

【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18年11月24日(2006.11.24)

【公表番号】特表2002-526609(P2002-526609A)

【公表日】平成14年8月20日(2002.8.20)

【出願番号】特願2000-574578(P2000-574578)

【国際特許分類】

C 0 8 F 4/60 (2006.01)

C 0 8 F 10/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 4/60

C 0 8 F 10/00

【手続補正書】

【提出日】平成18年9月29日(2006.9.29)

【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】 オレフィン類の重合において有用な、

【化1】



を含んで成る触媒組成物：但し、上記の式において、

Catは、遷移金属二座配位化合物、遷移金属三座配位化合物およびそれらの混合物より成る群から選ばれる遷移金属化合物のカチオン性残基を表し；

Tは無機酸化物を表し；

Siはケイ素原子を表し；

R および R' は、各々独立に、水素、非置換または置換 C₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基を表し；

Dは非置換または置換 C₁ - C₂₀ ヒドロカルビレン基を表し；

Mはホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムおよびそれらの混合物より成る群から選ばれる原子を表し；

Qは、各々独立に、非置換または置換 C₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基を表し；

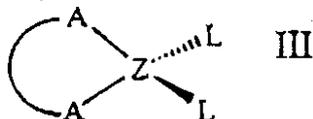
Oは酸素を表し；

nおよびmは、n × a の積が m × b の積に実質的に等しくなるような各々正の整数であり；そして

aおよびbは1、2または3の整数である。

【請求項2】 Catが式：

【化2】



で表される遷移金属二座配位化合物のカチオン性残基を表す、請求項1に記載の触媒組成物：但し、上記の式において、

Aは、各々独立に、酸素、窒素、燐または硫黄を表し；

Zは元素の周期律表第IV族または第VIII族の遷移金属を表し；

Lは、各々独立に、水素、ハロ、置換および非置換ヒドロカルビル基より成る群から選ばれるアニオン性配位子基を表すか、または両L基が一緒になって、Zと共に環状構造を構成しているヒドロカルビル基を表す；

各A原子を互いに結合している線はヒドロカルビレン基を表し；そして

各AとZとの間の線は供与結合または共有結合を表す。

【請求項3】 Aが各々窒素であり、Lが各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基およびハロゲン原子より成る群から選ばれるか、または両Lは、一緒になって、Zと共に3～7員の環構造を形成しているヒドロカルビレン基を表す、請求項2に記載の触媒。

【請求項4】 ZがFe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、およびPtより成る群から選ばれる、請求項3に記載の触媒。

【請求項5】 ZがNi、Pd、FeおよびCoより成る群から選ばれる、請求項4に記載の触媒。

【請求項6】 ZがFeおよびCoより成る群から選ばれる、請求項4に記載の触媒。

【請求項7】 ZがNiおよびPdより成る群から選ばれる、請求項4に記載の触媒。

【請求項8】 Lが各々ハロゲン原子を表し、そして触媒組成物が $Al(R''')_3$ （式中、Alはアルミニウム原子であり、そして R''' は、各々独立に、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビル基および $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルオキシ基より成る群から選ばれる）で表されるアルミニウム化合物をさらに含んでいる、請求項2に記載の触媒組成物。

【請求項9】 Lが、各々独立に、 $C_1 - C_{20}$ 非置換ヒドロカルビル基、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルオキシ基より成る群から選ばれるか、または両L基が一緒になって非置換ヒドロカルビレン基を表す、請求項3に記載の触媒組成物。

【請求項10】 Mがホウ素であり、Dがアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Qが各々ペルフルオロヒドロカルビル基であり、そしてTがシリカ高分子である、請求項1、2または3に記載の触媒組成物。

【請求項11】 Mがホウ素であり、Dがアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Qがペルフルオロヒドロカルビル基であり、そしてTがシリカ高分子である、請求項4に記載の触媒組成物。

【請求項12】 Mがホウ素であり、Dがアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Qがペルフルオロヒドロカルビル基であり、そしてTがシリカ高分子である、請求項5に記載の触媒組成物。

【請求項13】 Mがホウ素であり、Dがアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Qがペルフルオロヒドロカルビル基であり、そしてTがシリカ高分子である、請求項6に記載の触媒組成物。

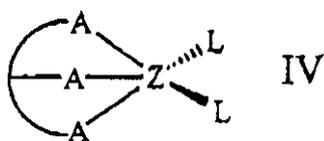
【請求項14】 Mがホウ素であり、Dがアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Qがペルフルオロヒドロカルビル基であり、そしてTがシリカ高分子である、請求項7に記載の触媒組成物。

【請求項15】 Mがホウ素であり、Dがアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Qがペルフルオロヒドロカルビル基であり、そしてTがシリカ高分子である、請求項8に記載の触媒組成物。

【請求項16】 Mがホウ素であり、Dがアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Qがペルフルオロヒドロカルビル基であり、そしてTがシリカ高分子である、請求項9に記載の触媒組成物。

【請求項17】 Catが式：

【化3】



で表される遷移金属三座配位化合物のカチオン性残基を表す、請求項 1 に記載の触媒組成物：但し、上記の式において、

A は、各々独立に、酸素、窒素、燐または硫黄を表し；

Z は元素の周期律表第 I V 族または第 V I I I 族の遷移金属を表し；

L は、各々独立に、水素、ハロゲン、置換および非置換ヒドロカルビル基より成る群から選ばれるアニオン性配位子基を表すか、両 L 基が一緒になって、Z と共に環状の環構造を構成しているヒドロカルビル基をあらわす；

各 A 原子を互いの A に結合している線はヒドロカルビレン基を表し；そして

各 A 原子を Z に結合している線は供与結合または共有結合を表す。

【請求項 18】 A が各々窒素原子から選ばれ、L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、ハロゲン原子およびそれらの混合物から選ばれるか、または両 L は、一緒になって、Z と共に 3 ~ 7 員の環構造を形成しているヒドロカルビレン基を表す、請求項 17 に記載の触媒。

【請求項 19】 Z が Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Ti、Zr および Hf より成る群から選ばれる、請求項 18 に記載の触媒。

【請求項 20】 Z が Ni、Pd、Fe および Co より成る群から選ばれる、請求項 19 に記載の触媒。

【請求項 21】 Z が Fe および Co より成る群から選ばれる、請求項 19 に記載の触媒。

【請求項 22】 Z が Ni または Pd より成る群から選ばれる、請求項 19 に記載の触媒。

【請求項 23】 L が各々ハロゲン原子を表し、そして触媒組成物が $Al(R''')_3$ (式中、Al はアルミニウム原子であり、そして R''' は、各々独立に、置換および非置換 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビル基より成る群から選ばれる) で表されるアルミニウム化合物をさらに含んでいる、請求項 17 に記載の触媒組成物。

【請求項 24】 L が、各々独立に、 $C_1 - C_{20}$ 非置換ヒドロカルビル基、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルオキシ基より成る群から選ばれるか、または両 L 基が一緒になって結合しヒドロカルビレン基を表す、請求項 17 または 18 に記載の触媒組成物。

【請求項 25】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Q が各々ペルフルオロヒドロカルビル基であり、そして T がシリカ高分子である、請求項 17 に記載の触媒組成物。

【請求項 26】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Q がペルフルオロヒドロカルビル基であり、そして T がシリカ高分子である、請求項 18 に記載の触媒組成物。

【請求項 27】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Q がペルフルオロヒドロカルビル基であり、そして T がシリカ高分子である、請求項 19 に記載の触媒組成物。

【請求項 28】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Q がペルフルオロヒドロカルビル基であり、そして T がシリカ高分子である、請求項 20 に記載の触媒組成物。

【請求項 29】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Q がペルフルオロヒドロカルビル基であり、そして T がシリカ高分子である、請求項 21 に記載の触媒組成物。

【請求項 30】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Q がペルフルオロヒドロカルビル基であり、そして T がシリカ高分子である、請求項 22 に記載の触媒組成物。

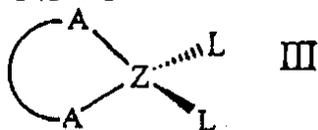
【請求項 3 1】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Q がペルフルオロヒドロカルビル基であり、そして T がシリカ高分子である、請求項 2 3 に記載の触媒組成物。

【請求項 3 2】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアリーレン基であり、Q がペルフルオロヒドロカルビル基であり、そして T がシリカ高分子である、請求項 2 4 に記載の触媒組成物。

【請求項 3 3】 活性オレフィン重合触媒を与え得る組成物であって、その活性オレフィン重合触媒が、

(a) 式：

【化 4】



(式中、

A は、各々独立に、酸素、窒素、燐または硫黄を表し；

Z は元素の周期律表第 I V 族または第 V I I I 族の遷移金属を表し；

L は、各々独立に、水素、ハロ、置換および非置換ヒドロカルビル基より成る群から選ばれるアニオン性配位子基を表すか、または両 L 基が一緒になって、Z と共に環状の環構造を構成しているヒドロカルビル基を表す；

各 A 原子を互いに結合している線はヒドロカルビレン基を表し；そして

各 A 原子を Z に結合している線は供与結合または共有結合を表す。)

で表される遷移金属二座配位化合物と、

(b) 式：

【化 5】



(式中、

Ct は、ブレンステッド酸塩の少なくとも 1 種のカチオン性残基、酸化性カチオン、カルボニウムイオンまたはシリリウムイオンを表し；

T は無機酸化物を表し；

S i はケイ素原子を表し；

R および R' は、各々独立に、水素、非置換または置換 C₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基を表し；

D は置換または非置換 C₁ - C₂₀ ヒドロカルビレン基を表し；

M はホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムおよびそれらの混合物より成る群から選ばれる原子を表し；

Q は、各々独立に、非置換または置換 C₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基を表し；

O は酸素を表し；

n および m は、n × a の積が m × b の積に実質的に等しくなるような各々正の整数であり；そして

a および b は 1、2 または 3 の整数である。)

で表されるメタロイド・シラン変性無機酸化物塩から成る前駆体イオン対とを接触させることによって形成されたものである上記の組成物。

【請求項 3 4】 少なくとも 1 個の A が窒素であり、そして残りの A が窒素または酸素である、請求項 3 3 に記載の触媒。

【請求項 3 5】 Z が Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Ti、Zr および Hf より成る群から選ばれる、請求項 3 4 に記載の触媒。

【請求項 3 6】 Z が Ni、Pd、Fe および Co から選ばれる、請求項 3 5 に記載の組成物。

【請求項 37】 Z が Fe および Co より成る群から選ばれる、請求項 35 に記載の組成物。

【請求項 38】 Z が Ni および Pd より成る群から選ばれる、請求項 35 に記載の組成物。

【請求項 39】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアアリーレン基であり、Q が各々ペルフルオロヒドロカルビル基であり、そして T がシリカ高分子である、請求項 33、34、35、36、37 または 38 に記載の組成物。

【請求項 40】 T がシリカ高分子を表す、請求項 33、34、35 または 37 に記載の組成物。

【請求項 41】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアアリーレン基であり、Q が各々ペルフルオロヒドロカルビル基であり、T がシリカ高分子であり、そして少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 33 に記載の組成物。

【請求項 42】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアアリーレン基であり、Q が各々ペルフルオロヒドロカルビル基であり、T がシリカ高分子であり、そして少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 34 に記載の組成物。

【請求項 43】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアアリーレン基であり、Q が各々ペルフルオロヒドロカルビル基であり、T がシリカ高分子であり、そして少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 37 に記載の組成物。

【請求項 44】 少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 33 に記載の組成物。

【請求項 45】 少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 34 に記載の組成物。

【請求項 46】 少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 37 に記載の組成物。

【請求項 47】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 33 に記載の組成物。

【請求項 48】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 34 に記載の組成物。

【請求項 49】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 37 に記載の組成物。

【請求項 50】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 33 に記載の組成物。

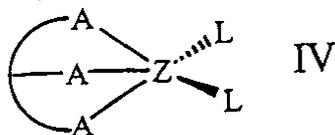
【請求項 51】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 34 に記載の組成物。

【請求項 52】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 37 に記載の組成物。

【請求項 53】 オレフィン重合触媒に活性化され得る組成物であって、そのオレフィン重合触媒が、

(a) 式：

【化 6】



(式中、

A は、各々独立に、酸素、燐、窒素または硫黄を表し；

Z は元素の周期律表第 I V 族または第 V I I I 族の元素を表し；

L は、各々独立に、水素、ハロゲンおよび置換または非置換ヒドロカルビル基より成る群から選ばれるアニオン性配位子基を表すか、または両 L が一緒になって、Z と共に環状の環構造を構成しているヒドロカルビル基を表し；

各 A 原子を互いに結合している線はヒドロカルビレン基を表し；そして

各 A 原子を Z に結合している線は供与結合または共有結合を表す。）

で表される遷移金属三座配位化合物と、

(b) 式：

【化 7】



(式中、

Ct はブレンステッド酸塩のカチオン性残基、酸化性カチオン、カルボニウムイオンまたはシリリウムイオンを表し；

T は無機酸化物を表し；

Si はケイ素原子を表し；

R および R' は、各々独立に、水素、非置換または置換 C₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基を表し；

D は非置換または置換 C₁ - C₂₀ ヒドロカルビレン基を表し；

M はホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムおよびそれらの混合物より成る群から選ばれる原子を表し；

Q は、各々独立に、非置換または置換 C₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基を表し；

O は酸素を表し；

n および m は、n × a の積が m × b の積に実質的に等しくなるような各々正の整数であり；そして

a および b は 1、2 または 3 の整数である。）

で表されるメタロイドシラン変性無機酸化物塩から成る前駆体イオン対との混合物を接触させることによって形成されたものである上記の組成物。

【請求項 5 4】 少なくとも 1 個の A が窒素原子から選ばれ、そして残りの A が窒素および酸素から選ばれる、請求項 5 3 に記載の触媒。

【請求項 5 5】 Z が Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、および Pt より成る群から選ばれる、請求項 5 4 に記載の触媒。

【請求項 5 6】 Z が Ni、Pd、Fe および Co より成る群から選ばれる、請求項 5 5 に記載の触媒。

【請求項 5 7】 Z が Fe および Co より成る群から選ばれる、請求項 5 5 に記載の触媒。

【請求項 5 8】 Z が Ni および Pd より成る群から選ばれる、請求項 5 5 に記載の触媒。

【請求項 5 9】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアアリーレン基であり、Q がペルフルオロヒドロカルビル基であり、そして T がシリカ高分子である、請求項 5 3、5 4、5 5、5 6、5 7 または 5 8 に記載の触媒組成物。

【請求項 6 0】 T がシリカ高分子を表す、請求項 5 3、5 4、5 5 または 5 6 に記載の組成物。

【請求項 6 1】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアアリーレン基であり、Q が各々ペルフルオロヒドロカルビル基であり、T がシリカ高分子であり、そして少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 5 3 に記載の組成物。

【請求項 6 2】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアアリーレン基であり、Q が各々ペルフルオロヒドロカルビル基であり、T がシリカ高分子であり、そして少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 5 4 に記載の組成物。

【請求項 6 3】 M がホウ素であり、D がアリーレン基、縮合アリーレン基またはポリアアリーレン基であり、Q が各々ペルフルオロヒドロカルビル基であり、T がシリカ高分子であり、そして少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 5 7 に記載の組成物。

【請求項 6 4】 少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 5 3 に記載の組成物。

【請求項 6 5】 少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 5 4 に記載の組成物。

【請求項 6 6】 少なくとも 1 個の L がハロゲン原子を表す、請求項 5 7 に記載の組成物。

【請求項 6 7】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 5 3 に記載の組成物。

【請求項 6 8】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 5 4 に記載の組成物。

【請求項 6 9】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 5 7 に記載の組成物。

【請求項 7 0】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 5 3 に記載の組成物。

【請求項 7 1】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 5 4 に記載の組成物。

【請求項 7 2】 L が各々非置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、または両 L が一緒になってヒドロカルビレン基を表す、請求項 5 7 に記載の組成物。

【請求項 7 3】 1 種または 2 種以上の付加重合性単量体を、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、17、18、19、20、21、22、23 または 25 に記載の担持触媒組成物と接触させる付加重合法。

【請求項 7 4】 1 種または 2 種以上の付加重合性単量体を、請求項 33、34、35、36、37、38、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71 または 72 に記載の触媒前駆体組成物および AlR_3 (式中、Al はアルミニウム原子を表し、R は、各々独立に、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ ヒドロカルビル基または $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ ヒドロカルビルオキシ基を表す) で表されるヒドロカルビルアルミニウム化合物と接触させる付加重合法。