

【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 2 区分

【発行日】平成 28 年 6 月 2 日 (2016.6.2)

【公開番号】特開 2014-224053 (P2014-224053A)

【公開日】平成 26 年 12 月 4 日 (2014.12.4)

【年通号数】公開・登録公報 2014-066

【出願番号】特願 2013-102698 (P2013-102698)

【国際特許分類】

C 0 7 C 251/24 (2006.01)

C 0 8 F 4/645 (2006.01)

C 0 7 D 307/06 (2006.01)

C 0 7 D 309/12 (2006.01)

C 0 7 F 7/00 (2006.01)

C 0 7 F 7/28 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 251/24 C S P

C 0 8 F 4/645

C 0 7 D 307/06

C 0 7 D 309/12

C 0 7 F 7/00 A

C 0 7 F 7/00 Z

C 0 7 F 7/28 F

【手続補正書】

【提出日】平成 28 年 4 月 11 日 (2016.4.11)

【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

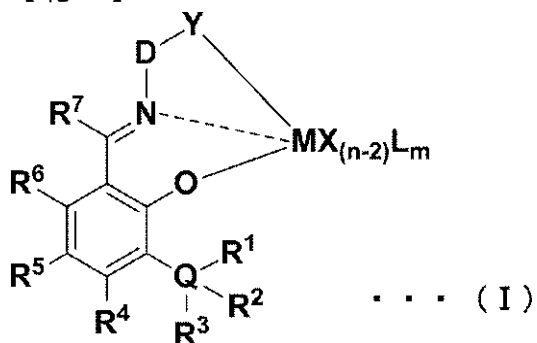
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物。

【化 1】



(上記一般式 (I) において、M は周期律表第 3 ~ 10 族の遷移金属原子を示し、
Y は、酸素原子、硫黄原子、結合基 - R⁸ を有する窒素原子、または結合基 - R⁸ を有するリン原子を示し、

Q は、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子を示し、

R¹ ~ R³ は、互いに同一でも異なっていてもよく、第 2 級アルキル基、第 3 級アルキル基、シクロアルキル基、アリール (Aryl) 基であり、R¹ と R² は互いに連結して環を

形成していてもよく、 R^2 と R^3 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 と R^3 は互いに連結して環を形成していてもよく、

$R^4 \sim R^8$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの隣接する2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

n は、 M の原子価を示し、

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、

L は、周期律表13～16族元素を包含する中性配位子を示し、

m は、0若しくは1～4の整数であり、

D は、置換基を有していてもよい炭化水素基またはヘテロ環式化合物残基を示し、 Y と N とを結ぶ最短結合数は4～6であり、 Y と D とを結ぶ結合は二重結合もしくは三重結合であってもよい。）

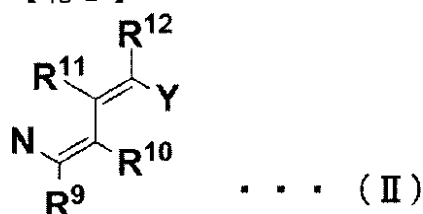
【請求項2】

前記一般式(I)における Y と N とを結ぶ最短結合数が5または6である請求項1に記載の遷移金属化合物。

【請求項3】

前記一般式(I)における Y 、 N および D が一般式(II)で表される構造を形成する、請求項1に記載の遷移金属化合物。

【化2】



(一般式(II)において、 Y は、前記一般式(I)で表されるものと同じ原子を示し、

$R^9 \sim R^{12}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうち $R^9 \sim R^{12}$ が炭化水素基の場合は、 R^9 と R^{10} は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^{11} と R^{12} は互いに連結して環を形成していてもよい。）

【請求項4】

前記一般式(I)における M が周期表第4族の遷移金属原子であり、 n が4である請求項1～3のいずれか1項に記載の遷移金属化合物。

【請求項5】

請求項1から4のいずれか1項に記載の(A)遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項6】

請求項1から4のいずれか1項に記載の(A)遷移金属化合物に加えて、

(B)(B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、

から選ばれる少なくとも1種の化合物をさらに含むオレフィン重合用触媒。

【請求項7】

請求項5または6に記載のオレフィン重合用触媒の存在下において、オレフィンを単独

重合または共重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【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】

(上記一般式(I)において、Mは周期律表第3～10族の遷移金属原子を示し、

Yは、酸素原子、硫黄原子、結合基-R⁸を有する窒素原子、または結合基-R⁸を有するリン原子を示し、

Qは、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子を示し、

R¹～R³は、互いに同一でも異なってもよく、第2級アルキル基、第3級アルキル基、シクロアルキル基、アリール(Aryl)基であり、R¹とR²は互いに連結して環を形成していてもよく、R²とR³は互いに連結して環を形成していてもよく、R¹とR³は互いに連結して環を形成していてもよく、

R⁴～R⁸は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの隣接する2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

nは、Mの原子価を示し、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、

Lは、周期律表13～16族元素を包含する中性配位子を示し、

mは、0若しくは1～4の整数であり、

Dは、置換基を有していてもよい炭化水素基またはヘテロ環式化合物残基を示し、YとNとを結ぶ最短結合数は4～6であり、YとDとを結ぶ結合は二重結合もしくは三重結合であってもよい。))

前記(A)一般式(I)で表される遷移金属化合物のYとNとを結ぶ最短結合数が5または6であることが好ましい。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

前記(A)一般式(I)で表される遷移金属化合物のY、NおよびDが一般式(II)で表される構造を形成することが好ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

上記一般式(I)において、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

本発明の遷移金属化合物(A)は、一般式(I)で表されるとおり、中心金属に対して、Y, N, Oの3つの原子が配位する単座配位(金属1つに対して配位子が1つ)の構造であり、Dとして特定の構造を有し、Qに対して $R^1 \sim R^3$ として比較的嵩高い置換基を3つ有していることを特徴としている。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

なお、本発明における上述の発明の効果を奏するに当たり、本質的な部分は上記のとおり、一般式(I)において、単座配位(金属1つに対して配位子が1つ)の構造であり、Dとして特定の構造を有し、Qに対して $R^1 \sim R^3$ として比較的嵩高い置換基を3つ有していることにある。一方、前記一般式(I)の $R^4 \sim R^8$ の置換基の種類や、X、Lの種類については、触媒活性の高低や、2種類以上のオレフィンを共重合する際の共重合性の高低に多少の影響は及ぼすものの、本質的な部分ではない。したがって、 $R^4 \sim R^8$ 、X、Lについては、上記説明した原子若しくは置換基であれば、如何なる置換基が結合していても本発明の効果を奏することができる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

((B-1) 有機金属化合物)

本発明で用いられる有機金属化合物(B-1)として、具体的には下記の一般式(B-1a)で表わされる有機アルミニウム化合物、一般式(B-1b)で表わされる周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、および一般式(B-1c)で表わされる有機金属化合物が挙げられる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

$$R^a_p Al(OR^b)_q H_r Y_s \cdots (B-1a)$$

(一般式(B-1a)中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Yはハロゲン原子を示し、pは $0 < p \leq 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ 、rは $0 \leq r < 3$ 、sは $0 \leq s < 3$ の数であり、かつ $p + q + r + s = 3$ である。)

$$M^3 Al R^c_4 \cdots (B-1b)$$

(一般式(B-1b)中、 M^3 はLi、NaまたはKを示し、 R^c は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)

$$R^d R^e M^4 \cdots (B-1c)$$

(一般式(B-1c)中、R^dおよびR^eは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、M⁴はMg、ZnまたはCdである。)

前記一般式(B-1a)で表わされる有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0192

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0192】

〔合成例6〕

十分に乾燥、窒素置換した100mLの反応器に、合成例3で得られた化合物(3)0.94g(3.16mmol)、合成例5で得られた化合物(5)1.13g(2.99mmol)、少量のp-トルエンスルホン酸、トルエン15mLを仕込み、加熱還流下、2時間攪拌した。溶媒を留去して得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(6)で示した目的物(以下化合物(6)という)が1.62g(収率82%)得られた。

¹H NMR (270MHz, CDCl₃) δ 13.4 (1H, s, -OH), 8.44 (1H, s, -CH=N-), 7.42-7.07 (21H, m, Ar-H), 6.99 (1H, d, J = 2.4Hz, Ar-H), 6.47 (1H, d, J = 8.1Hz, Ar-H), 4.81 (1H, s, -OH), 1.98 (3H, s, -CH₃), 1.24 (18H, s, -C(CH₃)₃) ppm