

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6511061号  
(P6511061)

(45) 発行日 令和1年5月8日 (2019. 5. 8)

(24) 登録日 平成31年4月12日 (2019. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 17/00 (2006. 01)

C O 7 F 17/00 C S P

C O 8 F 4/6592 (2006. 01)

C O 8 F 4/6592

C O 8 F 10/00 (2006. 01)

C O 8 F 10/00 5 1 O

C O 7 F 7/00 (2006. 01)

C O 7 F 7/00 A

C O 7 F 7/12 (2006. 01)

C O 7 F 7/12 V

請求項の数 12 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2016-547061 (P2016-547061)  
 (86) (22) 出願日 平成27年1月28日 (2015. 1. 28)  
 (65) 公表番号 特表2018-505124 (P2018-505124A)  
 (43) 公表日 平成30年2月22日 (2018. 2. 22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/000923  
 (87) 国際公開番号 W02016/122017  
 (87) 国際公開日 平成28年8月4日 (2016. 8. 4)  
 審査請求日 平成29年7月28日 (2017. 7. 28)

(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, ヨンドウ  
 ンポグ, ヨイーデロ 128  
 (74) 代理人 110000040  
 特許業務法人池内アンドパートナーズ  
 (72) 発明者 イ、ヨン－ホ  
 大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ  
 －ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
 ・パーク  
 (72) 発明者 チョ、キョン－チン  
 大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ  
 －ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
 ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタロセン化合物、これを含む触媒組成物およびこれを用いるオレフィン系重合体の製造方法

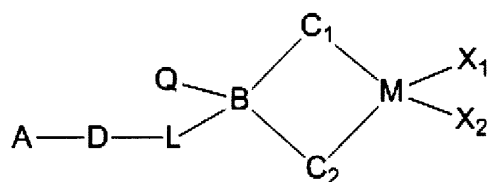
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表されるメタロセン化合物。

【化 2 1】

[化学式 1]



上記化学式 1 において、

A は、C 1 ～ C 2 0 のアルキル基であり；

D は、- O - であり；

L は、C 4 ～ C 8 の直鎖アルキレン基であり；

B は、シリコンであり；

Q は、C 1 ～ C 2 0 のアルキル基であり；

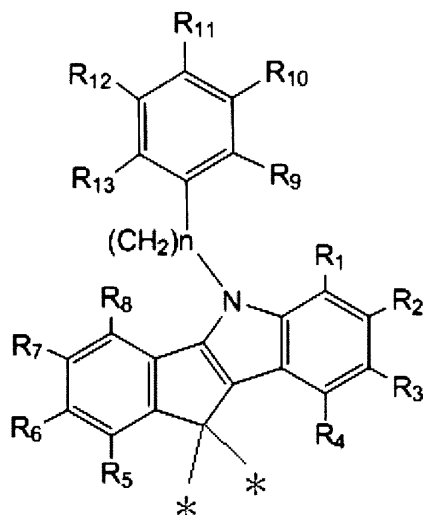
M は、4 族遷移金属であり；

$X_1$ および $X_2$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲンであり；

$C_1$ および $C_2$ は、互いに同一または異なり、前記 $C_1$ および $C_2$ のうちの少なくとも一つは下記化学式2で表され（ただし、式中\*で示す結合は化学式1におけるBおよびMとそれぞれ結合するための結合手である）、残り一つは下記式（a）、式（b）、式（c）、式（d）または式（e）で表される基であり、これらはC1～C20のアルキル基、C3～C20のシクロアルキル基、C6～C20のアリール基、C7～C20のアルキルアリール基、またはC7～C20のアリールアルキル基で置換されてもよく；

【化22】

[化学式2]



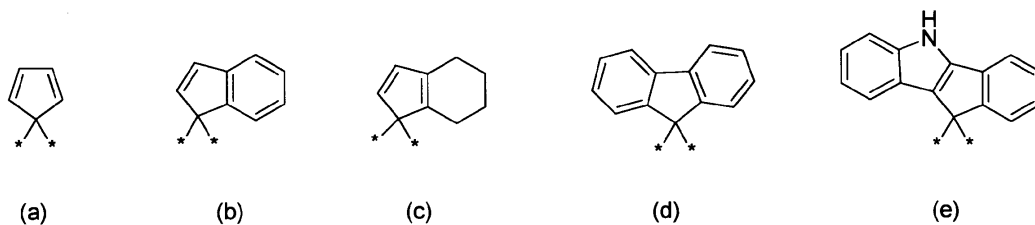
上記化学式2において、

$n$ は、1～5の整数であり；

$R_1 \sim R_8$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、C1～C20のアルキル基、またはC1～C20のアルコキシ基であり；

$R_9 \sim R_{13}$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、またはフッ素であり、前記 $R_9 \sim R_{13}$ のうちの少なくとも一つはフッ素である。

【化23】



（ただし、式中\*で示す結合は化学式1におけるBおよびMとそれぞれ結合するための結合手である）

【請求項2】

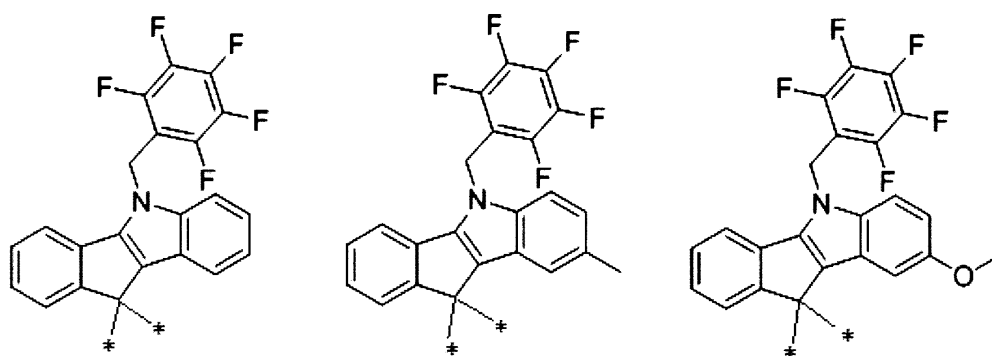
前記化学式2の $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立して水素、メチル基、またはメトキシ基である請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項3】

前記化学式2は、下記構造式のうちの一つである請求項1または2に記載のメタロセン

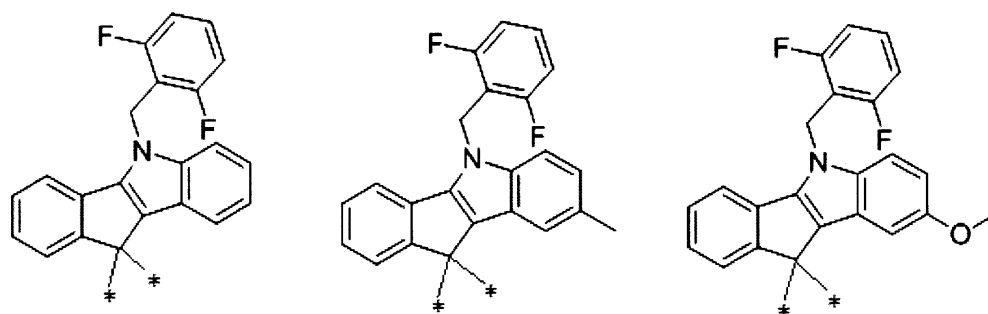
化合物。

【化 2 4】



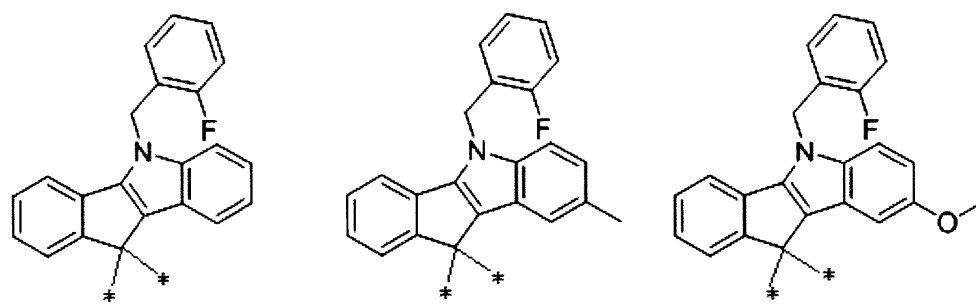
10

【化 2 5】



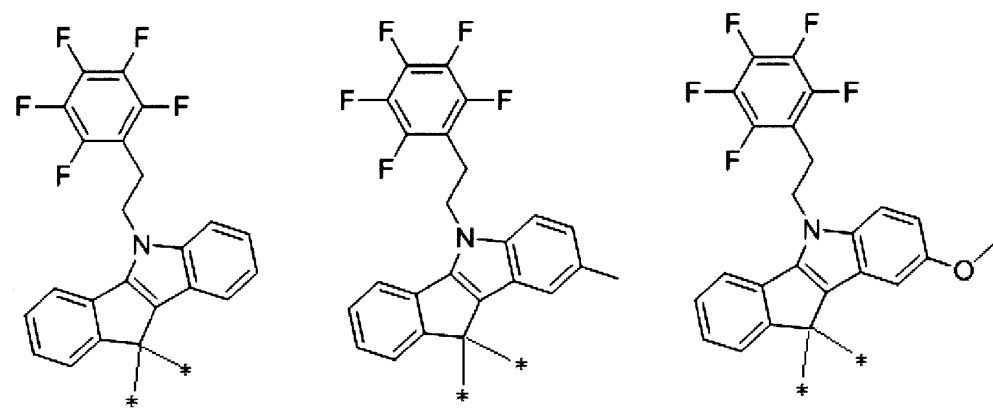
20

【化 2 6】



30

## 【化 2 7】



10

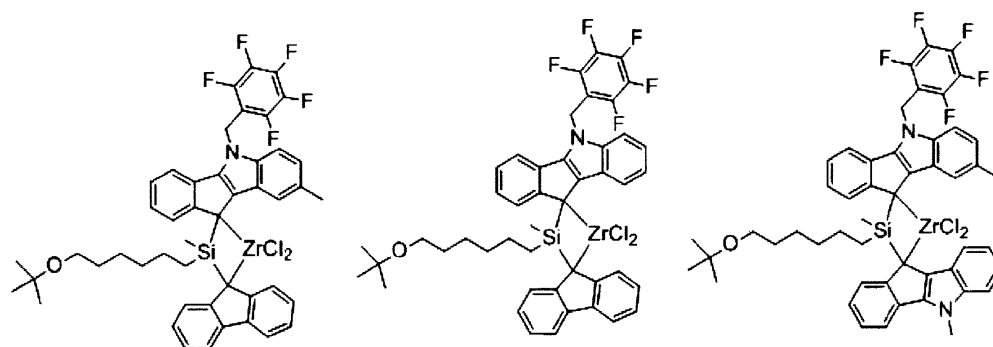
(ただし、式中\*で示す結合は化学式1におけるBおよびMとそれぞれ結合するための結合手である)

## 【請求項4】

前記化学式1で表される化合物は、下記構造式のうちの一つである請求項1～3のいずれか一項に記載のメタロセン化合物。

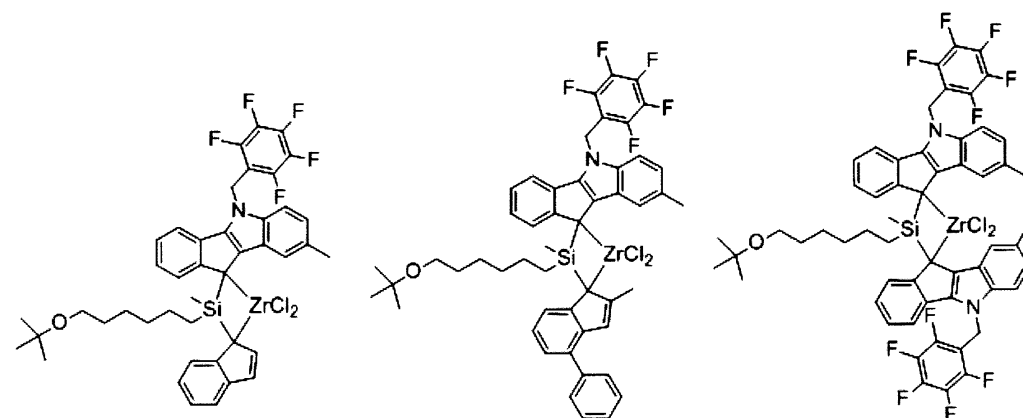
20

## 【化 2 8】



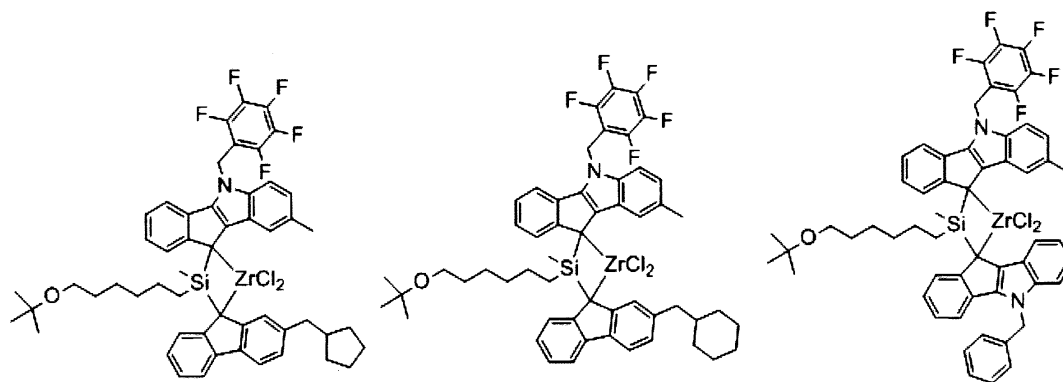
30

## 【化 2 9】



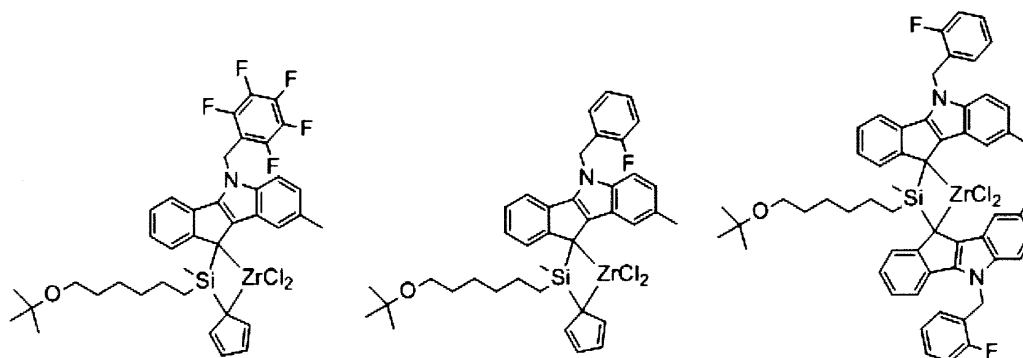
40

## 【化 3 0】



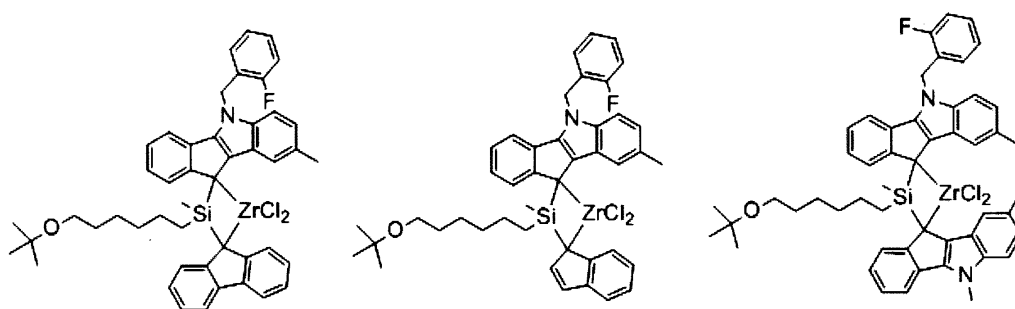
10

## 【化 3 1】



20

## 【化 3 2】



30

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項のメタロセン化合物および助触媒を含む触媒組成物。

## 【請求項 6】

前記助触媒は、下記の化学式 3、化学式 4 または化学式 5 で表される化合物のうちの 1 種以上を含む請求項 5 に記載の触媒組成物。

[ 化学式 3 ]

- [ A 1 ( R 1 4 ) - O ]<sub>m</sub> -

上記化学式 3 において、

R 1 4 は、互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立してハロゲン；炭素数 1 ~ 20 の炭化水素；またはハロゲンで置換された炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり；

40

50

mは、2以上の整数であり；

〔化学式4〕

$J(R14)_3$

上記化学式4において、

R14は、前記化学式3で定義された通りであり；

Jは、アルミニウムまたはボロンであり；

〔化学式5〕

$[E-H]^+[ZA'^4]^-$ または $[E]^+[ZA'^4]^-$

上記化学式5において、

Eは、中性または陽イオン性ルイス酸であり；

Hは、水素原子であり；

Zは、13族元素であり；

A'は、互いに同一または異なっているが、それぞれ独立して1以上の水素原子がハロゲン、炭素数1～20の炭化水素、アルコキシまたはフェノキシで置換または非置換された炭素数6～20のアリール基または炭素数1～20のアルキル基である。

【請求項7】

前記触媒組成物は、担体に担持された形態のものである請求項5または6に記載の触媒組成物。

【請求項8】

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1種以上である請求項7に記載の触媒組成物。

【請求項9】

請求項5～8のいずれか一項による触媒組成物の存在下でオレフィン系単量体を重合する段階を含むオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項10】

前記重合は、溶液重合工程、スラリー工程または気相工程によって行われる請求項9に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項11】

前記オレフィン系単量体は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、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-ヘキサデセンおよび1-エイコセンからなる群より選択される1種以上である請求項9または10に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項12】

製造されたオレフィン重合体の分子量分布が3～20である、請求項9～11のいずれか一項に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なメタロセン化合物、これを含む触媒組成物およびこれを用いるオレフィン系重合体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ダウ(Dow)社が1990年代初期 $[Me_2Si(Me_4C_5)NtBu]TiCl_2$ (Constrained-Geometry Catalyst、以下、CGCと略称する)を発表し(米国特許登録第5,064,802号)、エチレンとアルファ-オレフィンの共重合反応において前記CGCが既存まで知られたメタロセン触媒に比べて優れた側面は大きく次のように2つに要約することができる：(1)高い重合温度でも高い活性度を示しながら高分子量の重合体を生成し、(2)1-ヘキセンおよび1-オクテンのような立体的障害が大きいアルファ-オレフィンの共重合性も非常に優れるという点である。

10

20

30

40

50

その他にも重合反応時、C G Cの様々な特性が次第に知られるにつれて、その誘導体を合成して重合触媒として使用しようとする努力が学界および産業界で活発に行われた。

【0003】

リガンドとしてシクロペンタジエニル基を一つまたは二つ有している4族遷移金属化合物をメチルアルミノキサンやボロン化合物で活性化させてオレフィン重合の触媒として用いることができる。このような触媒は、従来のチーグラ-ナッタ触媒が実現できない独特の特性を示す。

【0004】

即ち、このような触媒を用いて得られた重合体は分子量分布が狭くアルファオレフィンや環状オレフィンのような第2単量体に対する反応性がよりよく、重合体の第2単量体分布も均一である。また、メタロセン触媒内のシクロペンタジエニルリガンドの置換体を変化させることによりアルファオレフィンを重合する時に高分子の立体選択性を調節することができ、エチレンと他のオレフィンを共重合する時に共重合程度、分子量、および第2単量体分布などを容易に調節することができる。

【0005】

一方、メタロセン触媒は従来のチーグラ-ナッタ触媒に比べて価格が高いため、活性が良い場合に経済的価値がある。第2単量体に対する反応性が良ければ少量の第2単量体の投入でも第2単量体が多く入った重合体を得ることができる利点がある。

【0006】

多くの研究者が多様な触媒を研究した結果、一般にブリッジされた触媒が第2単量体に対して反応性が良いということが判明した。今まで研究されたブリッジされた触媒はブリッジ形態によって大きく三つに分類される。第一は、アルキルハライドのような求電子剤とインデンやフルオレンなどとの反応によって二つのシクロペンタジエニルリガンドがアルキレンジブリッジで連結された触媒であり、第二は、 $-SiR_2-$ によって連結されたシリコンブリッジされた触媒、および第三は、フルベンとインデンやフルオレンなどとの反応から得られたメチレンブリッジされた触媒がそれである。

【0007】

しかし、前記試みの中で実際に商業工場に適用されている触媒は少数であり、より向上した重合性能を示す触媒の製造が依然として要求される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第5,064,802号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

前記従来の技術の問題点を解決するために、本発明は、活性に優れて高分子量のオレフィン系重合体を生成することができるメタロセン化合物、これを含む触媒組成物、これを用いるオレフィン系重合体の製造方法およびこれを用いて製造されたオレフィン系重合体を提供することを目的とする。

【0010】

特に、担体への担持時にも高い重合活性を示し、水素反応性が低くて水素が存在する状況でも高い活性が維持され高分子量のオレフィン系重合体を重合することができるメタロセン化合物、これを含む触媒組成物、これを用いるオレフィン系重合体の製造方法およびこれを用いて製造されたオレフィン系重合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、下記化学式1で表されるメタロセン化合物を提供する。

【0012】

10

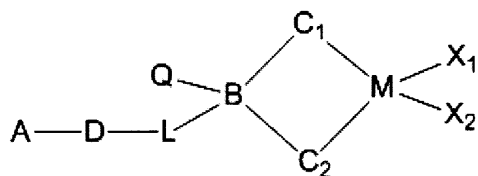
20

30

40

## 【化 1】

〔化学式 1〕



## 【 0 0 1 3 】

上記化学式 1 において、

10

A は、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキル基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルケニル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> のアリール基、C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキルアリール基、C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub> のアリールアルキル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルコキシ基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルコシアルキル基、C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> のヘテロシクロアルキル基、または C<sub>5</sub> ~ C<sub>20</sub> のヘテロアリール基であり；

D は、- O -、- S -、- N ( R ) - または - Si ( R ) ( R ' ) - であり、ここで、R および R ' は互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、ハロゲン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキル基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルケニル基、または C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> のアリール基であり；

L は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> の直鎖または分枝鎖アルキレン基であり；

B は、炭素、シリコンまたはゲルマニウムであり；

20

Q は、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキル基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルケニル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> のアリール基、C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキルアリール基、または C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub> のアリールアルキル基であり；

M は、4 族遷移金属であり；

X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は、互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキル基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルケニル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> のアリール基、ニトロ基、アミド基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキルシリル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルコキシ基、または C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のスルホネート基であり；

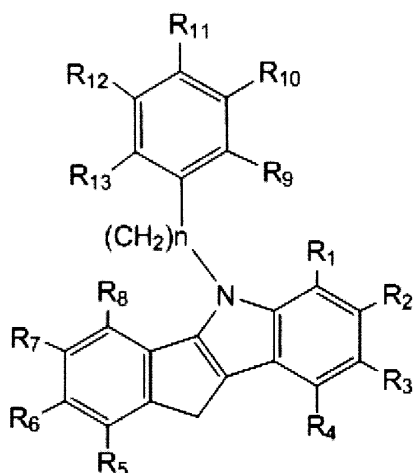
C<sub>1</sub> および C<sub>2</sub> は、互いに同一または異なり、前記 C<sub>1</sub> および C<sub>2</sub> のうちの少なくとも一つは下記化学式 2 で表され、残り一つはシクロペンタジエニル、インデニル、4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル、フルオレニル、またはインデノインドールであり、これらは C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキル基、C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> のシクロアルキル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> のアリール基、C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキルアリール基、または C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub> のアリールアルキル基で置換されてもよく；

30

## 【 0 0 1 4 】

## 【化 2】

〔化学式 2〕



10

## 【 0 0 1 5 】

上記化学式 2 において、

$n$  は、0 ~ 5 の整数であり；

$R_1 \sim R_{13}$  は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、ハロゲン、C 1 ~ C 20 のアルキル基、C 2 ~ C 20 のアルケニル基、C 1 ~ C 20 のアルキルシリル基、C 1 ~ C 20 のシリルアルキル基、C 1 ~ C 20 のアルコキシシリル基、C 1 ~ C 20 のアルコキシ基、C 6 ~ C 20 のアリール基、C 7 ~ C 20 のアルキルアリール基、または C 7 ~ C 20 のアリールアルキル基であり、前記  $R_9 \sim R_{13}$  のうちの少なくとも一つはハロゲンである。

20

## 【 0 0 1 6 】

また、本発明は、前記メタロセン化合物を含む触媒組成物を提供する。

また、本発明は、前記触媒組成物の存在下でオレフィン系単量体を重合する段階を含むオレフィン系重合体の製造方法を提供する。

## 【 0 0 1 7 】

また、本発明は、前記製造方法によって製造されたオレフィン系重合体を提供する。

30

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 8 】

本発明によるメタロセン化合物またはこれを含む触媒組成物は、オレフィン系重合体の製造時に使用することができ、活性および共重合性に優れ、高分子量と、広い分子量分布のオレフィン系重合体を製造することができる。

## 【 0 0 1 9 】

特に、本発明によるメタロセン化合物を用いると、担体への担持時にも高い重合活性を示し、水素反応性が低くて水素が存在する状況でも高い活性が維持され高分子量のオレフィン系重合体を重合することができる。

40

## 【 0 0 2 0 】

また、触媒の寿命 ( l i f e t i m e ) が長くて、反応器内への長い滞留時間にも活性を維持することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 1 】

本発明において、第 1、第 2 などの用語は多様な構成要素を説明するのに用いられ、前記用語は一つの構成要素を他の構成要素から区別する目的にのみ使用される。

## 【 0 0 2 2 】

また、本明細書で使用される用語は単に例示的な実施例を説明するために使用されたものであって、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は文脈上明白に異なる

50

ものを意味しない限り、複数の表現を含む。本明細書で、“含む”、“備える”または“有する”などの用語は実施された特徴、数字、段階、構成要素またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定するためのものであって、一つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加可能性を予め排除しないと理解されなければならない。

【 0 0 2 3 】

本発明は多様な変更を加えることができ様々な形態を有し得るところ、特定実施例を例示して下記で詳細に説明する。しかし、これは本発明を特定の開示形態に対して限定しようとするのではなく、本発明の思想および技術範囲に含まれる全ての変更、均等物乃至代替物を含むと理解されなければならない。

10

【 0 0 2 4 】

以下、本発明をより詳細に説明する。

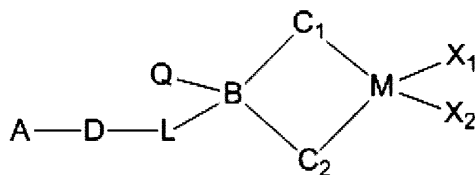
【 0 0 2 5 】

本発明によるメタロセン化合物は下記化学式 1 で表されることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

【 化 3 】

〔化学式 1〕



20

【 0 0 2 7 】

上記化学式 1 において、

A は、水素、ハロゲン、C 1 ~ C 2 0 のアルキル基、C 2 ~ C 2 0 のアルケニル基、C 6 ~ C 2 0 のアリール基、C 7 ~ C 2 0 のアルキルアリール基、C 7 ~ C 2 0 のアリールアルキル基、C 1 ~ C 2 0 のアルコキシ基、C 2 ~ C 2 0 のアルコキシアルキル基、C 3 ~ C 2 0 のヘテロシクロアルキル基、または C 5 ~ C 2 0 のヘテロアリール基であり；

D は、- O -、- S -、- N ( R ) - または - S i ( R ) ( R ' ) - であり、ここで、R および R ' は互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、ハロゲン、C 1 ~ C 2 0 のアルキル基、C 2 ~ C 2 0 のアルケニル基、または C 6 ~ C 2 0 のアリール基であり；

30

L は、C 1 ~ C 1 0 の直鎖または分枝鎖アルキレン基であり；

B は、炭素、シリコンまたはゲルマニウムであり；

Q は、水素、ハロゲン、C 1 ~ C 2 0 のアルキル基、C 2 ~ C 2 0 のアルケニル基、C 6 ~ C 2 0 のアリール基、C 7 ~ C 2 0 のアルキルアリール基、または C 7 ~ C 2 0 のアリールアルキル基であり；

M は、4 族遷移金属であり；

X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は、互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲン、C 1 ~ C 2 0 のアルキル基、C 2 ~ C 2 0 のアルケニル基、C 6 ~ C 2 0 のアリール基、ニトロ基、アミド基、C 1 ~ C 2 0 のアルキルシリル基、C 1 ~ C 2 0 のアルコキシ基、または C 1 ~ C 2 0 のスルホネート基であり；

40

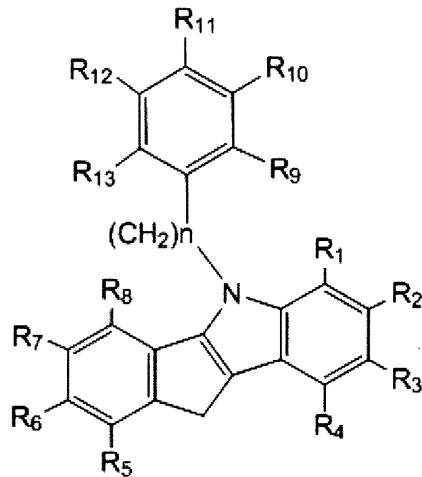
C<sub>1</sub> および C<sub>2</sub> は、互いに同一または異なり、前記 C<sub>1</sub> および C<sub>2</sub> のうちの少なくとも一つは下記化学式 2 で表され、残り一つはシクロペンタジエニル、インデニル、4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル、フルオレニル、またはインデノインドールであり、これらは C 1 ~ C 2 0 のアルキル基、C 3 ~ C 2 0 のシクロアルキル基、C 6 ~ C 2 0 のアリール基、C 7 ~ C 2 0 のアルキルアリール基、または C 7 ~ C 2 0 のアリールアルキル基で置換されてもよく；

【 0 0 2 8 】

50

## 【化 4】

〔化学式 2〕



10

## 【 0 0 2 9 】

上記化学式 2 において、

$n$  は、0 ~ 5 の整数であり；

$R_1 \sim R_{13}$  は、互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、ハロゲン、C 1 ~ C 20 のアルキル基、C 2 ~ C 20 のアルケニル基、C 1 ~ C 20 のアルキルシリル基、C 1 ~ C 20 のシリルアルキル基、C 1 ~ C 20 のアルコキシシリル基、C 1 ~ C 20 のアルコキシ基、C 6 ~ C 20 のアリール基、C 7 ~ C 20 のアルキルアリール基、または C 7 ~ C 20 のアリールアルキル基であり、前記  $R_9 \sim R_{13}$  のうちの少なくとも一つはハロゲンである。

20

## 【 0 0 3 0 】

本発明によるメタロセン化合物において、前記化学式 1 の置換基をより具体的に説明すれば下記の通りである。

## 【 0 0 3 1 】

前記 C 1 ~ C 20 のアルキル基としては、直鎖または分枝鎖のアルキル基を含み、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられるが、これのみに限定されるのではない。

30

## 【 0 0 3 2 】

前記 C 2 ~ C 20 のアルケニル基としては、直鎖または分枝鎖のアルケニル基を含み、具体的にアリル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基などが挙げられるが、これのみに限定されるのではない。

## 【 0 0 3 3 】

前記 C 6 ~ C 20 のアリール基としては、単環または縮合環のアリール基を含み、具体的にフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、フルオレニル基などが挙げられるが、これのみに限定されるのではない。

40

## 【 0 0 3 4 】

前記 C 5 ~ C 20 のヘテロアリール基としては、単環または縮合環のヘテロアリール基を含み、カルバゾリル基、ピリジル基、キノリン基、イソキノリン基、チオフェニル基、フラニル基、イミダゾール基、オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアジン基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などが挙げられるが、これのみに限定されるのではない。

## 【 0 0 3 5 】

前記 C 1 ~ C 20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、フェニルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられるが、これのみに限定されるのではない。

50

## 【0036】

前記4族遷移金属としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどが挙げられるが、これのみに限定されるのではない。

## 【0037】

本発明によるメタロセン化合物において、前記化学式2の $R_1 \sim R_{13}$ は、それぞれ独立して水素、ハロゲン、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、フェニル基、ハロゲン基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルメチル基、メトキシ基、またはエトキシ基であるのがさらに好ましいが、これのみに限定されるのではない。

10

## 【0038】

また、前記化学式2の $R_9 \sim R_{13}$ のうちの少なくとも一つはハロゲンであり、ハロゲンのうちの特にフッ素(F)であるのが好ましい。さらに、前記化学式2の $R_9 \sim R_{13}$ のうちの少なくとも一つ以上、または二つ以上がフッ素(F)であるのがさらに好ましい。 $R_9 \sim R_{13}$ のうちの少なくとも一つがフッ素である時、高分子鎖の $\beta$ -水素( $\beta$ -hydrogen)を水素結合によって安定化させて $\beta$ -水素脱離( $\beta$ -hydrogen elimination)を抑制する効果をさらに増進させることができる。

## 【0039】

前記化学式2の $n$ は0~5の整数であり、好ましくは1~5であり得る。

## 【0040】

20

本発明によるメタロセン化合物において、前記化学式1の $L$ はC4~C8の直鎖または分枝鎖アルキレン基であるのがさらに好ましいが、これのみに限定されるのではない。また、前記アルキレン基はC1~C20のアルキル基、C2~C20のアルケニル基、またはC6~C20のアリール基で置換または非置換されてもよい。

## 【0041】

本発明によるメタロセン化合物において、前記化学式1の $A$ は水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-メチル-1-メトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、またはテトラヒドロフラニル基であるのが好ましいが、これのみに限定されるのではない。

30

## 【0042】

本発明によるメタロセン化合物において、前記化学式1の $B$ はシリコンであるのが好ましいが、これのみに限定されるのではない。

## 【0043】

前記化学式1のメタロセン化合物はインデノインドール(indeno indole)誘導体とシクロペンタジエン(cyclopentadiene)誘導体がブリッジによって架橋された構造を形成し、リガンド構造にルイス塩基として作用できる非共有電子対を有することによって担体のルイス酸特性を有する表面に担持されて担持時にも高い重合活性を示す。電子的に豊富なインデノインドール誘導体は、窒素原子が成長する高分子鎖の $\beta$ -水素( $\beta$ -hydrogen)を水素結合によって安定化させて $\beta$ -水素脱離( $\beta$ -hydrogen elimination)を抑制し高分子量のオレフィン系重合体を重合することができる。また、相対的に立体障害が少ないシクロペンタジエン誘導体を含むことによって高い共重合活性と低い水素反応性を示して高分子量のオレフィン重合体を高活性で重合することができる。また、水素結合力に優れたハロゲン原子を含有する置換基を導入して前記の $\beta$ -水素脱離( $\beta$ -hydrogen elimination)を抑制する効果を増進させることができる。付加的に、ハロゲン原子はアルミニウム(Al)を含む助触媒とルイス(Lewis)酸-塩基結合を成して触媒活性化された状態の陽イオン-陰イオン対(pair)を安定させるのに寄与することができる。

40

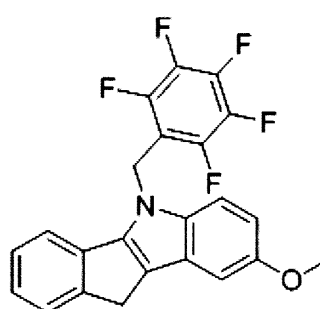
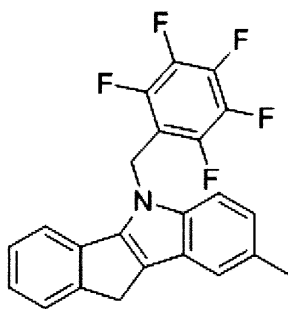
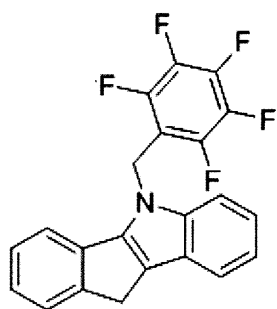
## 【0044】

50

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 2 で表される化合物の具体的な例としては下記構造式のうちの一つで表される化合物が挙げられるが、本発明がこれのみに限定されるのではない。

【 0 0 4 5 】

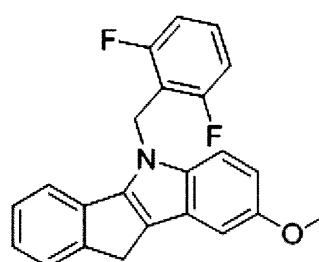
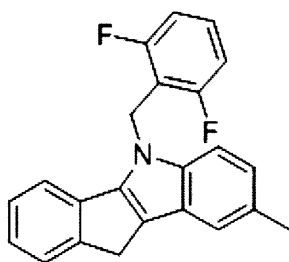
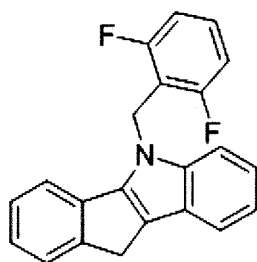
【 化 5 】



10

【 0 0 4 6 】

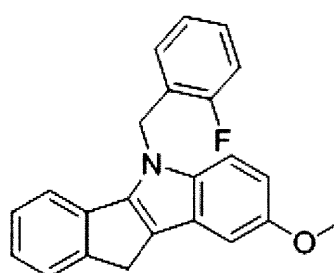
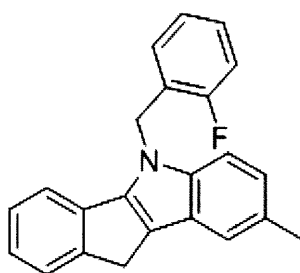
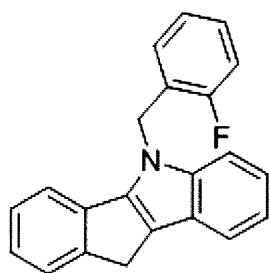
【 化 6 】



20

【 0 0 4 7 】

【 化 7 】

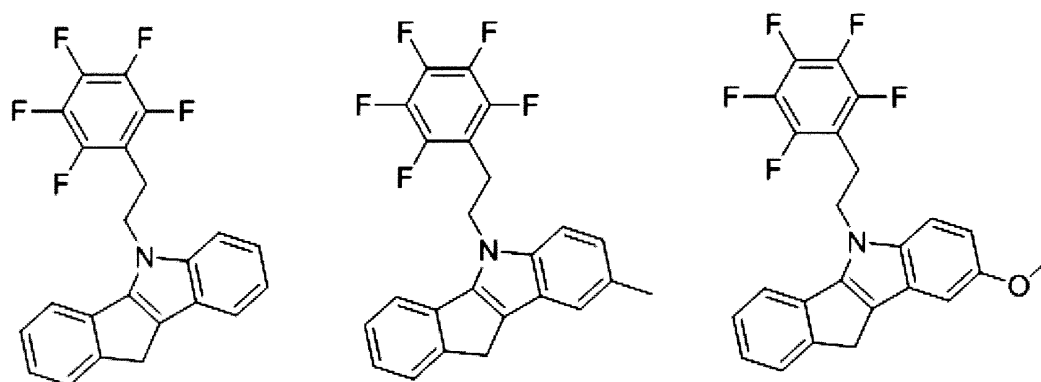


30

【 0 0 4 8 】

40

## 【化 8】



10

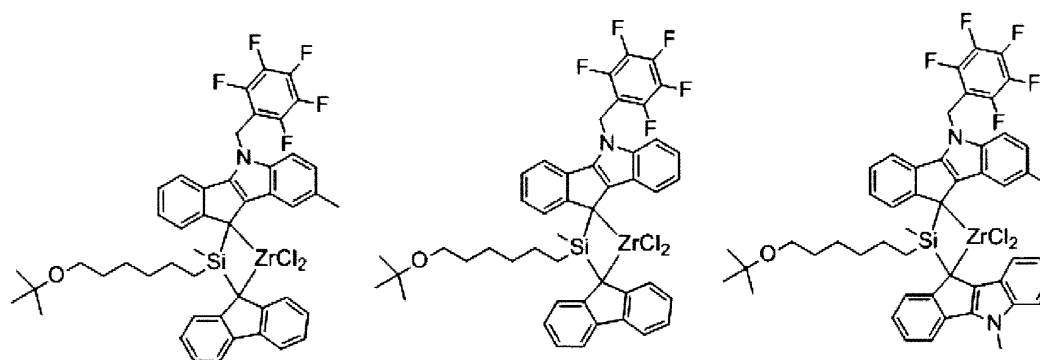
## 【 0 0 4 9 】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 1 で表される本発明のメタロセン化合物の具体的な例としては下記構造式のうちの一つで表される化合物が挙げられるが、これのみに限定されるのではない。

## 【 0 0 5 0 】

## 【化 9】

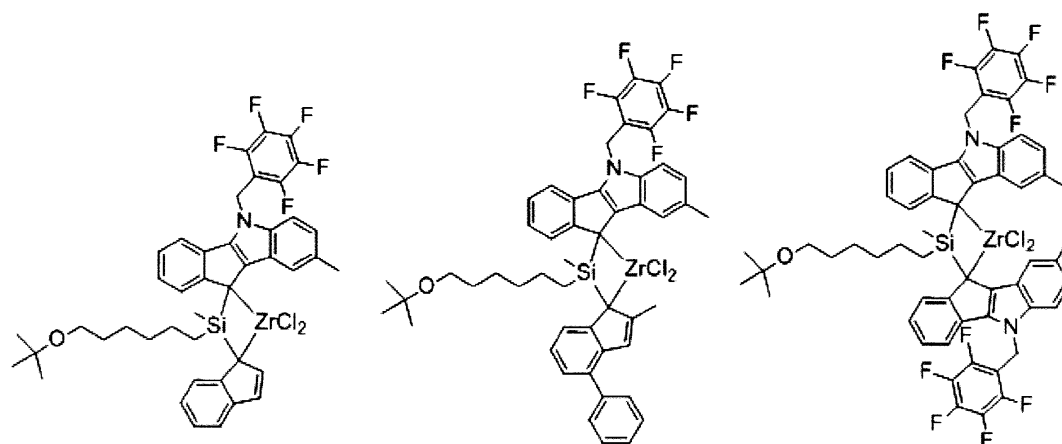
20



30

## 【 0 0 5 1 】

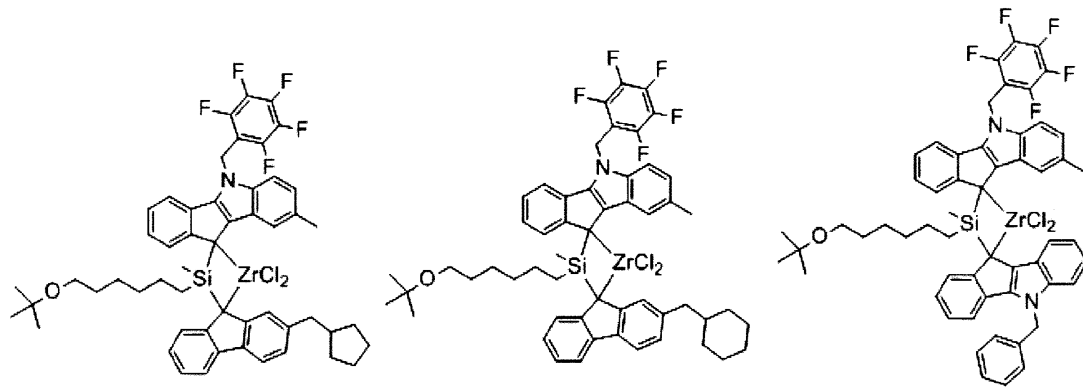
## 【化 10】



40

## 【 0 0 5 2 】

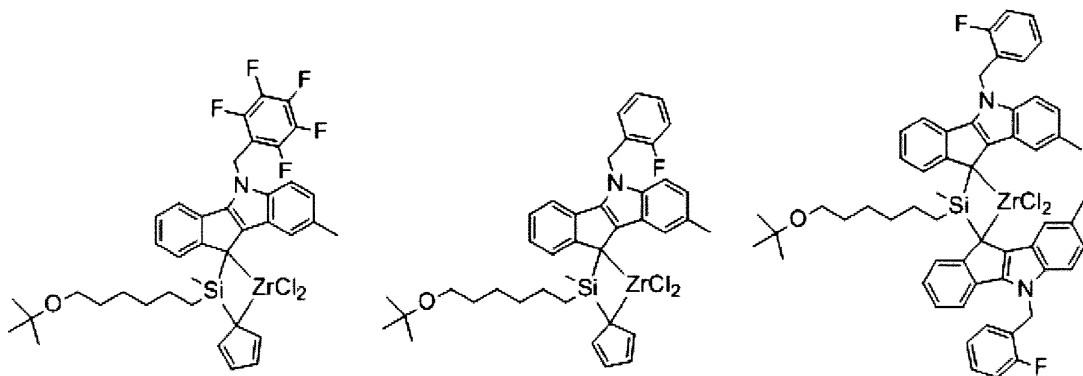
## 【化 1 1】



10

## 【 0 0 5 3】

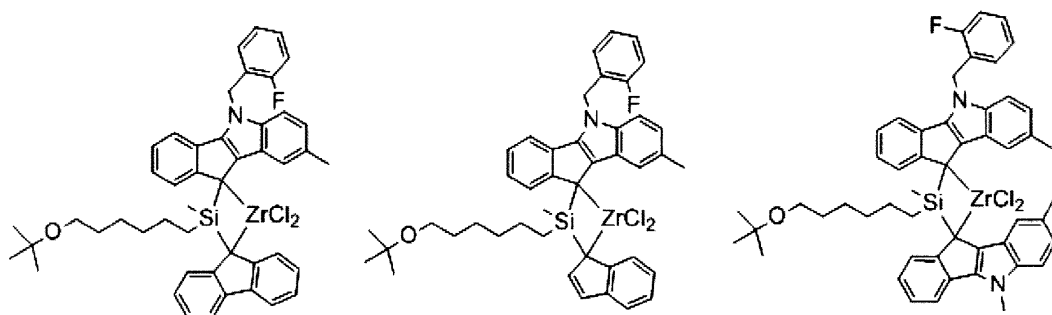
## 【化 1 2】



20

## 【 0 0 5 4】

## 【化 1 3】



40

## 【 0 0 5 5】

本発明によるメタロセン化合物は活性に優れて高分子量のオレフィン系重合体を重合することができる。特に、担体に担持して使用する場合にも高い重合活性を示すことができる。したがって、担持触媒として使用時、高分子量のオレフィン系重合体を製造することができる。

## 【 0 0 5 6】

また、高分子量と同時に広い分子量分布を有するオレフィン系重合体を製造するために水素を含んで重合反応を行う場合にも、本発明によるメタロセン化合物は低い水素反応性

50

を示し依然として高い活性で高分子量のオレフィン系重合体の重合が可能である。したがって、異なる特性を有する触媒と混成で使用する場合には活性の低下なく高分子量の特性を満足させるオレフィン系重合体を製造することができ、高分子のオレフィン系重合体を含みながら広い分子量分布を有するオレフィン系重合体を容易に製造することができる。

【 0 0 5 7 】

前記化学式 1 のメタロセン化合物は、インデノインドール誘導体と、シクロペンタジエン誘導体をブリッジ化合物で連結してリガンド化合物に製造した後、金属前駆体化合物を投入してメタレーション ( m e t a l l a t i o n ) を行うことによって収得されるが、これに制限されるものではない。

【 0 0 5 8 】

10

より具体的に例えば、インデノインドール誘導体とシクロペンタジエン誘導体を n - B u L i のような有機リチウム化合物と反応させてリチウム塩を製造し、ブリッジ化合物のハロゲン化合物を混合した後、これら混合物を反応させてリガンド化合物を製造する。前記リガンド化合物またはそのリチウム塩と金属前駆体化合物を混合して反応が完結するまで約 1 2 時間 ~ 約 2 4 時間前後に反応させた後、反応物をろ過および減圧下で乾燥することによって前記化学式 1 で表されるメタロセン化合物を収得することができる。

【 0 0 5 9 】

本発明のメタロセン化合物の製造方法は後述の実施例に具体化して説明する。

【 0 0 6 0 】

また、本発明は、前記メタロセン化合物および助触媒を含む触媒組成物を提供する。

20

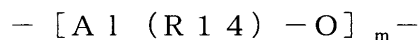
【 0 0 6 1 】

本発明による触媒組成物は、前記メタロセン化合物以外に下記の化学式 3、化学式 4 または化学式 5 で表される助触媒化合物のうちの 1 種以上を追加的に含むことができる。

【 0 0 6 2 】

【 化 1 4 】

[化学式 3]



【 0 0 6 3 】

30

上記化学式 3 において、

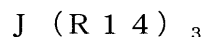
R 1 4 は、互いに同一または異なってもよく、それぞれ独立してハロゲン；炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素；またはハロゲンで置換された炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素であり；

m は、2 以上の整数であり；

【 0 0 6 4 】

【 化 1 5 】

[化学式 4]



40

【 0 0 6 5 】

上記化学式 4 において、

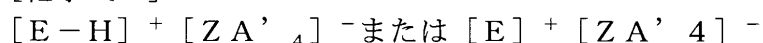
R 1 4 は、前記化学式 3 で定義された通りであり；

J は、アルミニウムまたはボロンであり；

【 0 0 6 6 】

【 化 1 6 】

[化学式 5]



50

## 【 0 0 6 7 】

上記化学式 5 において、

E は、中性または陽イオン性ルイス酸であり；

H は、水素原子であり；

Z は、13 族元素であり；

A' は、互いに同一または異なっているとしてもよく、それぞれ独立して 1 以上の水素原子価ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素、アルコキシまたはフェノキシで置換または非置換された炭素数 6 ~ 20 のアリール基または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である。

## 【 0 0 6 8 】

前記化学式 3 で表される化合物の例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサンなどがあり、さらに好ましい化合物はメチルアルミノキサンである。

## 【 0 0 6 9 】

前記化学式 4 で表される化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ - s - ブチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、エチルジメチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ - p - トリルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリイソブチルボロン、トリプロピルボロン、トリブチルボロンなどが含まれ、さらに好ましい化合物はトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムから選択される。

## 【 0 0 7 0 】

前記化学式 5 で表される化合物の例としては、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリブチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラ ( p - トリル ) ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ ( o , p - ジメチルフェニル ) ボロン、トリブチルアンモニウムテトラ ( p - トリフルオロメチルフェニル ) ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ ( p - トリフルオロメチルフェニル ) ボロン、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、N , N - ジエチルアニリニウムテトラフェニルボロン、N , N - ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、ジエチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリメチルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリエチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ ( p - トリル ) アルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ ( p - トリル ) アルミニウム、トリエチルアンモニウムテトラ ( o , p - ジメチルフェニル ) アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラ ( p - トリフルオロメチルフェニル ) アルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ ( p - トリフルオロメチルフェニル ) アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、N , N - ジエチルアニリニウムテトラフェニルアルミニウム、N , N - ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、ジエチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ ( p - トリル ) ボロン、トリエチルアンモニウムテトラ ( o , p - ジメチルフェニル ) ボロン、トリブチルアンモニウムテトラ ( p - トリフルオロメチルフェニル ) ボロン、トリフェニルカルボニウムテトラ ( p - トリフルオロメチルフェニル ) ボロン、トリフェニルカルボニウムテトラペンタフルオロフェニルボロンなどがある。

10

20

30

40

50

## 【0071】

好ましくは、アルモキサンを用いることができ、さらに好ましくはアルキルアルモキサンであるメチルアルモキサン(MAO)である。

## 【0072】

本発明による触媒組成物は、第1の方法として、1)前記化学式1で表されるメタロセン化合物と前記化学式3または化学式4で表される化合物を接触させて混合物を得る段階;および2)前記混合物に前記化学式5で表される化合物を添加する段階を含む方法で製造することができる。

## 【0073】

また、本発明による触媒組成物は、第2の方法として、前記化学式1で表されるメタロセン化合物と前記化学式3で表される化合物を接触させる方法で製造することができる。

10

## 【0074】

前記触媒組成物の製造方法のうちの第1の方法の場合に、前記化学式1で表されるメタロセン化合物/前記化学式3または化学式4で表される化合物のモル比率は $1/5$ 、 $0.00 \sim 1/2$ が好ましく、さらに好ましくは $1/1$ 、 $0.00 \sim 1/10$ であり、最も好ましくは $1/500 \sim 1/20$ である。前記化学式1で表されるメタロセン化合物/前記化学式3または化学式4で表される化合物のモル比率が $1/2$ を超過する場合にはアルキル化剤の量が非常に少なく金属化合物のアルキル化が完全に行われない問題があり、モル比率が $1/5$ 、 $0.00$ 未満である場合には金属化合物のアルキル化は行われるが、残っている過量のアルキル化剤と前記化学式5の活性化剤間の副反応によってアルキル化された金属化合物の活性化が完全に行われない問題がある。また、前記化学式1で表されるメタロセン化合物/前記化学式5で表される化合物のモル比率は $1/25 \sim 1$ が好ましく、さらに好ましくは $1/10 \sim 1$ であり、最も好ましくは $1/5 \sim 1$ である。前記化学式1で表されるメタロセン化合物/前記化学式5で表される化合物のモル比率が $1$ を超過する場合には活性化剤の量が相対的に少なく金属化合物の活性化が完全に行われなく生成される触媒組成物の活性度が低下する問題があり、モル比率が $1/25$ 未満である場合には金属化合物の活性化が完全に行われるが、残っている過量の活性化剤で触媒組成物の単価が経済的でないか、生成される高分子の純度が低下する問題がある。

20

## 【0075】

前記触媒組成物の製造方法のうちの第2の方法の場合に、前記化学式1で表されるメタロセン化合物/化学式3で表される化合物のモル比率は $1/10$ 、 $0.00 \sim 1/10$ が好ましく、さらに好ましくは $1/5$ 、 $0.00 \sim 1/100$ であり、最も好ましくは $1/3$ 、 $0.00 \sim 1/500$ である。前記モル比率が $1/10$ を超過する場合には活性化剤の量が相対的に少なく金属化合物の活性化が完全に行われなく生成される触媒組成物の活性度が低下する問題があり、 $1/10$ 、 $0.00$ 未満である場合には金属化合物の活性化が完全に行われるが、残っている過量の活性化剤で触媒組成物の単価が経済的でないか、生成される高分子の純度が低下する問題がある。

30

## 【0076】

前記触媒組成物の製造時に反応溶媒としてペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどのような炭化水素系溶媒、またはベンゼン、トルエンなどのような芳香族系溶媒を用いることができる。

40

## 【0077】

また、前記触媒組成物は前記メタロセン化合物と助触媒化合物を担体に担持された形態で含むことができる。

## 【0078】

前記メタロセン化合物と助触媒化合物を担体に担持された形態で用いる時、担体 $100$ 重量部に対して、前記メタロセン化合物は約 $0.5 \sim 20$ 重量部、助触媒は約 $1 \sim 1000$ 重量部で含まれる。好ましくは、前記担体 $100$ 重量部に対して、前記メタロセン化合物は約 $1 \sim 15$ 重量部、助触媒は約 $10 \sim 500$ 重量部で含まれ、最も好ましくは前記担体 $100$ 重量部に対して、前記メタロセン化合物は約 $1 \sim 100$ 重量部、助

50

触媒は約40～約150重量部で含まれる。

【0079】

一方、この時、担体は通常担持触媒に使用される金属、金属塩または金属酸化物の種類であればその構成の限定がない。具体的に、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たいずれか一つの担体を含む形態であり得る。前記担体は高温で乾燥され、これらは通常 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ などのような金属の酸化物、炭酸塩、硫酸塩または硝酸塩成分を含むことができる。

【0080】

前記担体表面のヒドロキシ基(-OH)の量は可能であれば少ないほどよいが、全てのヒドロキシ基を除去することは現実的に難しい。前記ヒドロキシ基の量は担体の製造方法および製造条件および乾燥条件(温度、時間、乾燥方法など)などによって調節でき、0.1～10mmol/gが好ましく、より好ましくは0.1～1mmol/gであり、さらに好ましくは0.1～0.5mmol/gである。乾燥後に残存する若干のヒドロキシ基による副反応を減らすために担持に参加する反応性が高いシロキサン基は保存しながらこのヒドロキシ基を化学的に除去した担体を用いることもできる。

【0081】

また、本発明は前記メタロセン化合物を含む触媒組成物の存在下にオレフィン系単量体を重合するオレフィン系重合体の製造方法および前記製造方法から製造されるオレフィン系重合体を提供する。

【0082】

前記重合反応は、一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などを用いて、溶液重合工程、スラリー工程または気相工程によって遂行できる。また、一つのオレフィン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行うことができる。

【0083】

前記オレフィン系単量体の重合は、約25～約500の温度および約1～約100kgf/cm<sup>2</sup>で約1～約24時間反応させて行うことができる。具体的に、前記オレフィン系単量体の重合は、約25～約500、好ましくは約25～約200、より好ましくは約50～約100の温度で行うことができる。また、反応圧力は、約1～約100kgf/cm<sup>2</sup>、好ましくは約1～約50kgf/cm<sup>2</sup>、より好ましくは約5～約40kgf/cm<sup>2</sup>で行うことができる。

【0084】

本発明によって製造されるオレフィン系重合体において、前記オレフィン系単量体の具体的な例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、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-エイコセンなどがあり、これらを2種以上混合して共重合した共重合体であり得る。

【0085】

前記オレフィン系重合体はポリエチレン重合体であり得るが、これのみに限定されるのではない。

【0086】

前記オレフィン系重合体がエチレン/アルファオレフィン共重合体である場合において、前記共単量体であるアルファオレフィンの含量は特に制限されるものではなく、オレフィン系重合体の用途、目的などによって適切に選択することができる。より具体的には0超過99モル%以下であり得る。

【0087】

前記製造されるオレフィン系重合体は、高い分子量および良好な共重合性を示すことができる。

【0088】

本発明の一実施形態によれば、前記オレフィン系重合体の重量平均分子量(Mw)は、

10

20

30

40

50

約 50,000 ~ 約 3,000,000 g/mol であり、または約 50,000 ~ 約 2,000,000 g/mol、または約 50,000 ~ 約 500,000 g/mol であり得る。

【0089】

また、前記オレフィン系重合体の分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が約 3 ~ 約 20、または約 3 ~ 約 15、または約 3 ~ 約 12、または約 5 ~ 約 12 であり得る。

【0090】

また、本発明の一実施形態によれば、前記オレフィン系重合体の密度は約 0.85 ~ 約 0.96 g/cm<sup>3</sup> であり、好ましくは、約 0.90 ~ 約 0.95 g/cm<sup>3</sup> であり得る。

【0091】

したがって、本発明によるオレフィン系重合体は高分子量を示し、使用されるその用途によって多様に適用することができる。

【0092】

以下、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものに過ぎず、これによって本発明の内容が限定されるのではない。

【実施例】

【0093】

< 実施例 >

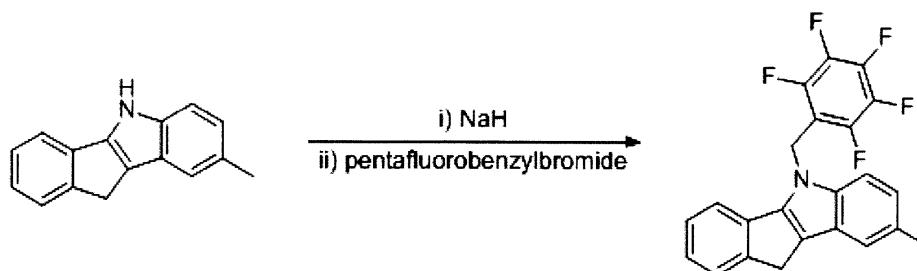
< メタロセン化合物の製造実施例 >

製造実施例 1

1 - 1 . リガンド化合物の合成

【0094】

【化 17】



【0095】

8 - メチル - 5 , 10 - ジヒドロインデノ [ 1 , 2 - b ] インドール 4 . 5 g ( 20 mmol ) DMF 溶液を反応に使用した。100 mL シュレンクフラスコ ( schlenk flask ) を準備してグローブボックス ( glove box ) 内に入れ、グローブボックス ( glove box ) 内で NaH 0 . 58 g ( 24 mmol ) の重量を測り、外に取り出して DMF 50 mL に溶かした後、これをドライアイス / アセトン浴 ( dry ice / acetone bath ) 下でカニュレ ( cannula ) を通じてインデノインドール溶液 ( indenoindole solution ) に滴加した。注入が終わった混合物は常温に徐々に上げた後、一晚 ( overnight ) 攪拌した。反応混合物をサンプリングして D<sub>2</sub>O と反応させた後、<sup>1</sup>H NMR 確認を通じてインデノインドールのアミンプトン ( amine proton ) が 75 % 脱プロトン化 ( deprotonation ) されたことを確認した。

【0096】

他の 100 mL シュレンクフラスコ ( schlenk flask ) に 4 モレキュラーシーブ ( molecular sieve ) 10 g を入れて真空減圧 1 時間後、Ar 条件下に DMF 50 mL と 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , - ペンタフルオロベンジルブロミド ( pentafluorobenzyl bromide ) 2 . 9 mL ( 20 mmol ) を注入

した。注入30分後、ドライアイス/アセトン浴 (dry ice / acetone bath) 下でカニユーレ (cannula) を通じてインデノインドール溶液 (indenoindole solution) に滴加して常温で一晩 (overnight) 攪拌した。反応後、エーテル/水 (ether / water) に抽出 (extraction) して有機層の残留水分を  $\text{MgSO}_4$  で除去後、真空減圧条件で溶媒 (solvent) を除去してオイル状態に反応混合物を得て、物質分離前反応混合物を  $^1\text{H}$ -NMR を通じて確認した結果、N&C-アルキル化 (N&C-Alkylation) が66:34であった。

#### 【0097】

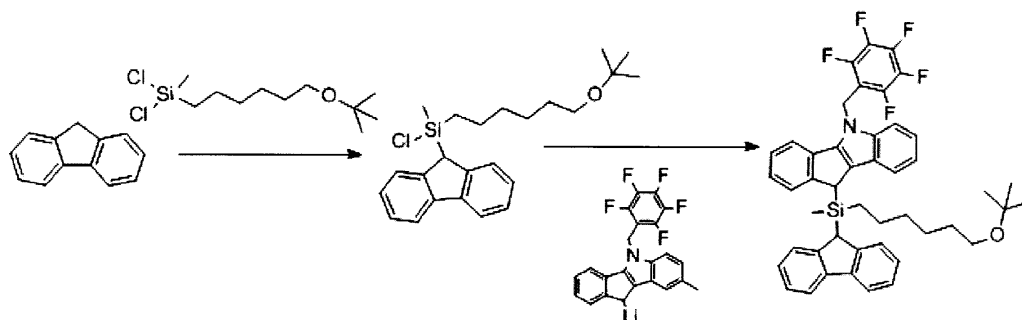
反応混合物に約30mLのMeOH添加後、卵色固体をろ過 (filter) して得た。TLC (エーテル:ヘキサン=1:4) 確認して反応副産物の大部分がろ液 (filtrate) に溶けて出るが、J304Uもろ液 (filtrate) で確認される過ケーキ (filter cake) はMeOHで追加洗浄しなかった。MeOHろ過ケーキ (filter cake) をヘキサン約50mLで洗浄後、エーテル15mLで2回洗浄して白い固体形態の生成物 (product) である8-メチル-5-((ペルフルオロフェニル)メチル)-5,10-ジヒドロインドノ[1,2-b]インドール0.26g (0.65mmol) 分離して確認した。

#### 【0098】

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.66~6.95 (7H, m)、5.70 (2H, s)、3.68 (2H, s)、2.43 (3H, s)。

#### 【0099】

#### 【化18】



#### 【0100】

乾燥された250mLシュレンクフラスコ (schlenk flask) に0.83g (5mmol) のフルオレン (fluorene) を入れ、50mLのヘキサンと3mLのエーテルを注入した。この溶液 (solution) を-78℃まで冷却した後、フラスコ内部をアルゴンで置換し、2.4mL (6mmol) の2.5M  $n\text{BuLi}$  ヘキサン溶液を徐々に滴加した後、反応混合物は徐々に常温に上げた後、翌日まで攪拌した。他の250mLシュレンクフラスコ (schlenk flask) を準備してグローブボックス (glove box) 内に入れ、グローブボックス (glove box) 内で(6-tert-ブトキシヘキシル)ジクロロ(メチル)シラン1.36g (5mmol) の重量を測って外に取り出した後、ここにヘキサン80mLを注入した後に攪拌させた。このフラスコを-78℃まで冷却した後、ここにフルオレン (fluorene) のリチウム化溶液 (lithiated solution) をカニユーレ (cannula) を通じて非常に徐々に滴加 (dropwise) した。注入が終わった混合物は常温に徐々に上げた後、一晩 (overnight) 反応させた。一晩 (overnight) 反応させた後、溶媒を飛ばした後、グローブボックス (glove box) 内に入ってNMRで反応が行われたことを確認した。

#### 【0101】

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -0.01 (3H, s)、1.12 (9H, s)

m)、1.03~1.46(10H、m)、3.17(2H、t)、3.87(1H、s)、7.15~7.78(8H、m)。

#### 【0102】

シリコンテザー(Silicon tether)が付けられたフルオレン部分(fluorene part)の合成が確認された後、乾燥された250mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に1.99g(5mmol)の前記で合成した8-メチル-5-(ペルフルオロフェニル)メチル-5,10-ジヒドロインデノ[1,2-b]インドールを注入して100mLのTHFに溶解させた。その後、-78で2.4mL(6mmol)の2.5M nBuLiヘキサン溶液を徐々に滴加し、一日間攪拌した。先に合成したシリコンテザー(silicon tether)が付けられたフルオレン(fluorene)のリチウム化溶液(lithiated solution)を-78で徐々に滴加した。一晩(overnight)反応した後、フラスコ内に50mLの水を入れクエンチング(quenching)して有機層を分離しMgSO<sub>4</sub>で乾燥(drying)した。ろ過(filtration)を通じて得られた混合物(mixture)は真空減圧条件で溶媒(solvent)を全て除去した後、油状の生成物(product)を得た。

10

#### 【0103】

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、CDCl<sub>3</sub>): -0.11(3H、s)、1.13(9H、m)、0.86~1.49(10H、m)、2.64(3H、s)、3.26(2H、m)、3.67(1H、s)、4.98(1H、s)、5.69(2H、s)、7.20~7.85(15H、m)。

20

#### 【0104】

##### 1-2. メタロセン化合物の合成

乾燥した250mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に前記1-1で合成したリガンド4.1g(5.3mmol)を入れてトルエン50mLに溶かした後、ここにエーテル2mLを追加的に入れた後、5mL(12.5mmol)の2.5M nBuLiヘキサン溶液を加えてリチウム化(lithiation)させた。一日が経過した後、グローブボックス(glove box)内で1.96g(5.2mmol)のZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>を取って250mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に入れ、トルエンを入れた懸濁液(suspension)を準備した。前記二つのフラスコとも-78まで冷却させた後、リチウム化(lithiation)されたリガンドを徐々にZr懸濁液に加える。注入が終わった後、反応混合物は徐々に常温まで上げて一日間反応を進行させた後、外部の空気が触れないフィルターシステム(filter system)でこの混合物をろ過してLiClを除去した後、溶媒を全て飛ばした後、ヘキサンで再結晶してもう一度ろ過すると、55.2%収率の生成物(product)を得ることができた。

30

#### 【0105】

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、CDCl<sub>3</sub>): 1.12(9H、m)、1.62(3H、s)、0.85~2.65(10H、m)、2.33(3H、s)、3.36(2H、m)、5.60(2H、s)、6.98~7.83(15H、m)。

40

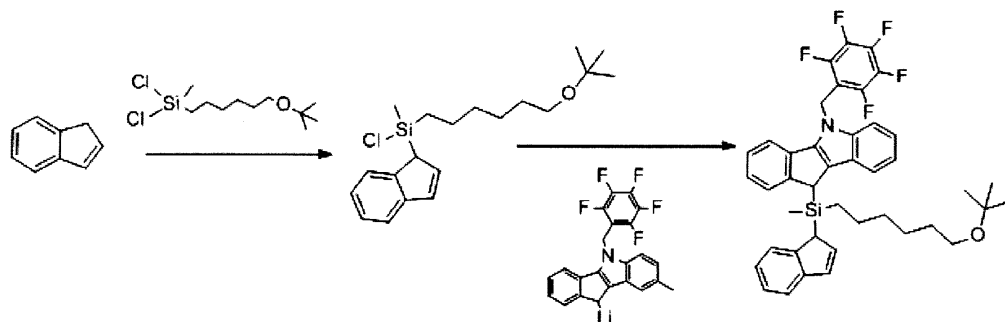
#### 【0106】

##### 製造実施例 2

##### 2-1. リガンド化合物の合成

#### 【0107】

## 【化 19】



10

## 【0108】

乾燥された250mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に0.65g(5mmol)のインデンを入れ、50mLのヘキサンと3mLのエーテルを注入した。この溶液を-78℃まで冷却した後、フラスコ内部をアルゴンで置換し、2.4mL(6mmol)の2.5M nBuLiヘキサン溶液を徐々に滴加した後、反応混合物は徐々に常温に上げた後、翌日まで攪拌した。他の250mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)を準備してグローブボックス(glove box)内に入れ、グローブボックス(glove box)内で(6-tert-ブトキシヘキシル)ジクロロ(メチル)シラン1.36g(5mmol)の重量を測って外に取り出した後、ここにヘキサン80mLを注入した後、攪拌させた。このフラスコを-78℃まで冷却した後、ここにインデンのリチウム化溶液をカニュレ(cannula)を通じて非常に徐々に滴加(dropwise)した。注入が終わった混合物は常温に徐々に上げた後、一晚(overnight)反応させた。一晚(overnight)反応させた後、溶媒を飛ばした後、グローブボックス(glove box)内に入ってNMRで反応が行われたことを確認した。

20

## 【0109】

$^1\text{H}$  NMR(500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.23(3H, d)、1.37(9H, s)、0.81~1.56(10H, m)、3.38(2H, m) 3.88(1H, s)、6.77(1H, dd)、7.11(1H, d)、7.28~7.72(4H, m)。

30

## 【0110】

シリコンテザー(Silicon tether)が付けられたインデン部分の合成が確認された後、THFに溶かして乾燥された250mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に2g(5mmol)の8-メチル-5-((ペルフルオロフェニル)メチル)-5,10-ジヒドロインドノ[1,2-b]インドールを注入し50mLのTHFに溶解させた。その後、-78℃で2.4mL(6mmol)の2.5M nBuLiヘキサン溶液を徐々に滴加し、一日間攪拌した。先に合成したシリコンテザー(Silicon tether)が付けられたインデン部分に8-メチル-5-((ペルフルオロフェニル)メチル)-5,10-ジヒドロインドノ[1,2-b]インドールのリチウム化溶液を-78℃で徐々に滴加した。一晚(overnight)反応した後、フラスコ内に50mLの水を入れてクエンチング(quenching)し有機層を分離して $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。ろ過(Filtration)を通じて得られた混合物(mixture)は真空減圧条件で溶媒(solvent)を全て除去した後、油状の生成物(product)を得た。

40

## 【0111】

$^1\text{H}$  NMR(500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -0.21(3H, m)、1.15(9H, m)、0.87~1.48(10H, m)、2.34(3H, d)、2.43(1H, d)、3.28(2H, m)、3.66(1H, d)、5.69(2H, s)、6.0

50

1 (1H、d)、6.34 (1H、d)、6.97~7.70 (11H、m)

## 2-2. メタロセン化合物の合成

乾燥した250mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に前記2-1で合成したリガンド4.03g(5.6mmol)を入れ、トルエン50mLに溶かした後、ここにエーテル2mLを追加的に入れた後、5.2mL(12.8mmol)の2.5M nBuLiヘキサン溶液を加えてリチウム化(lithiation)させた。一日が経過した後、グローブボックス(glove box)内で2.03g(5.4mmol)の $ZrCl_4(THF)_2$ を取って250mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に入れ、トルエンを入れた懸濁液を準備した。前記二つのフラスコとも-78℃まで冷却させた後、リチウム化(lithiation)されたリガンドを徐々にZr懸濁液に加えた。注入が終わった後、反応混合物は徐々に常温まで上げた。一日間反応を進行させた後、外部の空気が触れないフィルターシステムでこの混合物をろ過してLiClを除去した後、溶媒を全て飛ばした後、ヘキサンで再結晶してもう一度ろ過すると、52.2%収率の生成物(product)を得ることができた。

### 【0112】

$^1H$  NMR (500MHz、 $CDCl_3$ ): 1.18 (9H、m)、1.38 (3H、s)、0.81~1.86 (10H、m)、2.43 (H、s)、3.27 (2H、m)、5.70 (2H、s)、6.11 (2H、m)、6.98~7.59 (11H、m)。

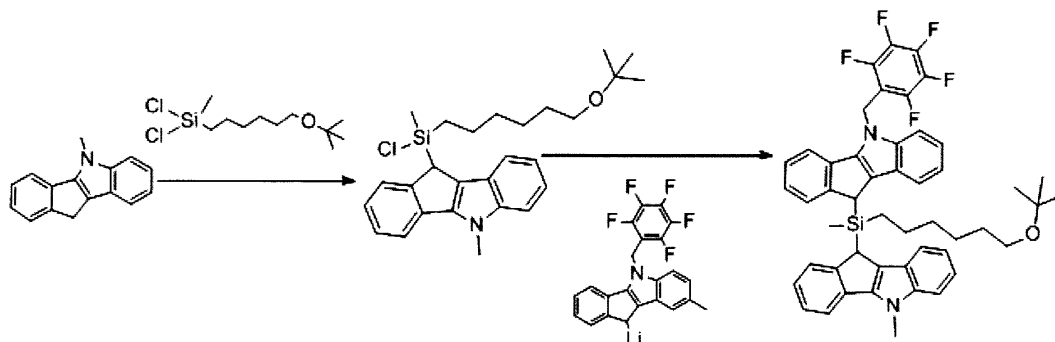
### 【0113】

#### 製造実施例 3

#### 3-1. リガンド化合物の合成

### 【0114】

#### 【化20】



### 【0115】

乾燥された250mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に1.1g(5mmol)の5-メチル-5,10-ジヒドロインデノ[1,2-b]インドールを入れ、80mLのヘキサンと3mLのエーテルを注入した。この溶液を-78℃まで冷却した後、フラスコ内部をアルゴンで置換し、2.4mL(6mmol)の2.5M nBuLiヘキサン溶液を徐々に滴加した後、反応混合物は徐々に常温に上げた後、翌日まで攪拌した。他の250mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)を準備してグローブボックス(glove box)内に入れ、グローブボックス(glove box)内で(6-tert-ブトキシヘキシル)ジクロロ(メチル)シラン1.36g(5mmol)の重量を測って外に取り出した後、ここにヘキサン80mLを注入した後、攪拌させた。このフラスコを-78℃まで冷却した後、ここに5-メチル-5,10-ジヒドロインデノ[1,2-b]インドールのリチウム化溶液をカニュレ(cannula)を通じて非常に徐々に滴加(dropwise)した。注入が終わった混合物は常温に徐々に上げた後、一晩(overnight)反応させた。一晩(overnight)反応させた後、溶媒を飛ばした後、グローブボックス(glove box)内に入

ってNMRで反応が行われたことを確認した。

【0116】

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.301 (3H, d), 1.15 (9H, m), 0.87 ~ 1.49 (10H, m), 3.28 (2H, m), 3.70 (1H, s), 4.05 (3H, d), 7.13 ~ 7.74 (8H, m)。

【0117】

シリコンテザー (Silicon tether) が付けられた5 - メチル - 5 , 10 - ジヒドロインデノ [ 1 , 2 - b ] インドール部分の合成が確認された後、乾燥された250 mLシュレンクフラスコ (schlenk flask) に2 g (5 mmol) の8 - メチル - 5 - ( (ペルフルオロフェニル) メチル) - 5 , 10 - ジヒドロインデノ [ 1 , 2 - b ] インドールを注入し、50 mLのTHFに溶解させた。その後、-78 で2.4 mL (6 mmol) の2.5 M nBuLiヘキサン溶液を徐々に滴加し、一日間攪拌した。先に合成したシリコンテザー (Silicon tether) が付けられた5 - メチル - 5 , 10 - ジヒドロインデノ [ 1 , 2 - b ] インドール部分をTHF 50 mLに溶かした後、8 - メチル - 5 - ( (ペルフルオロフェニル) メチル) - 5 , 10 - ジヒドロインデノ [ 1 , 2 - b ] インドールのリチウム化溶液を-78 で徐々に滴加した。一晩 (overnight) 反応した後、フラスコ内に50 mLの水を入れてクエンチング (quenching) し有機層を分離して $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。ろ過を通じて得られた混合物は真空減圧条件で溶媒を全て除去した後、油状の生成物 (product) を得た。

【0118】

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.00 (3H, s), 1.17 (9H, m), 0.87 ~ 1.51 (10H, m), 2.43 (3H, d), 3.27 (2H, m), 3.67 (1H, d), 3.88 (1H, d), 4.09 (3H, d), 5.68 (2H, d), 6.96 ~ 7.74 (15H, m)。

【0119】

3 - 2 . メタロセン化合物の合成

乾燥した250 mLシュレンクフラスコ (schlenk flask) に前記3 - 1で合成したリガンド4.3 g (5.2 mmol) を入れ、トルエン80 mLで溶かした後、ここにエーテル3 mLを追加的に入れた後、4.85 mL (12 mmol) の2.5 M nBuLiヘキサン溶液を加えてリチウム化 (lithiation) させた。一日が経過した後、グローブボックス (glove box) 内で1.9 g (5.1 mmol) の $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ を取って250 mLシュレンクフラスコ (schlenk flask) に入れ、トルエンを入れた懸濁液を準備した。前記二つのフラスコの両方とも-78 まで冷却させた後、リチウム化 (lithiation) されたリガンドを徐々にZr懸濁液に加えた。注入が終わった後、反応混合物は徐々に常温まで上げた。一日間反応を進行させた後、外部の空気が触れないフィルターシステムでこの混合物をろ過してLiClを除去した後、溶媒を全て飛ばした後、ヘキサンで再結晶してもう一度ろ過して54%収率の生成物 (product) を得ることができた。

【0120】

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 (9H, m), 1.81 (3H, s), 1.40 ~ 2.65 (10H, m), 3.28 (2H, m), 3.70 (3H, s), 4.08 (3H, s), 5.70 (2H, s), 6.46 ~ 7.65 (15H, m)。

【0121】

< 担持触媒の製造実施例 >

製造実施例 4

シリカ (Grace Davison社製造SYLOPOL948) を400 の温度で12時間真空を加えた状態で脱水してシリカ担体を準備した。

【0122】

室温のガラス反応器にトルエン溶液 100 mL を入れ、前記で準備されたシリカ担体 10 g を投入した後、反応器温度を 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 wt % メチルアルミノキサン (MAO) / トルエン溶液を 60.6 mL を投入し 80 に温度を上げた後、200 rpm で 16 時間攪拌した。その後、温度を再び 40 に低めた後、十分な量のトルエンで洗浄して反応しなかったアルミニウム化合物を除去した。再び 100 mL のトルエンを入れ、前記製造実施例 1 で合成したメタロセン化合物 0.5 mmol を投入して二時間攪拌した。反応が終わった後、攪拌を止めトルエン層を分離して除去した後、40 で減圧して残っているトルエンを除去して担持触媒を製造した。

【0123】

10

#### 製造実施例 5

前記製造実施例 2 で合成したメタロセン化合物 0.5 mmol を使用したことを除いては、前記製造実施例 4 と同様な方法で担持触媒を製造した。

【0124】

#### 製造比較例 1

韓国登録特許第 1154507 号の製造例 1 に記載されたところによって製造した (tert-Bu-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)MeSi(9-C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> を 0.5 mmol を使用したことを除いては、前記製造実施例 4 と同様な方法で担持触媒を製造した。

【0125】

< 溶液重合の実施例 >

20

#### エチレン重合

##### 実施例 1

300 mL 容量のアンドリューボトル (Andrew bottle) を準備してインペラ部分 (impeller part) と組立てた後、グローブボックス (glove box) 内で内部をアルゴンで置換した。アンドリューボトルに 235 mL のトルエンを入れ、10 mL の MAO (10 wt % in toluene) 溶液を加えた。別途に準備した 100 mL フラスコに前記製造実施例 1 のメタロセン化合物触媒 20 μmol を入れ、20 mL のトルエンに溶解させて 5 mL (5 μmol) の触媒溶液を取ってアンドリューボトルに注入した後、5 分間攪拌した。アンドリューボトルを 90 で加熱された油浴 (oil bath) に浸漬したまま機械式攪拌機 (mechanical stirrer) にボトルの上部を固定させた後、反応液が 90 に到達するまで 5 分間攪拌した。ボトル内部をエチレンガスで 3 回パージ (purge) した後、エチレンバルブ (valve) を開けて 50 psig まで徐々に加圧した。消費されたエチレンだけ持続的にエチレンが供給されて圧力が維持されるようにしながら機械式攪拌機 (mechanical stirrer) を稼働させて 500 rpm で 15 分間反応させた。反応終了後、エチレンバルブを閉ざして攪拌を中止させた後、反応器内の圧力を徐々に排気 (vent) させた。そして、反応器キャップを分解して反応物を 400 mL のエタノール / HCl 水溶液混合液に注ぎ込んで 2 時間程度攪拌した後、ろ過して得られた高分子を真空オーブンで 65 下で 20 時間乾燥させた。得られた高分子の重量を測定してこれから触媒の活性を算出し、追加的な分析に使用した。

30

40

【0126】

#### 実施例 2 ~ 3

それぞれ製造実施例 2 ~ 3 のメタロセン化合物触媒を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同様な方法でエチレン重合を実施して得られた高分子を分析した。

【0127】

#### エチレン - 1 - ヘキセン共重合

##### 実施例 4

300 mL 容量のアンドリューボトルを準備してインペラ部分 (impeller part) と組立てた後、グローブボックス (glove box) 内で内部をアルゴンで置換した。アンドリューボトルに 235 mL のトルエンを入れ、10 mL の MAO (10

50

wt % in toluene) 溶液を加えた。別途に準備した 100 mL フラスコに前記製造実施例 1 のメタロセン化合物触媒 20  $\mu$ mol を入れ、20 mL のトルエンに溶解させて 5 mL (5  $\mu$ mol) の触媒溶液を取ってアンドリューボトルに注入した後、5 分間攪拌した。アンドリューボトルを 90 で加熱された油浴 (oil bath) に浸漬したまま機械式攪拌機 (mechanical stirrer) にボトルの上部を固定させた後、反応液が 90 に到達するまで 5 分間攪拌した。攪拌を止めた後にアルゴン雰囲気下で 1 - ヘキセン 5 mL を注入した後、ボトルの内部をエチレンガスで 3 回パージした後、エチレンバルブを開けて 50 psi まで徐々に加圧した。消費されたエチレンだけ持続的にエチレンが供給されて圧力が維持されるようにしながら機械式攪拌機 (mechanical stirrer) を稼働させて 500 rpm で 15 分間反応させた。反応終了後、エチレンバルブを閉ざして攪拌を中止させた後、反応器内の圧力を徐々に排気 (vent) させた。そして、反応器キャップを分解して反応物を 400 mL のエタノール / HCl 水溶液混合液に注ぎ込んで 2 時間程度攪拌した後、ろ過して得られた高分子を真空オーブンで 65 下で 20 時間乾燥させた。得られた高分子の重量を測定してこれから触媒の活性を算出し、追加的な分析に使用した。

【0128】

#### 実施例 5 ~ 6

それぞれ製造実施例 2 ~ 3 のメタロセン化合物触媒を使用したことを除いては、前記実施例 4 と同様な方法でエチレン - 1 - ヘキセン共重合を実施して得られた高分子を分析した。

【0129】

前記実施例 1 ~ 6 の触媒活性、取得した高分子の物性を下記表 1 に示した。

【0130】

【表 1】

|       | 使用触媒        | 1-Hx<br>投入量<br>(単位:<br>mL) | 活性 (単位:<br>kg/<br>mmol<br>/hr) | 1-ヘキセン<br>含量 (単位:<br>mol %) | Mw (単位: g<br>/mol) | Mw/Mn |
|-------|-------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------|-------|
| 実施例 1 | 製造<br>実施例 1 | 0                          | 8.6                            | —                           | 331,000            | 5.7   |
| 実施例 2 | 製造<br>実施例 2 | 0                          | 5.4                            | —                           | 150,000            | 11.6  |
| 実施例 3 | 製造<br>実施例 3 | 0                          | 4.0                            | —                           | 50,100             | 3.7   |
| 実施例 4 | 製造<br>実施例 1 | 5                          | 5.0                            | 4.6                         | 210,000            | 5.2   |
| 実施例 5 | 製造<br>実施例 2 | 5                          | 13.9                           | 6.6                         | 67,700             | 5.6   |
| 実施例 6 | 製造<br>実施例 3 | 5                          | 2.9                            | 4.5                         | 58,600             | 7.6   |

【0131】

上記表 1 を参照すれば、本発明のメタロセン化合物を触媒にして溶液重合方法によってエチレン重合とエチレン - 1 - ヘキセン共重合をそれぞれ実施した場合、高分子量および広い分子量分布を示した。特に、エチレン - 1 - ヘキセン共重合で共単量体である 1 - ヘキセンに対する高い共重合性を示した。

【0132】

< 担持触媒重合の実施例 >

#### 実施例 7

製造実施例 4 で製造した担持触媒 30 mg をトライボックスで定量して 50 mL のガラ

ス瓶にそれぞれ入れた後、ゴム隔膜で密封しドライボックスから取り出して注入する触媒を準備した。重合は機械式攪拌機が装着された温度調節が可能であり高圧で用いられる 2 L 金属合金反応器で行った。

#### 【 0 1 3 3 】

この反応器に 1 . 0 m m o l トリエチルアルミニウム ( t r i e t h y l a l u m i n u m ) が入っているヘキサン 1 . 2 L を注入し、前記準備した担持触媒を反応器に空気接触なく投入した後、8 0 °C で気体エチレン単量体を 4 0 b a r 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、まず、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って完了させた。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、8 0 °C 真空オープンで 1 2 時間乾燥させた。

10

#### 【 0 1 3 4 】

##### 実施例 8

製造実施例 5 で製造した担持触媒を使用したことを除いては、前記実施例 7 と同様な方法で重合を実施した。

#### 【 0 1 3 5 】

##### 比較例 1

製造比較例 1 で製造した担持触媒を使用したことを除いては、前記実施例 7 と同様な方法で重合を実施した。

#### 【 0 1 3 6 】

前記実施例 7 ~ 8 および比較例 1 の触媒活性、収得した高分子の分子量および分布を下記表 2 に示した。

20

#### 【 0 1 3 7 】

##### 【表 2】

|       | 使用触媒    | 活性 (単位: k g P E /<br>g C a t / h r) | M <sub>w</sub> (単位: g<br>/ m o l) | M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> |
|-------|---------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 実施例 7 | 製造実施例 4 | 6 . 6                               | 4 8 1 , 0 0 0                     | 3 . 1                           |
| 実施例 8 | 製造実施例 5 | 3 . 1                               | 2 5 0 , 0 0 0                     | 6 . 2                           |
| 比較例 1 | 製造比較例 1 | 5 . 9                               | 3 7 7 , 2 6 5                     | 2 . 1                           |

30

#### 【 0 1 3 8 】

上記表 2 を参照すれば、本発明のメタロセン化合物を担持して触媒にして担持触媒重合を実施した場合、高分子量および広い分子量分布を示した。特に、公知のメタロセン化合物を用いた比較例 1 に比べて分子量分布が広がる効果を示し高分子量および広い分子量を有する重合体を形成することに有利であるのが分かる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 パク、チン - ヨン  
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・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 - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 チョ、ミン - ソク  
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 キム、セ - ヨン  
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 イ、スン - ミン  
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ハン、チャン - ワン  
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 米国特許出願公開第２００９／００６２４８８（ＵＳ，Ａ１）  
国際公開第２００９／０３２０４９（ＷＯ，Ａ１）  
特表２００６－５０９９０４（ＪＰ，Ａ）  
特表２０１３－５００３３１（ＪＰ，Ａ）  
特許第６４５０３９３（ＪＰ，Ｂ２）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)  
C 07 F 1 / 00 - 19 / 00  
C 08 F 4 / 00 - 4 / 82  
C 08 F 10 / 00 - 10 / 14  
CAplus / REGISTRY (STN)