

【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】令和 3 年 1 月 28 日 (2021.1.28)

【公表番号】特表 2020-511423 (P2020-511423A)

【公表日】令和 2 年 4 月 16 日 (2020.4.16)

【年通号数】公開・登録公報 2020-015

【出願番号】特願 2019-535928 (P2019-535928)

【国際特許分類】

C 0 7 F 17/00 (2006.01)

C 0 8 F 10/06 (2006.01)

C 0 8 F 4/6592 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 F 17/00 C S P

C 0 8 F 10/06

C 0 8 F 4/6592

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 12 月 10 日 (2020.12.10)

【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

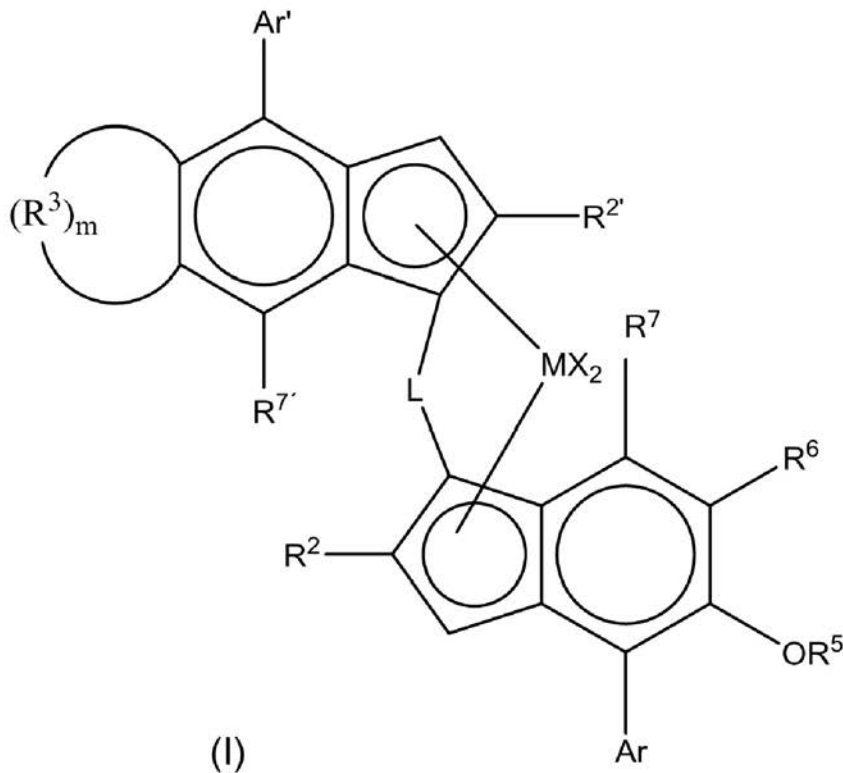
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式 (I) の錯体

【化 1】



ここで、

Mは、Hf又はZrであり；

各Xはシグマリガンドであり；

Lは、式 $-(ER^8)_y-$ の架橋基であり；

yは1又は2であり；

EはC又はSiであり；

各 R^8 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル、トリ($C_1 \sim C_{20}$ アルキル)シリル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル又は $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールであり、又はLは、アルキレン基、例えばメチレン又はエチレン、であり；

Ar及びAr'はそれぞれ独立して、1～3つの R^1 又は $R^{1'}$ 基によってそれぞれ任意的に置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール基であり；

R^1 及び $R^{1'}$ はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なってもよく、且つ直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、又は $C_6 \sim C_{20}$ アリール基であり、但し、合計で4つ以上の R^1 及び $R^{1'}$ 基が存在する場合、 R^1 及び $R^{1'}$ の1つ以上はtert-ブチル以外であり；

R^2 及び $R^{2'}$ は、同じであり又は異なり、且つ CH_2-R^9 基であり、ここで、 R^9 は、H、又は直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であり；

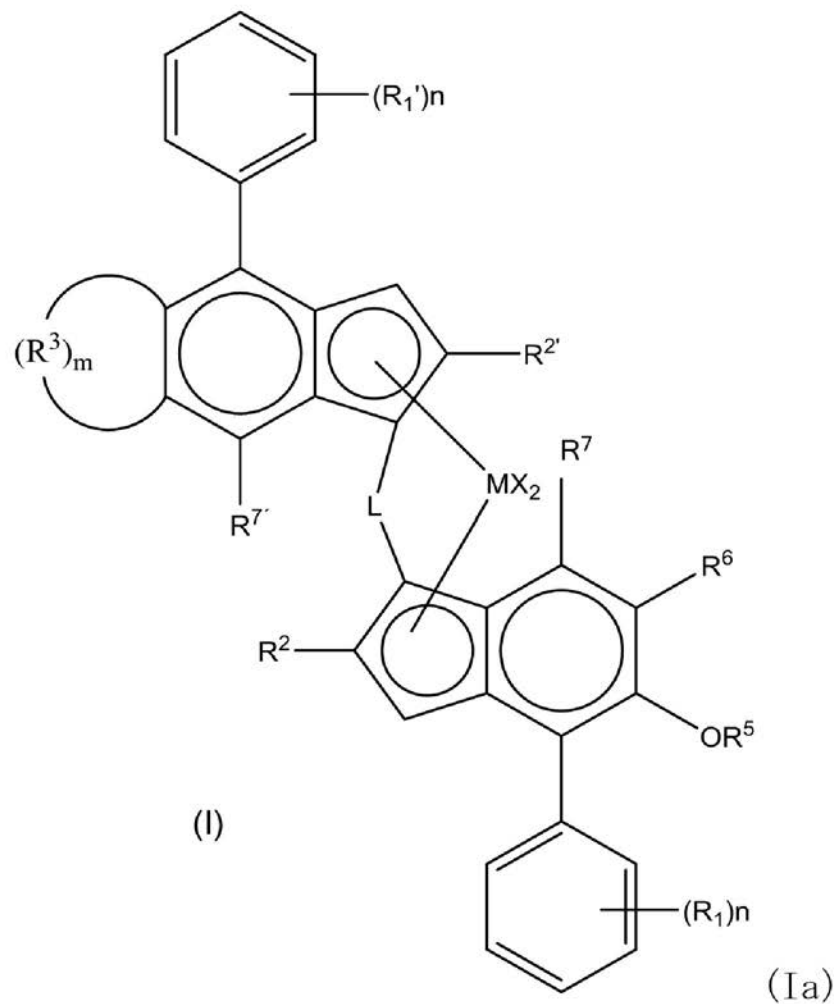
各 R^3 は、 $-CH_2-$ 、 $-CHRx-$ 又は $C(Rx)_2-$ 基であり、ここで、Rxは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、且つmは2～6であり；

R^5 は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、又は $C_6 \sim C_{20}$ アリール基であり；

R^6 は $C(R^{10})_3$ 基であり、ここで、 R^{10} は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり；及び
 R^7 及び $R^{7'}$ は、同じであり又は異なり、且つH、又は直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。

【請求項 2】

下記の式(Ia)の、請求項1に記載の錯体
【化2】



ここで、

Mは、Hf又はZrであり；

各Xはシグマリガンドであり；

Lは、式-(ER⁸₂)_y-の架橋基であり；

yは1又は2であり；

EはC又はSiであり；

各R⁸は独立して、C₁～C₂₀ヒドロカルビル、トリ(C₁～C₂₀アルキル)シリル、C₆～C₂₀アリアル、C₇～C₂₀アリアルアルキル又はC₇～C₂₀アルキルアリアルであり、又はLはアルキレン基であり；

各nは独立して、0、1、2又は3であり；

R¹及びR^{1'}はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なってもよく、且つ直鎖又は分岐のC₁～C₆アルキル基、C₇～₂₀アリアルアルキル、C₇～₂₀アルキルアリアル基、又はC₆～₂₀アリアル基であり、但し、合計で4つ以上のR¹及びR^{1'}基が存在する場合、R¹及びR^{1'}の1つ以上はtert-ブチル以外であり；

R²及びR^{2'}は、同じであり又は異なり、且つCH₂-R⁹基であり、ここで、R⁹は、H、又は直鎖又は分岐のC₁～₆アルキル基、C₃～₈シクロアルキル基、C₆～₁₀アリアル基であり；

各R³は、-CH₂-、-CHRx-又はC(Rx)₂-であり、ここで、Rxは、C₁～₄アルキルであり、且つmは2～6であり；

R⁵は、直鎖又は分岐のC₁～C₆アルキル基、C₇～₂₀アリアルアルキル、C₇～₂₀アルキルアリアル基又はC₆～C₂₀アリアル基であり；

R^6 は $C(R^{10})_3$ 基であり、ここで、 R^{10} は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり；及び
 R^7 及び $R^{7'}$ は、同じであり又は異なり、且つH、又は直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基
 である。

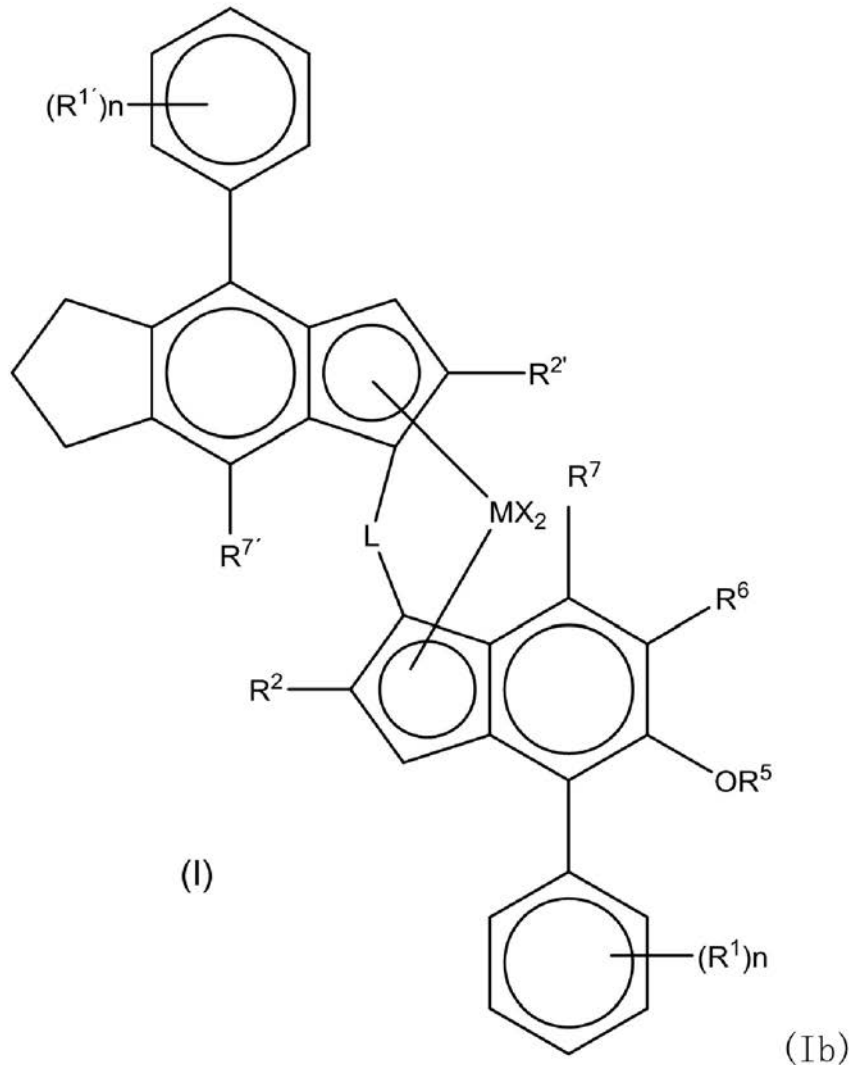
【請求項3】

Lは、式 $-SiR^8_2-$ の架橋基であり、ここで、各 R^8 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル、
 トリ($C_1 \sim C_{20}$ アルキル)シリル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル又は $C_7 \sim C_{20}$
 アルキルアリールである、請求項2に記載の錯体。

【請求項4】

下記の式(Ib)の、請求項1に記載の錯体

【化3】



ここで、

Mは、Hf又はZrであり；

各Xはシグマリガンドであり；

Lは、アルキレン架橋基、又は式 $-SiR^8_2-$ の架橋基であり、ここで、各 R^8 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル、トリ($C_1 \sim C_{20}$ アルキル)シリル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリール
 アルキル又は $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールであり；

各nは独立して、0、1、2又は3であり；

R^1 及び $R^{1'}$ はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なってもよく、且つ直鎖又は
 分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、又は $C_6 \sim C_{20}$
 アリール基であり、但し、合計で4つ以上の R^1 及び $R^{1'}$ 基が存在する場合、 R^1 及び $R^{1'}$

' の1つ以上はtert-ブチル以外であり；

R^2 及び $R^{2'}$ は、同じであり又は異なり、且つ $\text{CH}_2\text{-R}^9$ 基であり、ここで、 R^9 、H、又は直鎖又は分岐の $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基、 $\text{C}_3 \sim 8$ シクロアルキル基、 $\text{C}_6 \sim 10$ アリール基であり；

R^5 は、直鎖又は分岐の $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基、 $\text{C}_7 \sim 20$ アリールアルキル、 $\text{C}_7 \sim 20$ アルキルアリール基、又は $\text{C}_6 \sim 20$ アリール基であり；

R^6 は、 $\text{C}(\text{R}^{10})_3$ 基であり、ここで、 R^{10} は、直鎖又は分岐の $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基であり；及び

R^7 及び $R^{7'}$ は、同じであり又は異なり、且つ H、又は直鎖又は分岐の $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基である。

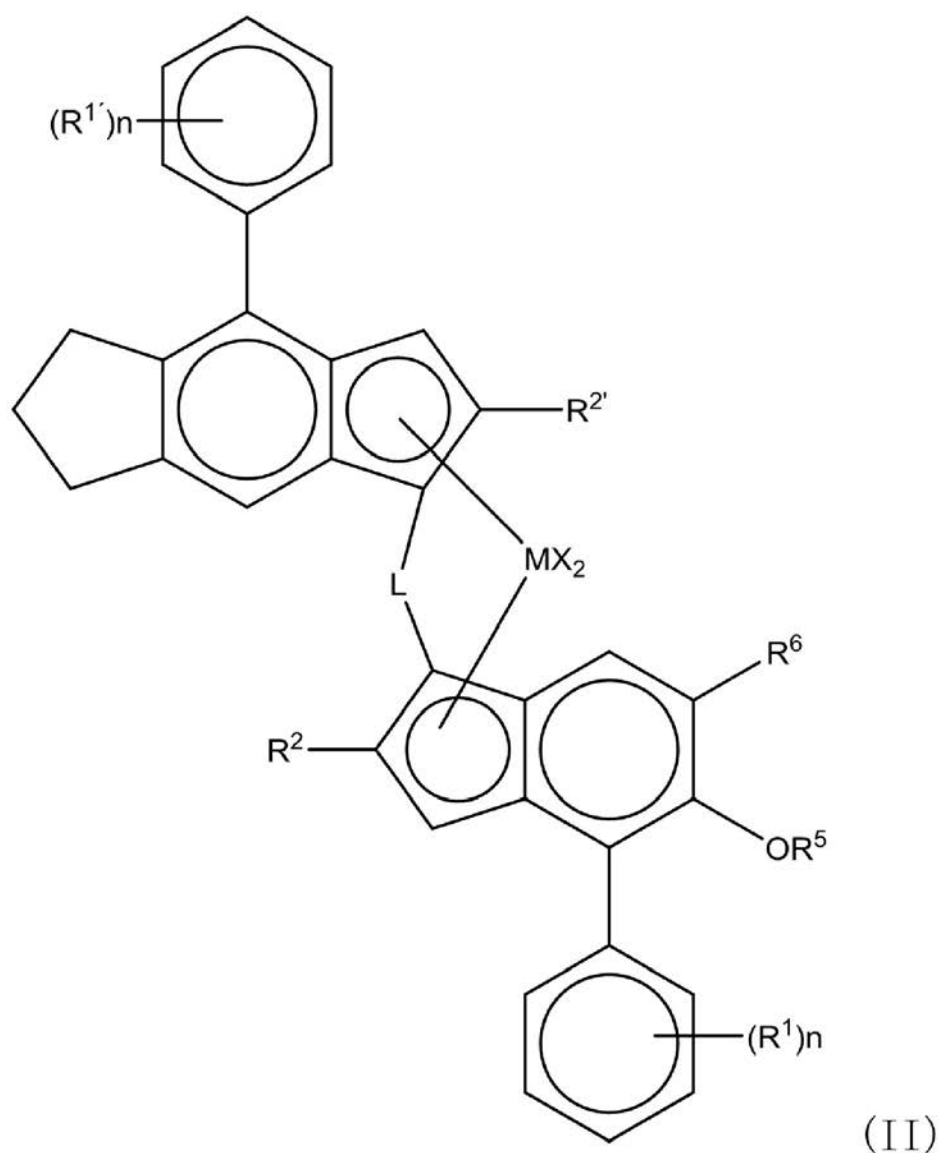
【請求項 5】

各 n は 1 又は 2 である、請求項 4 に記載の錯体。

【請求項 6】

下記の式 (II) の、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の錯体

【化 4】



ここで、

M は、Hf 又は Zr であり；

X はシグマリガンドであり、好ましくは、各 X は独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

L は、アルキレン架橋基、又は式 $\text{-SiR}^8\text{-}$ の架橋基であり、ここで、各 R^8 は独立して、 C_1

~C₆アルキル、C₃~₈シクロアルキル又はC₆アリール基であり；

各nは独立して、1又は2であり；

R¹及びR^{1'}はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なってもよく、且つ直鎖又は分岐のC₁~C₆アルキル基であり、但し、4つのR¹及びR^{1'}基が存在する場合、該4つの全てが同時にtert-ブチルではあり得ない；

R²及びR^{2'}は、同じであり又は異なり、且つCH₂-R⁹基であり、ここで、R⁹は、H、又は直鎖又は分岐のC₁~₆アルキル基であり；

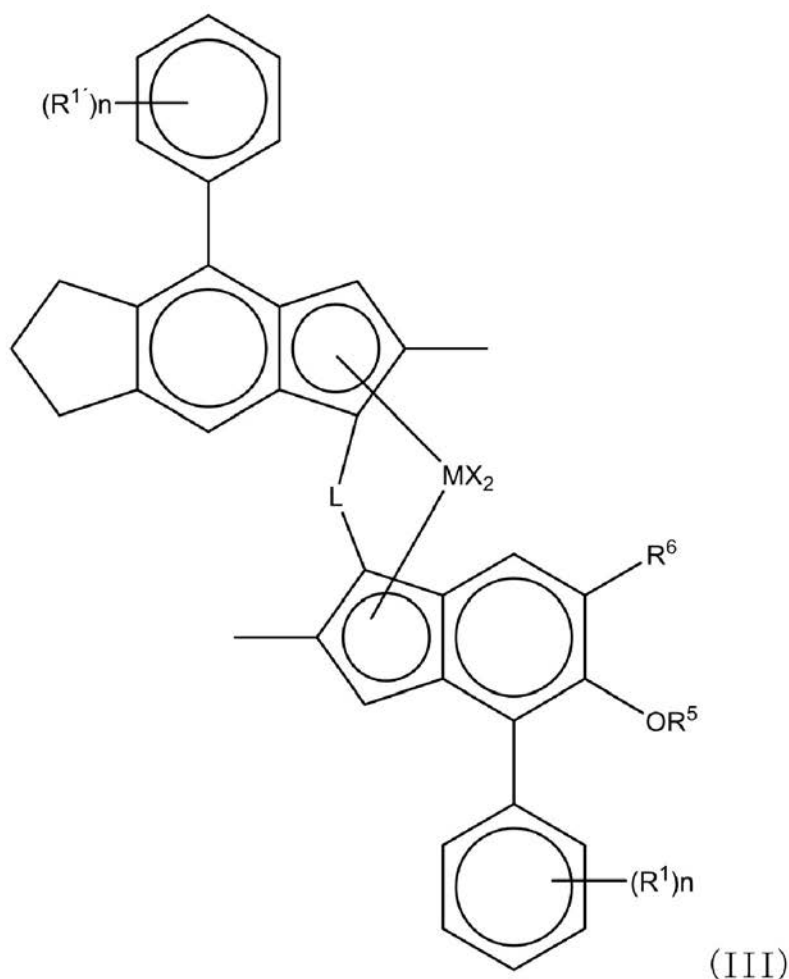
R⁵は、直鎖又は分岐のC₁~C₆アルキル基であり；及び

R⁶はC(R¹⁰)₃基であり、ここで、R¹⁰は、直鎖又は分岐のC₁~C₆アルキル基である。

【請求項7】

下記の式(III)の、請求項1~6のいずれか1項に記載の錯体

【化5】



ここで、

Mは、Hf又はZrであり；

各Xはシグマリガンドであり、好ましくは、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁~₆アルコキシ基、C₁~₆アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

Lは-SiR⁸₂-であり、ここで、各R⁸は、C₁~₆アルキル又はC₃~₈シクロアルキルであり；

各nは独立して、1又は2であり；

R¹及びR^{1'}はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なってもよく、且つ直鎖又は分岐のC₁~C₆アルキル基であり、但し、4つのR¹及びR^{1'}基が存在する場合、該4つの全てが同時にtert-ブチルではあり得ない；

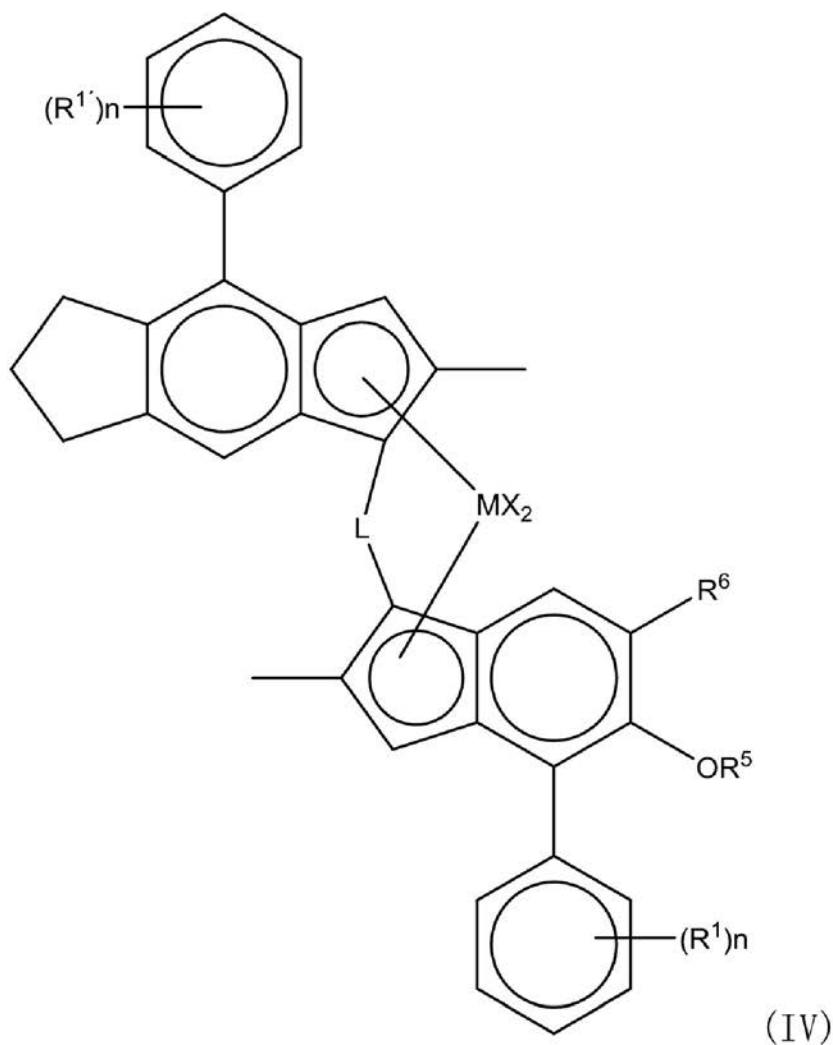
R⁵は、直鎖又は分岐のC₁~C₆アルキル基であり；及び

R⁶はC(R¹⁰)₃基であり、ここで、R¹⁰は直鎖又は分岐のC₁~C₆アルキル基である。

【請求項 8】

下記の式(IV)の、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の錯体

【化 6】



ここで、

Mは、Hf又はZrであり；

各Xは、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim 6$ アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

Lは $-SiR^8_2-$ であり、ここで、各 R^8 は、 $C_1 \sim 4$ アルキル又は $C_5 \sim 6$ シクロアルキルであり；

各nは独立して、1又は2であり；

R^1 及び $R^{1'}$ はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なってもよく、且つ直鎖又は分岐の $C_1 \sim 6$ アルキル基であり、但し、4つの R^1 及び $R^{1'}$ 基が存在する場合、該4つの全てが同時にtert-ブチルではあり得ない；

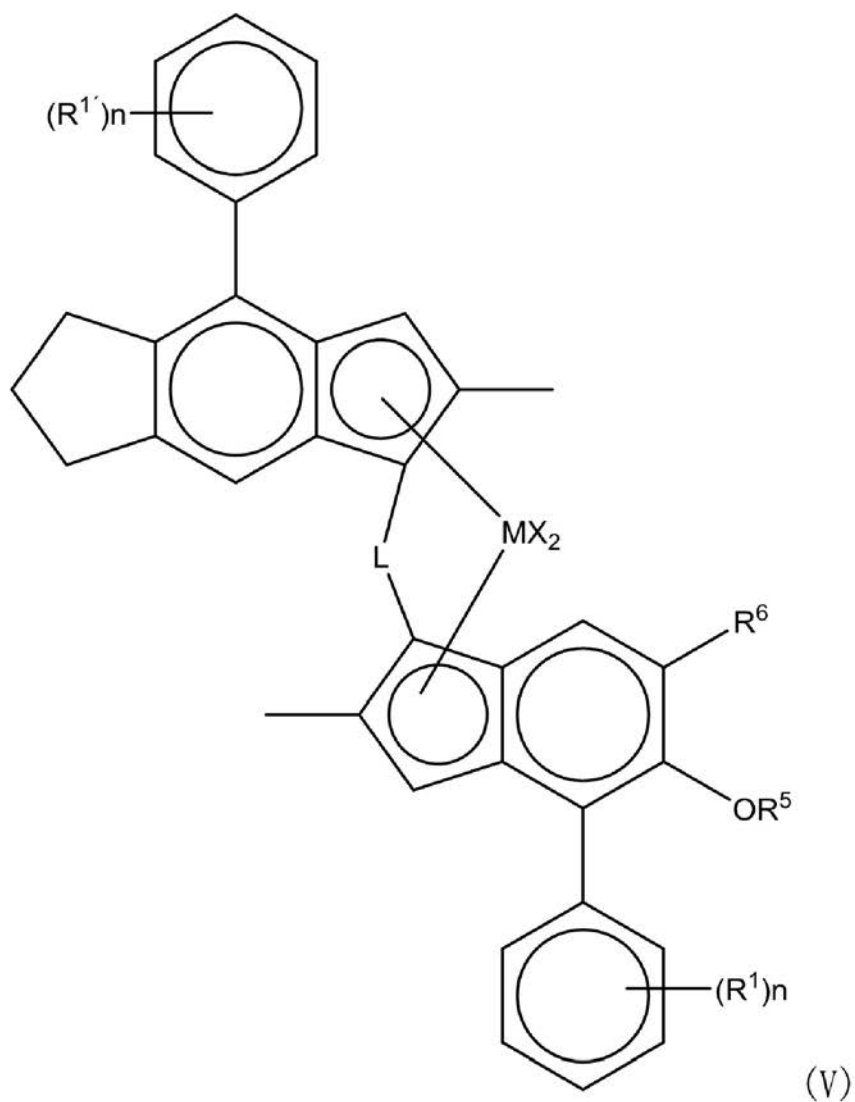
R^5 は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim 6$ アルキル基であり；及び

R^6 は $C(R^{10})_3$ 基であり、ここで、 R^{10} は直鎖又は分岐の $C_1 \sim 6$ アルキル基である。

【請求項 9】

下記の式(V)の、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の錯体

【化 7】



ここで、

Mは、Hf又はZrであり；

Xは、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim 6$ アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

Lは、 $-SiMe_2$ であり；

各nは独立して、1又は2であり；

R^1 及び $R^{1'}$ はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なってもよく、且つ直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、但し、4つの R^1 及び $R^{1'}$ 基が存在する場合、該4つの全てが同時にtert-ブチルではあり得ない；

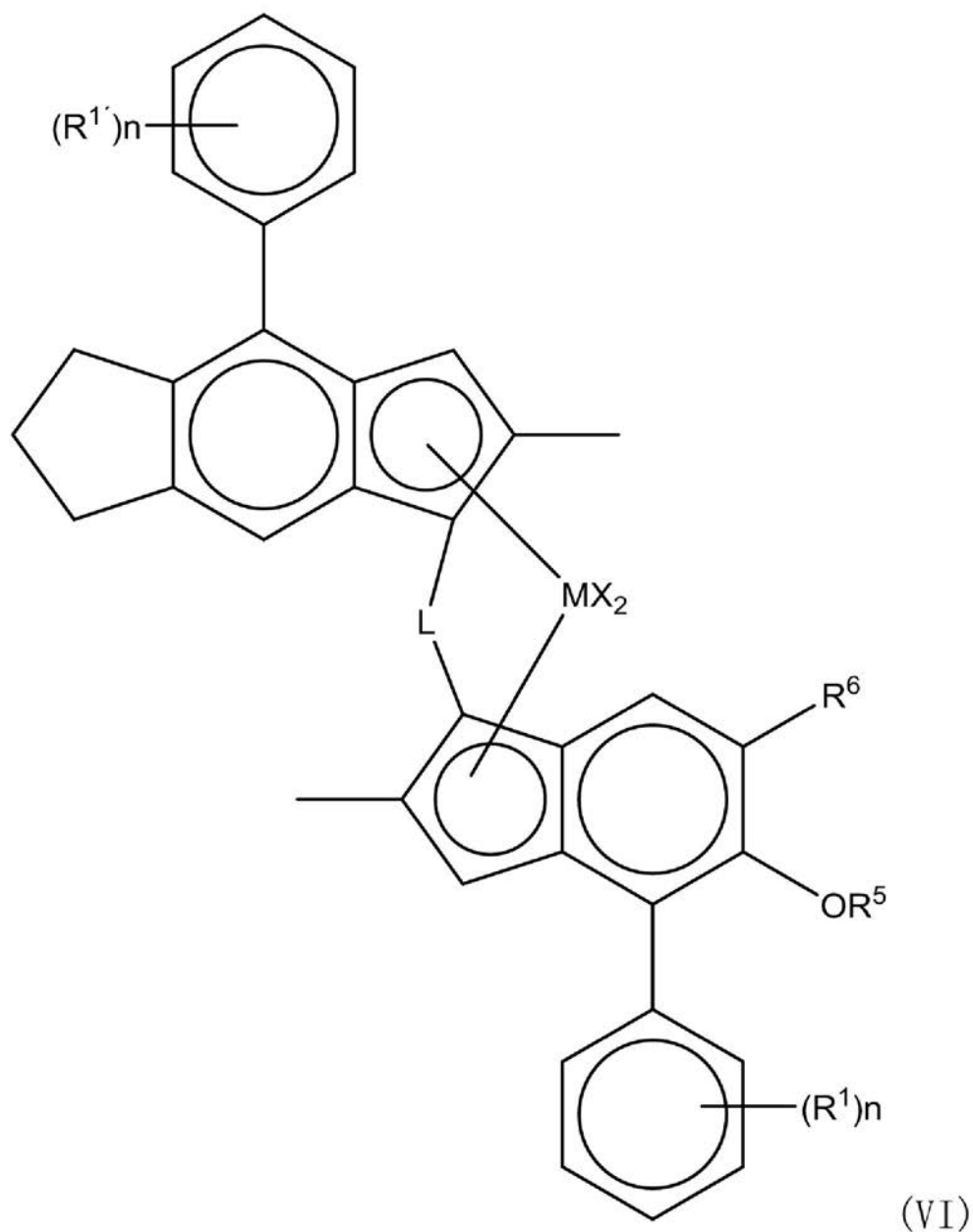
R^5 は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり；及び

R^6 は $C(R^{10})_3$ 基であり、ここで、 R^{10} は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_4$ アルキル基である。

【請求項 10】

下記の式(VI)の、請求項1～9のいずれか1項に記載の錯体

【化 8】



ここで、

Mは、Hf又はZrであり；

Xは、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim 6$ アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

Lは $-SiMe_2$ であり；

各nは独立して、1又は2であり；

R^1 及び $R^{1'}$ はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なってもよく、且つ直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、但し、4つの R^1 及び $R^{1'}$ 基が存在する場合、該4つの全てが同時にtert-ブチルではあり得ない；

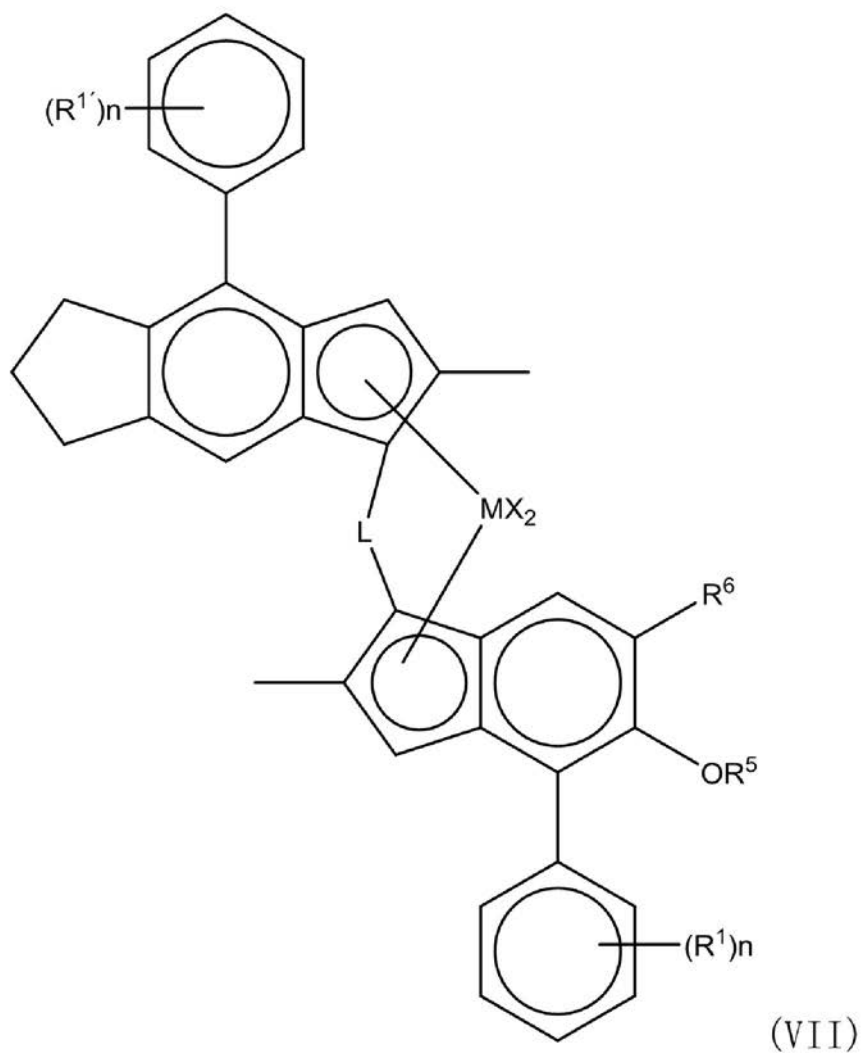
R^5 は、直鎖の $C_1 \sim C_4$ アルキル基、例えばメチル、であり；及び

R^6 はtert-ブチルである。

【請求項 11】

下記の式(VII)の、請求項1～10のいずれか1項に記載の錯体

【化 9】



ここで、

Mは、Hf又はZrであり；

Xは、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim 6$ アルキル、フェニル又はベンジル基、特に塩素原子、であり；

Lは $-SiMe_2$ であり；

各nは独立して、1又は2であり；

R^1 及び $R^{1'}$ はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なってもよく、且つ直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、但し、4つの R^1 及び $R^{1'}$ 基が存在する場合、該4つの全てが同時にtert-ブチルではあり得ない；

R^5 はメチルであり；及び

R^6 はtert-ブチルである。

【請求項 1 2】

下記の式(VIII)の、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の錯体

(VIII)

R¹、R¹ ' 及びnの各値は、C(4)フェニル環又はC(4 ')フェニル環が3,5-ジメチルフェニル、3,5ジ-tert-ブチルフェニル及び / 又は4-(tert-ブチル)-フェニルであるように選択される、請求項1～14のいずれか1項に記載の錯体。

【請求項 16】

- (i) 請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の錯体；及び
- (ii) 助触媒、例えばアルミノキサン触媒を含む触媒系。

【請求項 17】

ホウ素含有助触媒（以下、B助触媒という）、Al助触媒、又はAl助触媒及びB助触媒の両方を含む、請求項 16 に記載の触媒系。

【請求項 18】

固体形態、例えば外部担体上に支持された固体形態、である、又は外部担体を含まない固体粒状形態である、請求項 16 又は 17 に記載の触媒系。

【請求項 19】

シリカ上に支持された、請求項 18 に記載の触媒系。

【請求項 20】

請求項 16 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の触媒系の製造の為の方法であって、前記触媒系は、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の錯体(i)及び助触媒(ii)を含み、

分散された滴の形態で溶媒中に分散された触媒成分(i)及び(ii)の溶液を含む液体 / 液体エマルジョン系を形成すること、及び前記分散された滴を固化して、前記触媒系の固体粒子を形成することを含む上記方法。

【請求項 21】

前記触媒をオフライン予備重合することをさらに含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

ポリプロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレンコポリマー、又はプロピレン $C_4 \sim 10$ アルファ-オレフィンコポリマーを調製する為の方法であって、請求項 16 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の触媒の存在下で、プロピレンを重合すること、プロピレン及びエチレンを重合すること、又はプロピレン及び $C_4 \sim 10$ アルファ-オレフィンを重合することを含む、上記方法。

【請求項 23】

異相ポリプロピレンコポリマーを調製する為の方法であって、

(I) 請求項 16 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の触媒の存在下で、バルクでプロピレンを重合化して、ポリプロピレンホモポリマーマトリックスを形成すること；

(II) 上記マトリックス及び上記触媒の存在下で且つ気相で、プロピレン及びエチレンを重合して、ホモポリマーマトリックス及びエチレンプロピレンゴム(EPR)を含む異相ポリプロピレンコポリマーを形成すること

を含む、上記方法。

【請求項 24】

異相ポリプロピレンコポリマーを調製する為の方法であって、

(I) 請求項 16 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の触媒の存在下で、バルクでプロピレンを重合して、ポリプロピレンホモポリマーを形成すること；

(II) 上記ホモポリマー及び上記触媒の存在下で且つ気相で、プロピレンを重合して、ポリプロピレンホモポリマーマトリックスを形成すること；

(III) 上記マトリックス及び上記触媒の存在下で且つ気相で、プロピレン及びエチレンを重合して、ホモポリマーマトリックス及びエチレンプロピレンゴム(EPR)を含む異相ポリプロピレンコポリマーを形成すること

を含む、上記方法。

【請求項 25】

前記エチレンプロピレンゴム(EPR)成分が、室温でキシレンに完全に可溶性である、請求項 23 又は 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記EPR成分のiVが、デカリンで測定された場合に、2.0dL / g超である、請求項 23 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

ポリプロピレンホモポリマーマトリックス成分の M_w/M_n が、GPCによって測定された場合に、3.5超、例えば4.0～8.0、である、請求項23～26のいずれか1項に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

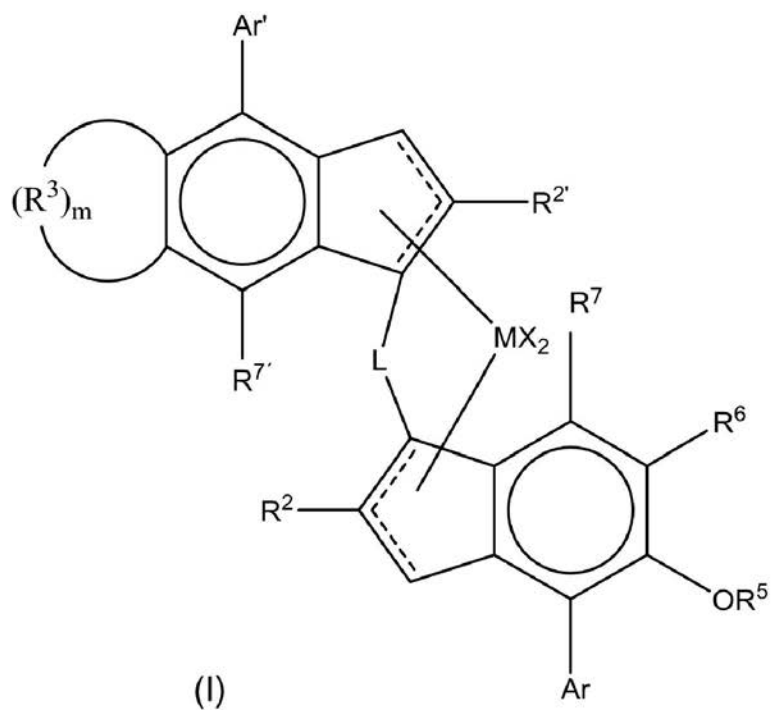
【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

【化1】



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

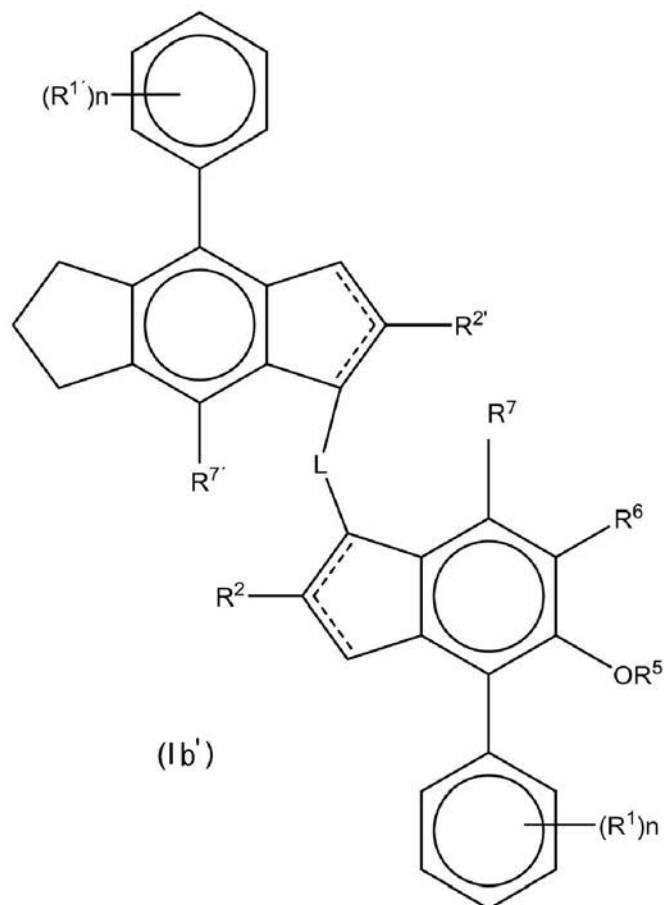
【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0111】

【化 1 4】



【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

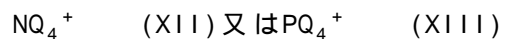
【補正対象項目名】0 1 2 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 7】

これらは、下記の一般式(XII)又は一般式(XIII)を有しうる：



ここで、Qは独立して、H、C₁～₆アルキル、C₃～₈シクロアルキル、フェニルC₁～₆アルキレン又は任意的に置換されたPhである。任意の置換基は、C₁～₆アルキル、ハロ又はニトロでありうる。これらは、1又は1超のそのような置換基でありうる。それ故に、好ましい置換されたPh基は、パラ置換されたフェニル、好ましくはトリル又はジメチルフェニル、を包含する。