【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20年5月8日(2008.5.8)

【公開番号】特開2006-273977(P2006-273977A)
【公開日】平成18年10月12日(2006.10.12)
【年通号数】公開・登録公報2006-040
【出願番号】特願2005-93811(P2005-93811)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｆ　4/658　(2006.01)
Ｃ０８Ｆ　10/00　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｆ　4/658
Ｃ０８Ｆ　10/00　５１０

【手続補正書】
【提出日】平成20年3月26日(2008.3.26)
【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】
固体成分［Ａ］と液体成分［Ｂ］から構成されるオレフィン重合用触媒であって、固体成分［Ａ］がルイス酸性化合物を０．０１ｍｍｏｌ／ｇ以上０．４ｍｍｏｌ／ｇ以下の範囲で吸着することが可能な担体［Ｃ］と、周期律表第３族～第１１族からなる群に属する、炭化水素溶媒に可溶な遷移金属化合物成分[Ｄ]と、遷移金属化合物成分［Ｄ］と反応して触媒活性を有する金属錯体を形成することが可能である活性化剤［Ｅ］から構成されており、液体成分［Ｂ］が下記式（１）で示される炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム化合物［Ｇ］とアミン、アルコール、シロキサン化合物から選ばれる化合物［Ｊ］とから構成されていることを特徴とするオレフィン重合用触媒。
$(M^1)_a(Mg)_b(R^1)_c(R^2)_d$　（１）
〔式中、M^1は周期律表第１族～第３族および第１１族～第１３族からなる群に属する金属原子であり、R^1およびR^2は炭素数２以上２０以下の炭化水素基であり、ａ、ｂ、ｃ、ｄは次の関係を満たす実数である。０≦ａ、０＜ｂ、０≦ｃ、０≦ｄ、ｃ＋ｄ＞０、ｅ×ａ＋２ｂ＝ｃ＋ｄ（ただし、ｅはM^1の原子価）〕
【請求項２】
担体［Ｃ］の前駆体の平均粒径が１ミクロン以上２０ミクロン以下であり、Ｂ．Ｅ．Ｔ．比表面積が３００m^2／ｇ以上６００m^2／ｇ以下であることを特徴とする、請求項１に記載のオレフィン重合用触媒。
【請求項３】
遷移金属化合物成分［Ｄ］が、少なくとも下記の式（２）で表される遷移金属化合物（Ｄ－１）を含むことを特徴とする、請求項１または請求項２に記載のオレフィン重合用触媒。
$(L^1)_f(Z^1)_h(M^2)(X^1)_i(Y^1)_j$　（２）
［式中、L^1は、各々独立して、シクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、およびオクタヒドロフルオレニル基からなる群より選ばれるη結合性環状アニオン配位子を表し、該配位子は場合によっては１個以上８個以下の置換基を有し、該置換基は各々独立して炭素数１以上２０

以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数１以上１２以下のハロゲン置換炭化水素基、炭素数１以上１２以下のアミノヒドロカルビル基、炭素数１以上１２以下のヒドロカルビルオキシ基、炭素数１以上１２以下のジヒドロカルビルアミノ基、炭素数１以上１２以下のヒドロカルビルフォスフィノ基、シリル基、アミノシリル基、炭素数１以上１２以下のヒドロカルビルオキシシリル基およびハロシリル基からなる群より選ばれる、２０個までの非水素原子を有する置換基であり、

M^2 は、形式酸化数が＋２、＋３または＋４の周期律表第４族に属する遷移金属群から選ばれる遷移金属であって、少なくとも１つの配位子 L^1 に η^5 結合している遷移金属を表し、

Z^1 は、５０個までの非水素原子を有する２価の置換基であって、L^1 と M^2 とに各々１価ずつの価数で結合し、これにより L^1 および M^2 と共働してメタロサイクルを形成する２価の置換基を表し、

X^1 は、各々独立して、１価のアニオン性σ結合型配位子、M^2 と２価で結合する２価のアニオン性σ結合型配位子、および L^1 と M^2 とに各々１価ずつの価数で結合する２価のアニオン性σ結合型配位子からなる群より選ばれる、１個以上６０個以下の非水素原子を有するアニオン性σ結合型配位子を表し、

Y^1 は、各々独立して、１個以上４０個以下の非水素原子を有する中性ルイス塩基配位性化合物を表し、

ｆは１または２であり、ただし、ｆが２である時、場合によっては２つの配位子 L^1 が、１個以上２０個以下の非水素原子を有する２価の基を介して互いに結合し、該２価の基は炭素数１以上２０以下のヒドロカルバジイル基、炭素数１以上１２以下のハロヒドロカルバジイル基、炭素数１以上１２以下のヒドロカルビレンオキシ基、炭素数１以上１２以下のヒドロカルビレンアミノ基、シランジイル基、ハロシランジイル基およびシリレンアミノ基からなる群より選ばれる基であり、

ｈは０または１であり、

ｉは０、１または２であり、ただし、X^1 が１価のアニオン性σ結合型配位子、または L^1 と M^2 とに結合している２価のアニオン性σ結合型配位子である場合、ｉは M^2 の形式酸化数より１以上小さい整数であり、また X^1 が M^2 にのみ結合している２価のアニオン性σ結合型配位子である場合、ｉは M^2 の形式酸化数より（ｆ＋１）以上小さい整数であり、

ｊは０、１または２である。］

【請求項４】

活性化剤［Ｅ］が、少なくとも下記の式（３）で表される活性化化合物（Ｅ－１）を含むことを特徴とする、請求項１から請求項３のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

$$[A-H]^{k+}[M^3{}_m(Q^1)_n]^{k-} \qquad (3)$$

（式中、$[A-H]^{k+}$ はプロトン供与性のブレンステッド酸を表し、但し、Ａは中性のルイス塩基を表し、ｋは１以上７以下の整数であり；$[M^3{}_m(Q^1)_n]^{k-}$ は両立性の非配位性アニオンを表し、但し、M^3 は、周期律表第５族～第１５族からなる群に属する金属またはメタロイドを表し、Q^1 は、各々独立して、ヒドリド、ハライド、炭素数２以上２０以下のジヒドロカルビルアミド基、炭素数１以上３０以下のヒドロカルビルオキシ基、炭素数１以上３０以下の炭化水素基、および炭素数１以上４０以下の置換された炭化水素基からなる群より選ばれ、但し、ハライドである Q^1 の数は１以下であり、ｍは１以上７以下の整数であり、ｎは２以上１４以下の整数であり、ｋは上記の定義の通りであり、ｎ－ｍ＝ｋである。）

【請求項５】

遷移金属化合物成分［Ｄ］が上記の式（２）で表される遷移金属化合物（Ｄ－１）と下記の式（４）で示される炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム化合物（Ｄ－２）との混合物であることを特徴とする、請求項１から請求項４のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

$$(M^4)_p(Mg)_q(R^3)_r(R^4)_s(OR^5)_t \qquad (4)$$

〔式中、M^4は周期律表第１族～第３族および第１１族～第１３族からなる群に属する金属原子であり、
R^3、R^4およびR^5は炭素数２以上２０以下の炭化水素基であり、
ｐ、ｑ、ｒ、ｓおよびｔは次の関係を満たす数である。
０≦ｐ、０＜ｑ、０≦ｒ、０≦ｓ、０≦ｔ、ｒ＋ｓ＞０、０≦ｔ／（ｒ＋ｓ）≦２、ｐ×ｕ＋２ｑ＝ｒ＋ｓ＋ｔ（ただし、ｕはM^4の原子価）〕
【請求項６】
活性化剤［Ｅ］が、上記の式（４）で表される活性化化合物（Ｅ－１）と有機アルミニウム化合物（Ｅ－２）との混合物であることを特徴とする、請求項１から請求項５のいずれかに記載のオレフィン重合触媒。
【請求項７】
液体成分［Ｂ］が下記式（１）で示される炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム化合物［Ｇ］とアミン、アルコール、シロキサン化合物から選ばれる化合物［J］とから構成されていることを特徴とする、請求項１から請求項６のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。
$(M^1)_a(Mg)_b(R^1)_c(R^2)_d$　　（１）
〔式中、M^1はリチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウムからなる群に属する金属原子であり、R^1およびR^2は炭素数２以上２０以下の炭化水素基であり、ａ、ｂ、ｃ、ｄは次の関係を満たす実数である。０≦ａ、０＜ｂ、０≦ｃ、０≦ｄ、ｃ＋ｄ＞０、ｅ×ａ＋２ｂ＝ｃ＋ｄ（ただし、ｅはM^1の原子価）〕
【請求項８】
請求項１から請求項７のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。
【手続補正２】
【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】
本発明者らは、このような現状に鑑み、重合中の反応器への付着等の現象が発生せず且つ粉体性状の極めて優れた重合体粉末を、高い活性で、効果的、効率的に製造でき、さらには触媒調製工程および触媒使用前の洗浄工程を省略できる新規な触媒系を得る方法を見出すべく鋭意検討して、本発明に到達した。即ち、本発明は、
１）固体成分［Ａ］と液体成分［Ｂ］から構成されるオレフィン重合用触媒であって、固体成分［Ａ］がルイス酸性化合物を０．０１ｍｍｏｌ／ｇ以上０．４ｍｍｏｌ／ｇ以下の範囲で吸着することが可能な担体［Ｃ］と、周期律表第３族～第１１族からなる群に属する、炭化水素溶媒に可溶な遷移金属化合物成分[Ｄ] と、遷移金属化合物成分［Ｄ］と反応して触媒活性を有する金属錯体を形成することが可能である活性化剤［Ｅ］から構成されており、液体成分［Ｂ］が下記式（１）で示される炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム化合物［Ｇ］とアミン、アルコール、シロキサン化合物から選ばれる化合物［Ｊ］とから構成されていることを特徴とするオレフィン重合用触媒。
$(M^1)_a(Mg)_b(R^1)_c(R^2)_d$　　（１）
〔式中、M^1は周期律表第１族～第３族および第１１族～第１３族からなる群に属する金属原子であり、R^1およびR^2は炭素数２以上２０以下の炭化水素基であり、ａ、ｂ、ｃ、ｄは次の関係を満たす実数である。０≦ａ、０＜ｂ、０≦ｃ、０≦ｄ、ｃ＋ｄ＞０、ｅ×ａ＋２ｂ＝ｃ＋ｄ（ただし、ｅはM^1の原子価）〕
２）担体［Ｃ］の前駆体の平均粒径が１ミクロン以上２０ミクロン以下であり、Ｂ．Ｅ．Ｔ．比表面積が３００m^2／ｇ以上６００m^2／ｇ以下であることを特徴とする、上記１）に記載のオレフィン重合用触媒。
【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１１】
５）遷移金属化合物成分［Ｄ］が上記の式（２）で表される遷移金属化合物（Ｄ－１）と下記の式（４）で示される炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム化合物（Ｄ－２）との混合物であることを特徴とする、上記１）から４）のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。
$(M^4)_p(Mg)_q(R^3)_r(R^4)_s(OR^5)_t$　（４）
〔式中、M^4は周期律表第１族～第３族および第１１族～第１３族からなる群に属する金属原子であり、
R^3、R^4およびR^5は炭素数２以上２０以下の炭化水素基であり、
ｐ、ｑ、ｒ、ｓおよびｔは次の関係を満たす数である。
０≦ｐ、０＜ｑ、０≦ｒ、０≦ｓ、０≦ｔ、ｒ＋ｓ＞０、０≦ｔ／（ｒ＋ｓ）≦２、ｐ×ｕ＋２ｑ＝ｒ＋ｓ＋ｔ（ただし、ｕはM^4の原子価）〕
６）活性化剤［Ｅ］が、上記の式（４）で表される活性化化合物（Ｅ－１）と有機アルミニウム化合物（Ｅ－２）との混合物であることを特徴とする、上記１）から５）のいずれかに記載のオレフィン重合触媒。
７）液体成分［Ｂ］が下記式（１）で示される炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム化合物［Ｇ］とアミン、アルコール、シロキサン化合物から選ばれる化合物［Ｊ］とから構成されていることを特徴とする、上記１）から６）のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。
$(M^1)_a(Mg)_b(R^1)_c(R^2)_d$　（１）
〔式中、M^1はリチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウムからなる群に属する金属原子であり、R^1およびR^2は炭素数２以上２０以下の炭化水素基であり、ａ、ｂ、ｃ、ｄは次の関係を満たす実数である。０≦ａ、０＜ｂ、０≦ｃ、０≦ｄ、ｃ＋ｄ＞０、ｅ×ａ＋２ｂ＝ｃ＋ｄ（ただし、ｅはM^1の原子価）〕
８）上記１）から７）のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３３】
本発明において用いられる有機マグネシウム化合物（Ｄ－２）は、炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウムの錯化合物の形として示されているが、R^3Ｍｇおよびこれらと他の金属化合物との錯体の全てを包含するものである。記号ｐ、ｑ、ｒ、ｓ、ｔの関係式ｐ×ｕ＋２ｑ＝ｒ＋ｓ＋ｔは、金属原子の原子価と置換基との化学量論性を表している。
上記の式中R^3またはR^4で表される炭化水素基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、たとえば、エチル基、プロピル基、１－メチルエチル基、ブチル基、１－メチルプロピル基、１，１－ジメチルエチル基、ペンチル基、ヘキシル基、２－メチルペンチル基、２－エチルブチル基、２－エチルペンチル基、２－エチルヘキシル基、２－エチル－４－メチルペンチル基、２－プロピルヘプチル基、２－エチル－５－メチルオクチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基、トリル基等が挙げられる。好ましくはアルキル基、特に好ましくは一級のアルキル基である。
ｐ＞０の場合、金属原子M^4としては、周期律表第１族～第３族および第１１族～第１

３族からなる群に属する金属元素が使用でき、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウム等が挙げられるが、特にアルミニウム、ホウ素、ベリリウム、亜鉛が好ましい。本発明においては、金属原子M4 に対するマグネシウムのモル比ｑ／ｐは特に制限はないが、０．１以上３０以下の範囲が好ましく、０．５以上１０以下の範囲がさらに好ましい。

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５７】

次に、有機マグネシウム化合物［Ｇ］について説明する。

有機マグネシウム化合物［Ｇ］は上記の（１）式で表される。なお、上記の（１）式中では炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウムの錯化合物の形として示されているが、$(R^1)_2Mg$およびこれらと他の金属化合物との錯体の全てを包含するものである。記号ａ、ｂ、ｃ、ｄの関係式ｅ×ａ＋２ｂ＝ｃ＋ｄは、金属原子の原子価と置換基との化学量論性を示している。

上記式中R^1ないしR^2で表される炭化水素基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、１－メチルエチル基、ブチル基、１－メチルプロピル基、２－メチルプロピル基、１，１－ジメチルエチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、フェニル基、トリル基であることが好ましく、アルキル基であることがさらに好ましく、一級のアルキル基であることがさらに好ましい。

ａ＞０の場合、金属原子M^1としては、周期律表第１族～第３族および第１１族～第１３族からなる群に属する金属元素が使用でき、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウム等が挙げられるが、特にアルミニウム、ホウ素、ベリリウム、亜鉛が好ましい。