

【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 24 年 1 月 5 日 (2012.1.5)

【公表番号】特表 2011-503289 (P2011-503289A)  
 【公表日】平成 23 年 1 月 27 日 (2011.1.27)  
 【年通号数】公開・登録公報 2011-004  
 【出願番号】特願 2010-533114 (P2010-533114)  
 【国際特許分類】

C 0 8 F 4/6592 (2006.01)

C 0 8 F 10/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 4/6592

C 0 8 F 10/00 5 1 0

【手続補正書】  
 【提出日】平成 23 年 11 月 9 日 (2011.11.9)  
 【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】

メタロセン プレ触媒、共触媒、および金属アルキルを接触させる段階、第一のオレフィンモノマーを添加する段階、ならびにポリオレフィンを形成するために十分な時間、第一のモノマーをリビング配位連鎖移動によって重合させる段階、を含む、ポリオレフィン組成物を製造する方法であって、

該金属アルキルおよび該メタロセン プレ触媒を、約 5 0 0 0 : 1 ~ 1 . 1 : 1 の金属アルキル：メタロセン プレ触媒の比率で添加する、方法。

【請求項 2】

メタロセン プレ触媒が、 $^5 - C_5 Me_5 * Hf (Me)_2 [N (Et) C (Me) N (Et)]$  である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

共触媒が、 $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ 、 $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_3Me]$ 、または  $B(C_6F_5)_3$  である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

金属アルキルが、異なる 2 つの金属アルキルの混合物からなる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

金属アルキルの混合物が、 $AlEt_3$  と  $ZnEt_2$  の 1 : 1 混合物からなる、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

金属アルキルが  $ZnEt_2$  または  $Zn(イソ - プロピル)_2$  である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

メタロセン プレ触媒および共触媒を、約 1 : 1 のメタロセン プレ触媒：共触媒の比率で接触させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

金属アルキル：メタロセン プレ触媒の比率が 5 : 1 ~ 2 0 0 : 1 である、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 9】

金属アルキル：メタロセン プレ触媒の比率が 50 : 1 である、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 10】

金属アルキル：メタロセン プレ触媒の比率が 20 : 1 である、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 11】

金属アルキル：メタロセン プレ触媒の比率が 10 : 1 である、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 12】

不活性な溶媒中で、金属アルキルをメタロセン プレ触媒および共触媒に接触させる、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 13】

溶媒がトルエンである、請求項 1 2 記載の方法。

## 【請求項 14】

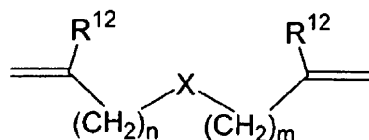
金属アルキル、メタロセン プレ触媒、および共触媒を、約 -20 ~ 約 25 の温度で接触させる、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 15】

第一のオレフィンモノマーが、エテン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、3-メチルブテン、3-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロオクタン、1-デセン、鏡像異性的に純粋な  $\alpha$ -シトロネレン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、シクロペンテン、ビニルシクロヘキセン、または 4-メチル-1-ペンテンである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 16】

第一のオレフィンモノマーが、以下の式を有する非共役ジエンである、請求項 1 記載の方法：



式中、X = CH<sub>2</sub>、CO、N(R<sup>13</sup>)、O、またはSであり；

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、および R<sup>13</sup> は各々独立して、H、アルキル、またはフェニルであり；

n および m は各々独立して 0 ~ 5 の整数である。

## 【請求項 17】

第一のオレフィンモノマーが、エテン、プロペン、1-ヘキセン、1-オクテン、または 1,5-ヘキサジエンである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 18】

ポリオレフィンが、約 1.03 ~ 1.15 の多分散度指数を有するアタクチックポリオレフィンである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 19】

第二のオレフィンモノマーを添加する段階、およびポリオレフィンを形成するために十分な時間、第二のモノマーを重合する段階、をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

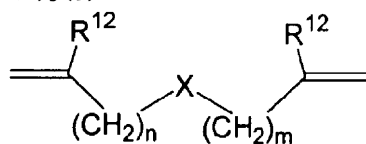
## 【請求項 20】

第二のオレフィンモノマーが、エテン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、3-メチルブテン、3-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロオクタン、1-デセン、鏡像異性的に純粋な  $\alpha$ -シトロネレン、

3, 5, 5 - トリメチル - 1 - ヘキセン、または 4 - メチル - 1 - ペンテンである、請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

第二のオレフィンモノマーが、以下の式を有する非共役ジエンである、請求項 19 記載の方法：



式中、 $X = CH_2$ 、 $CO$ 、 $N(R^{13})$ 、 $O$ 、または  $S$  であり；

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、および  $R^{13}$  は各々独立して、 $H$ 、アルキル、またはフェニルであり；

さらに、 $n$  および  $m$  は各々独立して 0 ~ 5 の整数である。

【請求項 22】

ポリオレフィンがアタクチックリビングポリオレフィンである、請求項 19 記載の方法。

【請求項 23】

ブロックポリオレフィン組成物が、式：アタクチック - ポリ（第一のオレフィン） - コ - ポリ（第二のオレフィン）、を有するジブロックコポリマーを含む、請求項 19 記載の方法。

【請求項 24】

ジブロックコポリマー組成物が、約 1.02 ~ 1.2 の多分散度指数を有する、請求項 19 記載の方法。

【請求項 25】

ジブロックコポリマーが単峰性である、請求項 19 記載の方法。

【請求項 26】

$^5 - C_5Me_5 * Hf(Me)_2 [N(Et)C(Me)N(Et)]$ 、 $[PhNM e_2H] [B(C_6F_5)_4]$ 、および化学量論的過剰量の  $ZnEt_2$  を接触させる段階；第一のオレフィンモノマーを添加する段階；さらにポリオレフィンを形成するために十分な時間、リビング配位連鎖移動によって第一のモノマーを重合する段階、を含む、ポリオレフィン組成物を製造する方法。

【請求項 27】

第一のオレフィンモノマーがプロペンである、請求項 26 記載の方法。

【請求項 28】

第一のオレフィンモノマーがエテンである、請求項 26 記載の方法。

【請求項 29】

$^5 - C_5Me_5 * Hf(Me)_2 [N(Et)C(Me)N(Et)]$  および  $ZnEt_2$  を 5 : 1 ~ 200 : 1 の比率で接触させる、請求項 26 記載の方法。

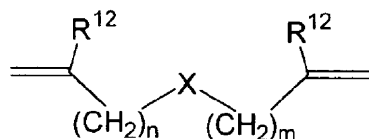
【請求項 30】

$^5 - C_5Me_5 * Hf(Me)_2 [N(Et)C(Me)N(Et)]$ 、 $[PhNM e_2H] [B(C_6F_5)_4]$ 、および化学量論的過剰量の  $ZnEt_2$  を接触させる段階；第一のオレフィンモノマーを添加する段階；第二のオレフィンモノマーを添加する段階；さらにポリオレフィンを形成するために十分な時間、リビング配位連鎖移動によってモノマーを重合する段階、を含む、ポリオレフィン組成物を製造する方法。

【請求項 31】

第一のオレフィンモノマーが、エテン、プロペン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、スチレン、 $\alpha$  - メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、 $N$  - ビニルピロリドン、3 - メチルブテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロブタン、ビニルシクロ

ペンタン、ビニルシクロオクタン、1-デセン、鏡像異性的に純粋な -シトロネレン、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキセン、シクロペンテン、ビニルシクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、または以下の式を有する非共役ジエンであり：



式中、 $X = CH_2$ 、 $CO$ 、 $N(R^{13})$ 、 $O$ 、または $S$ であり；

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、および $R^{13}$ は各々独立して、 $H$ 、アルキル、またはフェニルであり；  
ならびに

$n$ および $m$ は各々独立して0～5の整数であり；

ならびに、第二のオレフィンモノマーが1-ヘキセン、1-オクテン、または1, 5-ヘキサジエンである、請求項30記載の方法。

#### 【請求項32】

第一のオレフィンモノマーがエテンであり、第二のオレフィンモノマーが1-ヘキセン、1-オクテン、または1, 5-ヘキサジエンである、請求項30記載の方法。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

この重合法は、活性化共触媒およびメタロセン プレ触媒の最少量を用いることを可能にし、かつ、狭い多分散度、調整可能な分子量、および停止化学試薬による重合の停止を通しての末端基官能性の組み入れ能が含まれる、標準的なリビング配位重合を通して調整されている全ての特色を示す、ポリオレフィン、ブロックコポリマー、およびランダムコポリマーの大量の低コスト産生を可能にする。

#### [請求項1001]

メタロセン プレ触媒、共触媒、および化学量論的過剰量の金属アルキルを接触させる段階、第一のオレフィンモノマーを添加する段階、ならびにポリオレフィンを形成するために十分な時間、第一のモノマーをリビング配位連鎖移動によって重合させる段階、を含む、ポリオレフィン組成物を製造する方法。

#### [請求項1002]

メタロセン プレ触媒が、 $^5-C_5Me_5^*Hf(Me)_2[N(Et)C(Me)N(Et)]$ である、請求項1001記載の方法。

#### [請求項1003]

共触媒が、 $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ 、 $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_3Me]$ 、または $B(C_6F_5)_3$ である、請求項1001記載の方法。

#### [請求項1004]

金属アルキルが、異なる2つの金属アルキルの混合物からなる、請求項1001記載の方法

。

#### [請求項1005]

金属アルキルの混合物が、 $AlEt_3$ と $ZnEt_2$ の1：1混合物からなる、請求項1004記載の方法

。

#### [請求項1006]

金属アルキルが $ZnEt_2$ または $Zn(イソ-プロピル)_2$ である、請求項1001記載の方法。

#### [請求項1007]

メタロセン プレ触媒および共触媒を、約1：1のメタロセン プレ触媒：共触媒の比率で接触させる、請求項1001記載の方法。

#### [請求項1008]

金属アルキルおよびメタロセン プレ触媒を、約5000：1～1.1：1の金属アルキル：メタロセン プレ触媒の比率で添加する、請求項1001記載の方法。

[請求項1009]

比率が5：1～200：1である、請求項1008記載の方法。

[請求項1010]

比率が50：1である、請求項1008記載の方法。

[請求項1011]

比率が20：1である、請求項1008記載の方法。

[請求項1012]

比率が10：1である、請求項1008記載の方法。

[請求項1013]

不活性な溶媒中で、金属アルキルをメタロセン プレ触媒および共触媒に接触させる、請求項1001記載の方法。

[請求項1014]

溶媒がトルエンである、請求項1013記載の方法。

[請求項1015]

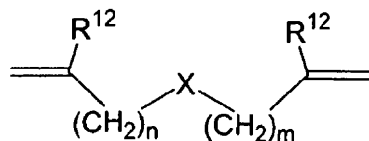
金属アルキル、メタロセン プレ触媒、および共触媒を、約-20 ～ 約25 の温度で接触させる、請求項1001記載の方法。

[請求項1016]

第一のオレフィンモノマーが、エテン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソブレン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、3-メチルブテン、3-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロオクタン、1-デセン、鏡像異性的に純粋な  $\alpha$ -シトロネレン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、シクロペンテン、ビニルシクロヘキセン、または4-メチル-1-ペンテンである、請求項1001記載の方法。

[請求項1017]

第一のオレフィンモノマーが、以下の式を有する非共役ジエンである、請求項1001記載の方法：



式中、X = CH<sub>2</sub>、CO、N(R<sup>13</sup>)、O、またはSであり；

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、およびR<sup>13</sup>は各々独立して、H、アルキル、またはフェニルであり；ならびにnおよびmは各々独立して0～5の整数である。

[請求項1018]

第一のオレフィンモノマーが、エテン、プロペン、1-ヘキセン、1-オクテン、または1,5-ヘキサジエンである、請求項1001記載の方法。

[請求項1019]

ポリオレフィンが、約1.03～1.15の多分散度指数を有するアタクチックポリオレフィンである、請求項1001記載の方法。

[請求項1020]

第二のオレフィンモノマーを添加する段階、およびポリオレフィンを形成するために十分な時間、第二のモノマーを重合する段階、をさらに含む、請求項1001記載の方法。

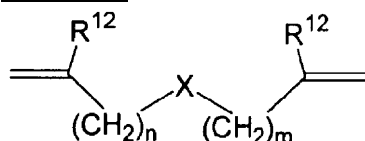
[請求項1021]

第二のオレフィンモノマーが、エテン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソブレン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニル、

フッ化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、3-メチルブテン、3-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロオクタン、1-デセン、鏡像異性的に純粋な  $\alpha$ -シトロネレン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、または4-メチル-1-ペンテンである、請求項1020記載の方法。

[請求項1022]

第二のオレフィンモノマーが、以下の式を有する非共役ジエンである、請求項1020記載の方法：



式中、X = CH<sub>2</sub>、CO、N(R<sup>13</sup>)、O、またはSであり；

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、およびR<sup>13</sup>は各々独立して、H、アルキル、またはフェニルであり；ならびにnおよびmは各々独立して0～5の整数である。

[請求項1023]

ポリオレフィンがアタクチックリビングポリオレフィンである、請求項1020記載の方法。

[請求項1024]

ブロックポリオレフィン組成物が、式：アタクチック-ポリ(第一のオレフィン)-コ-ポリ(第二のオレフィン)、を有するジブロックコポリマーを含む、請求項1020記載の方法。

[請求項1025]

ジブロックコポリマー組成物が、約1.02～1.2の多分散度指数を有する、請求項1020記載の方法。

[請求項1026]

ジブロックコポリマーが単峰性である、請求項1020記載の方法。

[請求項1027]

<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>\*Hf(Me)<sub>2</sub>[N(Et)C(Me)N(Et)]、[PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]、および化学量論的過剰量のZnEt<sub>2</sub>を接触させる段階；第一のオレフィンモノマーを添加する段階；ならびにポリオレフィンを形成するために十分な時間、リビング配位連鎖移動によって第一のモノマーを重合する段階、を含む、ポリオレフィン組成物を製造する方法。

[請求項1028]

第一のオレフィンモノマーがプロペンである、請求項1027記載の方法。

[請求項1029]

第一のオレフィンモノマーがエテンである、請求項1027記載の方法。

[請求項1030]

<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>\*Hf(Me)<sub>2</sub>[N(Et)C(Me)N(Et)]およびZnEt<sub>2</sub>を5：1～200：1の比率で接触させる、請求項1027記載の方法。

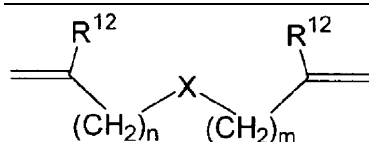
[請求項1031]

<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>\*Hf(Me)<sub>2</sub>[N(Et)C(Me)N(Et)]、[PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]、および化学量論的過剰量のZnEt<sub>2</sub>を接触させる段階；第一のオレフィンモノマーを添加する段階；第二のオレフィンモノマーを添加する段階；ならびにポリオレフィンを形成するために十分な時間、リビング配位連鎖移動によってモノマーを重合する段階、を含む、ポリオレフィン組成物を製造する方法。

[請求項1032]

第一のオレフィンモノマーが、エテン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソブレン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、3-メチルブテン、3-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロオクタン、1-デセン、鏡像異性的に純粋な  $\alpha$ -シトロネレン、3,5,5-トリメチル-1-ヘ

キセン、シクロペンテン、ビニルシクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、または以下の式を有する非共役ジエンであり；



式中、X = CH<sub>2</sub>、CO、N(R<sup>13</sup>)、O、またはSであり；

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、およびR<sup>13</sup>は各々独立して、H、アルキル、またはフェニルであり；ならびに

nおよびmは各々独立して0～5の整数であり；

ならびに、第二のオレフィンモノマーが1-ヘキセン、1-オクテン、または1,5-ヘキサジエンである、請求項1031記載の方法。

[請求項1033]

第一のオレフィンモノマーがエテンであり、第二のオレフィンモノマーが1-ヘキセン、1-オクテン、または1,5-ヘキサジエンである、請求項1031記載の方法。