

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6511151号
(P6511151)

(45) 発行日 令和1年5月15日(2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 32/04 (2006.01)
C08F 12/04 (2006.01)

C08F 4/6592
C08F 10/00 510
C08F 32/04
C08F 12/04

請求項の数 15 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2017-543357 (P2017-543357)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンポーク, ヨイデロ 128
(86) (22) 出願日	平成28年6月10日 (2016.6.10)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ
(65) 公表番号	特表2018-505946 (P2018-505946A)	(72) 発明者	ソン、ウン-キョン 大韓民国、テジョン、ユソン-グ、ムンジーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(43) 公表日	平成30年3月1日 (2018.3.1)	(72) 発明者	イ、ヨン-ホ 大韓民国、テジョン、ユソン-グ、ムンジーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(86) 國際出願番号	PCT/KR2016/006201		
(87) 國際公開番号	W02016/204457		
(87) 國際公開日	平成28年12月22日 (2016.12.22)		
審査請求日	平成29年8月16日 (2017.8.16)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0084240		
(32) 優先日	平成27年6月15日 (2015.6.15)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2016-0020498		
(32) 優先日	平成28年2月22日 (2016.2.22)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリオレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

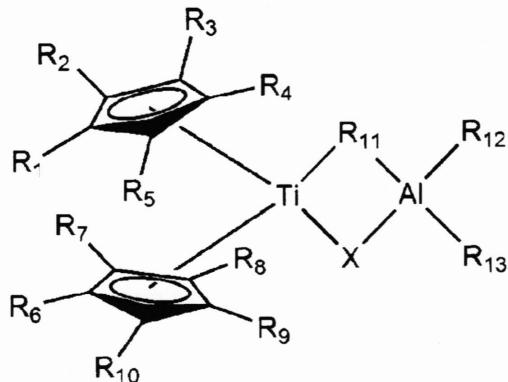
【請求項 1】

メタロセン化合物、助触媒、および下記化学式1の化合物を含むメタロセン触媒の存在下、オレフィン単量体を重合する段階を含むポリオレフィンの製造方法であって、

前記メタロセン化合物および前記化学式1の化合物は担体に担持されており、前記メタロセン触媒に含まれる前記メタロセン化合物は、下記化学式4または6で表される化合物である製造方法。

【化23】

[化学式1]



10

(式中、R₁～R₁₀は、少なくとも1つはt-ブトキシ-ヘキシル基であり、残りは水素であり、

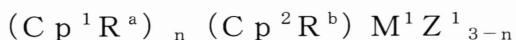
R₁₁は、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、またはハロゲンであり、R₁₂およびR₁₃は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはハロゲンであり、

Xは、ハロゲン原子である。)

20

【化24】

[化学式4]



前記化学式4において、

M¹は、4族遷移金属であり；

Cp¹およびCp²は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、シクロ pentadienyl、インデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1～20の炭化水素で置換されていてもよいし；

30

R^aおよびR^bは、t-BuOヘキシルであり；

Z¹は、ハロゲン原子、C1～C20のアルキル、C2～C10のアルケニル、C7～C40のアルキルアリール、C7～C40のアリールアルキル、C6～C20のアリール、置換されているか置換されていないC1～C20のアルキリデン、置換されているか置換されていないアミノ基、C2～C20のアルキルアルコキシ、またはC7～C40のアリールアルコキシであり；

nは、1または0であり；

【化25】

[化学式6]



40

前記化学式6において、

M³は、Cp⁵およびJにそれぞれ結合された4族遷移金属であり；

Cp⁵は、シクロ pentadienyl、インデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1～20の炭化水素で置換されていてもよいし；

R^eは、水素またはC1～C20のアルキルであり；

Z³は、ハロゲン原子であり；

50

B^2 は、 Cp^5R^e 環とJとを架橋結合させる、ケイ素含有ラジカルであり；Jは、 NR^f であり、前記 R^f は、C1～C20のアルキルである。

【請求項2】

前記化学式1において、 R_{11} は、炭素数4～10の分岐のアルキレン基であり、 R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立に、炭素数4～10の分岐のアルキル基である、請求項1に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項3】

前記化学式1の化合物は、メタロセン化合物に含まれている遷移金属1モルに対して0.05～1のモル比となる量で含む、請求項1または2に記載のポリオレフィンの製造方法。

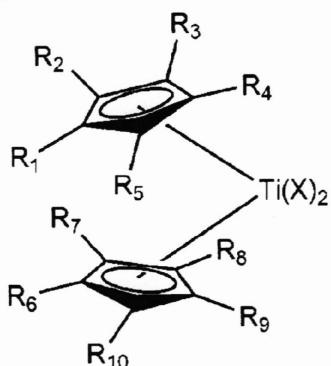
10

【請求項4】

前記化学式1は、下記化学式2の化合物および化学式3の有機アルミニウム化合物を、溶媒下で反応させて製造される、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリオレフィンの製造方法。

【化26】

[化学式2]



20

(前記化学式2において、 R_1 ～ R_{10} は、少なくとも1つはt-ブトキシ-ヘキシリル基であり、残りは水素であり、

Xは、ハロゲンであり；

30

[化学式3]

$R_{11}R_{12}R_{13}A1$

前記化学式3において、

R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立に、直鎖もしくは分岐の炭素数1～10のアルキル基またはハロゲンであり、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} のうちの少なくとも1つは、直鎖もしくは分岐の炭素数1～10のアルキル基である。)

【請求項5】

前記メタロセン触媒は、シリカ、シリカ-アルミナ、およびシリカ-マグネシアからなる群より選択される担体をさらに含み、

前記担体表面のヒドロキシ基の量は、0.1～10mmol/gである、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリオレフィンの製造方法。

40

【請求項6】

前記メタロセン触媒は、メタロセン化合物、助触媒、および化学式1の化合物が担体に担持されたメタロセン担持触媒を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項7】

前記オレフィン単量体を重合する段階は、溶液重合またはスラリー重合を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項8】

前記溶液重合は、メタロセン化合物、助触媒、および化学式1の化合物を含むメタロセ

50

ン触媒の存在下、溶媒含有反応器でオレフィン系单量体を溶液重合する段階を含む、請求項7に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項9】

前記化学式1の化合物は、オレフィン单量体を重合する時、前記オレフィン单量体とは別途の供給口を通して反応器に投入される、請求項8に記載のポリオレフィンの製造方法。

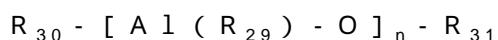
【請求項10】

前記スラリー重合は、担体に担持されたメタロセン化合物、助触媒、および化学式1の化合物を含むメタロセン担持触媒を1つの反応器に投入した後、前記反応器にオレフィン系单量体を加えながらスラリー重合する段階を含む、請求項7に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項11】

前記助触媒は、下記化学式7の化合物からなる群より選択される1種以上である、請求項1～10のいずれか一項に記載のポリオレフィンの製造方法：

[化学式7]



前記化学式7において、 R_{29} 、 R_{30} および R_{31} は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数1～20のヒドロカルビル基、およびハロゲンで置換された炭素数1～20のヒドロカルビル基のうちのいずれか1つであり、

n は、2以上の整数である。

【請求項12】

前記オレフィン系单量体は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、スチレン、アルファ-メチルスチレン、および3-クロロメチルスチレンからなる群より選択された1種以上の单量体を含む、請求項1～11のいずれか一項に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項13】

重量平均分子量が100,000～3,000,000g/molである、請求項1～12のいずれか一項に記載のポリオレフィンの製造方法。

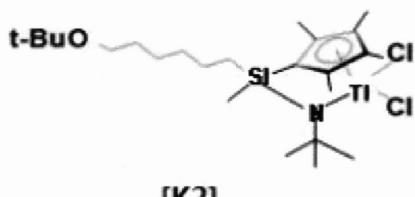
【請求項14】

分子量分布が2～20である、請求項1～13のいずれか一項に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項15】

前記化学式6の化合物は、下記化学式6-1の化合物である、請求項1～14のいずれか一項に記載のポリオレフィンの製造方法。

【化27】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互参照

本出願は、2015年6月15日付の韓国特許出願第10-2015-0084240号および2016年2月22日付の韓国特許出願第10-2016-0020498号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細

10

20

30

40

50

書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、特定構造を有する有機金属化合物を用いて溶液重合またはスラリー重合が全て可能であり、スラリー重合の場合、前記有機金属化合物が担持された触媒を用いることによって、別途に分子量を増加させるための添加剤を投入しなくても従来のメタロセン触媒の性能以上を示し、特にオレフィンの分子量を容易に増加させられるポリオレフィンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

4族遷移金属を用いたメタロセンは、様々な有機触媒反応および多様なオレフィンの高分子反応に幅広く用いられてきた。特に、オレフィンの高分子反応に対する利用の場合、单一活性点触媒という点で構造変更に対する研究が着実に進められてきており、従来のチーグラー・ナッタ触媒に比べて非常に優れた触媒活性および分子量、分子量分布などを制御しやすいことから、多くの産業上の応用研究がなされてきた。10

【0004】

メタロセンを工程に適用するためにはいくつかの先に改善されるべき問題があり、重要な研究関心事の一つは高分子量ポリオレフィンの製造技術である。大多数の高分子量製品を作る触媒システムの場合、複雑なリガンド合成過程を行わなければならず、工程条件を調整しない以上、重合活性が低下するという欠点を同時に抱えている。

【0005】

このような問題を解決し、メタロセン触媒の活性および分子量を増加させるために、助触媒および担持条件、添加剤の調節が行われる。しかし、添加剤の調節の場合、今のところ、実際の工程で限られた種類の物質だけを適用している。従来工程に投入する添加剤としてアルキルアルミニウムが代表的であり、この物質の場合、工程上の水分のような不純物を除去するために使用され、一定レベル以上を用いる場合、メタロセン触媒の活性が減少するという欠点を抱えている。20

【0006】

一方、大韓民国特許公開第2005-0117544号では、100万以上の超高分子量のエチレン系重合体を製造するために、重合時、メタロセン系触媒とテッペ試薬を用いる方法を開示している。しかし、前記方法は、単に超高分子量のエチレン系重合体の製造にのみ焦点を当てており、製造されたポリエチレンの場合、その応用分野および製造工程自体が極めて制限されている。また、前記方法による重合体は、分子量分布が非常に狭い超高分子量の重合体であるため、加工性が低下して、後段加工が難しい問題や、市場自体も小さい問題などが存在する。30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】韓国公開特許第2005-0117544号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、向上した溶解度を示して、スラリー重合だけでなく、溶液重合に投入の際にも、従来対比少量使用しても優れた作用効果を示し得る特定構造の有機金属錯化合物を用いたポリオレフィンの製造方法を提供することである。

【0009】

また、本発明の他の目的は、重合触媒性能の低下を改善し、より容易に分子量分布の調節が可能で多様な領域帯の分子量分布を示し得る高分子を製造可能なポリオレフィンの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

20

30

40

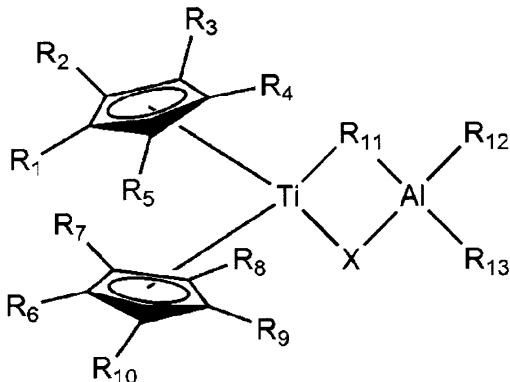
50

本発明は、メタロセン化合物、助触媒、および分子量増感剤である下記化学式1の化合物を含むメタロセン触媒の存在下、オレフィン単量体を重合する段階を含むポリオレフィンの製造方法を提供する。

【0011】

【化1】

[化学式1]



10

【0012】

(式中、R₁～R₁₀は、それぞれ独立に、水素、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキル、アルコキシ、またはアルコキシアルキルであり、

20

R₁₁は、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、またはハロゲンであり、R₁₂およびR₁₃は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはハロゲンであり、

Xは、ハロゲン原子である。)

前記化学式1において、R₁～R₁₀は、少なくとも1つが炭素数1～10のアルコキシアルキルであってもよい。また、前記化学式1において、R₁～R₁₀は、少なくとも1つが炭素数8～10のアルコキシアルキルであることが好ましい。さらに、前記化学式1において、R₁₁は、炭素数4～10の分岐のアルキレン基であり、R₁₂およびR₁₃は、それぞれ独立に、炭素数4～10の分岐のアルキル基であってもよい。

30

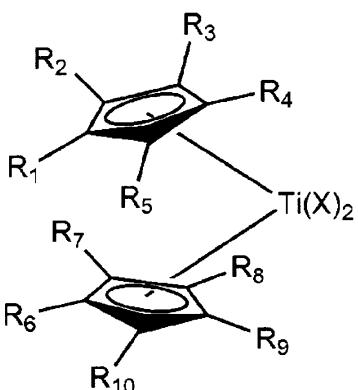
【0013】

前記化学式1は、下記化学式2の化合物および化学式3の有機アルミニウム化合物を、溶媒下で反応させて製造される。

【0014】

【化2】

[化学式2]



40

【0015】

(前記化学式2において、R₁～R₁₀は、それぞれ独立に、水素、炭素数1～10の直

50

鎖もしくは分岐のアルキル、アルコキシ、またはアルコキシアルキルであり、
Xは、ハロゲンであり；

【0016】

【化3】

[化学式3]



【0017】

前記化学式3において、

R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、それぞれ独立に、直鎖もしくは分岐の炭素数1～10のアルキル基またはハロゲンであり、R₁₁、R₁₂およびR₁₃のうちの少なくとも1つは、直鎖もしくは分岐の炭素数1～10のアルキル基である。) 10

また、前記メタロセン触媒は、担体をさらに含むことができる。したがって、前記メタロセン触媒は、メタロセン化合物、助触媒、および化学式1の化合物が助触媒に担持されたメタロセン担持触媒を含むことができる。

【0018】

前記オレフィン単量体を重合する段階は、溶液重合またはスラリー重合を含むことができる。

【0019】

本発明において、前記溶液重合は、メタロセン化合物、助触媒、および化学式1の化合物を含むメタロセン触媒の存在下、溶媒含有反応器でオレフィン系単量体を溶液重合する段階を含むことができる。また、前記化学式1の化合物は、オレフィン単量体を重合する時、別途の供給口を通して反応器に投入される。 20

【0020】

また、本発明において、前記スラリー重合は、担体に担持されたメタロセン化合物、助触媒、および化学式1の化合物を含むメタロセン担持触媒を1つの反応器に投入した後、前記反応器にオレフィン系単量体を加えながらスラリー重合する段階を含むことができる。

【発明の効果】

【0021】

本発明は、特定にT_i-A₁錯体構造を含む有機金属錯化合物を分子量調節剤(つまり、分子量増感剤)として用い、これを担体に助触媒と共に担持させてメタロセン触媒を製造した後、前記メタロセン触媒をオレフィン単量体の重合に用いることによって、広い分子量分布および非常に高い分子量を有する超高分子量のポリオレフィンを製造することができる。また、本発明は、向上した溶解度によって、スラリー重合だけでなく、溶液重合に前記有機金属化合物を従来より少量投入しても分子量分布を容易に調節することができる。さらに、本発明は、重合触媒の性能低下(活性および共重合性)を改善することができる。付加して、前記有機金属錯化合物を担体に固定化(immobilization)した担持触媒の場合、スラリー重合に用いることができ、この場合、添加剤を別途に投入しなくても従来のメタロセン触媒の性能以上の高分子量を有するポリオレフィンを生産することができる。また、本発明は、メタロセン触媒1種を用いて分子量分布の調節が可能である。 40

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明をより具体的に説明する。本明細書および請求の範囲に使用された用語や単語は、通常または辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自らの発明を最も最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則り、本発明の技術的な思想に符合する意味と概念で解釈されなければならない。

【0023】

また、本発明の明細書で使用される「含む」の意味は、特定の特性、領域、整数、段階

50

、動作、要素および／または成分を具体化し、他の特性、領域、整数、段階、動作、要素および／または成分の存在や付加を除外させるわけではない。

【0024】

以下、本発明の好ましい一実施形態に係る担持メタロセン触媒の製造方法についてより具体的に説明する。

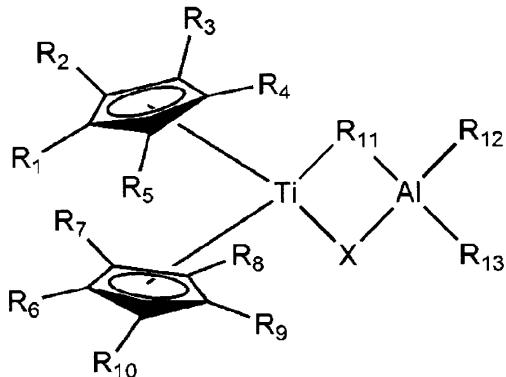
【0025】

本発明の一実施形態によれば、メタロセン化合物、助触媒、および下記化学式1の化合物を含むメタロセン触媒の存在下、オレフィン単量体を重合する段階を含むポリオレフィンの製造方法が提供される。

【0026】

【化4】

〔化学式1〕



10

20

【0027】

(式中、R₁～R₁₀は、それぞれ独立に、水素、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキル、アルコキシ、またはアルコキシアルキルであり、

R₁₁は、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、またはハロゲンであり、

R₁₂およびR₁₃は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはハロゲンであり、

Xは、ハロゲン原子である。)

30

本発明は、分子量が増加したポリエチレン製造のための有機金属錯化合物およびこれを用いた担持触媒の製造技術に関する。また、本発明は、前記担持触媒を用いたポリオレフィンの分子量および分子量分布を調節する方法に関する。

【0028】

本発明は、ポリオレフィンの製造時、特定構造の有機金属化合物を分子量増感剤(molecular weight enhancer、MWE)として用いることによって、分子量分布の調節が容易であり、また、触媒性能を低下させることなく共重合性に優れた効果を提供する。したがって、本発明において、前記有機金属錯化合物は、分子量増感剤として用いられ、分子量調節剤または追加の助触媒の役割を意味することができる。

【0029】

このような本発明の有機金属化合物は、前記化学式1で表されるように、構造中に特定にTi-Al錯体構造を形成している。前記化学式1は、構造の特異性によって溶媒に対する溶解度が向上するので、他の遷移金属を用いる場合より、溶液重合に投入時、従来よりも少量を使用しても触媒性能を向上させることができ、分子量の調節がより容易である効果がある。そして、前記化学式1の化合物は、従来一般に使用されるテッペ試薬と比較して同量を使用しても分子量増大効果を示し得るため、効率的にポリエチレンを製造することができる。また、前記化学式1の化合物が溶液重合に投入される場合、その使用量を従来対比50%少なく使用しても分子量増大効果を示すことができる。さらに、前記化学式1の化合物は、メタロセン触媒の活性を補助してより大きい分子量およびより広い分子量分布を有するポリオレフィンの製造を可能にする。

40

50

【0030】

また、前記化学式1の化合物は、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素系有機溶媒だけでなく、一般的な芳香族炭化水素において従来対比より優れた溶解度を示すことができる。したがって、化学式1の化合物は、前記溶液重合だけでなく、スラリー重合に全て利用可能である。特に、前記化学式1の化合物をスラリー重合に用いる場合、反応器に別途に添加するのではなく、担体にメタロセン化合物と共に担持させて使用することによって、別途に分子量を増加させるための添加剤を用いなくても優れた触媒活性を示すことができる。したがって、本発明は、前記化学式1の有機金属化合物が担持された触媒を1つの反応器に投入した後、これにオレフィン単量体を投入しながらスラリー重合を進行させると良いので、簡単な方法により、分子量分布が広く、高分子量または超高分子量を有するポリオレフィンを大量に製造することができる。つまり、本発明は、担体にメタロセン化合物と化学式1の化合物を全て担持させた状態でスラリー重合に用いる。このような本発明のメタロセン担持触媒は、従来のように分子量調節剤を別途に添加して使用する場合より、化学式1の化合物がより効果的に担持されていて、構造改善により触媒性能が向上する特徴がある。10

【0031】

そして、前記化学式1の化合物は、反応媒質または希釈剤として用いられる有機溶媒に安定的に溶解して反応系に供給可能である。特に、R₁～R₁₀がアルキルまたはアルコキシの場合、担持触媒に担持される特性が強化されて、重合工程の溶媒にこの化合物が離れることなく、アルキル重合過程にその作用および効果をより均一かつ卓越して発現することができる。20

【0032】

この時、前記化学式1において、R₁～R₁₀は、少なくとも1つが炭素数1～10のアルコキシアルキルであることが好ましい。また、前記化学式1において、R₁～R₁₀は、少なくとも1つが炭素数8～10のアルコキシアルキルであることがさらに好ましい。例えば、前記化学式1において、R₁～R₁₀の少なくとも1つは、t-ブトキシ-ヘキシリ基を有してもよい。

【0033】

また、前記化学式1において、R₁₁は、炭素数4～10のアルキレン基であることが好ましく、R₁₂およびR₁₃は、それぞれ独立に、炭素数4～10の分岐のアルキル基であることが好ましい。例えば、前記化学式1において、R₁₁は、トリイソブチル基由来のトリイソブチレン基であってもよく、R₁₂およびR₁₃は、それぞれ独立に、トリイソブチル基であってもよい。30

【0034】

前記化学式1の化合物は、メタロセン化合物に含まれている遷移金属1モルに対して約0.05～1のモル比、あるいは約0.1～0.5のモル比となる量で使用できる。仮に、化学式1の化合物の使用量が過度に小さくなると、超高分子量のポリオレフィンがうまく製造されにくいことがある。逆に、化学式1の化合物の使用量が過度に大きくなると、より大きい分子量を有するポリオレフィンを製造することはできるが、触媒活性が低下することがある。したがって、前記モル比率で前記化学式1の化合物を使用することが好ましい。40

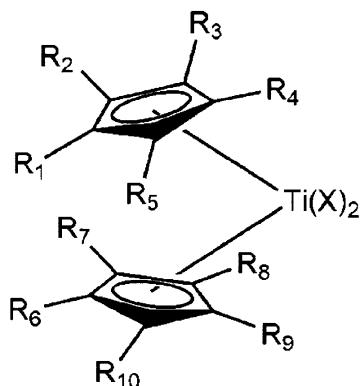
【0035】

このような前記化学式1は、下記化学式2の化合物および化学式3の有機アルミニウム化合物を、溶媒下で反応させて製造される。

【0036】

【化5】

[化学式2]



10

【0037】

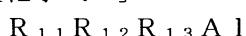
(前記化学式2において、R₁～R₁₀は、それぞれ独立に、水素、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキル、アルコキシ、またはアルコキシアルキルであり、Xは、ハロゲンであり；

【0038】

【化6】

20

[化学式3]



【0039】

前記化学式3において、

R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、それぞれ独立に、直鎖もしくは分岐の炭素数1～10のアルキル基またはハロゲンであり、R₁₁、R₁₂およびR₁₃のうちの少なくとも1つは、直鎖もしくは分岐の炭素数1～10のアルキル基である。)

前記化学式2の化合物と化学式3の化合物は、化学式2に含まれているTiと化学式3に含まれているアルミニウムのモル比を基準として、約1：1～1：3、あるいは約1：1.5～1：2.5のモル比で使用されることが好ましい。最も好ましくは、前記化学式2の化合物と化学式3の化合物は、化学式2に含まれているTiと化学式3に含まれているアルミニウムのモル比が1：2となるように使用するのが良い。

30

【0040】

また、前記化学式1の製造方法は、溶媒中に進行させることができ、溶媒の種類は特に限定されない。例えば、前記反応溶媒は、不活性雰囲気下、炭素数5～20の炭化水素系溶媒または炭素数6～20の芳香族溶媒を用いて行われる。

【0041】

さらに、前記化学式1の製造方法は、常温～50℃の温度で2日～5日間進行できるが、その条件に限定はない。

40

【0042】

一方、本発明によれば、前記オレフィン重合に使用されるメタロセン触媒は、この分野でよく知られた担体をさらに含むことができる。例えば、前記担体は、シリカ、シリカ-アルミナ、およびシリカ-マグネシアからなる群より選択される。このような本発明の一実施形態に係るメタロセン触媒は、上述したメタロセン化合物、助触媒、および化学式1の化合物が含まれ、選択的に、メタロセン化合物、助触媒、および化学式1の化合物が助触媒に担持されたメタロセン担持触媒を含むことができる。

【0043】

本発明において、化学式1の化合物がメタロセン化合物と共に担体に担持されたメタロ

50

セン担持触媒を用いる場合、ポリオレフィンは、スラリー重合によって製造される。また、化学式1の化合物が別途に使用される場合は、ポリオレフィンは溶液重合法によって製造することができる。

【0044】

そのため、前記オレフィン単量体を重合する段階は、溶液重合またはスラリー重合を含むことができる。つまり、上述した化学式1の化合物は、後述するメタロセン化合物と共に担体に担持された状態で使用されてもよいが、重合反応時の反応系にメタロセン化合物と助触媒とを含む反応器に別途に添加および混合されて使用されてもよい。最も好ましくは、前記オレフィン単量体を重合する段階は、スラリー重合を含むことができる。つまり、本発明では、化学式1の化合物およびメタロセン化合物が担体に担持された形態で使用されることによって、スラリー重合時、別途の添加剤を投入しなくても、分子量分布が広く、触媒活性に優れ、多様な分子量を有するポリオレフィンを製造することができる。10

【0045】

本発明の好ましい一実施形態によれば、前記溶液重合は、メタロセン化合物、助触媒、および化学式1の化合物を含むメタロセン触媒の存在下、溶媒含有反応器でオレフィン系単量体を溶液重合する段階を含むことができる。前記化学式1の化合物は、オレフィン単量体を重合する時、別途の供給口を通して反応器に投入される。

【0046】

本発明のさらに好ましい他の実施形態によれば、前記スラリー重合は、担体に担持されたメタロセン化合物、助触媒、および化学式1の化合物を含むメタロセン担持触媒を1つの反応器に投入した後、前記反応器にオレフィン系単量体を加えながらスラリー重合する段階を含むことができる。20

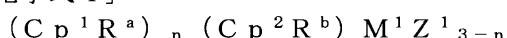
【0047】

一方、本発明のポリオレフィンの製造方法において、メタロセン触媒に含まれる前記メタロセン化合物は、下記化学式4～6で表される化合物の中から選択されたいずれか1つ以上であってもよい。

【0048】

【化7】

[化学式4]



30

【0049】

前記化学式4において、

M^1 は、4族遷移金属であり；

$C p^1$ および $C p^2$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、シクロペニタジエニル、インデニル、4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1～20の炭化水素で置換されていてもよい；

R^a および R^b は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、C1～C20のアルキル、C1～C10のアルコキシ、C2～C20のアルコキシアルキル、C6～C20のアリール、C6～C10のアリールオキシ、C2～C20のアルケニル、C7～C40のアルキルアリール、C7～C40のアリールアルキル、C8～C40のアリールアルケニル、またはC2～C10のアルキニルであり；40

Z^1 は、ハロゲン原子、C1～C20のアルキル、C2～C10のアルケニル、C7～C40のアルキルアリール、C7～C40のアリールアルキル、C6～C20のアリール、置換されているか置換されていないC1～C20のアルキリデン、置換されているか置換されていないアミノ基、C2～C20のアルキルアルコキシ、またはC7～C40のアリールアルコキシであり；

n は、1または0であり；

【0050】

40

50

【化8】

[化学式5]



【0051】

前記化学式5において、

M^2 は、4族遷移金属であり；

$C\ p^3$ および $C\ p^4$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1~20の炭化水素で置換されていてもよいし； 10

R^c および R^d は、互いに同一または異なり、それ respective 独立に、水素、C1~C20のアルキル、C1~C10のアルコキシ、C2~C20のアルコキシアルキル、C6~C20のアリール、C6~C10のアリールオキシ、C2~C20のアルケニル、C7~C40のアルキルアリール、C7~C40のアリールアルキル、C8~C40のアリールアルケニル、またはC2~C10のアルキニルであり；

Z^2 は、ハロゲン原子、C1~C20のアルキル、C2~C10のアルケニル、C7~C40のアルキルアリール、C7~C40のアリールアルキル、C6~C20のアリール、置換されているか置換されていないC1~C20のアルキリデン、置換されているか置換されていないアミノ基、C2~C20のアルキルアルコキシ、またはC7~C40のアリールアルコキシであり； 20

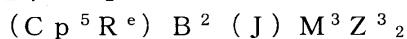
B^1 は、 $C\ p^3 R^c$ 環と $C\ p^4 R^d$ 環とを架橋結合させるか、1つの $C\ p^4 R^d$ 環を M^2 に架橋結合させる、炭素、ゲルマニウム、ケイ素、リン、または窒素原子含有ラジカルのうちの1つ以上、またはこれらの組み合わせであり；

m は、1または0であり；

【0052】

【化9】

[化学式6]



30

【0053】

前記化学式6において、

M^3 は、4族遷移金属であり；

$C\ p^5$ は、シクロペンタジエニル、インデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1~20の炭化水素で置換されていてもよいし；

R^e は、水素、C1~C20のアルキル、C1~C10のアルコキシ、C2~C20のアルコキシアルキル、C6~C20のアリール、C6~C10のアリールオキシ、C2~C20のアルケニル、C7~C40のアルキルアリール、C7~C40のアリールアルキル、C8~C40のアリールアルケニル、またはC2~C10のアルキニルであり； 40

Z^3 は、ハロゲン原子、C1~C20のアルキル、C2~C10のアルケニル、C7~C40のアルキルアリール、C7~C40のアリールアルキル、C6~C20のアリール、置換されているか置換されていないC1~C20のアルキリデン、置換されているか置換されていないアミノ基、C2~C20のアルキルアルコキシ、またはC7~C40のアリールアルコキシであり；

B^2 は、 $C\ p^5 R^e$ 環と J とを架橋結合せる、炭素、ゲルマニウム、ケイ素、リン、または窒素原子含有ラジカルのうちの1つ以上、またはこれらの組み合わせであり；

J は、 $N\ R^f$ 、 O 、 $P\ R^f$ 、および S からなる群より選択されたいずれか1つであり、前記 R^f は、C1~C20のアルキル、アリール、置換されたアルキル、または置換されたアリールである。 50

【0054】

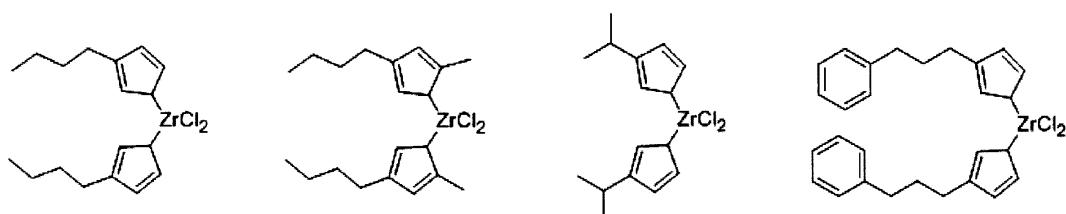
前記化学式5において、mが1の場合は、C p³R^c環とC p⁴R^d環、またはC p⁴R^d環とM²とがB¹によって架橋結合されたブリッジ化合物構造であることを意味し、mが0の場合は、非架橋化合物構造を意味する。

【0055】

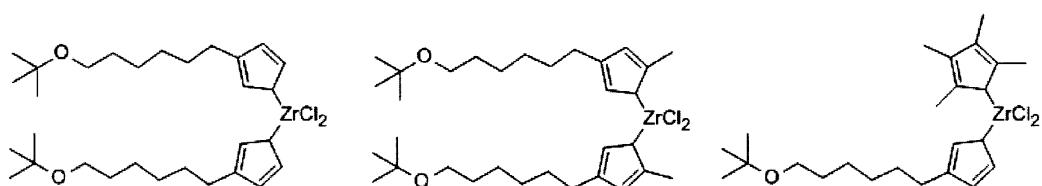
前記化学式4で表されるメタロセン化合物としては、例えば、下記構造式で表される化合物であってもよいが、これにのみ限定されるものではない。

【0056】

【化10】



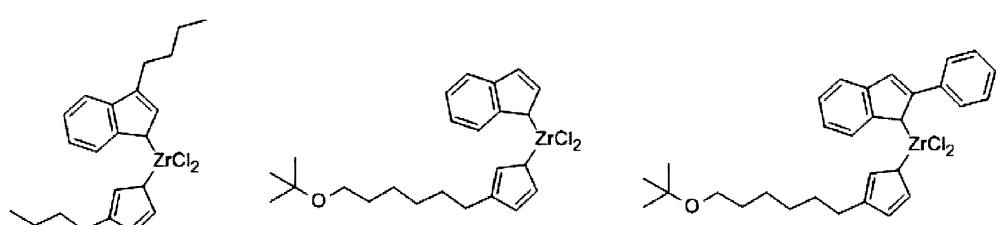
10



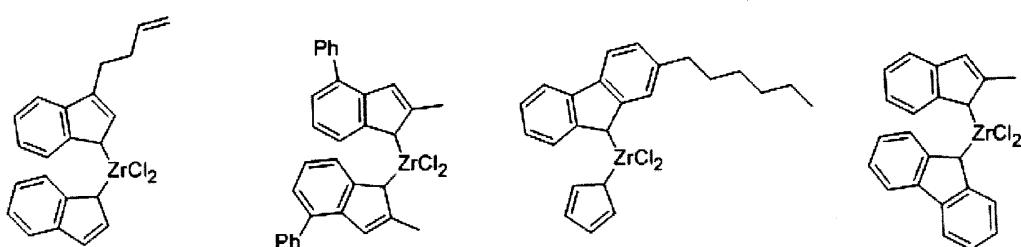
20

【0057】

【化11】



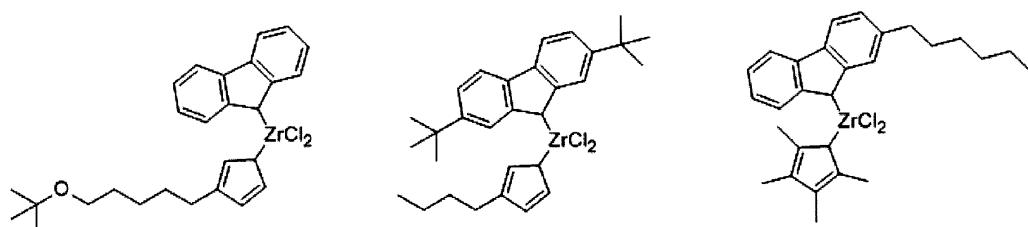
30



40

【0058】

【化12】



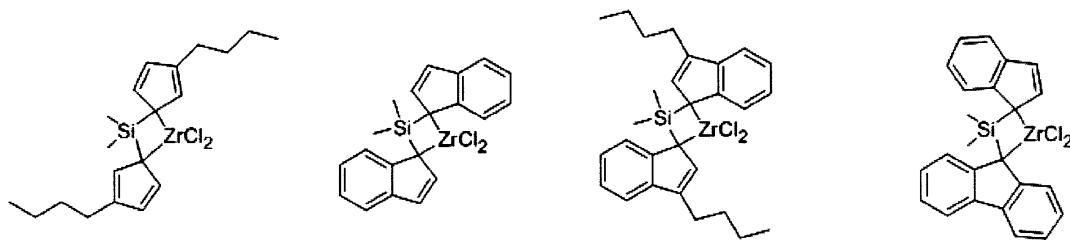
50

【0059】

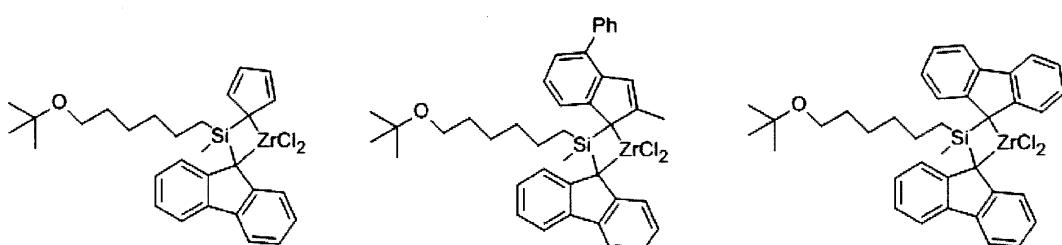
前記化学式5で表されるメタロセン化合物としては、例えば、下記構造式で表される化合物であってもよいが、これにのみ限定されるものではない。

【0060】

【化13】



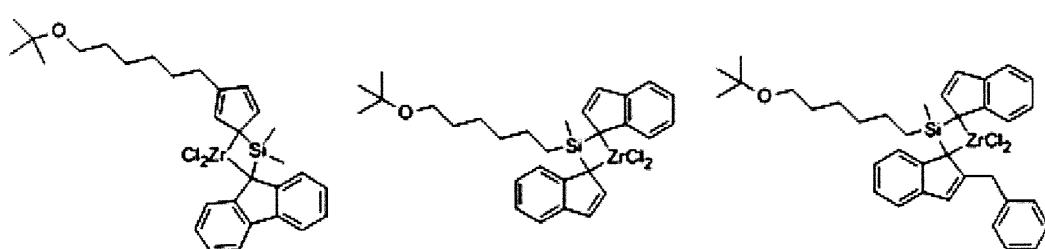
10



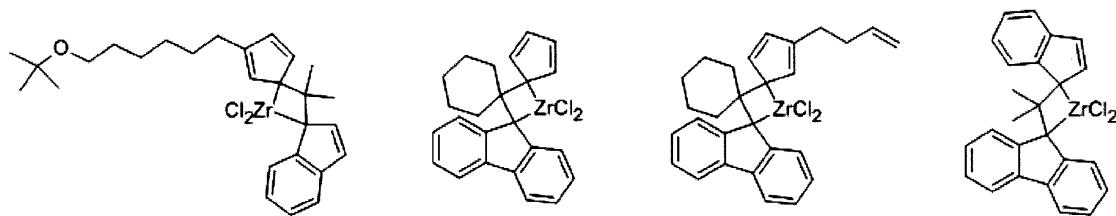
20

【0061】

【化14】



30



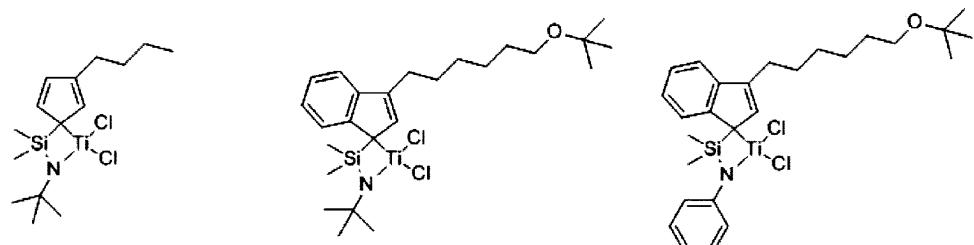
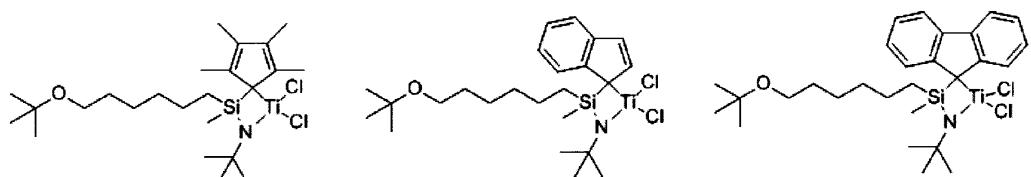
40

【0062】

また、化学式6で表されるメタロセン化合物としては、例えば、下記構造式で表される化合物であってもよいが、これにのみ限定されるものではない。

【0063】

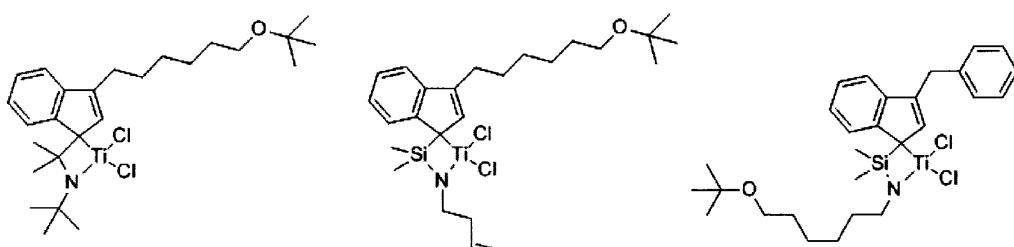
【化15】



10

【0064】

【化16】



20

【0065】

さらに、発明の混成担持メタロセン触媒では、化学式1の使用により、前記メタロセン化合物は、化学式4～6で表される化合物の中から選択される1種のみを含んでいても、高いSCB含有量を有する高分子量のオレフィン系共重合体であり、同時に分子量分布が広くて物性に優れているだけでなく、加工性にも優れたオレフィン重合体を製造することができる。

30

【0066】

本発明に係るポリオレフィンの製造方法において、前記メタロセン化合物を活性化するために、担体に共に担持される助触媒としては、13族金属を含む有機金属化合物であって、一般的なメタロセン触媒下、オレフィンを重合する時に使用できるものであれば特に限定されるものではない。

30

【0067】

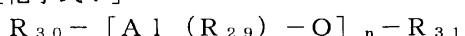
本発明の一実施形態によれば、前記メタロセン触媒に含まれる助触媒は、下記化学式7の化合物からなる群より選択される1種以上を含むことができる。

40

【0068】

【化17】

[化学式7]



【0069】

前記化学式7において、R₂₉、R₃₀およびR₃₁は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数1～20のヒドロカルビル基、およびハロゲンで置換された炭素数1～20のヒドロカルビル基のうちのいずれか1つであり、

50

n は、2 以上の整数である。

【0070】

また、本発明は、必要に応じて、下記化学式 8 のボレート系助触媒をさらに含むことができる。

【0071】

【化18】

[化学式 8]



【0072】

10

前記化学式 8 において、 T^+ は、+1 値の多原子イオンであり、 B は、+3 酸化状態のホウ素であり、 Q は、それぞれ独立に、ヒドリド基、ジアルキルアミド基、ハライド基、アルコキシド基、アリールオキシド基、ヒドロカルビル基、ハロカルビル基、およびハロ-置換されたヒドロカルビル基からなる群より選択され、前記 Q は、20 個以下の炭素を有するが、ただし、1 つ以下の位置において、 Q は、ハライド基である。

【0073】

前記化学式 7 の助触媒は、線状、円形または網状形に繰り返し単位が結合されたアルキルアルミニノキサン系化合物になってもよく、このような助触媒の具体例としては、メチルアルミニノキサン (MAO)、エチルアルミニノキサン、イソブチルアルミニノキサン、またはブチルアルミニノキサンなどが挙げられる。

20

【0074】

また、前記化学式 8 のボレート系助触媒は、三置換されたアンモニウム塩、またはジアルキルアンモニウム塩、三置換されたホスホニウム塩形態のボレート系化合物になってもよい。このような第 2 助触媒の具体例としては、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、メチルジオクタデシルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラフェニルボレート、メチルテトラジシクロオクタデシルアンモニウムテトラフェニルボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N - ジメチル (2, 4, 6 - トリメチルアニリニウム) テトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、メチルジテトラデシルアンモニウムテトラキス (ペンタフェニル) ボレート、メチルジオクタデシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (2 級 - ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチル (2, 4, 6 - トリメチルアニリニウム) テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、ジメチル (t - ブチル) アンモニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラキス (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、または N, N - ジメチル - (2, 4, 6 - トリメチルアニリニウム) テトラキス - (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレートなどの三置換されたアンモニウム塩形態のボレート系化合物；ジオクタデシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェ

30

40

50

ニル)ボレート、ジテトラデシルアンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、またはジシクロヘキシリアンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレートなどのジアルキルアンモニウム塩形態のボレート系化合物；またはトリフェニルホスホニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、メチルジオクタデシルホスホニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、またはトリ(2,6-ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレートなどの三置換されたホスホニウム塩形態のボレート系化合物などが挙げられる。

【0075】

前記メタロセン化合物に含まれる全体遷移金属に対する担体の質量比は、1:10~1:1,000であってもよい。前記質量比で担体およびメタロセン化合物を含む時、最適な形状を示すことができる。10

【0076】

また、助触媒化合物に対する担体の質量比は、1:1~1:100であってもよい。さらに、助触媒化合物に対するメタロセン化合物の質量比は、10:1~1:10、好ましくは5:1~1:5であってもよい。前記質量比で助触媒およびメタロセン化合物を含む時、活性および高分子の微細構造を最適化することができる。

【0077】

そして、前記ポリオレフィンの製造方法において、前記担体としては、表面にヒドロキシ基を含有する担体を使用することができ、好ましくは、乾燥して表面に水分の除去された、反応性が高いヒドロキシ基とシロキサン基を有している担体を使用することができる。20

【0078】

例えば、高温で乾燥したシリカ、シリカ-アルミナ、およびシリカ-マグネシアなどが使用され、これらは通常、 Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 、および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ などの酸化物、炭酸塩、硫酸塩、および硝酸塩成分を含有することができる。

【0079】

前記担体の乾燥温度は、約200~800が好ましく、約300~600がさらに好ましく、約300~400が最も好ましい。前記担体の乾燥温度が約200未満の場合、水分が多すぎて表面の水分と助触媒とが反応し、約800を超える場合には、担体表面の気孔が合わされるにつれて表面積が減少し、さらに、表面にヒドロキシ基が多く無くなり、シロキサン基のみ残るようになって、助触媒との反応サイトが減少するので、好ましくない。30

【0080】

前記担体表面のヒドロキシ基の量は、約0.1~1mmol/gが好ましく、約0.5~1mmol/gの時にさらに好ましい。前記担体表面にあるヒドロキシ基の量は、担体の製造方法および条件または乾燥条件、例えば、温度、時間、真空、またはスプレー乾燥などによって調節することができる。

【0081】

前記ヒドロキシ基の量が約0.1mmol/g未満であれば、助触媒との反応サイトが少なく、約10mmol/gを超えると、担体粒子の表面に存在するヒドロキシ基以外の水分に起因したものである可能性があるので、好ましくない。40

【0082】

前記メタロセン担持触媒において、メタロセン化合物に含まれる全体遷移金属：担体の質量比は、約1:10~1:1,000であってもよい。前記質量比で担体およびメタロセン化合物を含む時、最適な形状を示すことができる。

【0083】

一方、本発明のメタロセン担持触媒は、担体に助触媒を担持させ、これに1種のメタロセン化合物を担持させた後、化学式1の化合物を担持させることにより製造される。各成分の担持方法は、通常のメタロセン担持触媒の製造工程および条件によるので、これに関する追加の説明は省略する。50

【0084】

また、本発明のポリオレフィンの製造方法は、上述した化学式1の化合物は、メタロセンと助触媒とを含む反応器と、化学式1の化合物が投入される反応器を備えた条件、またはメタロセン担持触媒を含む反応器の具備条件に、オレフィン系単量体を供給して重合が進行できる。

【0085】

この時、本発明の一実施形態によれば、オレフィン単量体の重合時、必要に応じて、水素気体を追加的に供給することができる。前記水素気体は、重合初期のメタロセン触媒の急激な反応を抑制する役割を果たして、高分子量ポリオレフィンがより多量に生成できるようにする。したがって、このような水素気体の使用によって、より大きい分子量および広い分子量分布を有するポリオレフィンが効果的に得られる。前記水素気体の投入量は特に制限されず、この分野でよく知られた量で供給可能である。10

【0086】

一方、前記反応器には、反応器内の水分を除去するための有機アルミニウム化合物がさらに投入されて、その存在下で重合反応が進行できる。このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルミニウムジアルキルヒドリド、またはアルキルアルミニウムセスキハライドなどが挙げられ、そのより具体的な例としては、A1(C_2H_5)₃、A1(C_2H_5)₂H、A1(C_3H_7)₃、A1(C_3H_7)₂H、A1(i-C₄H₉)₂H、A1(C_8H_{17})₃、A1($C_{12}H_{25}$)₃、A1(C_2H_5)($C_{12}H_{25}$)₂、A1(i-C₄H₉)($C_{12}H_{25}$)₂、A1(i-C₄H₉)₂H、A1(i-C₄H₉)₃、(C_2H_5)₂A1C1、(i-C₃H₉)₂A1C1、または(C_2H_5)₃A1₂C1₃などが挙げられる。20 このような有機アルミニウム化合物は、反応器に連続的に投入され、適切な水分除去のために、反応器に投入される反応媒質の1kgあたり約0.1~10モルの比率で投入される。

【0087】

一方、一実施形態のポリオレフィンの製造方法において、前記オレフィン系単量体は、エチレン、アルファ-オレフィン、サイクリックオレフィン、二重結合を2個以上有しているジエンオレフィンまたはトリエンオレフィンであってもよい。

【0088】

前記オレフィン系単量体の具体例として、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペントン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-アイトセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、フェニルノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ブタジエン、1,5-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、スチレン、アルファ-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、3-クロロメチルスチレンなどが挙げられ、これらの単量体を2種以上混合して共重合してもよい。30

【0089】

前記重合反応は、1つの連続式スラリー重合反応器、ループスラリー反応器、気相反応器、または溶液反応器を用いて、1つのオレフィン系単量体でホモ重合するか、または2種以上の単量体で共重合して進行させることができる。40

【0090】

また、前記メタロセン担持触媒は、炭素数5~12の脂肪族炭化水素溶媒、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン、およびこれらの異性体と、トルエン、ベンゼンのような芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロベンゼンのような塩素原子で置換された炭化水素溶媒などに溶解するか、希釈して反応系に注入することができる。これに使用される溶媒は、少量のアルキルアルミニウム処理することによって、触媒毒として作用する少量の水または空気などを除去して使用することが好ましく、助触媒をさらに使用して実施することも可能である。

【0091】

上述した一実施形態の製造方法により、重量平均分子量が約100,000～約3,000,000g/mol、あるいは約100,000～約2,000,000g/molからなる高分子量または超高分子量ポリオレフィンを得ることができ、これは分子量分布(PDI、Mw/Mn)が約2～約20、あるいは約3～約15になってもよい。

【0092】

このように、本発明の方法では、メタロセン触媒1種を用いて分子量分布の調節が可能であり、特に比較的に広い分子量分布および非常に高い分子量を有する超高分子量のポリオレフィンを製造することができる。また、本発明は、従来対比少量で助触媒を使用しても重合触媒の活性および共重合性が改善されて、高分子量のポリオレフィンの生成が可能である。

10

【0093】

以下、発明の具体的な実施例により、発明の作用および効果をより詳細に詳述する。ただし、このような実施例は発明の例として示されたものに過ぎず、これによって発明の権利範囲が定められるものではない。

【0094】

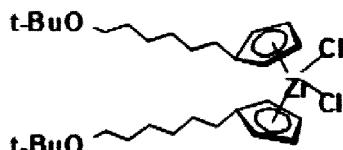
[製造例1]

触媒前駆体(1)(K1)の製造

【0095】

【化19】

20



[K1]

【0096】

6-クロロヘキサノール(6-chlorohexanol)を用いて、文献(Tetrahedron Lett. 2951 (1988))に提示された方法で1-(tert-ブトキシ)-6-クロロヘキサン(e.g., t-ブチル-O-(CH₂)₆-Cl)を製造し、これにNaCpを反応させて、t-ブチル-O-(CH₂)₆-C₅H₅を得た。(収率60%、b.p. 80 / 0.1mmHg)。

30

【0097】

また、-78でt-ブチル-O-(CH₂)₆-C₅H₅をTHFに溶かし、n-BuLiをゆっくり加えた後、室温に昇温させて8時間反応させた。その溶液を再び-78でZrCl₄(THF)₂(1.7g、4.5mmol)/THF(30mL)の懸濁溶液に既に合成されたリチウム塩溶液をゆっくり加え、室温で6時間さらに反応させた。全ての揮発性物質を真空乾燥し、得られたオイル性液体物質にヘキサン溶媒を加えてろ過した。ろ過した溶液を真空乾燥した後、ヘキサンを加えて低温(-20)で沈殿物を誘導した。

40

【0098】

得られた沈殿物を低温でろ過して、白色固体形態の[t-Bu-O-(CH₂)₆-C₅H₅]₂ZrCl₂化合物を得た。(収率92%)

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ = 6.28(t, J = 2.6Hz, 2H), 6.19(t, J = 2.6Hz, 2H), 3.31(t, J = 6.6Hz, 2H), 2.62(t, J = 8Hz), 1.7-1.3(m, 8H), 1.17(s, 9H)

¹³C-NMR(CDCl₃): 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.61, 30.14, 29.18, 27.58, 26.00。

50

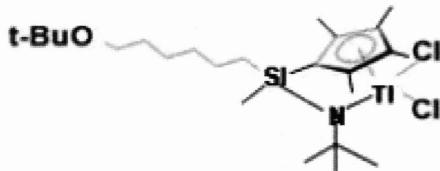
【0099】

[製造例2]

触媒前駆体(2)(t-Bu-O-(CH₂)₆)(CH₃)Si(C₅(CH₃)₄)(t-Bu-N)TiCl₂)(K2)の製造

【0100】

【化20】



10

[K2]

【0101】

常温で50gのMg(s)を10L反応器に加えた後、THF 300mLを加えた。

【0102】

I₂ 0.5g程度を加えた後、反応器の温度を50℃に維持した。反応器の温度が安定化された後、250gの6-t-ブトキシヘキシリクロライド(6-t-butylhexyl chloride)を、供給ポンプ(feeding pump)を用いて5mL/minの速度で反応器に加えた。6-t-ブトキシヘキシリクロライドを加えることによって、反応器の温度が4~5度程度上昇することを観察した。引き続き、6-t-ブトキシヘキシリクロライドを加えながら12時間攪拌した。

20

【0103】

反応12時間後、黒色の反応溶液を得ることができた。生成された黒色の溶液2mLを取った後、水を加えて有機層を得て、¹H-NMRにより6-t-ブトキシヘキサン(6-t-butoxyhexane)を確認することができ、6-t-ブトキシヘキサンからグリニヤール(Gri gnard)反応がよく進行したことが分かった。かくして、6-t-ブトキシヘキシリマグネシウムクロライド(6-t-butylhexyl magnesium chloride)を合成した。

【0104】

30

MgSiCl₃ 500gと1LのTHFを反応器に加えた後、反応器の温度を-20℃まで冷却した。合成した6-t-ブトキシヘキシリマグネシウムクロライド中の560gを、供給ポンプを用いて5mL/minの速度で反応器に加えた。

【0105】

グリニヤール試薬の供給が終わった後、反応器の温度をゆっくり常温に上げながら12時間攪拌した。

【0106】

反応12時間後、白色のMgCl₂塩が生成されることを確認した。ヘキサン4Lを加えて、laboratoryを通して塩を除去してフィルタ溶液を得ることができた。

【0107】

40

得られたフィルタ溶液を反応器に加えた後、70℃でヘキサンを除去して薄黄色の液体を得ることができた。

【0108】

得られた液体を、¹H-NMRにより所望のメチル(6-t-ブトキシヘキシリ)ジクロロシラン(methyl(6-t-butoxyhexyl)dichlorosilane)化合物であることを確認することができた。

【0109】

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.3(t, 2H), 1.5(m, 3H), 1.3(m, 5H), 1.2(s, 9H), 1.1(m, 2H), 0.7(s, 3H)。

【0110】

50

テトラメチルシクロペンタジエン 1 . 2 m o l e (1 5 0 g) と 2 . 4 L の T H F を反応器に加えた後、反応器の温度を - 2 0 に冷却した。 n - B u L i 4 8 0 m L を、供給ポンプを用いて 5 m L / m i n の速度で反応器に加えた。 n - B u L i を加えた後、反応器の温度をゆっくり常温に上げながら 1 2 時間攪拌した。反応 1 2 時間後、当量のメチル (6 - t - プトキシヘキシル) ジクロロシラン (3 2 6 g, 3 5 0 m L) を速やかに反応器に加えた。反応器の温度をゆっくり常温に上げながら 1 2 時間攪拌した。反応 1 2 時間後、 T H F を除去し、 4 L のヘキサンを加えて、 l a b d o r i を通して塩を除去したフィルタ溶液を得ることができた。フィルタ溶液を再び反応器に加えた後、ヘキサンを 7 0 で除去して黄色の溶液を得ることができた。得られた黄色の溶液を、 ¹H - N M R によりメチル (6 - t - プトキシヘキシル) (テトラメチル C p H) t - プチルアミノシラン (m e t h y l (6 - t - b u t o x y h e x y l) (t e t r a m e t h y l C p H) t - b u t y l a m i n o s i l a n e) 化合物であることを確認することができた。

【 0 1 1 1 】

n - B u L i とリガンドジメチル (テトラメチル C p H) t - プチルアミノシラン (d i m e t h y l (t e t r a m e t h y l C p H) t - b u t y l a m i n o s i l a n e) から T H F 溶液で合成した - 7 8 のリガンドのジリチウム塩に、 T i C l ₃ (T H F) ₃ (1 0 m m o l) を速やかに加えた。反応溶液をゆっくり - 7 8 から常温に上げながら 1 2 時間攪拌した。

【 0 1 1 2 】

1 2 時間攪拌後、常温で当量の P b C l ₂ (1 0 m m o l) を反応溶液に加えた後、 1 2 時間攪拌した。 1 2 時間攪拌後、青色を呈する濃黒色の溶液を得ることができた。生成された反応溶液から T H F を除去した後、ヘキサンを加えて生成物をろ過した。得られたフィルタ溶液からヘキサンを除去した後、 ¹H - N M R により所望の [メチル (6 - t - プトキシヘキシル) シリル (5 - テトラメチル C p) (t - プチルアミド)] T i C l ₂ ([m e t h y l (6 - t - b u t o x y h e x y l) s i l y l (5 - t e t r a m e t h y l C p) (t - b u t y l a m i d o)] T i C l ₂) 化合物であることを確認することができた。

【 0 1 1 3 】

¹H - N M R (C D C l ₃) : δ = 3 . 3 (s , 4 H) , 2 . 2 (s , 6 H) , 2 . 1 (s , 6 G) , 1 . 8 ~ 0 . 8 (m) , 1 . 4 (s , 9 H) , 1 . 2 (s , 9 H) , 0 . 7 (3 , 3 H) 。

【 0 1 1 4 】

[製造例 3]

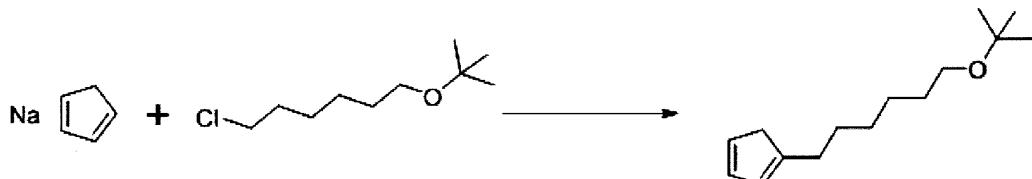
[化合物 1 の製造方法、 t e t h e r M W E と称する]

(1) [t - B u - O (C H ₂) ₆ - C ₅ H ₄] ₂ T i C l ₂ の合成

【 0 1 1 5 】

【 化 2 1 】

[反応式 1]



【 0 1 1 6 】

6 - クロロヘキサノール (6 - c h l o r o h e x a n o l) を用いて、文献 (T e t r a h e d r o n L e t t . 2 9 5 1 (1 9 8 8)) に提示された方法で製造された 1 - (t e r t - プトキシ) - 6 - クロロヘキサン (e . g . , t - プチル - O - (C H ₂) ₆ - C l) を反応に使用した。

【 0 1 1 7 】

10

20

30

40

50

NaC_5H_5 （以下、 NaCp ）1.4 g (15 mmol) を乾燥したフラスコに入れて THF 50 ml に溶かした後、これを 1-(tert-ブトキシ)-6-クロロヘキサン (1-(tert-butoxy)-6-chlorohehexane) 1.92 g (10 mmol) と 5 時間反応させて、1-(6-(tert-ブトキシ)ヘキシリ)シクロペンタ-1,3-ジエン (1-(6-(tert-butoxy)hexyl)cyclopenta-1,3-diene, t-Bu-O(CH_2)₆- C_5H_5)を得た（収率 100%）。

【0118】

前記合成した 1-(6-(tert-ブトキシ)ヘキシリ)シクロペンタ-1,3-ジエン 2.0 g (9.0 mmol) を、-78°で $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ (1.5 g, 4.5 mmol) / THF (30 ml) のサスペンション (suspension) 溶液にゆっくり加えた後、室温で 6 時間さらに反応させて、最終反応生成液を得た。 10

【0119】

前記反応生成液をシュレンクガラスフィルタ (schlenk glass filter) 下でろ過して塩を除去した後、ろ過した溶液を真空乾燥させて溶媒を全て除去した。以降、溶媒の除去された結果物に再びヘキサンを加えて、低温 (-20°) で沈澱を誘導した。得られた [$\text{t-Bu-O}(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_4$]₂ TiCl_2 の測定された¹H NMR データは次の通りであった。

【0120】

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 6.28 (t, J = 2.6 Hz, 2 H), 6.19 (t, J = 2.6 Hz, 2 H), 3.31 (t, J = 6.6 Hz, 2 H), 2.62 (t, J = 8 Hz, 2 H), 1.7-1.3 (m, 8 H), 1.17 (s, H)。 20

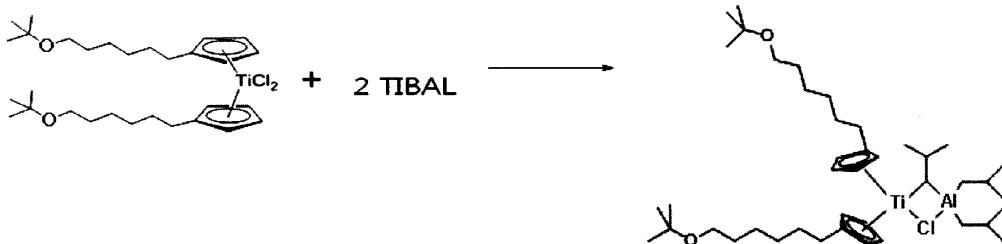
【0121】

(2) 化合物 1 の製造

【0122】

【化22】

[反応式 2]



【0123】

250 ml 丸底フラスコに、 $[\text{t-Bu-O}(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{TiCl}_2$ 0.66 g およびヘキサン 50 mL を順次に投入した後、攪拌した。これにトリイソブチルアルミニウム 6 mL を投入し、常温で 3 日間攪拌した後、溶媒を真空で除去して、青色混合物を得た。この混合物はチタンが還元された状態であって酸化したり色が変化しなかった。以下、前記青色混合物は精製過程なくそのまま使用された。 40

【0124】

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ = 7.31 (br s, 10 H), 2.43 (d, 4 H), 1.95-1.2 (m, 28 H), 1.2-0.9 (m, 19 H)。 40

【0125】

[製造例 4]

メタロセン担持触媒の製造

次の方法のように、担体に製造例 1 の触媒前駆体 (1) と製造例 3 の化合物 1 (tert-

50

h e r M W E) を担持させて、担持触媒を製造した。

【0126】

(担体の乾燥)

シリカ (Grace Division 社製、 S Y L O P O L 9 4 8) を、 4 0 0 の温度で 12 時間真空を加えた状態で脱水した。

【0127】

(担持触媒の製造)

室温のガラス反応器にトルエン溶液 1 0 0 m L を入れて、準備されたシリカ 1 0 g を投入した後、反応器の温度を 4 0 に上げながら攪拌した。シリカを十分に分散させた後、 1 0 重量 % メチルアルミニノキサン (M A O) / トルエン溶液 6 0 . 6 m L を反応器に投入し、 8 0 に温度を上げた後、 2 0 0 r p m で 1 6 時間攪拌した。
10

【0128】

以降、温度を再び 4 0 に下げた後、十分な量のトルエンで洗浄して、反応しないアルミニウム化合物を除去した。再び 1 0 0 m L のトルエンを満たした。そして、前記製造例 1 で製造した触媒前駆体 (1) 0 . 5 m m o l を反応器に投入して 1 時間攪拌した後、投入量が 0 . 1 m o l % となるように、前記実施例 1 で製造した化合物 1 (t e t h e r M W E) 0 . 0 5 m m o l を投入して 2 時間攪拌した。反応が終わった後、攪拌を止めて、トルエン層を分離して除去した後、 4 0 で減圧し、残っているトルエンを除去して、オレフィン担持触媒を製造した。

【0129】

20

[製造例 5]

メタロセン担持触媒の製造

担体に製造例 1 の触媒前駆体 (1) 0 . 5 m m o l と実施例 1 の化合物 1 (t e t h e r M W E) 0 . 1 5 m m o l を担持させることを除けば、製造例 4 と同様の方法で担持メタロセン触媒を製造した。

【0130】

[製造例 6]

メタロセン担持触媒の製造

担体に製造例 1 の触媒前駆体 (1) 0 . 5 m m o l と実施例 1 の化合物 1 (t e t h e r M W E) 0 . 2 5 m m o l を担持させることを除けば、製造例 4 と同様の方法で担持メタロセン触媒を製造した。
30

【0131】

[製造例 7]

メタロセン担持触媒の製造

担体に製造例 2 の触媒前駆体 (2) 0 . 5 m m o l と実施例 1 の化合物 1 (t e t h e r M W E) 0 . 0 5 m m o l を担持させることを除けば、製造例 4 と同様の方法で担持メタロセン触媒を製造した。

【0132】

[製造例 8]

メタロセン担持触媒の製造

担体に製造例 2 の触媒前駆体 (2) 0 . 5 m m o l と実施例 1 の化合物 1 (t e t h e r M W E) 0 . 1 5 m m o l を担持させることを除けば、製造例 4 と同様の方法で担持メタロセン触媒を製造した。
40

【0133】

[製造例 9]

メタロセン担持触媒の製造

担体に製造例 2 の触媒前駆体 (2) 0 . 5 m m o l と実施例 1 の化合物 1 (t e t h e r M W E) 0 . 2 5 m m o l を担持させることを除けば、製造例 4 と同様の方法で担持メタロセン触媒を製造した。

【0134】

50

[比較製造例 1]

メタロセン担持触媒の製造

次の方法のように、担体に製造例 1 の触媒前駆体（1）のみを担持させて、担持メタロセン触媒を製造した。

【 0 1 3 5 】

(担体の乾燥)

シリカ (Grace Division 社製、SYLOPOL 948) を、400 の温度で12時間真空を加えた状態で脱水した。

【 0 1 3 6 】

(担持触媒の製造)

室温のガラス反応器にトルエン溶液100mLを入れて、準備されたシリカ10gを投入した後、反応器の温度を40に上げながら攪拌した。シリカを十分に分散させた後、10重量%メチルアルミニノキサン(MAO) / トルエン溶液60.6mLを反応器に投入し、80に温度を上げた後、200rpmで16時間攪拌した。

【 0 1 3 7 】

以降、温度を再び40に下げた後、十分な量のトルエンで洗浄して、反応しないアルミニウム化合物を除去した。再び100mLのトルエンを満たし、前記製造例1で製造した触媒前駆体(1)0.5mmolを投入して2時間攪拌した。反応が終わった後、攪拌を止めて、トルエン層を分離して除去した後、40で減圧し、残っているトルエンを除去して、オレフィン担持触媒を製造した。

【 0 1 3 8 】

[比較製造例 2]

担体に製造例1の触媒前駆体(1)の代わりに、製造例2の触媒前駆体(2)のみを担持させることを除けば、比較製造例1と同様の方法で担持触媒を製造した。

【 0 1 3 9 】

[比較例 1]

溶液重合

Ar下、触媒前駆体(1)(20μmol)をフラスコに入れて、20mLのトルエンを入れて攪拌して、1mM触媒溶液を作った。

【 0 1 4 0 】

300mL容量のアンドリュボトル(Andrew bottle)を2つ準備して、インペラパート(impel ler part)と組立てた後、グローブボックス内で内部をアルゴンに置換した。グローブボックス処理が終わったアンドリュボトルの内部に(少量のTMAが施されている)、それぞれ180mLのトルエンを入れて、10mLのMAO(10重量%トルエン)溶液を注入した。

【 0 1 4 1 】

1mM触媒溶液(トルエン)5mL(5μmol)を反応器に注入した。それを90に加熱されたオイル槽に浸漬したまま、機械式攪拌機(mechanical stirrer)でボトルの上部を固定させた後、2個のアンドリュボトルのうちの1つに、共単量体として用いる1-ヘキサンを5mL注入した。ボトルの内部をエチレン気体で3回バージした後、エチレンバルブを開けて、機械式攪拌機(mechanical stirrer)を稼働させて、500rpmで30分間反応させた。反応中、容器内部のvortex lineを隨時確認して、このlineがflatになった場合、早期に反応を終了した。反応後には常温まで温度を下げた後、容器内部の気体を排気(vent)させた。そして、約400mLのエタノールに内容物を注ぎ込んで1時間程度攪拌した後、ろ過(filtration)を経て得られた高分子を60にセットされた真空オーブンにて20時間乾燥させた。得られた高分子は、質量を計算してこれから触媒の活性を算出し、10mgのサンプルを取ってGPC分析を行い、分子量と分布程度を確認した。

【 0 1 4 2 】

つまり、得られたポリオレフィンに対して触媒活性、MwおよびPDIを測定し、その

10

20

30

40

50

結果を表1に示した。

【0143】

[比較例2]

重合時、触媒前駆体(1)1mmol対比0.1mol%となるように、テッペ試薬($(C_5H_5)_2TiCH_2ClAl(CH_3)_2$)を他のラインを通して反応器に追加的に供給したことを除けば、比較例1と同様の方法でポリオレフィンを製造した。

【0144】

得られたポリオレフィンに対して触媒活性、MwおよびPDIを測定し、その結果を表1に示した。

【0145】

10

[比較例3]

製造例1の触媒前駆体(1)の代わりに製造例2の触媒前駆体(2)を用いたことを除けば、比較例1と同様の方法でポリオレフィンを製造した。

【0146】

得られたポリオレフィンに対して触媒活性、MwおよびPDIを測定し、その結果を表1に示した。

【0147】

[比較例4]

重合時、触媒前駆体(2)1mmol対比0.1mol%となるように、テッペ試薬($(C_5H_5)_2TiCH_2ClAl(CH_3)_2$)を他のラインを通して反応器に追加的に供給したことを除けば、比較例1と同様の方法でポリオレフィンを製造した。

20

【0148】

得られたポリオレフィンに対して触媒活性、MwおよびPDIを測定し、その結果を表1に示した。

【0149】

[実施例1]

重合時、触媒前駆体(1)1mmol対比0.1mol%となるように、製造例3の化合物1(tether MWE)を他のラインを通して反応器に追加的に供給したことを除けば、比較例1と同様の方法でポリオレフィンを製造した。

【0150】

30

得られたポリオレフィンに対して触媒活性、MwおよびPDIを測定し、その結果を表1に示した。

【0151】

[実施例2]

重合時、触媒前駆体(2)1mmol対比0.1mol%となるように、製造例3の化合物1(tether MWE)を他のラインを通して反応器に追加的に供給したことを除けば、比較例1と同様の方法でポリオレフィンを製造した。

【0152】

得られたポリオレフィンに対して触媒活性、MwおよびPDIを測定し、その結果を表1に示した。

40

【0153】

[実施例3]

重合時、触媒前駆体(1)1mmol対比0.05mol%となるように、製造例3の化合物1(tether MWE)を他のラインを通して反応器に追加的に供給したことを除けば、実施例1と同様の方法でポリオレフィンを製造した。

【0154】

得られたポリオレフィンに対して触媒活性、MwおよびPDIを測定し、その結果を表1に示した。

【0155】

[実施例4]

50

重合時、触媒前駆体(2) 1 mmol 対比 0.05 mol% となるように、製造例3の化合物1(tether MWE)を他のラインを通して反応器に追加的に供給したことを除けば、実施例2と同様の方法でポリオレフィンを製造した。

【0156】

得られたポリオレフィンに対して触媒活性、MwおよびPDIを測定し、その結果を表1に示した。

【0157】

【表1】

触媒	溶液重合				
	助触媒/mol% (重合時添加)		活性 (kgPE/mmol/hr)	Mw	PDI
	Tether MWE	テッ ベ試 薬			
実施例1	触媒前駆体(1)	0.1	-	6.4	101,000
実施例2	触媒前駆体(2)	0.1	-	4.8	277,200
実施例3	触媒前駆体(1)	0.05	-	7.2	88,000
実施例4	触媒前駆体(2)	0.05	-	6.1	237,000
比較例1	触媒前駆体(1)	-	-	6.9	63,000
比較例2	触媒前駆体(1)	-	0.1	5.9	69,000
比較例3	触媒前駆体(2)	-	-	5.0	200,000
比較例4	触媒前駆体(2)	-	0.1	3.8	234,000

【0158】

前記表1から明らかなように、本発明の実施例1～4は、全般的に分子量が高くかつ、分子量分布が広いポリオレフィンが製造されたことが分かる。

【0159】

特に、従来のテッベ試薬を0.1 mol% 使用した時、溶液重合における分子量増大効果がわずかであるのに対し、本発明は、テッベ試薬と同量を使用した時、分子量増大効果が非常に大きくなつた。また、本発明の実施例3および4から明らかなように、本発明は、tether MWEの使用量を減少させても優れた効果を示し得ることを確認した。

【0160】

反面、比較例1は、触媒活性が本願と類似していても、ポリオレフィンの分子量が低く、分子量分布が狭かった。また、比較例2は、添加剤としてテッベ試薬を用いて分子量分布を広げようとしたが、本願の実施例2より低く、ポリオレフィンの分子量も低かった。そして、比較例3は、ポリオレフィンの分子量が高いが、分子量分布がさらに狭くなつた。また、比較例4の場合、高分子量を示すが、触媒活性が過度に低く、分子量分布も狭くなつた。

【0161】

[実施例5～10および比較例5～6]

スラリー重合(半回分エチレンホモ重合)

前記製造例4～9および比較製造例1～4のそれぞれの担持触媒30mgをドライボックスで定量して50mLのガラス瓶にそれぞれ入れた後、ゴム隔膜で密封してドライボックスから取り出し、注入する触媒を準備した。

【0162】

重合は、機械式攪拌機付きの、温度調節可能で高压で用いられる2L金属合金反応器を行つた。この時、比較例7、8の場合、比較製造例1および2の担持触媒を用い、重合時、製造例3の化合物1を他のラインを通して反応器に供給した。

10

20

30

40

50

【0163】

この反応器に 1 . 0 mmol のトリエチルアルミニウムが入っているヘキサン 1 . 2 L を注入し、前記準備したそれぞれの担持触媒を反応器に空気の接触なく投入した後、80 で気体エチレン単量体を 40 Kgf / cm² の圧力で継続して加えながら 1 時間重合した。重合の終結は先に攪拌を止めた後、エチレンを排気させて除去することにより完了させた。これから得られた重合体は、重合溶媒をろ過させて大部分を除去した後、80 の真空オーブンにて 4 時間乾燥させた。

【0164】

得られたポリオレフィンに対して触媒活性、Mw および PDI を測定し、その結果を表 2 に示した。
10

【0165】**[比較例 7 ~ 8]**

前記実施例 5 ~ 10 および比較例 5 ~ 6 のスラリー重合条件と同一であるが、各化合物の投入時、製造例 3 の化合物 (tether MW E) を反応器に追加的に供給して重合した。

【0166】

得られたポリオレフィンに対して触媒活性、Mw および PDI を測定し、その結果を表 2 に示した。

【0167】**[比較例 9 ~ 10]**

前記実施例 5 ~ 10 および比較例 5 ~ 6 のスラリー重合条件と同一であるが、各化合物の投入時、テッペ試薬 ((C₅H₅)₂TiCH₂ClAl(C₂H₅)₂) を反応器に追加的に供給して重合した。
20

【0168】

得られたポリオレフィンに対して触媒活性、Mw および PDI を測定し、その結果を表 2 に示した。

【0169】

【表2】

触媒	担持触媒のスラリー重合				
	助触媒/mol%		活性 (kgPE/mmol/hr)	Mw	PDI
	Tether MWE	テッ ベ試 薬			
実施例 5 (担体/ 触媒前駆体(1))	製造例 4 0.1	-	14.8	567,000	3.8
実施例 6 (担体/ 触媒前駆体(1))	製造例 5 0.3	-	12.2	683,500	4.4
実施例 7 (担体/ 触媒前駆体(1))	製造例 6 0.5	-	8.8	977,120	6.1
実施例 8 (担体/ 触媒前駆体(2))	製造例 7 0.1	-	2.6	1,207,200	3.2
実施例 9 (担体/ 触媒前駆体(2))	製造例 8 0.3	-	2.3	1,665,400	3.9
実施例 10 (担体/ 触媒前駆体(2))	製造例 9 0.5	-	1.1	1,899,900	4.9
比較例 5 (触媒前駆体(1))	比較製造例 1 -	-	15.1	167,100	2.1
比較例 6 (触媒前駆体(2))	比較製造例 2 -	-	2.4	1,133,300	2.2
比較例 7 (担体/触媒前駆体 (1))	比較製造例 1 重合時 添加 0.1	-	10.2	913,000	2.8
比較例 8 (担体/触媒前駆体 (2))	比較製造例 2 重合時 添加 0.1	-	2.1	1,660,700	2.5
比較例 9 (担体/ 触媒前駆体(1))	比較製造例 1 -	0.1	14.0	173,000	2.8
比較例 10 (担体/ 触媒前駆体(2))	比較製造例 2 -	0.1	1.2	1,667,300	2.8

10

20

30

40

【0170】

前記表2からみると、本発明の実施例5～10は、スラリー重合時、1つの反応器で化学式1が担持されたメタロセン触媒を用いることによって、反応器に別途の添加剤を使用しなくても、比較例5～10に比べて、多様な触媒活性を示すことはもちろん、広い分子量分布および高分子量を有するポリオレフィンが製造されることを確認することができる。したがって、本発明は、従来よりさらに効果的に化学式1を担体に担持することによって、メタロセン担持触媒の性能向上を図ることができ、これによって、多様な領域帯の分子量分布を有する高分子を提供することができる。

【0171】

以上、本発明の内容の特定部分を詳細に記述したが、当業界における通常の知識を有す

50

る者にとって、このような具体的記述は単に好ましい実施態様に過ぎず、これによって、本発明の範囲が制限されるものではない点は明らかであろう。したがって、本発明の実質的な範囲は添付した請求項とそれらの等価物によって定義されるというであろう。

フロントページの続き

(72)発明者 チョ、キヨン - チン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 チエ、イ - ョン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 イ、キ - ス

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 クォン、ヒョン - ョン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ユ、ヨン - ソク

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 小出 直也

(56)参考文献 國際公開第2015/076618 (WO, A1)

特開2000-239310 (JP, A)

特表2014-505771 (JP, A)

韓国公開特許第10-2013-0019793 (KR, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60 - 4/70

C08F 6/00 - 246/00

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)