

【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2月28日(2008.2.28)

【公表番号】特表2003-519700(P2003-519700A)  
 【公表日】平成15年6月24日(2003.6.24)  
 【出願番号】特願2001-551110(P2001-551110)  
 【国際特許分類】

C 0 8 F 4/645 (2006.01)  
 C 0 8 F 10/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 4/645  
 C 0 8 F 10/00 5 1 0

【手続補正書】

【提出日】平成20年1月9日(2008.1.9)

【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】 i) 実験式  $M X_4$  [式中、Mはチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれ、Xはフッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選ばれるハロゲンである]の少なくとも1種の遷移金属化合物と、式  $L_x E R_n Y_m H_p$  [式中、各Lは独立して酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、燐、砒素、アンチモン及びビスマス又はそれらの混合物から選ばれた2つの原子によってEに結合するモノアニオン二座配位子であり、Eは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ、各Rは独立してヒドロカルビル基であり、各Yは独立してモノアニオン一座配位子であり、 $0 < x \leq 2$ 、 $n > 0$ 、 $m \geq 0$ 、 $p \geq 0$ 及び $x + n + m + p = 3$ である]の少なくとも1種のアルキル化剤とを、少なくとも1種の非プロトン性溶媒中で反応させることによって得られる可溶性化学種と

ii) 担体

とを接触させることによって調製される固体プロ触媒。

【請求項2】 前記アルキル化剤がアルキル化剤対遷移金属化合物のモル比  $0.1 \sim 100$  で存在する請求項1に記載の固体プロ触媒。

【請求項3】 Mがチタンである請求項1に記載の固体プロ触媒。

【請求項4】  $M X_4$ が四塩化チタンである請求項3に記載の固体プロ触媒。

【請求項5】 少なくとも1種のアルキル化剤が  $M X_4$ をアルキル化する実験式  $L_x E R_n Y_m H_p$  [式中、各Lは独立して酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、燐、砒素、アンチモン及びビスマスまたはそれらの混合物から選ばれた2つの原子によってMに結合するモノアニオン二座配位子であり；

Eは硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ；

各Rは独立してヒドロカルビル基であり；

各Yは独立してモノアニオン一座配位子であり；

$0 < x \leq 2$ 、 $n > 0$ 、 $m \geq 0$ 、 $p \geq 0$ であり；且つ

$x + n + m + p = 3$ である]

の有機金属化合物である請求項1に記載の固体プロ触媒。

【請求項6】 Eがアルミニウムである請求項5に記載の固体プロ触媒。

【請求項 7】 前記可溶性化学種が担体上に付着している請求項 1 に記載の固体プロ触媒。

【請求項 8】 前記担体が無機酸化物及び無機ハロゲン化物からなる群から選ばれる請求項 1 に記載の固体プロ触媒。

【請求項 9】 i) 実験式  $M X_4$  [ 式中、M はチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれ、X はフッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選ばれるハロゲンである ] の少なくとも 1 種の遷移金属化合物と、式  $L_x E R_n Y_m H_p$  [ 式中、各 L は、独立して、酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、燐、砒素、アンチモン及びビスマス又はそれらの混合物から選ばれた 2 つの原子によって E に結合するモノアニオン二座配位子であり、E は硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ、各 R は独立してヒドロカルビル基であり、各 Y は独立してモノアニオン一座配位子であり、 $0 < x < 2$ 、 $n > 0$ 、 $m \geq 0$ 、 $p \geq 0$  及び  $x + n + m + p = 3$  である ] の少なくとも 1 種のアルキル化剤及び少なくとも 1 種の内部電子供与体とを、少なくとも 1 種の非プロトン性溶媒中で反応させることによって得られる可溶性化学種と

ii) 担体

とを接触させることによって調製される固体プロ触媒。

【請求項 10】 i) 請求項 1 に記載の固体プロ触媒及び ii) 少なくとも 1 種の助触媒を含んでなる触媒系。

【請求項 11】 前記の少なくとも 1 種の助触媒がオレフィンの重合又は共重合において固体プロ触媒を活性化する有機金属化合物である請求項 10 に記載の触媒系。

【請求項 12】 前記の少なくとも 1 種の助触媒が実験式  $R_n E Y_m H_p$  及び  $(Q E R)_q$

[ 式中、各 R は独立してヒドロカルビル基であり；

E は硼素、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれ；

各 Y は独立してモノアニオン一座配位子であり；

Q は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-N(OR)-$ 、 $-N(SR)-$ 、 $-N(NR_2)-$ 、 $-N(PR_2)-$ 、 $-P(R)-$ 、 $-P(OR)-$ 、 $-P(SR)-$  及び  $-P(NR_2)-$  からなる群から選ばれ；

$n > 0$ 、 $m \geq 0$ 、 $p \geq 0$  及び  $n + m + p = 3$  であり；且つ

$q \geq 1$  である ]

の有機金属化合物からなる群から選ばれる請求項 11 に記載の触媒系。

【請求項 13】 E がアルミニウムである請求項 12 に記載の触媒系。

【請求項 14】 前記助触媒がトリアルキルアルミニウム化合物である請求項 13 に記載の触媒系。

【請求項 15】 前記助触媒が固体プロ触媒の遷移金属に対する助触媒のモル比 0.1 ~ 1000 で存在する請求項 10 に記載の触媒系。

【請求項 16】 i) 請求項 9 に記載の固体プロ触媒及び ii) 少なくとも 1 種の助触媒を含んでなる触媒系。

【請求項 17】 重合条件下で少なくとも 1 種又はそれ以上のオレフィンを請求項 10 に記載の触媒系と接触させることを含んでなる少なくとも 1 種又はそれ以上のオレフィンの重合方法。

【請求項 18】 重合条件下で少なくとも 1 種又はそれ以上のオレフィンを請求項 16 に記載の触媒系と接触させることを含んでなる少なくとも 1 種又はそれ以上の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】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

チタンキレートを利用するある種の可溶性、すなわち「液体」チーグラ-ナッタ触媒系が知られている。例えば米国特許第3,737,416号及び同第3,737,417号は、チタンキレートとハロゲン化剤との反応とそれに続くアルキルアルミニウムによる活性化によって、 $\alpha$ -オレフィンとブタジエンとを共重合させる触媒を生成することを記載している。これらの活性化はモノマーの存在下において-78℃もの低温で実施される。米国特許第3,652,705号は有機アルミニウム化合物による処理の前に $TiCl_4$ と反応させられたニトリル電子供与体を使用することのみを特許請求の範囲に記載している。これらの触媒はアレーン溶液又はスラリー中において使用するのが好ましい。米国特許第4,482,639号；同第4,603,185号；及び同第4,727,123号は、オレフィン、アルキン及びジエンを重合するための、アルキルアルミニウムで活性化されたモノアニオン三座キレート配位子を有するバイメタル錯体を記載している。米国特許第5,021,595号は二座キレート配位子の可溶性三価金属（特にバナジウム）錯体を基材とする触媒を記載している。これらの可溶性錯体は、三価金属ハロゲン化物と、酸性水素を含む化合物との反応によって調製され、アルキルアルミニウムによってオレフィンの重合のために活性化される。米国特許第5,378,778号は、チタンアミドと、酸性水素を有する有機酸素含有化合物との反応と、それに続くアルキルアルミニウムによるその場（*in-situ*）での活性化による、高活性の非担持オレフィン重合触媒の生成を報告している。米国特許第5,840,646号は、ルイス塩基が配位子主鎖に結合している、ビス（アルコキシド）キレート配位子を有するTi、ZrまたはHfジアルキル錯体を報告している。これらの化合物は、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート又はメチルアルモキサンのような陽イオン錯体を形成する活性剤の存在下でオレフィンの重合に使用することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

本発明において内部電子供与体として有用なチオシアネートの例は少なくとも1個のC-S-C-Nチオシアネート基を含む化合物である。その例はチオシアネート基を含む飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。元素の周期表の第13族、第14族、第15族、第16族及び第17族から選ばれた、炭素以外の原子であるヘテロ原子を含む化合物はチオシアネートに含まれる。チオシアネートの例は次の通りである：チオシアン酸メチル；チオシアン酸エチル；チオシアン酸プロピル；チオシアン酸イソプロピル；チオシアン酸n-ブチル；チオシアン酸t-ブチル；チオシアン酸s-ブチル；チオシアン酸ペンチル；チオシアン酸ヘキシル；チオシアン酸ヘプチル；チオシアン酸オクチル；チオシアン酸ノニル；チオシアン酸デシル；ウンデカンチオシアネート；チオシアン酸ベンジル；チオシアン酸フェニル；4'-プロモフェニルアシルチオシアネート；2-メチルベンジルチオシアネート；2-クロロベンゾチオシアネート；3-クロロベンゾチオシアネート；4-クロロベンゾチオシアネート；チオシアン酸o-トルイル；チオシアン酸m-トルイル；チオシアン酸p-トルイルなど。