

【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 07 F 17/00 (2006.01)

C 08 F 10/06 (2006.01)

C 08 F 4/6592 (2006.01)

【F I】

C 07 F 17/00 C S P

C 08 F 10/06

C 08 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

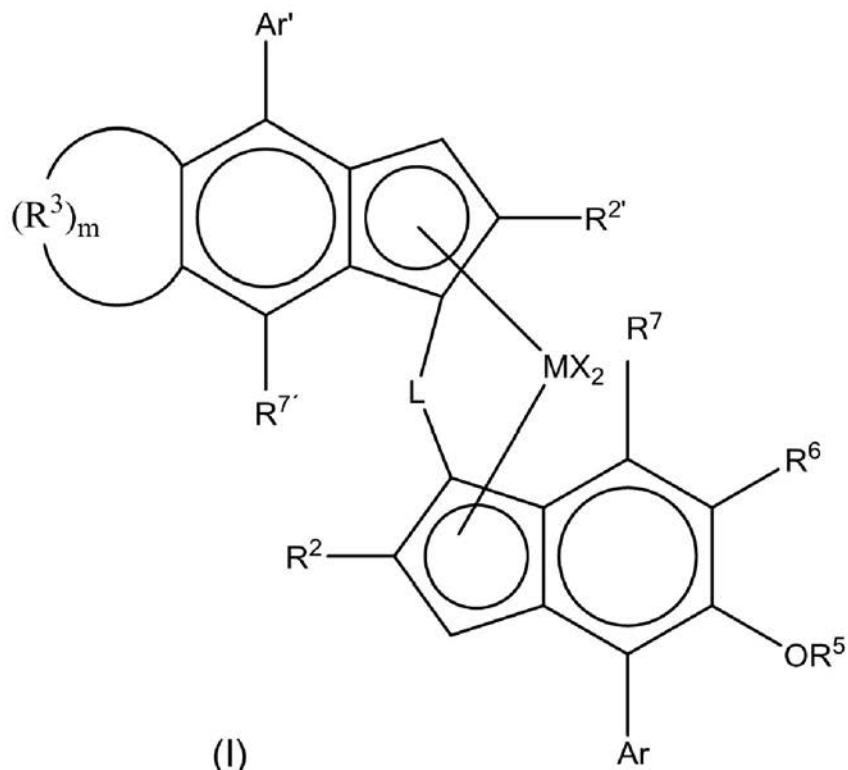
【補正の内容】

【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 $-(ER^8_2)_y-$ 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<sup>8</sup>は独立して、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>ヒドロカルビル、トリ(C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル)シリル、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキル又はC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>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<sup>1</sup>又はR<sup>1'</sup>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<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なっていてもよく、且つ直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキル、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリール基、又はC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール基であり、但し、合計で4つ以上のR<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>基が存在する場合、R<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>の1つ以上はtert-ブチル以外であり；

R<sup>2</sup>及びR<sup>2'</sup>は、同じであり又は異なり、且つCH<sub>2</sub>-R<sup>9</sup>基であり、ここで、R<sup>9</sup>は、H、又は直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>シクロアルキル基、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリール基であり；

各R<sup>3</sup>は、-CH<sub>2</sub>-、-CHR<sup>x</sup>-又はC(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>-基であり、ここで、RxはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり、且つmは2～6であり；

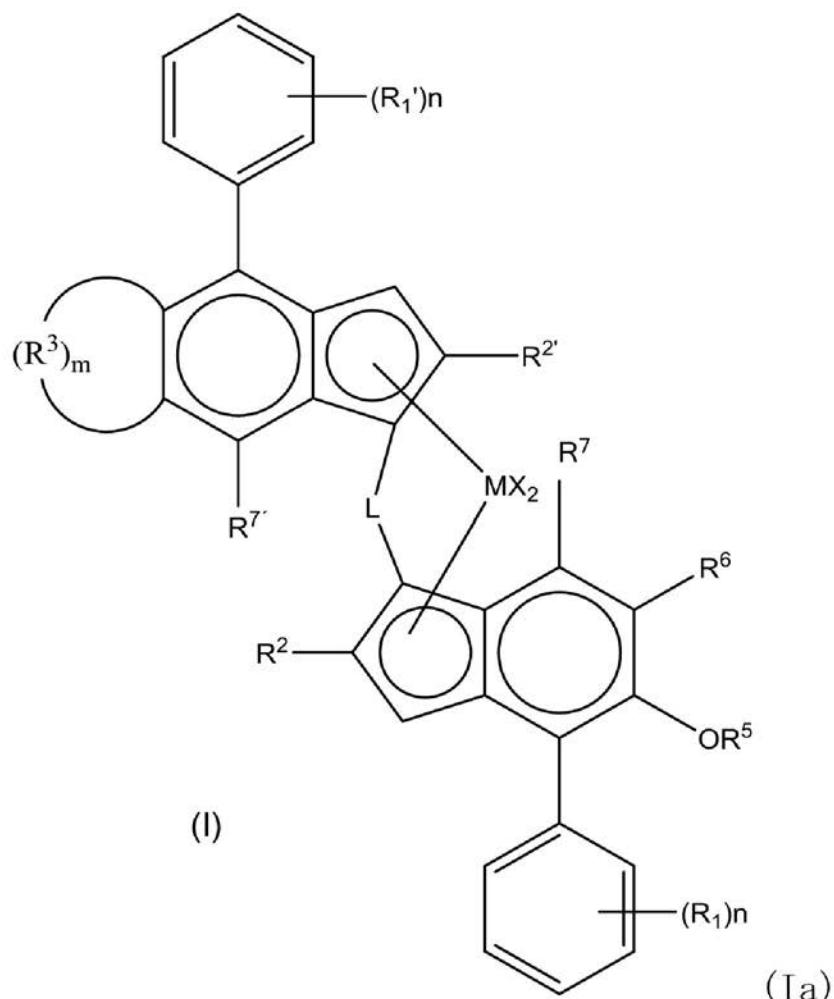
R<sup>5</sup>は、直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキル、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリール基、又はC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール基であり；

R<sup>6</sup>はC(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>基であり、ここで、R<sup>10</sup>は、直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基であり；及び

R<sup>7</sup>及びR<sup>7'</sup>は、同じであり又は異なり、且つH、又は直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>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 $-(ER^8_2)_y-$ 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<sup>8</sup>は独立して、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>ヒドロカルビル、トリ(C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル)シリル、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキル又はC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリールであり、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；

R<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なっていてもよく、且つ直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキル、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリール基、又はC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール基であり、但し、合計で4つ以上のR<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>基が存在する場合、R<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>の1つ以上はtert-ブチル以外であり；

R<sup>2</sup>及びR<sup>2'</sup>は、同じであり又は異なり、且つCH<sub>2</sub>-R<sup>9</sup>基であり、ここで、R<sup>9</sup>は、H、又は直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>シクロアルキル基、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリール基であり；

各R<sup>3</sup>は、-CH<sub>2</sub>-、-CHRx-又はC(Rx)<sub>2</sub>-であり、ここで、Rxは、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり、且つmは2～6であり；

R<sup>5</sup>は、直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキル、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリール基又はC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>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。

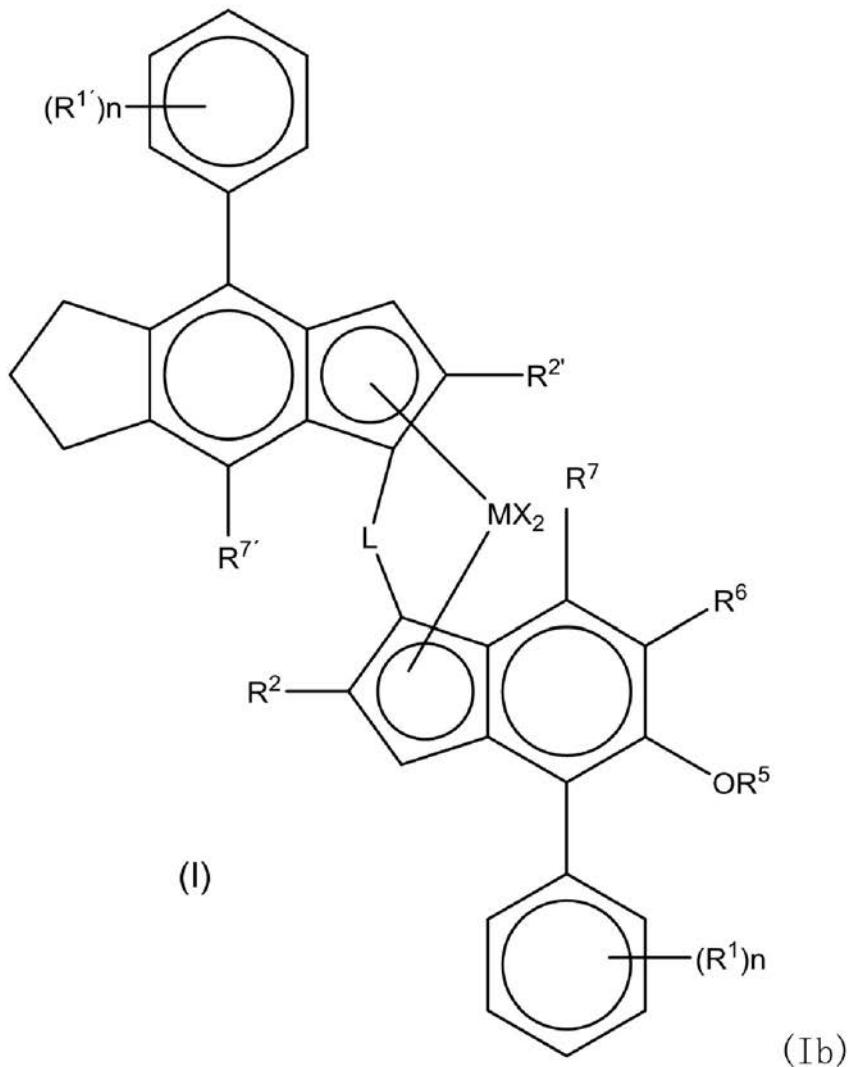
【請求項3】

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、又は異なっていてもよく、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<sup>2</sup>及びR<sup>2'</sup>は、同じであり又は異なり、且つCH<sub>2</sub>-R<sup>9</sup>基であり、ここで、R<sup>9</sup>、H、又は直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>3</sub>～<sub>8</sub>シクロアルキル基、C<sub>6</sub>～<sub>10</sub>アリール基であり；

R<sup>5</sup>は、直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>7</sub>～<sub>20</sub>アリールアルキル、C<sub>7</sub>～<sub>20</sub>アルキルアリール基、又はC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール基であり；

R<sup>6</sup>は、C(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>基であり、ここで、R<sup>10</sup>は、直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基であり；及び

R<sup>7</sup>及びR<sup>7'</sup>は、同じであり又は異なり、且つH、又は直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基である。

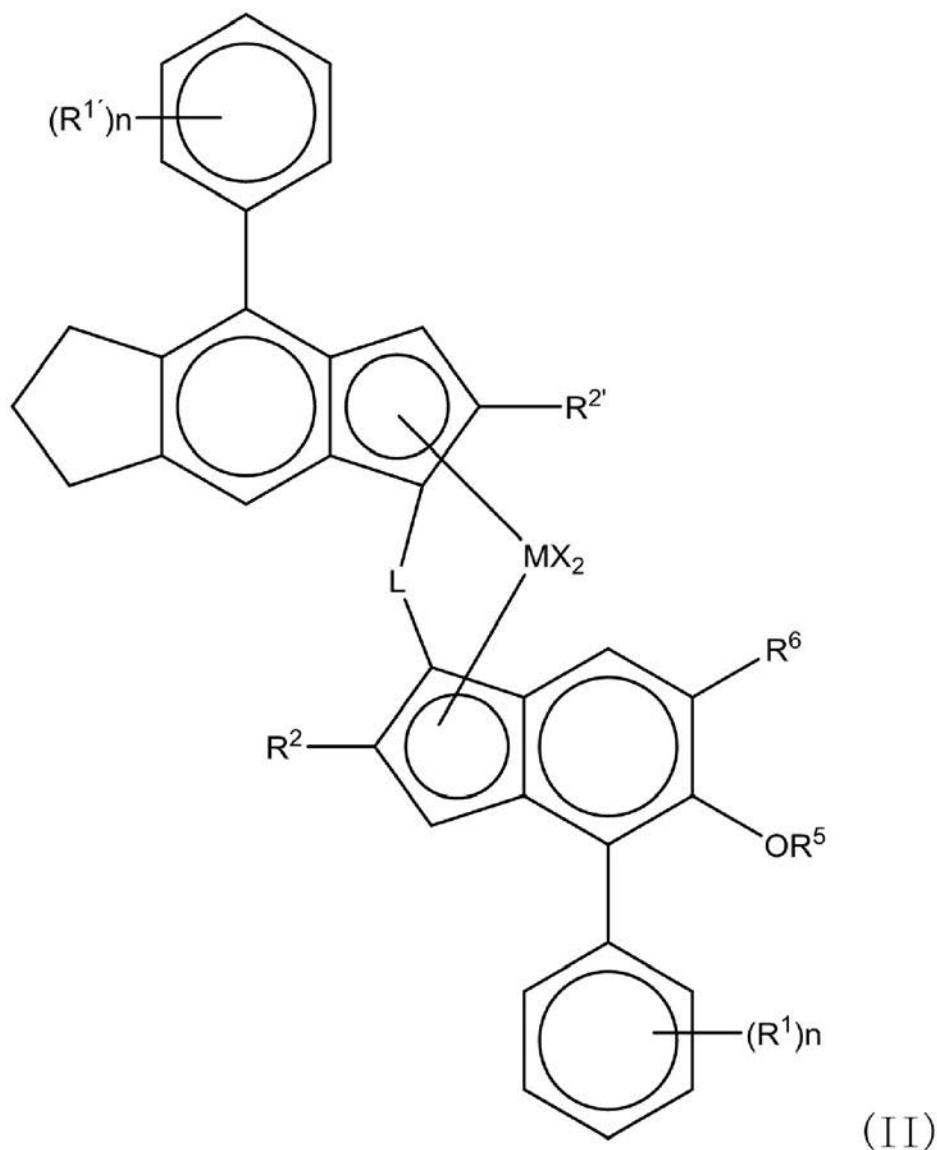
#### 【請求項5】

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、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>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-SiR<sup>8</sup><sub>2</sub>-の架橋基であり、ここで、各R<sup>8</sup>は独立して、C<sub>1</sub>

$\sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル又は $C_6$ アリール基であり；

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、又は異なっていてもよく、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；

$R^2$ 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 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり；

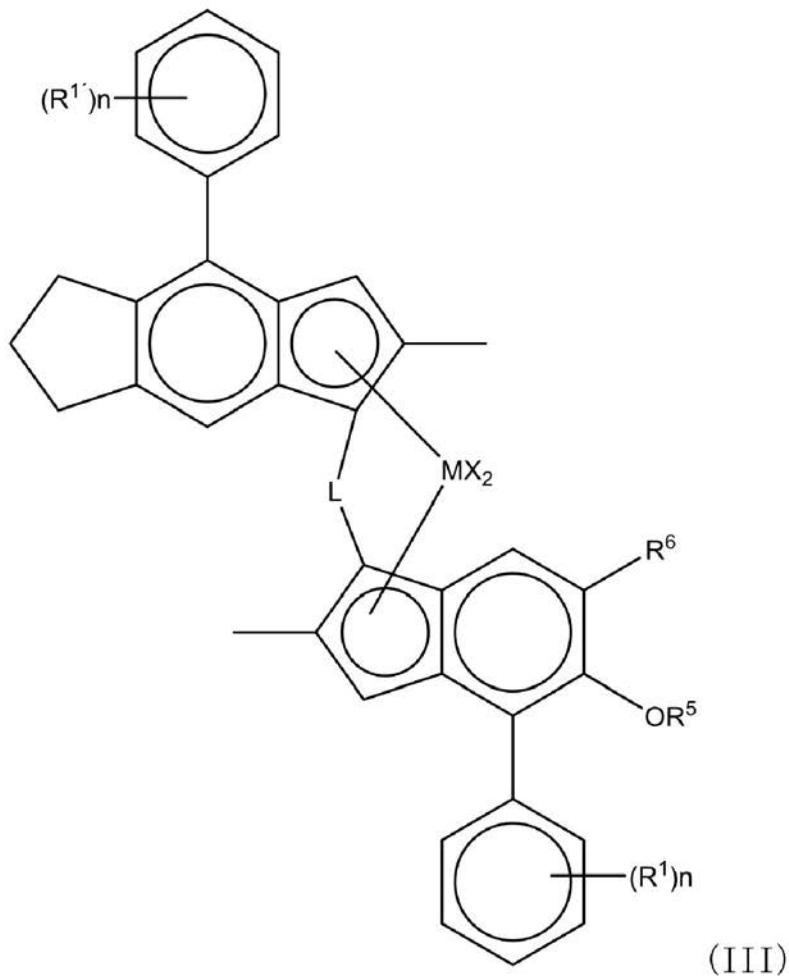
$R^5$ は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり；及び

$R^6$ は $C(R^{10})_3$ 基であり、ここで、 $R^{10}$ は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ 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、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ 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、 $C_1 \sim C_6$ アルキル又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルであり；

各nは独立して、1又は2であり；

$R^1$ 及び $R^{1'}$ はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なっていてもよく、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；

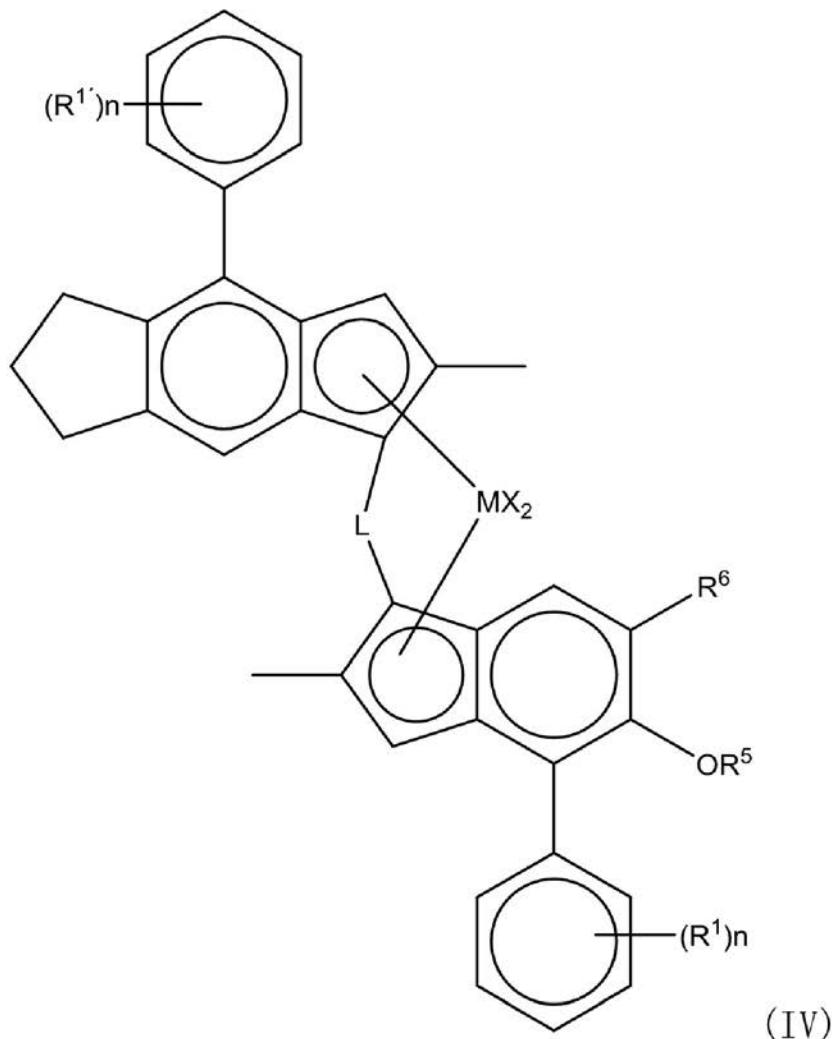
$R^5$ は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり；及び

$R^6$ は $C(R^{10})_3$ 基であり、ここで、 $R^{10}$ は直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_6$ 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<sub>1</sub> ~ 6アルコキシ基、C<sub>1</sub> ~ 6アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

Lは-SiR<sup>8</sup><sub>2</sub>-であり、ここで、各R<sup>8</sup>は、C<sub>1</sub> ~ 4アルキル又はC<sub>5</sub> ~ 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<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なっていてもよく、且つ直鎖又は分岐のC<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル基であり、但し、4つのR<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>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；

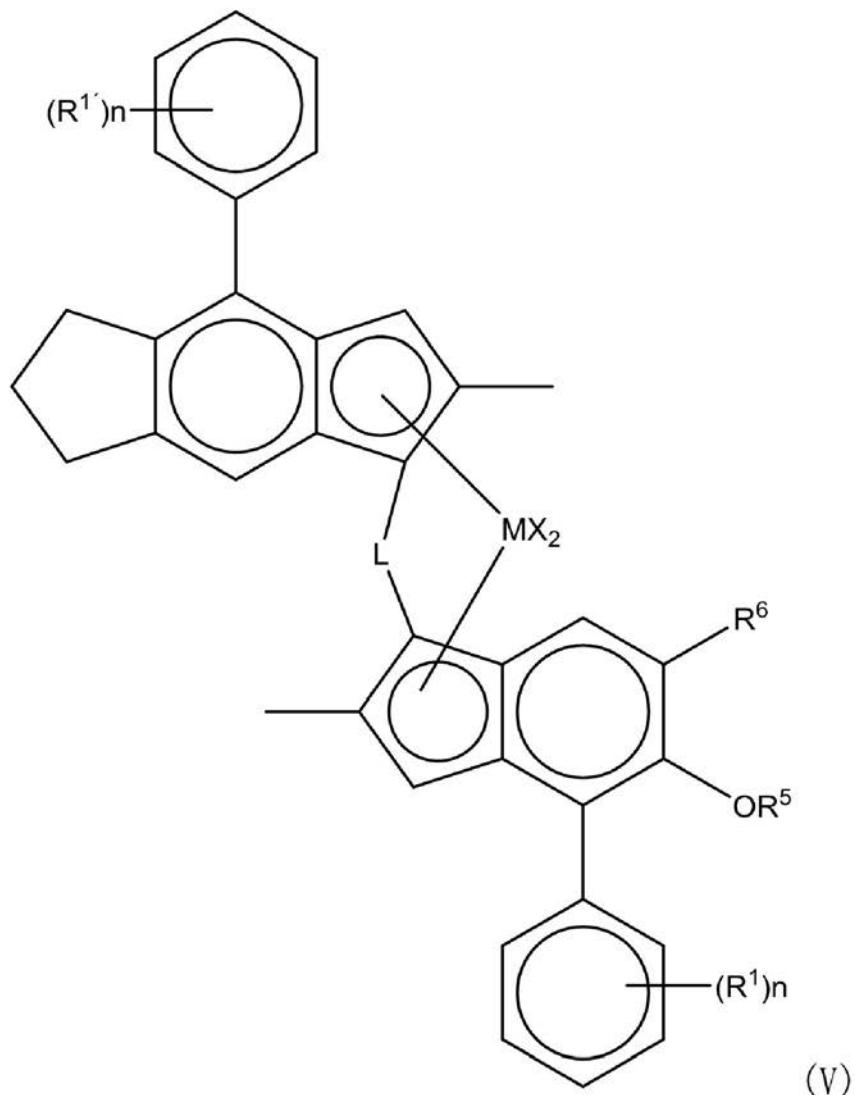
R<sup>5</sup>は、直鎖又は分岐のC<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル基であり；及び

R<sup>6</sup>はC(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>基であり、ここで、R<sup>10</sup>は直鎖又は分岐のC<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>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<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

Lは、-SiMe<sub>2</sub>であり；

各nは独立して、1又は2であり；

R<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なっていてもよく、且つ直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基であり、但し、4つのR<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>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；

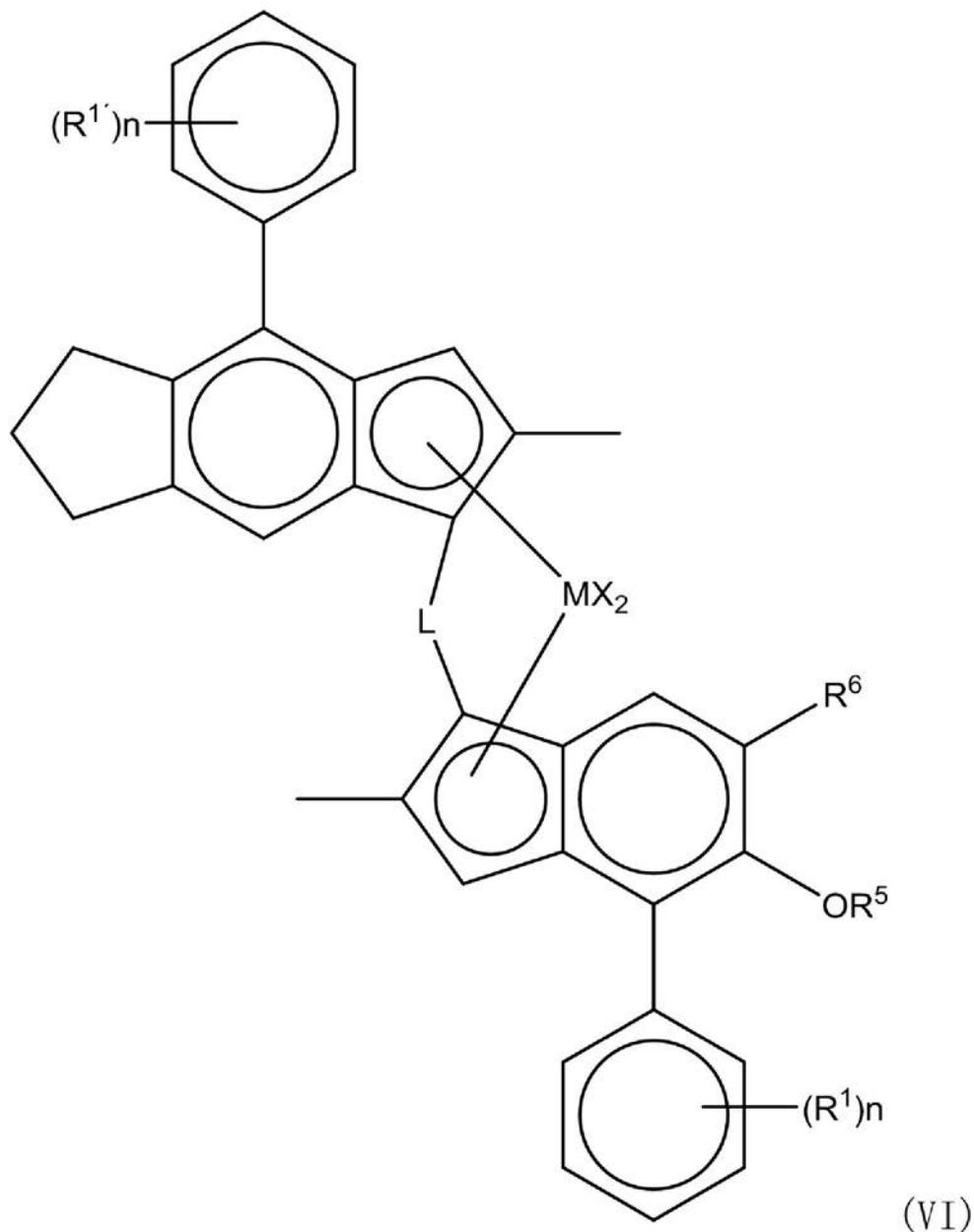
R<sup>5</sup>は、直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基であり；及び

R<sup>6</sup>はC(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>基であり、ここで、R<sup>10</sup>は、直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>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<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキル、フェニル又はベンジル基であり；

Lは-SiMe<sub>2</sub>であり；

各nは独立して、1又は2であり；

R<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なっていてもよく、且つ直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基であり、但し、4つのR<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>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；

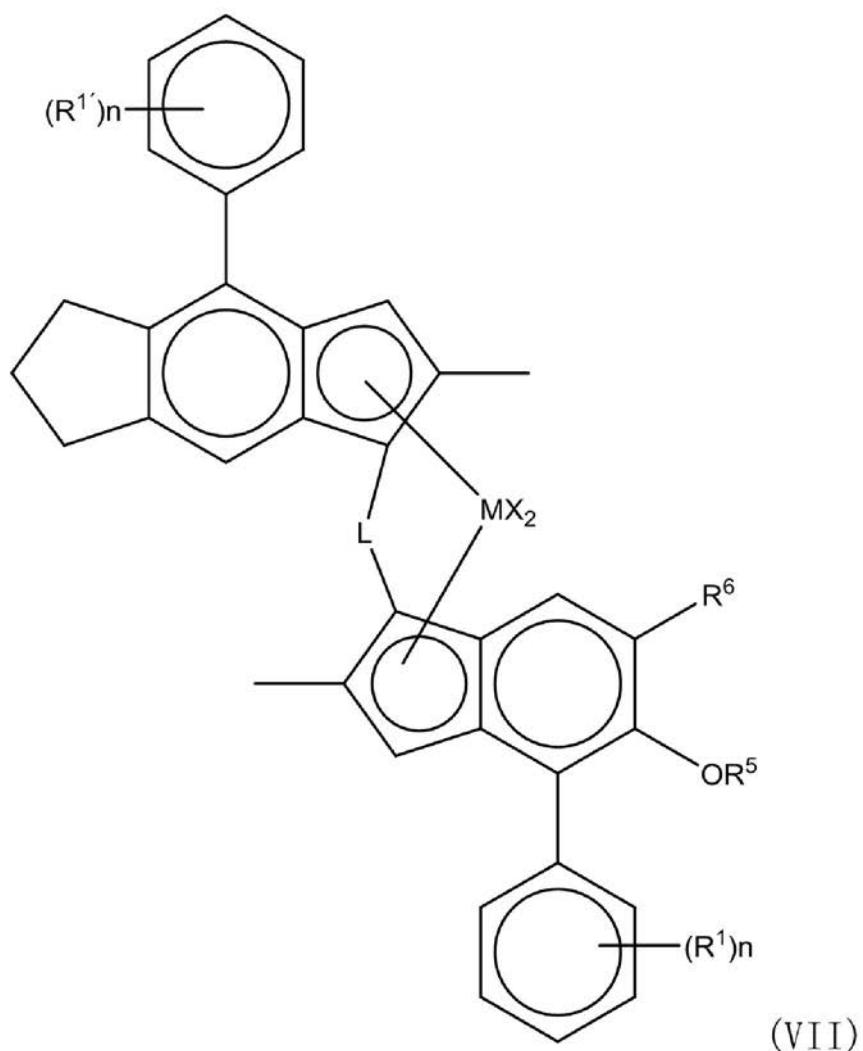
R<sup>5</sup>は、直鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、例えばメチル、であり；及び

R<sup>6</sup>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<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>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<sub>2</sub>であり；

各nは独立して、1又は2であり；

R<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>はそれぞれ独立して、同じであり、又は異なっていてもよく、且つ直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基であり、但し、4つのR<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>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；

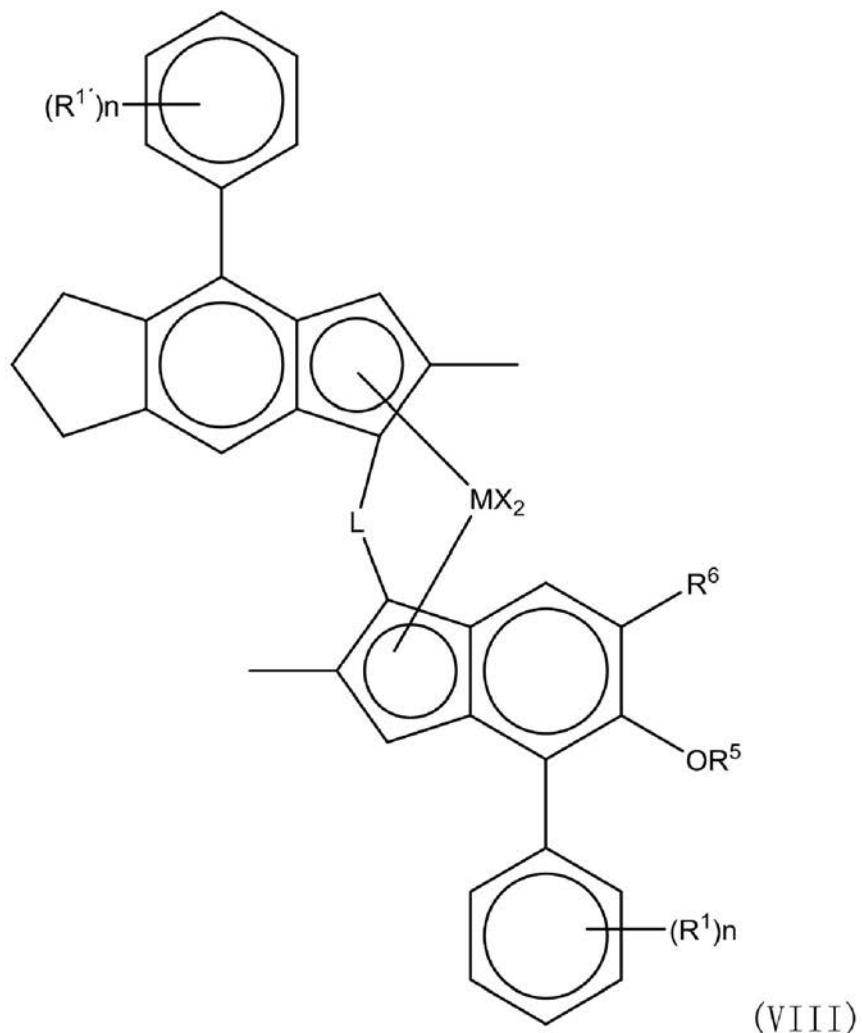
R<sup>5</sup>はメチルであり；及び

R<sup>6</sup>はtert-ブチルである。

#### 【請求項12】

下記の式(VIII)の、請求項1～11のいずれか1項に記載の錯体

## 【化10】



ここで、

Mは、Hf又はZrであり；

XはClであり；

Lは- $\text{SiMe}_2$ 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、メチル又はtert-ブチルであり、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13】

C(4)フェニル環又はC(4')フェニル環の少なくとも1つが3,5-ジメチルフェニルである、請求項1～12のいずれか1項に記載の錯体。

## 【請求項14】

C(4)フェニル環又はC(4')フェニル環の少なくとも1つが4-(tert-ブチル)-フェニルである、請求項1～13のいずれか1項に記載の錯体。

## 【請求項15】

$R^1$ 、 $R^{1'}$ 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)、AI助触媒、又はAI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 $C_{4\sim 10}$ アルファー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 $C_{4\sim 10}$ アルファー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、デカリソルト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Mw / Mn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

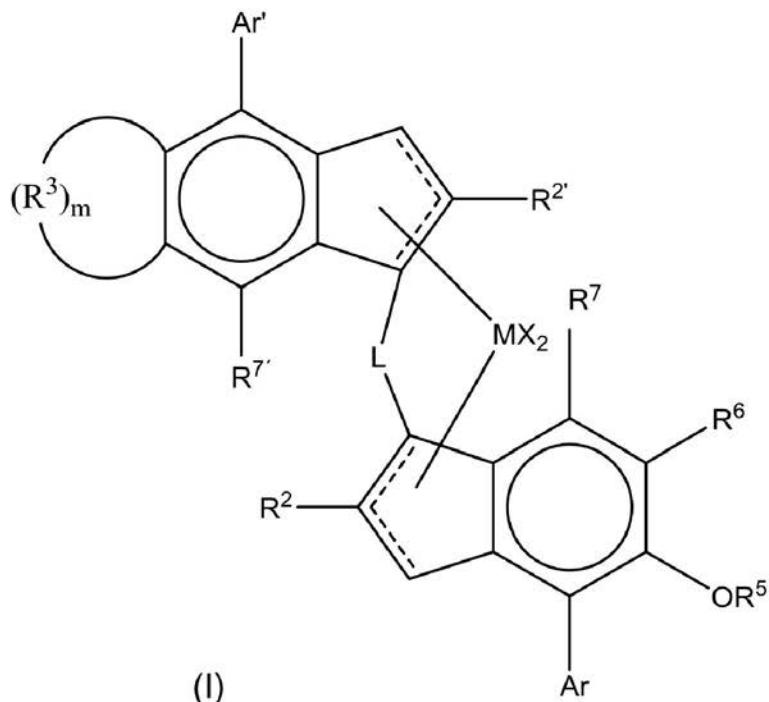
【補正対象項目名】0024

【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

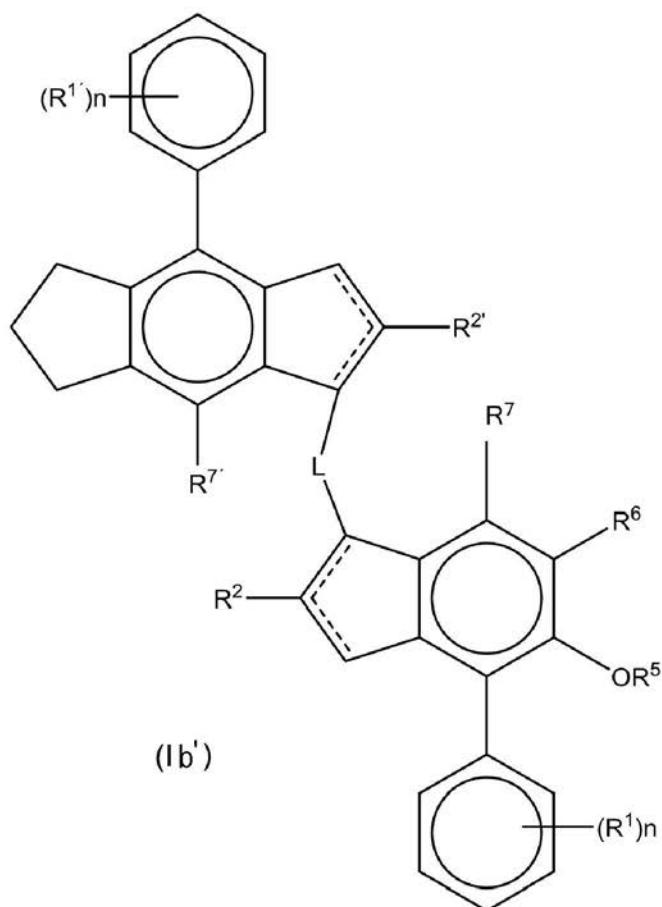
【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0111】

【化14】



【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

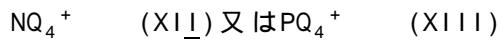
【補正対象項目名】0 1 2 7

【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、C<sub>1</sub> ~ 6アルキル、C<sub>3</sub> ~ 8シクロアルキル、フェニルC<sub>1</sub> ~ 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、C<sub>1</sub> ~ 6アルキル、ハロ又は二トロでありうる。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。