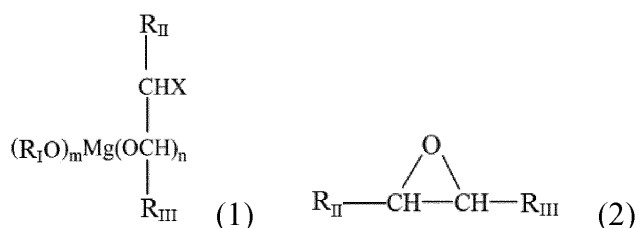
(2) 少なくとも 1 つのチタン化合物；及び

(3) 少なくとも 2 つの内部電子供与体

の反応生成物を含み、

前記固体成分は、下記式 (1) で表されるマグネシウム化合物及び下記式 (2) で表されるエポキシド：

【化 1 1】



(式中、 R_{I} は、 $\text{C}_{1} - \text{C}_{12}$ 直鎖状又は分岐鎖状アルキルであり； R_{II} 及び R_{III} は、同一又は異なっており、独立に、水素、又は非置換若しくはハロゲン置換 $\text{C}_{1} - \text{C}_{5}$ 直鎖状若しくは分岐鎖状アルキルであり； X は、ハロゲンであり； m は、 $0.1 \sim 1.9$ の範囲内であり、 n は、 $0.1 \sim 1.9$ の範囲内であり、 $m + n = 2$ である) を含み、

前記式 (2) で表されるエポキシドの含有量は、前記式 (1) で表されるマグネシウム化合物 1 モルあたり、 $0.01 \sim 0.8$ モルの範囲内である、触媒成分。

【請求項 2】

R_{I} は、 $\text{C}_{1} - \text{C}_{8}$ 直鎖状又は分岐鎖状アルキルであり； R_{II} 及び R_{III} は、独立に、水素、又は非置換若しくはハロゲン置換 $\text{C}_{1} - \text{C}_{3}$ 直鎖状若しくは分岐鎖状アルキルであり； X は、塩素であり； m は、 $0.5 \sim 1.5$ の範囲内であり、 n は、 $0.5 \sim 1.5$ の範囲内であり、 $m + n = 2$ である、請求項 1 記載の触媒成分。

【請求項 3】

前記固体成分において、前記式(2)で表されるエポキシドの含有量が、前記式(1)で表されるマグネシウム化合物1モルあたり、0.02～0.5モルの範囲内である、請求項1又は2記載の触媒成分。

【請求項 4】

前記固体成分において、前記式(2)で表されるエポキシドの含有量が、前記式(1)で表されるマグネシウム化合物1モルあたり、0.02～0.1モルの範囲内である、請求項3記載の触媒成分。

【請求項 5】

前記固体成分中の前記式(1)で表されるマグネシウム化合物1モルに対し、前記チタン化合物の量が、5～200モルであり；かつ前記内部電子供与体の量が、0.04～0.6モルである、請求項1記載の触媒成分。

【請求項 6】

前記固体成分中の前記式(1)で表されるマグネシウム化合物1モルに対し、前記チタン化合物の量が、10～50モルであり；かつ前記内部電子供与体の量が、0.1～0.4モルである、請求項1記載の触媒成分。

【請求項 7】

前記チタン化合物が、式 $Ti(OR_{IV})_4 - aX_a$ (式中、 R_{IV} は、 $C_1 - C_{14}$ 脂肪族ヒドロカルビル基であり、 X は、ハロゲンであり、 a は、 $1 \sim 4$ の整数である) のものより選択される、請求項1、5又は6記載の触媒成分。

【請求項 8】

前記チタン化合物が、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、テトラブトキシチタン、テトラエトキシチタン、トリブトキシチタンクロリド、ジブトキシチタンジクロリド、ブトキシチタントリクロリド、トリエトキシチタンクロリド、ジエトキシチタンジクロリド及びエトキシチタントリクロリドより選択される、請求項7記載の触媒成分。

【請求項 9】

前記内部電子供与体が、第1の内部電子供与体と第2の内部電子供与体の組み合わせであり、前記第1の内部電子供与体が、少なくとも1つのジオールのエステルであり、前記第2の内部電子供与体が、少なくとも1つのジエーテル化合物であり、前記第2の内部電子供与体に対する前記第1の内部電子供与体のモル比が、0.55：1～50：1の範囲内である、請求項1、5又は6記載の触媒成分。

【請求項 10】

前記第2の内部電子供与体に対する前記第1の内部電子供与体のモル比が、0.6：1～30：1の範囲内である、請求項9記載の触媒成分。

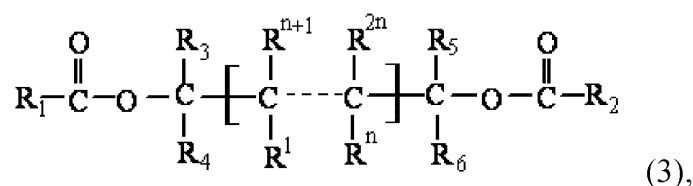
【請求項 11】

前記第2の内部電子供与体に対する前記第1の内部電子供与体のモル比が、0.65：1～10：1の範囲内である、請求項9記載の触媒成分。

【請求項 12】

前記ジオールのエステルが、下記式(3)：

【化 1 2】



(式中、 R_1 及び R_2 は、同一又は異なっており、独立に、 $C_1 - C_{10}$ 直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル、 $C_3 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_7 - C_{20}$ アルキルアリール又は $C_7 - C_{20}$ アリールアルキルであり、ここで、該アリール、該ア

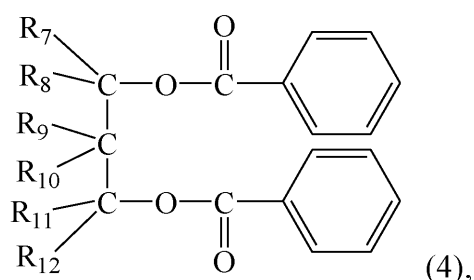
ルキルアリール及び該アリールアルキルにおけるフェニル環上の水素原子は、場合によりハロゲン原子で置換されており； $R_3 - R_6$ 及び $R^1 - R^{2n}$ は、同一又は異なっており、独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル、 $C_3 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_7 - C_{20}$ アルキルアリール、 $C_7 - C_{20}$ アリールアルキル、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル又は $C_{10} - C_{20}$ 縮合環アリールであり、ここで、 $R_3 - R_6$ 及び $R^1 - R^{2n}$ 中の炭素原子及び / 又は水素原子は、場合により、窒素、酸素、硫黄、ケイ素、リン及びハロゲンより選択されるヘテロ原子で置換されており、また、 $R_3 - R_6$ 及び $R^1 - R^{2n}$ のうち2つ以上は、場合により連結して飽和又は不飽和の環を形成し； n は、 $0 \sim 10$ の整数である）

で表されるものより選択される、請求項 9 ～ 11 のいずれか一項記載の触媒成分。

【請求項 13】

前記ジオールのエステルが、下記式（4）：

【化 13】



（式中、 $R_7 - R_{12}$ は、同一又は異なっており、独立に、水素及び $C_1 - C_{20}$ 直鎖状又は分岐鎖状アルキルより選択される）

で表されるものより選択される、請求項 12 記載の触媒成分。

【請求項 14】

前記ジオールのエステルが、1, 3 - プロピレングリコールジベンゾアート、2 - メチル - 1, 3 - プロピレングリコールジベンゾアート、2 - エチル - 1, 3 - プロピレングリコールジベンゾアート、2 - プロピル - 1, 3 - プロピレングリコールジベンゾアート、2 - ブチル - 1, 3 - プロピレングリコールジベンゾアート、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロピレングリコールジベンゾアート、2 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - プロピレングリコールジベンゾアート、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロピレングリコールジベンゾアート、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロピレングリコールジベンゾアート、2 - イソプロピル - 2 - イソペンチル - 1, 3 - プロピレングリコールジベンゾアート、2, 4 - ペンチレングリコールジベンゾアート、3 - メチル - 2, 4 - ペンチレングリコールジベンゾアート、3 - エチル - 2, 4 - ペンチレングリコールジベンゾアート、3 - プロピル - 2, 4 - ペンチレングリコールジベンゾアート、3 - ブチル - 2, 4 - ペンチレングリコールジベンゾアート、3, 3 - ジメチル - 2, 4 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2 - メチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2 - エチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2 - ブチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2 - メチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2 - エチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2 - プロピル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2 - ブチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2 - エチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2 - ブチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンチレングリコールジベンゾアート、3 - メチル - 3 - ブチル - 2, 4 - ペンチレングリコールジベンゾアート、2, 2 - ジメチル - 1, 5 - ペンチレングリコールジベンゾアート、1

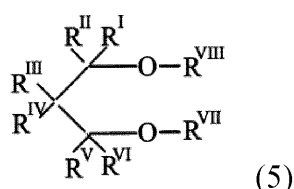
[illegible]

ンゾアート、2 - メチル - 3 - プロピル - 3 , 5 - ヘプチレングリコールジベンゾアート、2 - メチル - 4 - プロピル - 3 , 5 - ヘプチレングリコールジベンゾアート、2 - メチル - 5 - プロピル - 3 , 5 - ヘプチレングリコールジベンゾアート、3 - メチル - 3 - プロピル - 3 , 5 - ヘプチレングリコールジベンゾアート、3 - メチル - 4 - プロピル - 3 , 5 - ヘプチレングリコールジベンゾアート、3 - メチル - 5 - プロピル - 3 , 5 - ヘプチレングリコールジベンゾアート、4 - メチル - 3 - プロピル - 3 , 5 - ヘプチレングリコールジベンゾアート、4 - メチル - 4 - プロピル - 3 , 5 - ヘプチレングリコールジベンゾアート及び4 - メチル - 5 - プロピル - 3 , 5 - ヘプチレングリコールジベンゾアートより選択される、請求項 1 2 記載の触媒成分。

【請求項 1 5】

前記ジエーテル化合物が、下記式 (5) :

【化 1 4】



(式中、 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 及び R^{VI} は、同一又は異なっており、独立に、水素、ハロゲン、直鎖状又は分岐鎖状 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_7 - C_{20}$ アリールアルキル及び $C_7 - C_{20}$ アルキルアリールより選択され； R^{VII} 及び R^{VIII} は、同一又は異なっており、独立に、直鎖状又は分岐鎖状 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_7 - C_{20}$ アルキルアリール及び $C_7 - C_{20}$ アリールアルキルより選択され；前記 $R^I - R^{VI}$ 基のうち 2 つ以上は、場合により連結して環を形成する) で表されるものより選択される、請求項 9 ~ 1 1 のいずれか一項記載の触媒成分。

【請求項 1 6】

前記ジエーテル化合物が、一般式： $R^1 R^2 C (CH_2 OR^3) (CH_2 OR^4)$ (式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なっており、独立に、直鎖状又は分岐鎖状 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_3 - C_{18}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{18}$ アリール及び $C_7 - C_{18}$ アリールアルキルより選択され、また場合により連結して環を形成し； R^3 及び R^4 は、同一又は異なっており、独立に、直鎖状又は分岐鎖状 $C_1 - C_{10}$ アルキルである) で表されるものより選択される、請求項 1 5 記載の触媒成分。

【請求項 1 7】

前記ジエーテル化合物が、2 - (2 - エチルヘキシル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - ブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - sec - ブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - シクロヘキシル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - フェニル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - (2 - フェニルエチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - (2 - シクロヘキシルエチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - (p - クロロフェニル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - (ジフェニルメチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジシクロヘキシル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジシクロペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジエチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジプロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジイソプロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - プロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - ベンジル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - フェニル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - シクロヘキシル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス (2 - シクロヘキシルエ

チル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - イソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - (2 - エチルヘキシル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2, 2 - ジフェニル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2, 2 - ジベンジル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2, 2 - ビス(シクロヘキシルメチル) - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソブチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - (1 - メチルブチル) - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - イソペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - フェニル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - フェニル - 2 - s e c - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - ベンジル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - シクロペンチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - シクロペンチル - 2 - s e c - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - シクロヘキシル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - シクロヘキシル - 2 - s e c - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - s e c - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - シクロヘキシル - 2 - シクロヘキシルメチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン及び 9, 9 - ジメトキシメチルフルオレンより選択される、請求項 15 記載の触媒成分。

【請求項 18】

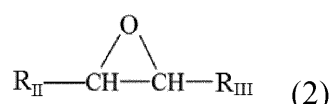
触媒成分を調製する方法であって、

(1) 下記工程：

(a) 密閉容器中、少なくとも 1 つの高分子分散安定剤の存在下に、30 ~ 160 で、式 MgX_2 のハロゲン化マグネシウムを式 $R_I OH$ のアルコールと反応させて、ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加物溶液を形成する工程；及び

(b) 30 ~ 160 で、該ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加物溶液を下記式(2)：

【化 15】



で表されるエポキシドと反応させて、固体成分を形成する工程

を含む方法により、固体成分を調製する工程であって、

前記各式中、X は、ハロゲンであり； R_I は、 $C_1 - C_{12}$ 直鎖状又は分岐鎖状アルキルであり； R_{II} 及び R_{III} は、同一又は異なり、独立に、水素、又は非置換若しくはハロゲン置換 $C_1 - C_5$ 直鎖状若しくは分岐鎖状アルキルであり、

前記ハロゲン化マグネシウム 1 モルに対し、使用する前記アルコールの量は、3 ~ 30 モルの範囲内、使用する前記式(2)で表されるエポキシドの量は、1 ~ 10 モルの範囲内であり、また、前記高分子分散安定剤を、前記ハロゲン化マグネシウムと前記アルコールの合計重量に対し、0.1 ~ 10 重量%の量で用いる工程；及び

(2) 工程(1)からの前記固体成分を、不活性溶媒の存在下又は非存在下に、チタン化合物と接触させて反応させ、かつ、該反応の前、該反応の間及び/又は該反応の後のうち 1 つ以上の段階において、少なくとも 2 つの内部電子供与体を添加する工程

を含む方法。

【請求項 19】

前記ハロゲン化マグネシウム 1 モルに対し、使用する前記アルコールの量が、4 ~ 20 モルの範囲内、使用する前記式(2)で表されるエポキシドの量が、2 ~ 6 モルの範囲内であり、また、前記高分子分散安定剤を、前記ハロゲン化マグネシウムと前記アルコールの合計重量に対し、0.2 ~ 5 重量%の量で用いる、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

前記ハロゲン化マグネシウムが、マグネシウムジクロリド、マグネシウムジブromid 及

びマグネシウムジヨージドより選択される少なくとも1つであり、前記アルコールが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール及び2-エチルヘキサノールより選択される少なくとも1つであり、前記エポキシドが、エポキシエタン、エポキシプロパン、エポキシブタン、エポキシクロロプロパン、エポキシクロロブタン、エポキシプロモプロパン及びエポキシプロモブタンより選択される少なくとも1つである、請求項18又は19記載の方法。

【請求項21】

前記高分子分散安定剤が、ポリアクリラート、スチレン-マレイン酸無水物共重合体、ポリスチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸-ホルムアルデヒド縮合物、縮合アルキルフェニルエーテル硫酸エステル、縮合アルキルフェノールポリオキシエチレンエーテルリン酸エステル、オキシアルキルアクリラート共重合体変性ポリエチレンイミン、ポリ(1-ドデシル-4-ビニルピリジニウムブロミド)、ポリ(ビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリアクリルアミド、エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリビニルピロリドン(PVPs)、ポリ(ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル)、ポリ(エチレングリコール)(PEGs)、アルキルフェニルポリオキシエチレンエーテル及びポリ(アルキルアクリル酸メチル)より選択される少なくとも1つであり、前記高分子分散安定剤の重量平均分子量が、1000超である、請求項18又は19記載の方法。

【請求項22】

前記高分子分散安定剤が、ポリビニルピロリドン、ポリ(ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル)及びポリ(エチレングリコール)の少なくとも1つである、請求項21記載の方法。

【請求項23】

前記高分子分散安定剤の重量平均分子量が、3000超である、請求項21又は22記載の方法。

【請求項24】

前記高分子分散安定剤の重量平均分子量が、6,000~2,000,000である、請求項21又は22記載の方法。

【請求項25】

前記工程(a)及び(b)を、場合により不活性分散媒の存在下に行い、該不活性分散媒が、液状脂肪族、芳香族又は脂環式炭化水素及びシリコン油より選択される少なくとも1つである、請求項18記載の方法。

【請求項26】

工程(a)及び(b)のいずれにおいても不活性分散媒を使用しない、請求項18又は19記載の方法。

【請求項27】

工程(2)を以下のようにして行う、請求項18記載の方法：-30~0において、前記固体成分をチタン化合物原料に懸濁させ、次いで、懸濁液を40~130の温度に加熱して0.1~5時間反応させ、ここで、前記チタン化合物原料は、純粋なチタン化合物又はチタン化合物と不活性溶媒の混合物である。

【請求項28】

請求項18~27のいずれか1項記載の方法により調製したオレフィン重合用触媒成分。

【請求項29】

(i) 請求項1~17及び28のいずれか1項記載のオレフィン重合用触媒成分；
 (ii) 少なくとも1つのアルキルアルミニウム化合物；及び
 (iii) 場合により、少なくとも1つの外部電子供与体を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項30】

オレフィン重合における請求項 2 9 記載の触媒の使用。

【請求項 3 1】

オレフィンを重合する方法であって、式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ （式中、R は、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル又は $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ アリールである）のオレフィン及び場合によりモノマーを、重合条件下において請求項 2 9 記載の触媒と接触させて、オレフィン重合体を形成する工程；及び、得られたオレフィン重合体を回収する工程を含む方法。