

【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30年11月22日(2018.11.22)

【公表番号】特表2018-500430(P2018-500430A)

【公表日】平成30年1月11日(2018.1.11)

【年通号数】公開・登録公報2018-001

【出願番号】特願2017-533759(P2017-533759)

【国際特許分類】

C 08 F 210/02 (2006.01)

C 08 F 4/6592 (2006.01)

C 08 F 2/38 (2006.01)

【F I】

C 08 F 210/02

C 08 F 4/6592

C 08 F 2/38

【手続補正書】

【提出日】平成30年10月10日(2018.10.10)

【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】

一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの調製方法であって、
A)触媒系を使用して、少なくとも1つの第1の種類のオレフィンモノマーと、式1a
: $R^{100} (n-2) R^{101} M^n + R^{102}$ に従う典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤
官能性を含む少なくとも1つの第2の種類のオレフィンモノマーとを共重合して、一又は
複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを得ることを含む、重合工
程において、前記触媒系が、

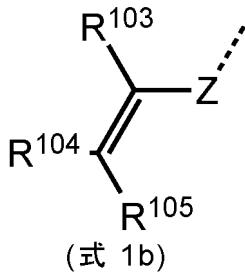
i) 元素のIUPAC周期表の第3族～第10族に由来する金属を含む金属触媒又は
触媒前駆体、

ii) 任意選択で共触媒、及び

iii) 任意選択で追加的な連鎖移動及び/又は鎖シャトリング剤
を含み、

式中、Mは典型金属であり；nはMの酸化状態であり；式1aの R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} は、 R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} のうちの少なくとも1つがヒドロカルビル基Qであることを条件として、各々独立して、ヒドリド、C1～C18ヒドロカルビル基、又はヒドロカルビル基Qからなる群より選択され、ここで、ヒドロカルビル基Qは式1bに従い、

【化1】



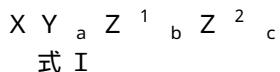
ここで、ZはMに結合し、かつ、ZはC1～C18ヒドロカルビル基であり；R¹⁰⁵は、任意選択でZと共に環状基を形成し；R¹⁰³及びR¹⁰⁴及びR¹⁰⁵は、各々独立して、水素又はヒドロカルビル基から選択される、重合工程；

B) 工程A)で得られた一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有する前記ポリオレフィンを、酸化剤と接触させて、一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有するポリオレフィンを得ることを含む、酸化工程；及び

C) 工程B)で得られた一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有する前記ポリオレフィンを、クエンチ剤と接触させて、前記酸化された分岐末端から前記典型金属を取り除き、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを得る工程を含む方法。

【請求項2】

工程B)で用いられる前記酸化剤が、式Iに従う酸化剤であり、



ここで、aは1であり、b及びcは、各々独立して、0又は1であり、X、Y、Z¹及びZ²は、炭素、ヒドロカルビル、ヘテロ原子及びハロゲンから独立して選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

工程B)で用いられる前記酸化剤が、フッ素、塩素、ヨウ素、臭素、O₂、CO、O₃、CO₂、CS₂、COS、R²NCO、R²NCS、R²NCNR³、CH₂=C(R²)C(=O)OR³、CH₂=C(R₂)(C=O)N(R³)R⁴、CH₂=C(R²)P(=O)(OR³)OR⁴、N₂O、R²CN、R²NC、エポキシド、アジリジン、環状無水物、R³R⁴C=NR²、R²C(=O)R³、C₁C(=O)OR²及びSO₃からなる群より選択される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

工程A)で用いられる追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤が、ヒドロカルビルアルミニウム、ヒドロカルビルマグネシウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルガリウム、ヒドロカルビルホウ素、ヒドロカルビルカルシウム及びそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択される、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの少なくとも1つがヒドロカルビル基Qであり、かつ、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの残りの基が各々C1～C4ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの2つの基が各々ヒドロカルビル基Qであり、かつ、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの残りの基がC1～C4ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のすべてがヒドロカルビル基Qである、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

典型金属に付加する式1bに従う前記ヒドロカルビル基Qが、直鎖状-オレフィン基又は環状不飽和ヒドロカルビル基である、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤を含む少なくとも1種類のオレフィンモノマーが、

ビス(イソブチル)(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、ジ(イソブチル)(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、トリス(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、又はトリス(3-ブテン-1-イル)アルミニウム、エチル(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)亜鉛、エチル(7-オクテン-1-イル)亜鉛、エチル(5-ヘキセン-1-イル)亜鉛、エチル(3-ブテン-1-イル)亜鉛、ビス(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)亜鉛、ビス(7-オクテン-1-イル)亜鉛、ビス(5-ヘキセン-1-イル)亜鉛、又はビス(3-ブテン-1-イル)亜鉛からなる群より選択される、請求項1~6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

共触媒が、MAO、DMAO、MMAO、SMAO及びフッ化アリールボラン又はフッ化アリールボラートからなる群より選択される、請求項1~7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

工程A)で用いられる前記金属触媒又は金属触媒前駆体が、元素のIUPAC周期表の第3族~第8族に由来する金属を含み、及び/又は、工程A)で用いられる金属触媒又は金属触媒前駆体が、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Fe、Co、Ni、Pdからなる群より選択される金属を含む、請求項1~8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

前記金属触媒前駆体が、C₅-、C₁-、又はC₂-対称ジルコニウムメタロセンである、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記金属触媒前駆体が式[M₂Si(C₅M₄)N(tBu)]TiCl₂に従う、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

工程A)で用いられる前記触媒系が、ヒドロカルビルアルミニウム、ヒドロカルビルマグネシウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルガリウム、ヒドロカルビルホウ素、ヒドロカルビルカルシウム、アルミニウムヒドリド、マグネシウムヒドリド、亜鉛ヒドリド、ガリウムヒドリド、ホウ素ヒドリド、カルシウムヒドリド及びそれらの組合せからなる群より選択される、追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤又は典型金属ヒドロカルビル鎖シャトリング剤をさらに含む、請求項1~11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

工程A)で用いられる前記少なくとも1種類のオレフィンモノマーが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘptaデセン、1-オクタデセン、1-シクロペンテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、エチリデン-ノルボルネン、及びビニリデン-ノルボルネン、並びにそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択される、請求項1~12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

一又は複数の末端官能化された分岐を有し、500~1,000,000g/molの数平均分子量(M_n)を有し、かつ、1.1~10.0の多分散指数(D)を有する、請求項1~13のいずれか一項に記載の方法によって得られるポリオレフィンであって、少なくとも30%の官能化度を有し、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンが、Pol-X_aY_bZ¹_cZ²_dR¹(式I.I)に従い、ここで、a、b、c及びdは、各々独立して、0又は1であり、X、Y、Z¹、Z²は、各々独立して、炭素、ヒドロカルビル、ヘテロ原子及びハロゲンから選択され、R¹は、ヒドリド又はヒドロ

カルビルである、ポリオレフィン。

【請求項 15】

a、b 及び d が 1 であり、c が 0 であり、かつ、X が C であり、Y 及び Z¹ が O であり、R¹ が H である、請求項 14 に記載のポリオレフィン。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0315

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0315】

共重合手順

ステンレス鋼の B u c h i リアクタ (300 mL) 内で共重合反応を行った。重合の前に、リアクタを、真空下、40°で乾燥させて、二窒素 (dinitrogen) を流した。トルエン (70 mL) 及び、トルエン中、ODIBA 又はNDIBA (連鎖移動剤官能性を含む、第2の種類のオレフィンモノマー) の溶液 (20 mL、Al/Zr 285) を加え、50 rpm で 30 分間、攪拌した。DEZ (1.0 mL、ヘキサン中、1.0 M 溶液、Al/Zr 50 当量)、ジルコノセン錯体及び必要に応じて MAO 又は TIBA を添加することによって、重合を開始した。溶液を、所定の量のエチレン (第1の種類のオレフィンモノマー) で飽和させた。次に、リアクタを、エチレンを用いて所望の圧力 (0.2 MPa (2 バール)) まで加圧し、該圧力を所定の時間 (5 分間) 維持した。反応の終わりに、エチレンの供給を停止し、残留エチレンを放出した。酸性メタノールでクエンチ処理する前に、混合物を、60°で 2.0 時間、合成空気と接触させた。沈降粉末を濾過し、60°で 18 時間、減圧下で乾燥させた。

他の実施形態

1. 一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの調製方法であって、

A) 触媒系を使用して、少なくとも 1 つの第 1 の種類のオレフィンモノマーと、式 1 a : R^{1 0 0} (n - 2) R^{1 0 1} Mⁿ + R^{1 0 2} に従った典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤官能性を含む、少なくとも 1 つの第 2 の種類のオレフィンモノマーとを共重合して、一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを得ることを含む、重合工程において、前記触媒系が、

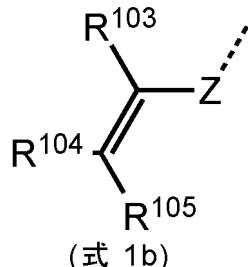
i) 元素の IUPAC 周期表の第 3 族 ~ 第 10 族に由来する金属を含む金属触媒又は触媒前駆体、

ii) 必要に応じて、共触媒、及び

iii) 必要に応じて、追加的な連鎖移動及び / 又は鎖シャトリング剤を含み、

式中、M は典型金属であり；n は M の酸化状態であり；R^{1 0 0}、R^{1 0 1} 及び R^{1 0 2} のうちの少なくとも 1 つがヒドロカルビル基 Q であることを条件として、式 1 a の R^{1 0 0}、R^{1 0 1} 及び R^{1 0 2} は、各々独立して、ヒドリド、C₁ ~ C₁₈ ヒドロカルビル基、又はヒドロカルビル基 Q からなる群より選択され、ここで、ヒドロカルビル基 Q は、式 1 b :

【化 7】



に従い、

ここで、ZはMに結合し、かつ、ZはC1～C18ヒドロカルビル基であり；R^{1～5}は、必要に応じて、Zと共に環状基を形成し；R^{1～3}及びR^{1～4}及びR^{1～5}は、各自独立して、水素又はヒドロカルビル基から選択される、重合工程；

B) 工程A)で得られた一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有する前記ポリオレフィンを、酸化剤と接触させて、一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有するポリオレフィンを得ることを含む、酸化工程；及び

C) 工程B)で得られた一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有する前記ポリオレフィンを、クエンチ剤と接触させて、前記酸化された分岐末端から前記典型金属を取り除き、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを得る工程を含む、方法。

2. 工程B)で用いられる前記酸化剤が、式I：



式I

に従った酸化剤であり、ここで、aは1であり、b及びcは、各自独立して、0又は1であり、X、Y、Z¹及びZ²は、炭素、ヒドロカルビル、ヘテロ原子及びハロゲンから独立して選択されることを特徴とする、実施形態1に記載の方法。

3. 工程B)で用いられる前記酸化剤が、フッ素、塩素、ヨウ素、臭素、O₂、CO、O₃、CO₂、CS₂、COS、R²NCO、R²NCS、R²NCNR³、CH₂=C(R²)C(=O)OR³、CH₂=C(R₂)(C=O)N(R³)R⁴、CH₂=C(R²)P(=O)(OR³)OR⁴、N₂O、R²CN、R²NC、エポキシド、アジリジン、環状無水物、R³R⁴C=NR²、R²C(=O)R³、C1C(=O)OR²及びSO₃からなる群より選択され、好ましくは、O₂、O₃、N₂O、CO₂及びSO₃からなる群より選択され、さらに一層好ましくはO₂であることを特徴とする、実施形態1又は2に記載の方法。

4. 工程A)で用いられる追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤が、ヒドロカルビルアルミニウム、ヒドロカルビルマグネシウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルガリウム、ヒドロカルビルホウ素、ヒドロカルビルカルシウム及びそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1～3のいずれかに記載の方法。

5. R^{1～0～0}、R^{1～0～1}及びR^{1～0～2}のうちの少なくとも1つがヒドロカルビル基Qであり、かつ、R^{1～0～0}、R^{1～0～1}及びR^{1～0～2}のうちの残りの基が各自C1～C4ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R^{1～0～0}、R^{1～0～1}及びR^{1～0～2}のうちの2つの基が各自ヒドロカルビル基Qであり、かつ、R^{1～0～0}、R^{1～0～1}及びR^{1～0～2}のうちの残りの基がC1～C4ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R^{1～0～0}、R^{1～0～1}及びR^{1～0～2}のすべてがヒドロカルビル基Qであることを特徴とする、実施形態1～4のいずれかに記載の方法。

6. 典型金属に付加する式1bに従った前記ヒドロカルビル基Qが、直鎖状-オレフィン基又は環状不飽和ヒドロカルビル基であり、好ましくは、ブタ-3-エン-1-イル、ペンタ-4-エン-1-イル、ヘキサ-5-エン-1-イル、ヘブタ-6-エン-1-イル又はオクタ-7-エン-1-イル、5-エチレンビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン又は5-プロピレンビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンであることを特徴とする、実施形態1～5のいずれかに記載の方法。

7. 典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤を含む、少なくとも1種類のオレフィンモノマーが、好ましくは、ビス(イソブチル)(5-エチレン-1-ノルボルネン)アルミニウム、ジ(イソブチル)(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-エチレン-1-ノルボルネン)アルミニウム、トリス(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、又はトリス(3-ブテン-1-イル)アルミニウム、エチル(5-エチレン-1-イル

- 2 - ノルボルネン) 亜鉛、エチル(7-オクテン-1-イル) 亜鉛、エチル(5-ヘキセン-1-イル) 亜鉛、エチル(3-ブテン-1-イル) 亜鉛、ビス(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン) 亜鉛、ビス(7-オクテン-1-イル) 亜鉛、ビス(5-ヘキセン-1-イル) 亜鉛、又はビス(3-ブテン-1-イル) 亜鉛からなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1～6のいずれかに記載の方法。

8. 共触媒が、MAO、DMAO、MMAO、SMAO及びフッ化アリールボラン又はフッ化アリールボラートからなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1～7のいずれかに記載の方法。

9. 工程A)で用いられる前記金属触媒又は金属触媒前駆体が、元素のIUPAC周期表の第3族～第8族、さらに好ましくは第3族～第6族に由来する金属を含み、及び/又は、工程A)で用いられる金属触媒又は金属触媒前駆体が、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Fe、Co、Ni、Pdからなる群より選択される金属、好ましくは、Ti、Zr又はHfを含むことを特徴とする、実施形態1～8のいずれかに記載の方法。

10. 前記金属触媒前駆体が、C₅-、C₁-、又はC₂-対称ジルコニウムメタロセン、好ましくはインデニル置換ジルコニウムジハライド、さらに好ましくは架橋ビス-インデニルジルコニウムジハライド、さらに一層好ましくはrac-ジメチルシリルビス-インデニルジルコニウムジクロリド(rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂)又はrac-ジメチルシリルビス-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリド(rac-Me₂Si(2-Me-4Ph-Ind)₂ZrCl₂)であることを特徴とする、実施形態9に記載の方法。

11. 前記金属触媒前駆体が式XIVに従い、好ましくは[Me₂Si(C₅Me₄)N(tBu)]TiCl₂であることを特徴とする、実施形態9に記載の方法。

12. 工程A)で用いられる前記触媒系が、ヒドロカルビルアルミニウム、ヒドロカルビルマグネシウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルガリウム、ヒドロカルビルホウ素、ヒドロカルビルカルシウム、アルミニウムヒドリド、マグネシウムヒドリド、亜鉛ヒドリド、ガリウムヒドリド、ホウ素ヒドリド、カルシウムヒドリド及びそれらの組合せからなる群より選択される、追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤又は典型金属ヒドロカルビル鎖シャトリング剤をさらに含むことを特徴とする、実施形態1～11のいずれかに記載の方法。

13. 工程A)で用いられる前記少なくとも1種類のオレフィンモノマーが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントадесен、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-シクロペンテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、エチリデン-ノルボルネン、及びビニリデン-ノルボルネン、並びにそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1～12のいずれかに記載の方法。

14. 一又は複数の末端官能化された分岐を有し、500～1,000,000g/molの数平均分子量(M_n)を有し、かつ、1.1～10.0の多分散指数(D)を有する、実施形態1～13のいずれかに記載の方法によって得られるポリオレフィンであって、該ポリオレフィンが少なくとも30%の官能化度を有し、一又は複数の末端官能化された分岐を有する前記ポリオレフィンが、P₀1-X_aY_bZ¹_cZ²_dR¹_d(式I.I)に従い、ここで、a、b、c及びdは、各々独立して、0又は1であり、X、Y、Z¹、Z²は、各々独立して、炭素、ヒドロカルビル、ヘテロ原子及びハロゲンから選択され、R¹は、ヒドリド又はヒドロカルビルである、ポリオレフィン。

15. a、b及びdが1であり、cが0であり、かつ、XがCであり、Y及びZ¹がOであり、R¹がHであることを特徴とする、実施形態14に記載のポリオレフィン。