

【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】令和3年4月15日(2021.4.15)

【公表番号】特表2020-511573(P2020-511573A)

【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2019-549470(P2019-549470)

【国際特許分類】

C 0 8 F 4/646 (2006.01)

C 0 8 F 210/16 (2006.01)

C 0 8 F 297/08 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 4/646

C 0 8 F 210/16

C 0 8 F 297/08

【手続補正書】

【提出日】令和3年3月3日(2021.3.3)

【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】

オレフィン重合触媒系であって、

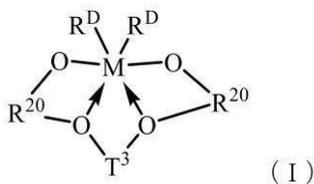
(A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、

(B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、

(C) チェーンシャトルリング剤と、を含み、

前記第1のオレフィン重合プロ触媒(A)は、式(I)の金属-配位子錯体を含み、

【化1】



、式中、

Mは、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

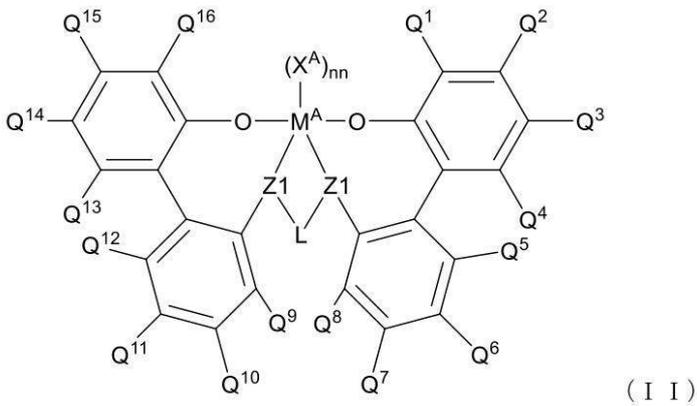
R<sup>20</sup>は、出現ごとに独立して、水素を含まない5～20個の原子を含有する二価の芳香族基または不活性に置換された芳香族基であり、

T<sup>3</sup>は、水素を含まない3～20個の原子を有する二価の炭化水素もしくはシラン基、またはそれらの不活性に置換された誘導体であり、

R<sup>D</sup>は、出現ごとに独立して、水素を含まない1～20個の原子の一価配位子基であるか、または2つのR<sup>D</sup>基は、一緒になって、水素を含まない1～20個の原子の二価配位子基であり、

前記第2のオレフィン重合プロ触媒(B)は、式(II)の金属-配位子錯体を含み、

## 【化2】



、式中、

$M^A$  は、各々独立して + 2、+ 3、または + 4 の形式酸化状態にある、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムであり、

$nn$  は 0 ~ 3 の整数であり、 $nn$  が 0 であるとき、 $X^A$  は存在せず、

各  $X^A$  は、独立して、中性、モノアニオン性、もしくはジアニオン性の単座配位子であるか、または 2 つの  $X^A$  が一緒になって、中性、モノアニオン性、もしくはジアニオン性である二座配位子を形成し、

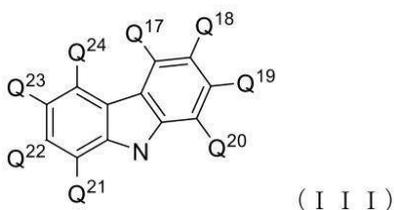
$X^A$  および  $nn$  は、前記式 ( I I ) の金属 - 配位子錯体が全体として中性であるように選択され、

各  $Z1$  は、独立して、O、S、N (  $C_1 \sim C_{40}$  ) ヒドロカルビル、または P (  $C_1 \sim C_{40}$  ) ヒドロカルビルであり、

L は、(  $C_3 \sim C_{40}$  ) ヒドロカルビレンまたは (  $C_3 \sim C_{40}$  ) ヘテロヒドロカルビレンであり、前記 (  $C_3 \sim C_{40}$  ) ヒドロカルビレンは、式 ( I I ) 中の前記  $Z1$  原子を連結する 3 炭素原子 ~ 10 炭素原子のリンカー骨格を含む部分 ( これに L が結合している ) を有し、前記 (  $C_3 \sim C_{40}$  ) ヘテロヒドロカルビレンは、式 ( I I ) 中の前記  $Z1$  原子を連結する 3 原子 ~ 10 原子のリンカー骨格を含む部分を有し、前記 (  $C_3 \sim C_{40}$  ) ヘテロヒドロカルビレンの前記 3 原子 ~ 10 原子のリンカー骨格の前記 3 ~ 10 個の原子の各々は、独立して、炭素原子またはヘテロ原子であり、各ヘテロ原子は、独立して、O、S、S ( O )、S ( O )<sub>2</sub>、Si (  $R^{C1}$  )<sub>2</sub>、Ge (  $R^{C1}$  )<sub>2</sub>、P (  $R^P$  )、または N (  $R^N$  ) であり、独立して、各  $R^{C1}$  は、(  $C_1 \sim C_{30}$  ) ヒドロカルビルであり、各  $R^P$  は、(  $C_1 \sim C_{30}$  ) ヒドロカルビルであり、各  $R^N$  は、(  $C_1 \sim C_{30}$  ) ヒドロカルビルであるかまたは存在せず、

$Q^1$ 、 $Q^{16}$ 、またはそれらの両方は、式 ( I I I ) を含み、好ましくは、 $Q^1$  および  $Q^{16}$  が同じであり、

## 【化3】



$Q^{1 \sim 24}$  は、(  $C_1 \sim C_{40}$  ) ヒドロカルビル、(  $C_1 \sim C_{40}$  ) ヘテロヒドロカルビル、Si (  $R^{C1}$  )<sub>3</sub>、Ge (  $R^{C1}$  )<sub>3</sub>、P (  $R^P$  )<sub>2</sub>、N (  $R^N$  )<sub>2</sub>、O  $R^{C1}$ 、S  $R^{C1}$ 、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、 $R^{C1}$  S ( O ) -、 $R^{C1}$  S ( O )<sub>2</sub> -、(  $R^{C1}$  )<sub>2</sub> C = N -、 $R^{C1}$  C ( O ) O -、 $R^{C1}$  O C ( O ) -、 $R^{C1}$  C ( O ) N ( R ) -、(  $R^{C1}$  )<sub>2</sub> N C ( O ) -、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、

$Q^{22}$  が H であるときには、 $Q^{19}$  は、(  $C_1 \sim C_{40}$  ) ヒドロカルビル；(  $C_1 \sim$

$C_{40}$ )ヘテロヒドロカルビル;  $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、またはハロゲン原子であり、かつ/あるいは

$Q^{19}$ がHであるときには、 $Q^{22}$ は、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビル;  $(C_1 \sim C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル;  $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、またはハロゲン原子であり、かつ/あるいは

好ましくは、 $Q^{22}$ および $Q^{19}$ は、両方とも、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビル;  $(C_1 \sim C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル;  $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、またはハロゲン原子であり、かつ/あるいは

$Q^8$ がHであるときには、 $Q^9$ は、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビル;  $(C_1 \sim C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル;  $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、またはハロゲン原子であり、かつ/あるいは

$Q^9$ がHであるときには、 $Q^8$ は、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビル;  $(C_1 \sim C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル;  $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、またはハロゲン原子であり、かつ/あるいは

好ましくは、 $Q^8$ および $Q^9$ は、両方とも、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビル;  $(C_1 \sim C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル;  $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、またはハロゲン原子であり、かつ/あるいは

任意選択で、2つ以上のQ基(例えば、 $Q^9 \sim 15$ 、 $Q^9 \sim 13$ 、 $Q^9 \sim 12$ 、 $Q^2 \sim 8$ 、 $Q^4 \sim 8$ 、 $Q^5 \sim 8$ からの)は、一緒に組み合わせさせて、環構造となることができ、かかる環構造は、いずれの水素原子も除いて前記環中に3~50個の原子を有し、

前記アリール、ヘテロアリール、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、ヒドロカルビレン、およびヘテロヒドロカルビレン基の各々は、独立して、置換されていないか、または1つ以上の $R^S$ 置換基で置換されており、

各 $R^S$ は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、ペルフルオロ置換、非置換 $(C_1 \sim C_{18})$ アルキル、 $F_3C-$ 、 $FCH_2O-$ 、 $F_2HCO-$ 、 $F_3CO-$ 、 $R_3Si-$ 、 $R_3Ge-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RS(O)-$ 、 $RS(O)_2-$ 、 $R_2P-$ 、 $R_2N-$ 、 $R_2C=N-$ 、 $NC-$ 、 $RC(O)O-$ 、 $ROC(O)-$ 、 $RC(O)N(R)-$ 、または $R_2NC(O)-$ であるか、あるいは前記 $R^S$ のうちの一つが一緒になって非置換 $(C_1 \sim C_{18})$ アルキレンを形成し、各Rが、独立して、非置換 $(C_1 \sim C_{18})$ ア

ルキルであり、

任意選択で、2つ以上のQ基（例えば、 $Q^{17-24}$ 、 $Q^{17-20}$ 、 $Q^{20-24}$ からの）は、一緒に組み合わせさせて、環構造となることができ、かかる環構造は、いずれの水素原子も除いて前記環中に3～50個の原子を有し、

前記アリール、ヘテロアリール、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、ヒドロカルビレン、およびヘテロヒドロカルビレン基の各々は、独立して、置換されていないか、または1つ以上の $R^S$ 置換基で置換されており、

各 $R^S$ は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、ペルフルオロ置換、非置換( $C_1 \sim C_{18}$ )アルキル、 $F_3C-$ 、 $FCH_2O-$ 、 $F_2HCO-$ 、 $F_3CO-$ 、 $R_3Si-$ 、 $R_3Ge-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RS(O)-$ 、 $RS(O)_2-$ 、 $R_2P-$ 、 $R_2N-$ 、 $R_2C=N-$ 、 $NC-$ 、 $RC(O)O-$ 、 $ROC(O)-$ 、 $RC(O)N(R)-$ 、または $R_2NC(O)-$ であるか、あるいは前記 $R^S$ のうち2つは、一緒になって、非置換( $C_1 \sim C_{18}$ )アルキレンを形成し、各Rが、独立して、非置換( $C_1 \sim C_{18}$ )アルキルである、オレフィン重合触媒系。

【請求項2】

(D) 活性化剤をさらに含む、請求項1に記載のオレフィン重合触媒系。

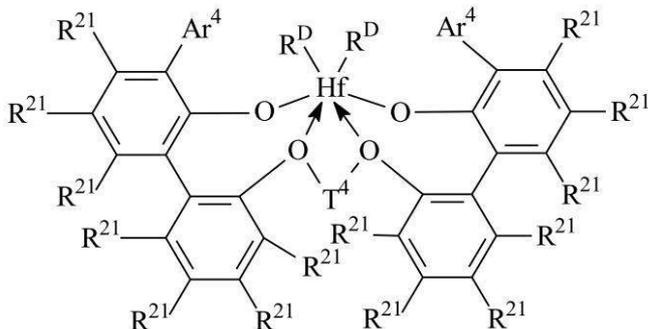
【請求項3】

前記第1のオレフィン重合プロ触媒(A)および前記第2のオレフィン重合プロ触媒(B)は、重合条件下での比( $r_{1A}/r_{1B}$ )が0.5以下であるように、それぞれの反応性比 $r_{1A}$ および $r_{1B}$ を有する、請求項1または2に記載のオレフィン重合触媒系。

【請求項4】

前記第1のオレフィン重合プロ触媒(A)は、以下の構造の金属-配位子錯体を含み、

【化4】



式中、

$Ar^4$ は、出現ごとに独立して、 $C_{6-20}$ アリールまたはその不活性に置換された誘導体、特に、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、ナフチル、アントラセン-5-イル、1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イルであり、

$T^4$ は、出現ごとに独立して、プロピレン-1,3-ジイル基、ビス(アルキレン)シクロヘキサン-1,2-ジイル基、または各々最大20個の炭素を有する1～5個のアルキル、アリール、もしくはアラルキル置換基で置換された、それらの不活性に置換された誘導体であり、

$R^{21}$ は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大50個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであり、

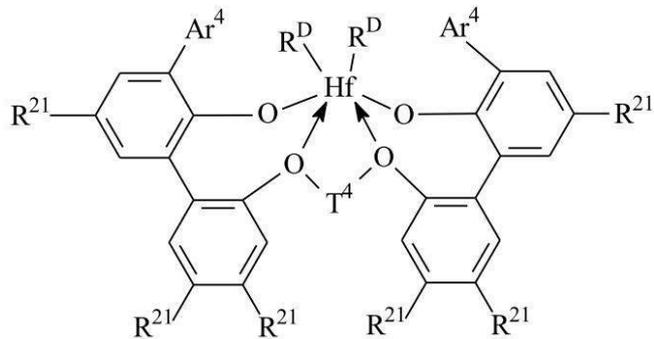
$R^D$ は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大20個の原子のヒド

ロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは2つの $R^D$ 基は、一緒になって、水素を含まない最大40個の原子の二価ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはトリヒドロカルビルシリル基である、請求項1～3のいずれか一項に記載のオレフィン重合触媒系。

【請求項5】

前記第1のオレフィン重合プロ触媒(A)は、以下の構造を有する金属-配位子錯体であり、

【化5】



、式中、

$Ar^4$  は、出現ごとに独立して、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、またはアントラセン-5-イルであり、

$R^{21}$  は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大50個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであり、

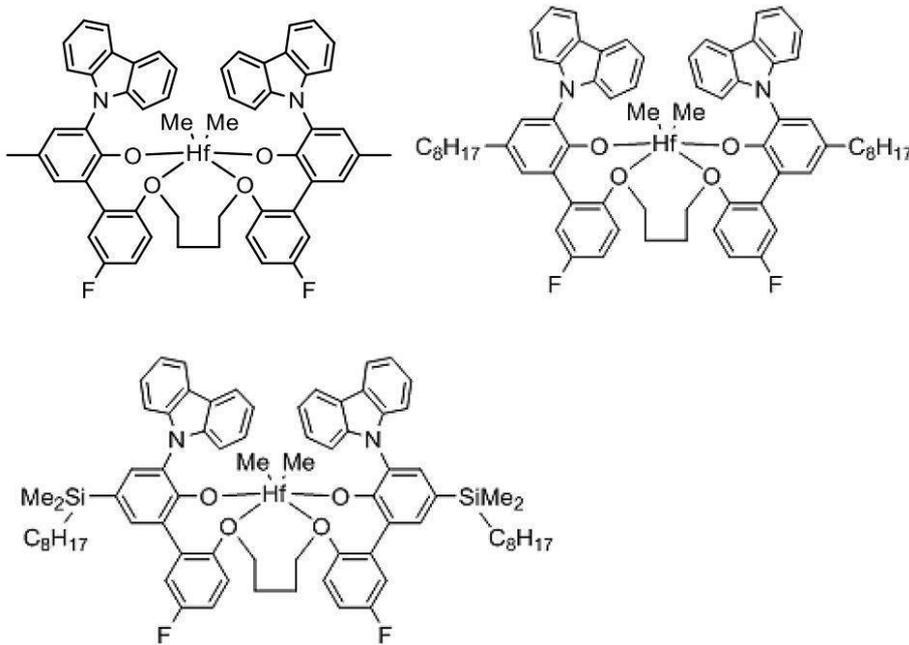
$T^4$  は、プロパン-1,3-ジイルまたはビス(メチレン)シクロヘキサン-1,2-ジイルであり、

$R^D$  は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大20個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは2つの $R^D$ 基は、一緒になって、水素を含まない最大40個の原子のヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはヒドロカルビルシランジイル基である、請求項1～4のいずれか一項に記載のオレフィン重合触媒系。

【請求項6】

前記第1のオレフィン重合プロ触媒(A)は、

## 【化 6】

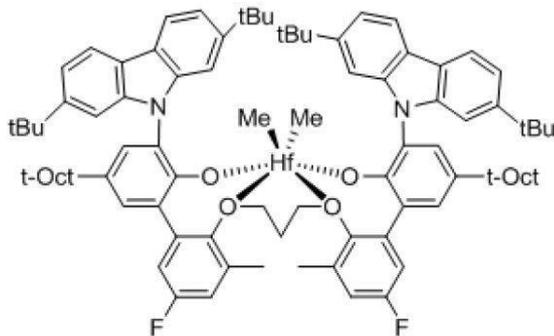


からなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のオレフィン重合触媒系。

## 【請求項 7】

前記第 2 のオレフィン重合プロ触媒 ( B ) は、以下の構造

## 【化 7】



を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のオレフィン重合触媒系。

## 【請求項 8】

前記チェーンシャトルリング剤が、1 ~ 12 個の炭素を有する少なくとも 1 つのヒドロカルビル置換基を含有する、アルミニウム、亜鉛、またはガリウム化合物である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のオレフィン重合触媒系。

## 【請求項 9】

1 つ以上の付加重合性モノマーを、付加重合条件下で、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のオレフィン重合触媒系と接触させることを含む、マルチブロックコポリマーを調製するためのプロセス。

## 【請求項 10】

エチレンおよびエチレン以外の少なくとも 1 つの重合性モノマーを、付加重合条件下で、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のオレフィン重合触媒系と接触させることを含む、マルチブロックコポリマーを調製するためのプロセス。