

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-530956
(P2014-530956A)

(43) 公表日 平成26年11月20日(2014.11.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/646 (2006.01)	CO8F 4/646	4 J 1 2 8
CO8F 110/00 (2006.01)	CO8F 110/00 5 1 0	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2014-539069 (P2014-539069)	(71) 出願人	514104885 フォルモサ プラスティクス コーポレイ ション, ユーエスエー アメリカ合衆国 ニュージャージー 07 039, リビングストン, ピーチツリ ー ヒル ロード 9
(86) (22) 出願日	平成24年10月26日 (2012.10.26)	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(85) 翻訳文提出日	平成26年4月24日 (2014.4.24)	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/062216	(74) 代理人	100181674 弁理士 飯田 貴敏
(87) 国際公開番号	W02013/063464	(74) 代理人	100181641 弁理士 石川 大輔
(87) 国際公開日	平成25年5月2日 (2013.5.2)		
(31) 優先権主張番号	13/284,602		
(32) 優先日	平成23年10月28日 (2011.10.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い融解流動性を有するプロピレンポリマーを作製するためのチーグラ-ナッタ触媒システムにおける電子供与体としての環状有機ケイ素化合物

(57) 【要約】

以下の一般式により表現される構造を有する環状有機ケイ素化合物および非常に高い融解流動性を有するプロピレンポリマーを作製するための触媒の成分としてこれらの化合物を用いる方法が開示される。環状有機ケイ素化合物は、チーグラ-ナッタ触媒システムにおいて外部電子供与体として劇的に水素レスポンスを改善するために用いられる。そしてそのため、触媒システムは高い融解流動性および高いアイソタクチシティを有するポリマーを高収率で製造するために使用され得る。

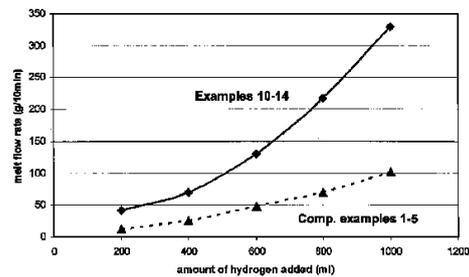
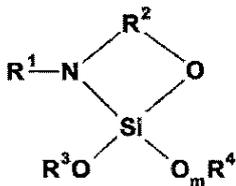
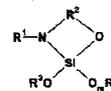


FIG. 1

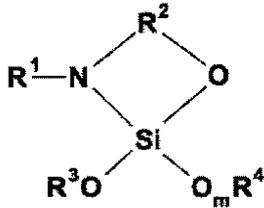


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体チーグラ-ナッタ型触媒成分、共触媒成分、および以下の式で表される少なくとも1つの環状有機ケイ素化合物を含む電子供与体成分を含むアルファオレフィンの重合または共重合のための触媒システムであって：

【化 4】



10

ここで、 R^1 は 1 から 20 炭素原子を有する炭化水素基であり；

ここで、 R^2 は 1 から 9 原子の主鎖を有する橋かけ基であり、ここで該橋かけ基の該主鎖は脂肪族、脂環式、および芳香族基からなる群から選択され；

ここで、 R^3 は 1 から 6 炭素原子を有する炭化水素基であり；

ここで、 m は 0 または 1 であり；そして

ここで、 R^4 は脂肪族、脂環式、および芳香族基である、

触媒システム。

20

【請求項 2】

R^2 が、1 つまたは 1 つより多い、前記主鎖から離れて延びる C 1 - C 20 直鎖状または枝分かれ状の、飽和または不飽和の置換基を含む、請求項 1 に記載の触媒システム。

【請求項 3】

前記橋かけ基 R^2 の前記主鎖の長さが 2 から 4 原子までである、請求項 1 に記載の触媒システム。

【請求項 4】

R^3 がメチルまたはエチル基である、請求項 1 に記載の触媒システム。

【請求項 5】

R^4 が 1 つまたは 1 つより多い C 1 - C 20 直鎖状または枝分かれ状の、飽和または不飽和の置換基を含む、請求項 1 に記載の触媒システム。

30

【請求項 6】

前記の R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 のうちの 2 つまたは 2 つより多くは、連結されて 1 つまたは 1 つより多い飽和または不飽和の環構造を形成する、請求項 1 に記載の触媒システム。

【請求項 7】

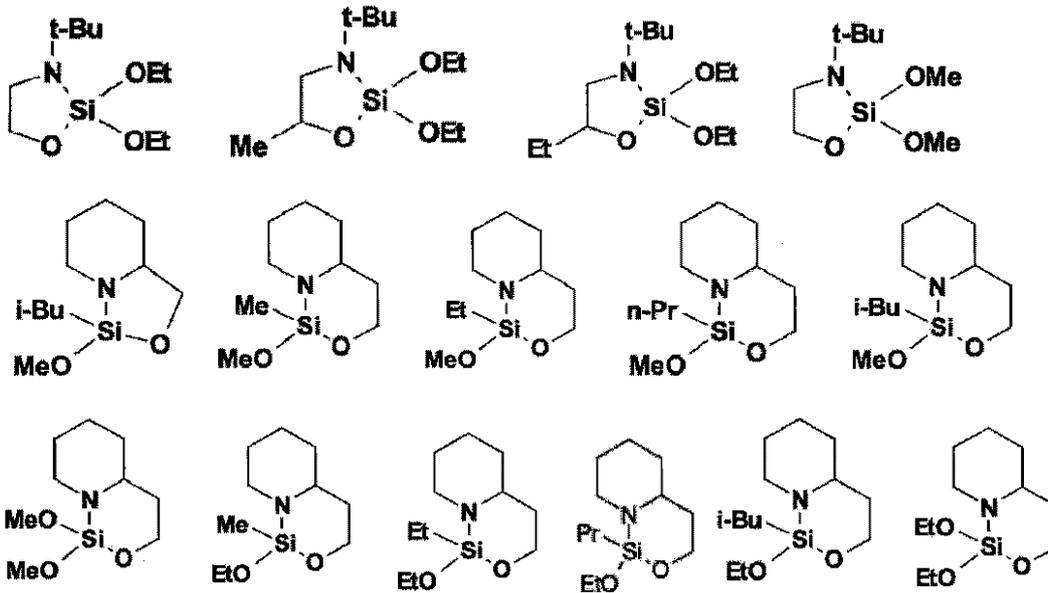
R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 (それらの置換基を含む) の炭素原子または水素原子のうち少なくとも 1 つが、N、O、S、Si、B、P およびハロゲン原子からなる群から選択されるヘテロ原子により置き換えられる、請求項 1 に記載の触媒システム。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの環状有機ケイ素化合物が以下のリスト

40

【化5】



10

から選択される、請求項1に記載の触媒システム。

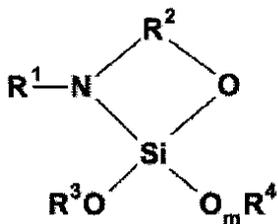
【請求項9】

オレフィンホモポリマーまたはコポリマーを作製するための方法であって：

20

a. 少なくとも1つの以下の式の化合物を含む組成物を提供する工程であって：

【化6】



ここで、 R^1 は1から20炭素原子を有する炭化水素基であり；

30

ここで、 R^2 は1から9原子の主鎖を有する橋かけ基であり、ここで、該橋かけ基の該主鎖は脂肪族、脂環式、および芳香族基からなる群から選択され；

ここで、 R^3 は1から6炭素原子を有する炭化水素基であり；

ここで、 m は0または1である、工程；および

ここで、 R^4 は脂肪族、脂環式、および芳香族基である工程；および

b. 該組成物の存在下でモノマーを反応させてオレフィンホモポリマーまたはコポリマーを作製する工程を包含する方法。

【請求項10】

前記の R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 のうちの2つまたは2つより多くは、連結されて1つまたは1つより多い飽和または不飽和の環構造を形成する、請求項9に記載の方法。

40

【請求項11】

R^2 が1つまたは1つより多い前記主鎖から離れて延びるC1 - C20直鎖状または枝分かれ状の、飽和または不飽和の置換基を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

R^4 が1つまたは1つより多いC1 - C20直鎖状または枝分かれ状の、飽和または不飽和の置換基を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項13】

前記 R^3 がメチルまたはエチル基である、請求項9に記載の方法。

【請求項14】

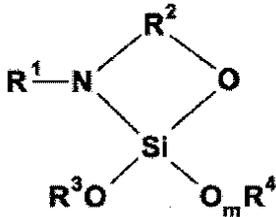
50

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 （それらの置換基を含む）の炭素原子または水素原子のうち少なくとも1つが、N、O、S、Si、B、Pおよびハロゲン原子からなる群から選択されるヘテロ原子により置き換えられる、請求項9に記載の方法。

【請求項15】

少なくとも1つの以下の式の化合物を含む組成物であって：

【化7】



10

ここで、 R^1 は1から20炭素原子を有する炭化水素基であり；

ここで、 R^2 は1から9原子の主鎖を有する橋かけ基であり、ここで、該橋かけ基の該主鎖は脂肪族、脂環式、および芳香族基からなる群から選択され；

ここで、 R^3 は1から6炭素原子を有する炭化水素基であり；

ここで、 m は0または1であり；そして

ここで、 R^4 は脂肪族、脂環式、および芳香族基である、

組成物。

20

【請求項16】

前記の R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 のうちの2つまたは2つより多くは、連結されて1つまたは1つより多い飽和または不飽和の環構造を形成する、請求項15に記載の組成物。

【請求項17】

R^2 が1つまたは1つより多い前記主鎖から離れて延びるC1 - C20直鎖状または枝分かれ状の、飽和または不飽和の置換基を含む、請求項15に記載の組成物。

【請求項18】

R^4 が1つまたは1つより多いC1 - C20直鎖状または枝分かれ状の、飽和または不飽和の置換基を含む、請求項15に記載の組成物。

30

【請求項19】

前記 R^3 がメチルまたはエチル基である、請求項15に記載の組成物。

【請求項20】

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 （それらの置換基を含む）の炭素原子または水素原子のうち少なくとも1つが、N、O、S、Si、B、Pおよびハロゲン原子からなる群から選択されるヘテロ原子により置き換えられる、請求項15に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

（発明の分野）

40

本発明は、新しい環状有機ケイ素化合物およびこの環状有機ケイ素化合物をオレフィン重合のために触媒の成分として用いる方法に関する。オレフィン重合または共重合において、特に、プロピレン重合または共重合において、外部電子供与体成分として環状有機ケイ素化合物を含むチーグラ-ナッタ触媒システムは、劇的に改善された水素レスポンスを明示し、そしてそのために、高い融解流動性および高いアイソタクチシティを有するポリマーを高い収率で調製するために使用され得る。

【背景技術】

【0002】

（関連技術の記述）

オレフィン重合または共重合のためのチーグラ-ナッタ触媒は当該分野において周知

50

である。これらの触媒システムは一般的に遷移金属を含む活性成分、この活性要素は一般にマグネシウム、チタンおよびハロゲンを主成分として含む；および共触媒成分通常は有機アルミニウム化合物から構成される。 - オレフィンのアイソタクチシティが可能性である重合のためにチーグラ-ナッタ触媒を利用するとき、電子供与体化合物は(1)固体チーグラ-ナッタ触媒成分中で内部電子供与体として、および/または(2)固体チーグラ-ナッタ触媒成分および共触媒成分と共に使用される外部電子供与体として広く使用される。

【0003】

外部電子供与体は固体触媒の表面に存在する非立体規則性な活性部位を選択的に低下させまたは転換させることにより、アイソタクチシティ、つまり結果として生じるポリマー生成物の立体規則性、を改良するための立体選択的制御剤として働くことが当該分野において知られている。また、結果として生じるポリマーの触媒活性、重合速度論、分子量、分子量分布および融解流動性は外部電子供与体の選択に依存する。その結果、オレフィン重合過程およびポリマー特性を改良するために、よりよい特徴の組み合わせを有する新しい外部電子供与体を開発することが常に望まれている。

10

【0004】

プロピレン重合または共重合において、有機ケイ素化合物はチーグラ-ナッタ触媒システムで外部電子供与体として一般的に使用される。一般的にこのような外部電子供与体は中心原子として少なくとも1つのSi-OR、Si-OCOR、またはSi-NR₂結合を含むケイ素を有し、ここでRは一般的に1から20炭素原子を有するアルキル、アルケニルまたはアリール基である。このような化合物は特許文献1；特許文献2；特許文献3；特許文献4；特許文献5；特許文献6；特許文献7；特許文献8；特許文献9；特許文献10；特許文献11；特許文献12；特許文献13；特許文献14；特許文献15；および特許文献16において記述される。

20

【0005】

現在、国際的な市場では、受容可能な衝撃強度および剛性を維持しながら、サイクルタイムを減らし、かつダウンゲージングを達成するために高い融解流動性を有するポリプロピレン(高MFRグレードポリプロピレン)への要求が高まっている。高MFRグレードポリプロピレンは一般的に過酸化物をポリマーに加えることにより達成されるものの、このように得られたポリプロピレンは通常、臭いの問題および低減された物理的性質を有する。そのように、反応器級高MFRポリプロピレンの作製はこれらの問題を回避する必要がある。

30

【0006】

しかしながら、従来技術において開示される主触媒成分および外部電子供与体を使用するとき、50グラム/10分またはこれより大きいメルトフローレートを有するポリプロピレンは分子量調整剤、たとえば水素の不十分な反応性のため非現実的である。重合反応器の設計圧力限界のために、可能な水素供給量は現実的に限界がある。このため従来技術の方法に基づいて、高いメルトフローレートを有するポリプロピレンの作製が可能になる程度まで、水素圧を増加させることは不可能である。

【0007】

この作製限界を克服するために、新しい外部電子供与体が触媒システムの水素レスポンスを改良するために当該技術分野で開発されている。特許文献17はフェニルトリエトキシシランを外部電子供与体として使用するチーグラ-ナッタ触媒を開示している。しかしながら、これは重合後にシラン供与体からフェニル基が放出されることにより毒性の問題を有する。特許文献18は外部電子供与体として2つの脂肪族アミノ置換基を有するジアルコキシシランを用いるプロピレン重合の方法を提案しているものの、高いMFRグレードポリプロピレンを作製するときに重合活性およびポリマーの立体規則性は十分ではない。特許文献19はプロピレン重合のためのチーグラ-ナッタ触媒システムにおいて、外部電子供与体としてアミノトリアルコキシシラン(たとえばUドナー)を開示しているものの、高いMFRを有するポリマーを作製する際には分子量分布は狭い。特許文献20

40

50

は混合外部電子供与体システムを使用することにより、高い融解流動性を有するプロピレンポリマーを作製するための方法を教示する。ここで、触媒活性を高めるために二次電子供与体、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)一次アルキルトリアルコキシシラン供与体に加えられなければならない。それはまたいずれの分子量分布も記述していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第4,472,524号明細書

【特許文献2】米国特許第4,473,660号明細書

10

【特許文献3】米国特許第4,560,671号明細書

【特許文献4】米国特許第4,581,342号明細書

【特許文献5】米国特許第4,657,882号明細書

【特許文献6】米国特許第5,106,807号明細書

【特許文献7】米国特許第5,407,883号明細書

【特許文献8】米国特許第5,684,173号明細書

【特許文献9】米国特許第6,228,961号明細書

【特許文献10】米国特許第6,362,124号明細書

【特許文献11】米国特許第6,552,136号明細書

【特許文献12】米国特許第6,689,849号明細書

20

【特許文献13】米国特許第7,009,015号明細書

【特許文献14】米国特許第7,399,812号明細書

【特許文献15】米国特許第7,619,049号明細書

【特許文献16】米国特許第7,790,819号明細書

【特許文献17】特開昭57-63311号公報

【特許文献18】特開平8-143620号公報

【特許文献19】米国特許出願公開第2005/5202958号明細書

【特許文献20】米国特許第7,244,794号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0009】

本発明は、新しい環状有機ケイ素化合物およびこの環状有機ケイ素化合物をオレフィン重合のために触媒の成分として用いる方法に関する。オレフィン重合または共重合において、特に、プロピレン重合または共重合において、外部電子供与体成分として環状有機ケイ素化合物を含むチーグラ-ナッタ触媒システムは、劇的に改善された水素レスポンスを示し、そしてそのために高い融解流動性および高いアイソタクチシティを有するポリマーを高い収率で調製するために使用され得る。

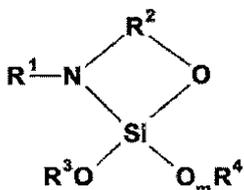
【0010】

本発明のさまざまな局面にしたがって、本発明は、アルファオレフィンの共重合の重合のための触媒システムに関する。この触媒システムは、固体チーグラ-ナッタ型触媒成分、共触媒成分、および以下の式により表現される少なくとも1つの環状有機ケイ素化合物を含む電子供与体成分を含む：

40

【0011】

【化1】



50

ここで R^1 は 1 から 20 炭素原子を有する炭化水素基であり；ここで R^2 は 1 から 9 原子の主鎖を有する橋かけ基であり、ここで前記橋かけ基の主鎖は脂肪族、脂環式、および芳香族基からなる基から選択され；ここで R^3 は 1 から 6 炭素原子を有する炭化水素基であり；ここで m は 0 または 1 であり；そしてここで R^4 は脂肪族、脂環式、または芳香族基である。本発明はまた前記の式の環状有機ケイ素化合物に属する化合物を含む組成に関する。本発明のさまざまな局面によれば、本発明はまた前記の式の環状有機ケイ素化合物存在下においてアルファオレフィン重合することを含むアルファオレフィンの重合の方法に関する。

【0012】

本発明の特徴および利点は当業者にとって容易に明白である。多くの変更が当業者によってなされ得るものの、このような変更は発明の趣旨内である。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明の実施例10から14および比較例1から5からの結果に基づいて、外部供与体の種類に応じて、水素の反応性を比較するために、用いた水素の量とメルトフローレート間の関係を示すプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

(好ましい実施形態の記述)

本発明は、新しい環状有機ケイ素化合物、この環状有機ケイ素化合物の調製方法およびオレフィン重合のための触媒の成分としてのこの環状有機ケイ素化合物の使用に関する。オレフィン重合または共重合において、特に、プロピレン重合または共重合において、本発明の環状有機ケイ素化合物を外部電子供与体成分として含むチーグラ-ナッタ触媒システムは、劇的に改善された水素レスポンスを示し、そしてそのために高い収率で、高い融解流動性および高いアイソタクチシティを有するポリマーを調製するために使用されることが発見されている。

20

【0015】

本発明のさまざまな実施形態にしたがって、一連の有機ケイ素化合物が開示される。これは、ポリオレフィン、特にポリプロピレン、の作製のための重合触媒システムにおいて電子供与体として有用である。本発明の有機ケイ素化合物は触媒システムの電子供与体成分における単一の構成成分として使用されてもよく、また触媒システムの電子供与体成分として1つまたは1つよりも多い他の化合物と組み合わせて使用されてもよい。1つよりも多い化合物が電子供与体成分として使用される場合、その構成成分のうちの1つまたは1つより多くは本発明の有機ケイ素化合物であり得る。

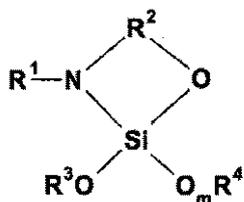
30

【0016】

重合触媒システムにおいて電子供与体として使用され得る本発明の有機ケイ素化合物は以下の一般式により表現される構造を有する：

【0017】

【化2】



40

ここで R^1 は 1 から 20 炭素原子を有する炭化水素基である。

【0018】

R^2 は 1 から 9 原子の主鎖を有する橋かけ基である。本文脈において「主鎖」は、N と O 原子の間の直接的連結の原子をいう。たとえば、もし $-CH_2-CH_2-$ が橋かけ基で

50

あるならば、主鎖は2原子を有する。これはNとO原子の間に直接的な連結を提供する炭素原子を意味する。同様に、もし橋かけ基がイソ構造、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、を有するならば、この連結された主鎖もまた2原子を有する。

【0019】

橋かけ基の主鎖は脂肪族、脂環式、および芳香族基からなる群から選択される。好ましくは、橋かけ基の主鎖は不飽和を有するか有さない脂肪族基からなる群から選択される。橋かけ基は1つまたは1つより多い主鎖から離れて延びている $C_1 - C_{20}$ 置換基（または側鎖）を有し得る。この置換基は枝分かれ状であってもよく、または直鎖状であってもよく、そして飽和または不飽和置換基であってもよい。同様に、この置換基は脂肪族、脂環式、および芳香族基を含み得る。

10

【0020】

R^3 は1から6炭素原子を有する炭化水素基である。本発明の好ましい実施形態において、 R^3 はメチルまたはエチル基である。

【0021】

R^4 は脂肪族、脂環式、または芳香族基である。これは1つまたは1つより多い $C_1 - C_{20}$ 直鎖状または枝分かれ状の、飽和または不飽和の置換基を有し得る。下付きのmは0または1であり得る。

【0022】

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 （それらの置換基を含む）の炭素原子および/または水素原子のうちの一つまたは一つより多くは、N、O、S、Si、B、Pおよびハロゲン原子からなる群から選択されるヘテロ原子により置き換えられ得る。

20

【0023】

本発明のさまざまな実施形態において、前記の R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 のうちの一つまたは二つより多くは、一つまたは一つより多い飽和または不飽和の環構造を形成するために連結され得る。

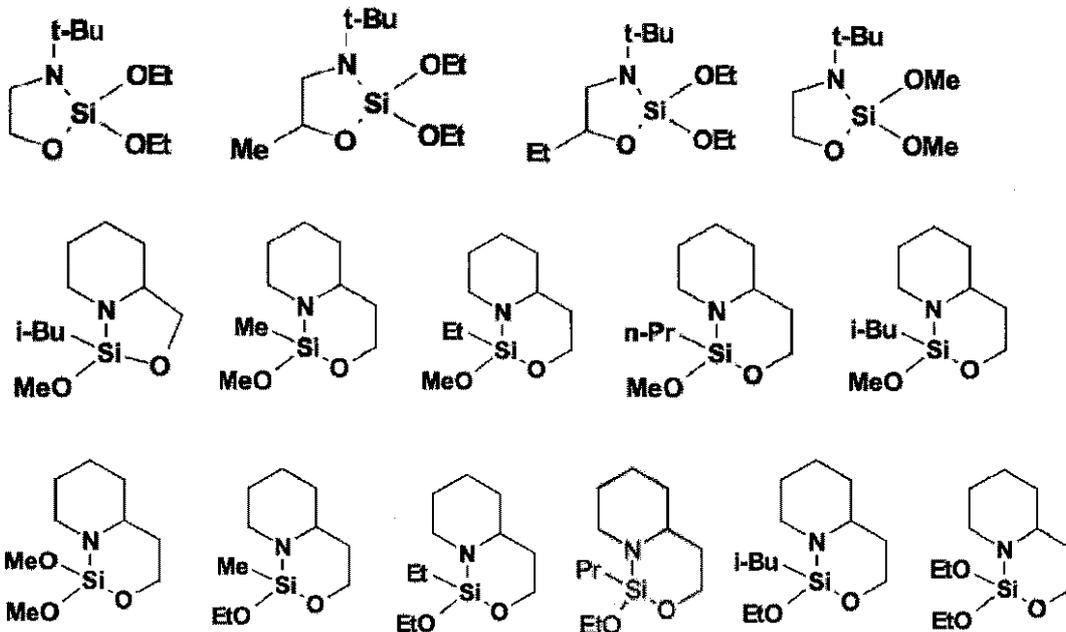
【0024】

上記一般式の適切な環状有機ケイ素化合物の例は以下を含むものの、これらに制限されない：

【0025】

【化3】

30



40

本発明はさらにオレフィン重合または共重合のためのプロセスに関する。ここで本発明に従う環状有機ケイ素化合物は外部電子供与体成分としてチーグラー-ナッタ触媒システムにおいて使用される。好ましい実施形態では、前記のプロセスはアルファオレフィン、

50

たとえばプロピレンの単独重合または共重合である。アルファオレフィン、たとえばプロピレンの重合および応用方法のためのプロセスそしてここでの外部電子供与体の量は当該分野において周知である。

【0026】

本発明のよりよい理解を促進するため、いくらかの実施形態の特定の局面についての実施例が与えられる。下記の実施例は決して発明の全体の範囲を制限し、もしくは定義するものとして読まれるべきではない。

【実施例】

【0027】

本実施例において、触媒の成分およびポリマーの特性を下記の方法に従って測定した：

1. ^1H -NMRおよびGC-MSにより有機ケイ素化合物を特徴づけた。
2. ヘプタン抽出法(6時間のヘプタン沸騰抽出(*boiling extraction*))により、ポリマーのアイソタクチシティを測定した。アイソタクチシティはヘプタン不溶性(*heptane insoluble*)(HI)として表現される。このヘプタン不溶性は、抽出後の残留ポリマー重量とはじめのポリマー重量との比である。
3. ポリマーのメルトフローレート(MFR)をASTM D-1238に従って、2.16キログラムの荷重の下、230 で測定した。
4. ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により、 M_w/M_n (重量平均分子量/数平均分子量)としてポリマーの分子量分布(MWD)を測定した。

10

【0028】

もし他に示されていないならば、不活性雰囲気下ですべての反応を行った。

20

【0029】

実施例1 3-tert-ブチル-2,2-ジエトキシ-[1,3,2]オキサザシロリジンの調製

本実施例は、本発明に従う有機ケイ素化合物およびその調製方法を例証する。

【0030】

500ミリリットルフラスコに、無水THF溶液100ミリリットル中の2-(tert-ブチルアミノ)エタノール100ミリモル溶液を入れた。n-ブチルリチウム(ヘキサン中2.5M、200ミリモル)を滴下して加え、沸点より低く溶液を保った。n-ブチルリチウムの添加後、外部加熱も冷却もなしで30分間反応混合物を撹拌した。つぎに無水ヘキサン中(20ミリリットル)のオルトケイ酸テトラエチルSi(OEt)₄(100ミリモル)溶液を室温で10分にわたって加えた。結果として生じた反応混合物を60 に加熱し、その温度で6時間撹拌した。反応過程の間に沈殿物がゆっくりと形成された。GC分析は出発物質が残っていないことを示した。遠心分離により、固体副生成物を除去し、減圧下で透明溶液を濃縮した。真空蒸留によりさらに粗生成物を精製して、無色のオイルとして表題生成物を得た。

30

GC純度: >99.0%; ^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz)
(ppm): 4.1 (m, 2H), 3.8 (m, 4H), 3.1 (m, 1H), 2.7 (t, 1H), 1.2 (m, 15H)。

【0031】

実施例2 3-tert-ブチル-2,2-ジエトキシ-5-メチル-[1,3,2]オキサザシロリジンの調製

本実施例は、本発明に従う別の有機ケイ素化合物およびその調製方法を例証する。

40

【0032】

2-(tert-ブチルアミノ)エタノール(100ミリモル)を2-(tert-ブチルアミノ)-1-メチル-エタノール(100ミリモル)に取り替えたことを除いて、実施例1の手順および成分に従った。

GC純度: >99.0%; ^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz)
(ppm): 4.2 (m, 1H), 3.8 (m, 4H), 3.1 (m, 1H), 2.7 (t, 1H), 1.2 (m, 18H)。

50

【0033】

実施例3 3-tert-ブチル-2,2-ジエトキシ-5-エチル-[1,3,2]オキサザシロリジンの調製

本実施例は、本発明に従う別の有機ケイ素化合物およびその調製方法を例証する。

【0034】

2-(tert-ブチルアミノ)エタノール(100ミリモル)を2-(tert-ブチルアミノ)-1-エチル-エタノール(100ミリモル)に取り替えたことを除いて、実施例1の手順および成分に従った。

GC純度: >99.0%; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 4.0 (m, 1H), 3.8 (m, 4H), 3.1 (m, 1H), 2.8 (t, 1H), 1.6 (m, 1H), 1.2 (m, 15H), 0.9 (t, 3H)。 10

【0035】

実施例4 ヘキサヒドロ-1,1-ジエトキシ-1H,3H-ピリド[1,2-c][1,3,2]オキサザシリンの調製

本実施例は、本発明に従う別の有機ケイ素化合物およびその調製方法を例証する。

【0036】

2-(tert-ブチルアミノ)エタノール(100ミリモル)を2-ピペリジンエタノール(100ミリモル)に取り替えたことを除いて、実施例1の手順および成分に従った。

GC純度: >99.0%; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 4.0 (m, 1H), 3.8 (m, 4H), 3.2 (m, 1H), 3.0 (m, 1H), 2.6 (t, 1H), 1.8 (m, 2H), 1.6 (m, 3H), 1.2 (m, 9H)。 20

【0037】

実施例5 ヘキサヒドロ-1,1-ジメトキシ-1H,3H-ピリド[1,2-c][1,3,2]オキサザシリンの調製

本実施例は、本発明に従う別の有機ケイ素化合物およびその調製方法を例証する。

【0038】

2-(tert-ブチルアミノ)エタノール(100ミリモル)を2-ピペリジンエタノール(100ミリモル)に取り替え、そしてオルトケイ酸テトラエチル(100ミリモル)をオルトケイ酸テトラメチル(100ミリモル)に取り替えたことを除いて、実施例1の手順および成分に従った。

GC純度: >99.0%; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 4.0 (m, 2H), 3.5 (s, 6H), 3.2 (m, 1H), 3.0 (m, 1H), 2.6 (t, 1H), 1.8 (m, 2H), 1.6 (m, 3H), 1.2 (m, 3H)。 30

【0039】

実施例6 ヘキサヒドロ-1-エトキシ-1-(2-メチルプロピル)-1H,3H-ピリド[1,2-c][1,3,2]オキサザシリンの調製

本実施例は、本発明に従う別の有機ケイ素化合物およびその調製方法を例証する。

【0040】

2-(tert-ブチルアミノ)エタノール(100ミリモル)を2-ピペリジンエタノール(100ミリモル)に取り替え、そしてオルトケイ酸テトラエチル(100ミリモル)をイソブチルトリエトキシシラン(100ミリモル)に取り替えたことを除いて、実施例1の手順および成分に従った。

GC純度: >99.0%; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) (ppm): 4.0 (m, 2H), 3.6 (m, 2H), 3.2 (t, 1H), 2.9 (m, 1H), 2.6 (m, 1H), 2.0-0.8 (m, 18H), 0.6 (d, 2H)。 40 50

【0041】

実施例7 ヘキサヒドロ - 1 - エトキシ - 1 - プロピル - 1 H , 3 H - ピリド [1 , 2 - c] [1 , 3 , 2] オキサザシリンの調製

本実施例は、本発明に従う別の有機ケイ素化合物およびその調製方法を例証する。

【0042】

2 - (tert - ブチルアミノ) エタノール (100 ミリモル) を 2 - ピペリジンエタノール (100 ミリモル) に取り替え、そしてオルトケイ酸テトラエチル (100 ミリモル) をプロピルトリエトキシシラン (100 ミリモル) に取り替えたことを除いて、実施例1の手順および成分に従った。

GC 純度 : > 99.0 % ; ¹H - NMR (CDCl₃ , 400 MHz) (ppm) : 3.9 (m , 4 H) , 3.2 (t , 1 H) , 2.9 (m , 1 H) , 2.6 (m , 1 H) , 2.0 - 0.9 (m , 16 H) , 0.6 (m , 2 H) 。

10

【0043】

実施例8 ヘキサヒドロ - 1 - エトキシ - 1 - エチル - 1 H , 3 H - ピリド [1 , 2 - c] [1 , 3 , 2] オキサザシリンの調製

本実施例は、本発明に従う別の有機ケイ素化合物およびその調製方法を例証する。

【0044】

2 - (tert - ブチルアミノ) エタノール (100 ミリモル) を 2 - ピペリジンエタノール (100 ミリモル) に取り替え、そしてオルトケイ酸テトラエチル (100 ミリモル) をエチルトリエトキシシラン (100 ミリモル) に取り替えたことを除いて、実施例1の手順および成分に従った。

20

GC 純度 : > 99.0 % ; ¹H - NMR (CDCl₃ , 400 MHz) (ppm) : 4.0 (m , 2 H) , 3.6 (m , 2 H) , 3.2 (t , 1 H) , 2.9 (m , 1 H) , 2.6 (m , 1 H) , 2.0 - 0.9 (m , 14 H) , 0.6 (m , 2 H) 。

【0045】

実施例9 ヘキサヒドロ - 1 - エトキシ - 1 - メチル - 1 H , 3 H - ピリド [1 , 2 - c] [1 , 3 , 2] オキサザシリンの調製

本実施例は、本発明に従う別の有機ケイ素化合物およびその調製方法を例証する。

30

【0046】

2 - (tert - ブチルアミノ) エタノール (100 ミリモル) を 2 - ピペリジンエタノール (100 ミリモル) に取り替え、そしてオルトケイ酸テトラエチル (100 ミリモル) をメチルトリエトキシシラン (100 ミリモル) に取り替えたことを除いて、実施例1の手順および成分に従った。

GC 純度 : > 99.0 % ; ¹H - NMR (CDCl₃ , 400 MHz) (ppm) : 3.9 (m , 4 H) , 3.2 (m , 1 H) , 2.9 (m , 1 H) , 2.6 (m , 1 H) , 2.0 - 0.9 (m , 11 H) , 0.2 (s , 3 H) 。

【0047】

プロピレン重合

40

実施例10から22は本発明の教示に従うアルファオレフィンポリマーおよびその調製方法を例証する。

【0048】

実施例10 ベンチスケール2リットル反応器を使用した。反応器は前もって100に加熱し、窒素でパージし、残留水分および酸素を取り除いた。その後、反応器を50に冷却した。

【0049】

窒素下で、1リットルの乾燥ヘプタンを反応器に導入した。反応器の温度が約50であったとき、2.5ミリモルのトリエチルアルミニウム、1.2ミリモルのヘキサヒドロ

50

- 1, 1 - ジメトキシ - 1 H, 3 H - ピリド [1, 2 - c] [1, 3, 2] オキサザシリンおよび 30 mg Toho 53 - 009 触媒 (Toho Catalyst Ltd. より市販される) 30 ミリグラムを反応器に加えた。窒素を導入することで反応器の圧力を 28.5 psig に上昇させた。つぎに、200 ミリリットルの水素をプロピレンとともに反応器中に流し入れた。

【 0050 】

つぎに反応器の温度を 70 に上昇させた。プロピレンを連続的に反応器に導入し、全反応器圧を 90 psig に保った。重合を 1 時間進行させた。重合反応が完結したあと、反応器を排気し、50 に冷却した。

【 0051 】

次に反応器を開け、メタノール 500 ミリリットルを加えた。結果として生じた混合物を 5 分間攪拌し、その後、濾過を行ってプロピレンホモポリマーを得た。得られたポリマーを 80 で真空下で 6 時間乾燥した。

【 0052 】

得られたポリマーの重量により、1 時間当たりの重合活性を評価し、ヘキサン不溶性 (H I)、メルトフローレート (M F R)、および分子量分布 (M w / M n) を測定した。結果を下記の表 1 に表す。

【 0053 】

実施例 11 - 14

水素の量をそれぞれ 400 ミリリットル、600 ミリリットル、800 ミリリットル、および 1000 ミリリットルに変えたことを除いて、上記の実施例 10 と同様の様式でプロピレンポリマーを調製した。結果を表 1 に表す。

【 0054 】

実施例 15 - 22

ヘキサヒドロ - 1, 1 - ジメトキシ - 1 H, 3 H - ピリド [1, 2 - c] [1, 3, 2] オキサザシリン 1.2 ミリモルの代わりに、下記の外部電子供与体：

1.2 ミリモルのヘキサヒドロ - 1, 1 - ジエトキシ - 1 H, 3 H - ピリド [1, 2 - c] [1, 3, 2] オキサザシリン

1.2 ミリモルのヘキサヒドロ - 1 - エトキシ - 1 - (2 - メチルプロピル) - 1 H, 3 H - ピリド [1, 2 - c] [1, 3, 2] オキサザシリン

1.2 ミリモルのヘキサヒドロ - 1 - エトキシ - 1 - プロピル - 1 H, 3 H - ピリド [1, 2 - c] [1, 3, 2] オキサザシリン

1.2 ミリモルのヘキサヒドロ - 1 - エトキシ - 1 - エチル - 1 H, 3 H - ピリド [1, 2 - c] [1, 3, 2] オキサザシリン

1.2 ミリモルのヘキサヒドロ - 1 - エトキシ - 1 - メチル - 1 H, 3 H - ピリド [1, 2 - c] [1, 3, 2] オキサザシリン

1.2 ミリモルの 3 - tert - ブチル - 2, 2 - ジエトキシ - [1, 3, 2] オキサザシロリジン

1.2 ミリモルの 3 - tert - ブチル - 2, 2 - ジエトキシ - 5 - メチル - [1, 3, 2] オキサザシロリジン

1.2 ミリモルの 3 - tert - ブチル - 2, 2 - ジエトキシ - 5 - エチル - [1, 3, 2] オキサザシロリジン

をそれぞれ用いたことを除いて、実施例 10 と同様の様式でプロピレンポリマーを調製した。結果を表 1 に表す。

【 0055 】

比較例 1

実施例 10 における 1.2 ミリモルのヘキサヒドロ - 1, 1 - ジメトキシ - 1 H, 3 H - ピリド [1, 2 - c] [1, 3, 2] オキサザシリンの代わりに 1.2 ミリモルのシクロヘキシルメチルジメトキシシラン (C H M D M S) を外部電子供与体として用いたことを除いて、上記実施例 10 と同様の様式でプロピレンポリマーを調製した。結果を表 1 に

10

20

30

40

50

表す。

【 0 0 5 6 】

比較例 2 - 5

実施例 10 における 1 . 2 ミリモルのヘキサヒドロ - 1 , 1 - ジメトキシ - 1 H , 3 H - ピリド [1 , 2 - c] [1 , 3 , 2] オキサザシリンの代わりに 1 . 2 ミリモルのシクロヘキシルメチルジメトキシシラン (C H M D M S) を外部電子供与体として用い、水素の量をそれぞれ 4 0 0 ミリリットル、6 0 0 ミリリットル、8 0 0 ミリリットル、および 1 0 0 0 ミリリットルに変えたことを除いて、上記の実施例 10 と同様の様式でプロピレンポリマーを調製した。結果を表 1 に表す。

【 0 0 5 7 】

【 表 1 - 1 】

10

表 1

実施例	外部電子供与体	水素 (ml)	活性 (g/gCat-h)	MFR (g/10分)	HI (%)	Mw/Mn
実施例 10	ヘキサヒドロ-1, 1-ジメトキシ-1H, 3H-ピリド [1, 2-c] [1, 3, 2] オキサザシリン	200	4074	41.4	97.7	4.2
実施例 11	ヘキサヒドロ-1, 1-ジメトキシ-1H, 3H-ピリド [1, 2-c] [1, 3, 2] オキサザシリン	400	2986	70.5	97.0	4.2
実施例 12	ヘキサヒドロ-1, 1-ジメトキシ-1H, 3H-ピリド [1, 2-c] [1, 3, 2] オキサザシリン	600	2715	130.0	95.3	4.2
実施例 13	ヘキサヒドロ-1, 1-ジメトキシ-1H, 3H-ピリド [1, 2-c] [1, 3, 2] オキサザシリン	800	2642	216.8	95.0	4.2
実施例 14	ヘキサヒドロ-1, 1-ジメトキシ-1H, 3H-ピリド [1, 2-c] [1, 3, 2] オキサザシリン	1000	2595	329.2	94.3	4.2
実施例 15	ヘキサヒドロ-1, 1-ジエトキシ-1H, 3H-ピリド [1, 2-c] [1, 3, 2] オキサザシリン	200	2264	33.9	97.4	4.3
実施例 16	ヘキサヒドロ-1-エトキシ-1-(2-メチルプロピル)-1H, 3H-ピリド [1, 2-c] [1, 3, 2] オキサザシリン	200	2850	22.8	96.7	5.0
実施例 17	ヘキサヒドロ-1-エトキシ-1-プロピル-1H, 3H-ピリド [1, 2-c] [1, 3, 2] オキサザシリン	200	2532	35.2	96.4	4.9
実施例 18	ヘキサヒドロ-1-エトキシ-1-エチル-1H, 3H-ピリド [1, 2-c] [1, 3, 2] オキサザシリン	200	4116	7.4	97.8	5.0
実施例 19	ヘキサヒドロ-1-エトキシ-1-メチル-1H, 3H-ピリド [1, 2-c] [1, 3, 2] オキサザシリン	200	3108	53.8	96.0	4.3
実施例 20	3-tert-ブチル-2, 2-ジエトキシ-1, 3, 2] オキサザシロリジン	200	3450	22.5	95.0	4.4
実施例 21	3-tert-ブチル-2, 2-ジエトキシ-5-メチル-1, 3, 2] オキサザシロリジン	200	4102	18.2	95.4	4.4

20

30

40

【 0 0 5 8 】

【表 1 - 2】

実施例	外部電子供与体	水素 (ml)	活性 (g/gCat-h)	MFR (g/10分)	HI (%)	Mw/Mn
実施例 22	3-tert-ブチル-2,2-ジエトキシ-5-エチル-[1,3,2]オキサザシロリジン	200	3390	16.5	95.8	4.4
比較例 1	シクロヘキシルメチルジメトキシシラン	200	3086	12.5	98.1	4.2
比較例 2	シクロヘキシルメチルジメトキシシラン	400	2926	25.7	97.6	4.2
比較例 3	シクロヘキシルメチルジメトキシシラン	600	2908	47.3	97.1	4.2
比較例 4	シクロヘキシルメチルジメトキシシラン	800	2847	70.1	96.9	4.2
比較例 5	シクロヘキシルメチルジメトキシシラン	1000	2754	101.4	96.6	4.2

上記実施例および比較例から明白なように、外部電子供与体成分として本発明の環状有機ケイ素化合物を含む触媒システムは、電気供与体として CHMDMS を利用した触媒システムと比較して、劇的に改善された水素レスポンスおよびその結果高い収率で、より高い融解流動性およびより高いアイソタクチシティを示す。CHMDMS は一般的に使用される市販電子供与体の中で、最も高い水素レスポンスを例証することは当該分野において周知であるものの、本発明の触媒システムは同様に低い水素使用量において、はるかに高い MFR を達成し、またははるかに低い水素使用量で CHMDMS と同様の MFR を達成する。

【0059】

その結果、本発明は適当に適合され、言及された目的および利点ならびにそこに本来備わっているものを請求する。本発明は異なる様式ではあるものの本明細書において、教示による利益を有する当業者に明白な様式によって変更され、実行され得るので、上記で開示された特定の実施形態は実例となるのみである。さらに、下記の特許請求の範囲で記述される以外に、本明細書において示される構成または設計の詳細に制限されることを意図しない。従って、上記で開示された特定の例示的实施形態は変更され得、修正され得、そしてすべてのこのような改変は本発明の範囲および趣旨内で考えられることは明白である。下限および上限を有する数値域が開示されるときはいつでも、領域内にある数は詳細に開示される。さらに、本明細書において使用される不定冠詞「a」または「an」は、それが導く1つまたは1つよりも多くの要素を意味すると本明細書において定義される。

【 図 1 】

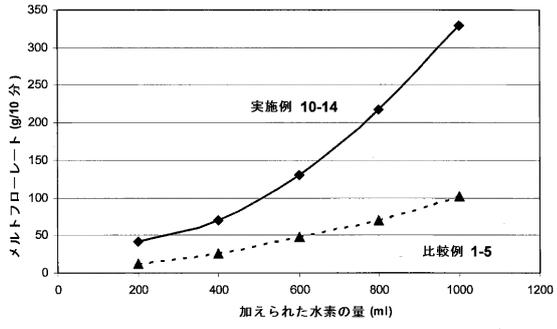


FIG. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/062216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F10/00 C08F4/64 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EP0-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/120331 A1 (FORMOSA PLASTICS CORP U S A [US]; FANG YIQUN [US]; LU HONGLAN [US]) 21 October 2010 (2010-10-21) page 7 - page 9; claims; examples; tables 1-4 -----	1-5,8,9, 11-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
17 April 2013		25/04/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Parry, Julian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/062216

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010120331 A1	21-10-2010	CN 102481556 A	30-05-2012
		EP 2419210 A1	22-02-2012
		JP 2012523490 A	04-10-2012
		US 7619049 B1	17-11-2009
		WO 2010120331 A1	21-10-2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2012/062216**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claims Nos.: 6, 7, 10, 14, 16, 20(completely); 8(partially)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1-5, 8, 9, 11-13(all partially)
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2012/062216

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-5, 8, 9, 11-13(all partially)

The subject matter of claims 1-5,8,9,11-13 (partially) for the part where m=0

2. claims: 1-5, 8, 9, 11-13(all partially)

The subject matter of claims 1-5,8,9,11-13 (partially) for the part where m=1

3. claims: 15, 17-19(all partially)

the subject matter of claims 15,17-19 (partially)for the part where m=0

4. claims: 15, 17-19(all partially)

the subject matter of claims 15,17-19 (partially)for the part where m=1

International Application No. PCT/US2012/062216

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 6, 7, 10, 14, 16, 20(completely); 8(partially)

Independent claim 1 defines groups R. Claims 6, and 7 redefines these groups so that they are not encompassed by and therefore cannot dependent on claim 1. This lack of clarity generates ambiguity in the nature of the protection sought. For this reason claims 6 and 7 are not searched. Likewise for claims 10,14,, which depend on independent claim 9, and 16 and 20 that depend on independent claim 15, all of which were also not searched.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guidelines C-IV, 7.2), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 ジャン, レイ

アメリカ合衆国 テキサス 77979, ポート ラバカ, ビレッジ ロード 600 ナンバー 8003

(72)発明者 ファン, イーチュン

アメリカ合衆国 テキサス 77979, ポート ラバカ, ポストン ストリート 104

Fターム(参考) 4J128 BA01B BB01B BC15B CA16A CB91C EA01 EB04 EC01 FA02 GA05

GA06 GA14 GA21 GB01