

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7205983号
(P7205983)

(45)発行日 令和5年1月17日(2023.1.17)

(24)登録日 令和5年1月6日(2023.1.6)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 7 F	5/02 (2006.01)	C 0 7 F	5/02 F
C 0 7 C	209/68 (2006.01)	C 0 7 C	209/68
C 0 7 C	211/63 (2006.01)	C 0 7 C	211/63
B 0 1 J	31/38 (2006.01)	B 0 1 J	31/38 M
B 0 1 J	37/04 (2006.01)	B 0 1 J	37/04 1 0 2
請求項の数 8 (全14頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-532463(P2021-532463)	(73)特許権者	500239823
(86)(22)出願日	令和2年5月14日(2020.5.14)		エルジー・ケム・リミテッド
(65)公表番号	特表2022-511901(P2022-511901 A)		大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンポグ, ヨイーデロ 1 2 8
(43)公表日	令和4年2月1日(2022.2.1)	(74)代理人	100110364
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/006373		弁理士 実広 信哉
(87)国際公開番号	WO2020/235868	(74)代理人	100122161
(87)国際公開日	令和2年11月26日(2020.11.26)		弁理士 渡部 崇
審査請求日	令和3年6月8日(2021.6.8)	(72)発明者	ソク・ビル・サ
(31)優先権主張番号	10-2019-0058294		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソング・ムンジーロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(32)優先日	令和1年5月17日(2019.5.17)	(72)発明者	ウン・ジ・シン
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソング・ムンジーロ・1 8 8・エルジー
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 無水炭化水素溶媒を用いた助触媒化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

無水（anhydrous）炭化水素溶媒の存在下に、下記化学式2で表される化合物及び下記化学式3で表される化合物を反応させる段階；を含む、下記化学式1で表される化合物の製造方法：

〔化学式1〕

$[L-H]^+ [Z(A)_4]^-$

〔化学式2〕

$[M]^+ [Z(A)_4]^-$

〔化学式3〕

$[L-H]^+ [X]^-$

前記式において、

Lは、窒素、硫黄またはリンを含有するルイス塩基であり、

Zは、13族元素であり、

Aは、それぞれ独立して1以上の水素原子が置換基で置換され得る炭素数6から20のアリールまたは炭素数1から20のアルキルであり、

前記Aの置換基は、ハロゲン、炭素数1から20のヒドロカルビル、炭素数1から20のアルコキシ、または炭素数6から20のアリールオキシであり、

Mは、1族金属であり、

Xは、ハロゲン元素であり、

前記化学式 1 で表される化合物の ^1H NMR (500 MHz、 C_6D_6 、標準物質 TMS) スペクトルで、1.60 ppm から 2.10 ppm の範囲で少なくとも 2 つのピークが現れる。

【請求項 2】

前記 Z はホウ素である、請求項 1 に記載の化学式 1 で表される化合物の製造方法。

【請求項 3】

前記 L は、窒素を含有するルイス塩基であり、

前記 Z は、ホウ素またはアルミニウムであり、

前記 A は、それぞれ独立して 1 以上の水素原子が置換基で置換され得る炭素数 6 から 20 のアリールであり、

前記 A の置換基は、ハロゲン、または炭素数 1 から 20 のヒドロカルビルである、請求項 1 に記載の化学式 1 で表される化合物の製造方法。

【請求項 4】

前記化学式 1 で表される化合物の ^1H NMR (500 MHz、 C_6D_6 、標準物質 TMS) スペクトルで、1.75 ppm から 1.90 ppm の範囲及び 1.90 ppm から 2.00 ppm の範囲でそれぞれ少なくとも 1 つのピークが現れる、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の化学式 1 で表される化合物の製造方法。

【請求項 5】

前記製造方法で製造された化合物の ^1H NMR (500 MHz、 C_6D_6 、標準物質 TMS) スペクトルで、前記 L に含まれた窒素、硫黄またはリンの α -炭素に付着された陽子は互いに異なるピークを示す、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の化学式 1 で表される化合物の製造方法。

【請求項 6】

前記無水炭化水素溶媒は、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン及びエチルベンゼンからなる群から選択された 1 種以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の化学式 1 で表される化合物の製造方法。

【請求項 7】

前記化学式 1 または 2 に含まれた $[\text{Z}(\text{A})_4]^-$ は、テトラキス(フェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、及びこの誘導体からなる群から選択された 1 種以上である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の化学式 1 で表される化合物の製造方法。

【請求項 8】

前記化学式 2 で表される化合物及び化学式 3 で表される化合物の反応は、0 から 50℃ の温度で行われる、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の化学式 1 で表される化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

【関連出願の相互参照】

本出願は、2019 年 5 月 17 日付韓国特許出願 10-2019-0058294 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書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、無水炭化水素溶媒を用いて助触媒化合物を製造する方法、及びこれから製造された助触媒化合物に関する。

【背景技術】

【0003】

ポリオレフィン(Polyolefin; PO)は、主にチーグラナーナッタ触媒を用いて製造されるポリマーである。ポリオレフィンの製造時によく用いられていた従来の不均

10

20

30

40

50

質なマルチサイトチーグラナーナッタ触媒 (heterogeneous multi-site Ziegler-Natta catalyst) は、均質なシングルサイト触媒 (homogeneous single-site catalysts) に代替されてきた。均質なシングルサイト触媒の使用は、カミンスキーによるメチルアルミノキサン (methylaluminoxane, MAO) の偶然な発見から始まったが、その初期にはジルコニウム系メタロセン触媒 (Zr-based metallocene catalysts)、チタン系ハーフメタロセン (Ti-based half-metallocenes) 及び非シクロペンタジエニルリガンドを有するポストメタロセン (post-metallocenes) 触媒が開発されてきた。

【0004】

チタン系ハーフメタロセンは、ジルコニウム系メタロセン触媒に比べてポリオレフィンエラストマー (polyolefin elastomer) を商業的に生産するエチレン／アルファオレフィン共重合反応においてさらに高いアルファオレフィン混入能力を示す特徴があるが、その典型的な例示は1990年代初期にDow社で開発した $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)(\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ (高速幾何型触媒; Constrained-Geometry Catalyst, CGC) である。CGCの様々な特性が漸次に知られながら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及び産業界で活発に行われた。そのアプローチ方法としては、支持リガンドの変形、シリコンブリッジの代わりに他の多様なブリッジ及び窒素置換体を導入、前記CGCのアミドリガンドの代わりにオキシドリガンドの導入などを挙げることができる。

【0005】

その他にも、最近まで知られた代表的な金属化合物は、CGC構造のシリコンブリッジ、リン、エチレンまたはプロピレン、メチリデン及びメチレンブリッジなどが導入されている。しかし、エチレン重合またはエチレンとアルファオレフィンの共重合への適用時にCGCに比べて重合活性度や共重合性能などの側面で優れた結果を奏することができなかった。

【0006】

一方、このような化合物は、助触媒を用いて活性化する段階が要求され、これを介して重合反応の触媒としての活性を示すことができるようになる。助触媒として有機ホウ酸塩系化合物などが用いられ得るが、従来の製造方法で助触媒を製造する場合、製造工程で水が使用されて助触媒にも水分が残留し、これにより、遷移金属化合物と反応して活性化剤として作用する際に水に脆弱な金属複合体の活性が阻害され、触媒としての性能を減少させるという問題があった。

【0007】

したがって、遷移金属化合物の触媒活性を阻害しない助触媒化合物の製造方法の開発が依然として要求される実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】韓国登録特許第10-1271055号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、無水炭化水素溶媒を用いて化学式1で表される助触媒化合物を製造する新しい製造方法を提供することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、前記製造方法で製造された助触媒化合物、及びこれを含む触媒組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

10

20

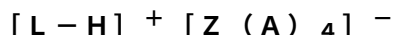
30

40

50

本発明は、無水（anhydrous）炭化水素溶媒の存在下に、下記化学式 2 で表される化合物、及び下記化学式 3 で表される化合物を反応させる段階；を含む下記化学式 1 で表される化合物の製造方法を提供する：

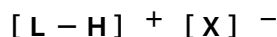
〔化学式 1〕



〔化学式 2〕



〔化学式 3〕



前記式において、

L は、窒素、硫黄またはリンを含有するルイス塩基であり、

Z は、13 族元素であり、

A は、それぞれ独立して 1 以上の水素原子が置換基で置換され得る炭素数 6 から 20 のアリールまたは炭素数 1 から 20 のアルキルであり、

前記 A の置換基は、ハロゲン、炭素数 1 から 20 のヒドロカルビル、炭素数 1 から 20 のアルコキシ、または炭素数 6 から 20 のアリールオキシであり、

M は、1 族金属であり、

X は、ハロゲン元素である。

【発明の効果】

【0012】

本発明の製造方法によって助触媒を製造し、これを主触媒化合物の活性化反応に用いる場合、主触媒化合物、特にハフニウム化合物の触媒活性を効果的に向上させることができ、さらに効率的に単量体の重合反応を行うことができるという利点がある。

【0013】

また、商業化工程で技術競争力と原価競争力を確保するためには、触媒活性が高く、触媒使用量を低減しなければならず、触媒品質の再現性に優れ、且つ、安定性が確保されなければならないので、本発明の製造方法によって製造した助触媒を用いて活性、再現性、安定性が全て顕著に改善された触媒組成物を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】本発明によって製造された助触媒である無水 $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ の 1H NMR スペクトルを示した図である。

【図 2】従来の製造方法で製造された助触媒である $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ の 1H NMR スペクトルを示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をさらに詳しく説明する。

【0016】

本発明の説明及び特許請求の範囲で用いられた用語や単語は、通常のかつ辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最良の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるという原則に即して、本発明の技術的思想に適合する意味と概念に解釈されなければならない。

【0017】

従来の助触媒合成方法では、有機溶媒に溶解度が低い反応物（例えば、 $[K][B(C_6F_5)]$ ）を使用しており、これにより精製過程でも有機溶媒に溶解度が低い副産物（例えば、 KCl ）が生成されたため、合成及び精製過程で水が必須で使用されるしかなかった。このような方法では、助触媒の製造後の高温／減圧条件で水を除去しても一定量以上の水分が助触媒に残留するしかなく、これは触媒化合物と反応して触媒活性を低下させる触媒毒（catalyst poison）として作用するという問題があった。特に、ホウ素など 13 族元素を含む助触媒が前記のように製造されて水分が助触媒に残留する

10

20

30

40

50

場合、水分に脆弱な主触媒と反応して触媒活性を低下させるという問題が著しく現われた。

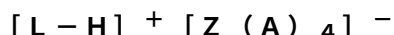
【0018】

前記問題を解決するため、本発明では、助触媒に水が残留しないように助触媒の合成及び精製の全過程で無水炭化水素溶媒を用いて助触媒を製造しており、これから製造された本発明の助触媒は水分を全く含有せず、微量の主触媒とも効率的に反応して優れた触媒活性を示し、触媒安定性においても画期的に改善された結果を示す。

【0019】

具体的に、本発明は、助触媒である化学式1で表される化合物の製造方法を提供し、これは無水(anhydrous)炭化水素溶媒の存在下に、下記化学式2で表される化合物及び下記化学式3で表される化合物を反応させる段階；を含むことを特徴とする。

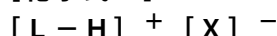
〔化学式1〕



〔化学式2〕



〔化学式3〕



前記式において、

Lは、窒素、硫黄またはリンを含有するルイス塩基であり、

Zは、13族元素であり、

Aは、それぞれ独立して1以上の水素原子が置換基で置換され得る炭素数6から20のアリールまたは炭素数1から20のアルキルであり、

前記Aの置換基は、ハロゲン、炭素数1から20のヒドロカルビル、炭素数1から20のアルコキシ、または炭素数6から20のアリールオキシであり、

Mは、1族金属であり、

Xは、ハロゲン元素である。

【0020】

具体的に、無水炭化水素溶媒を用いることにより従来の問題を解決し、助触媒としての活性を増大させるという側面で、好ましくは前記Zはホウ素であってよい。

【0021】

また、前記式において、前記Lは窒素を含有するルイス塩基であり、前記Zはホウ素であり、前記Aはそれぞれ独立して1以上の水素原子が置換基で置換され得る炭素数6から20のアリールであり、前記Aの置換基はハロゲン、または炭素数1から20のヒドロカルビルであってよい。

【0022】

例えば、前記化学式1または2に含まれた $[Z(A)_4]^-$ は、テトラキス(フェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート及びこの誘導体からなる群から選択された1種以上であってよいが、これに制限されない。

【0023】

本発明の製造方法で製造された前記化学式1で表される化合物は、 1H NMR (500 MHz、 C_6D_6 、標準物質TMS)スペクトルで、1.60 ppmから2.10 ppmの範囲で少なくとも2つのピークが現れ、より具体的に1.75 ppmから1.90 ppmの範囲及び1.90 ppmから2.00 ppmの範囲でそれぞれ少なくとも1つのピークが現れ得る。

【0024】

具体的に、本発明では、前記のように無水(anhydrous)炭化水素溶媒を用いることにより製造工程で水が含まれないようにした。これから製造した化学式1で表される化合物の 1H NMRスペクトルでは、1.75 ppmから1.90 ppmの範囲及び1.90 ppmから2.00 ppmの範囲でそれぞれ少なくとも1つのピークが現れる。これは、Lに含まれた窒素、硫黄またはリンに隣接した α -炭素に付着された陽子がそれ

10

20

30

40

50

それ異なるピークを示すことである。例えば、化学式1で表される化合物が $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ である場合、この 1H NMRスペクトルで、 NCH_2 に存在する陽子2つはそれぞれ異なるピークを示す。これは、本発明の製造方法で製造した助触媒では、水分子が配位されていないため明確に2つのピークが現れることであり、本発明の助触媒が水分を含有しないため現れる固有のピークである。

【0025】

一方、従来の製造方法で製造された助触媒には、残留する水分子が NCH_2 に配位されているため同一の条件で 1H NMRスペクトルを測定する場合、 $1.75 ppm$ から $2.00 ppm$ の範囲で単一のピークが広く現れるだけで、前記のように $1.75 ppm$ から $1.90 ppm$ の範囲及び $1.90 ppm$ から $2.00 ppm$ の範囲でそれぞれ互に異なるピークが現れない。

【0026】

本発明において、前記製造方法で製造される化学式1で表される化合物の例としては、Zがホウ素である場合、例えば、ジオクタデシル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 $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ 、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス（フェニル）ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス[3, 5-ビス（トリフルオロメチル）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、トリブチルアンモ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、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ボレート、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）ボレート、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）ボレート、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-ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルボレート、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レート、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリメチルホスホ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（p-トリル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ボレート、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）ボレート、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レート、またはこれらの組み合わせであってよく、Zがアルミニウムである場合、例えば、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テトラ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、またはこれらの組み合わせであってよいが、これに制限されない。

【0027】

本発明において、前記炭化水素溶媒は、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジクロロメタン及びクロロホルムからなる群から選択された1種以上が用いられてよいが、これに制限されず、当該技術分野で使用可能な全ての炭化水素溶媒が無水（anhydrous）形態として用いられ得る。

【0028】

本発明において、前記化学式 2 で表される化合物及び前記化学式 3 で表される化合物の反応は、0 から 50 °C の温度で行われてよく、好ましくは 10 から 40 °C の温度、または 15 から 30 °C の温度で行われてよい。

【0029】

また、前記反応は、15 分から 5 時間、または 30 分から 3 時間、または 30 分から 1 時間行われてよい。

【0030】

また、前記反応において化学式 2 で表される化合物及び化学式 3 で表される化合物のモル比は、1 : 1 から 5 : 1、または 1 : 1 から 2 : 1 であってよい。

【0031】

また、本発明は、前記製造方法で製造された化学式 1 で表される化合物を提供する。前述したように、本発明で製造した化学式 1 で表される化合物は、¹H NMR スペクトルで固有のピークを示し、オレフィン重合用触媒を活性化させたとき、高い触媒活性及び触媒安定性を示す。

【0032】

本発明の化学式 1 で表される化合物は助触媒化合物であって、これを含む助触媒組成物として用いられ得る。前記「組成物」は、当該組成物の材料から形成された反応生成物及び分解生成物だけでなく、当該組成物を含む材料等の混合物を含む。

【0033】

前記助触媒組成物には、本発明の化学式 1 で表される化合物の他に、当該技術分野で通常用いられる助触媒をさらに含んでよく、具体的に下記化学式 4 及び 5 のうち選択される一つ以上をさらに含んでよい。

〔化学式 4〕



〔化学式 5〕



前記式において、

R_a は、それぞれ独立してハロゲン基、炭素数 1 から 20 のヒドロカルビル基、またはハロゲンで置換された炭素数 1 から 20 のヒドロカルビル基であり、

m は、2 以上の整数であり、

D は、アルミニウムまたはホウ素である。

【0034】

前記化学式 4 で表される化合物は、アルキルアルミノキサンであれば特に限定されない。好ましい例としては、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、特に好ましい化合物はメチルアルミノキサンである。

【0035】

前記化学式 5 で表される化合物は特に限定されないが、好ましい例としては、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、トリセー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、トリイソペンチルアルミニウム、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、特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のうちから選択される。

【0036】

前記助触媒組成物は、遷移金属化合物の触媒活性化剤として使用でき、遷移金属化合物

10

20

30

40

50

と助触媒組成物は、担体に担持された形態でも用いることができる。担体としてはシリカやアルミナを用いてよいが、これに制限されない。

【0037】

本発明で前記助触媒組成物は、有機金属化合物を主触媒として含む触媒組成物に用いられてよい。

【0038】

前記触媒組成物内に主触媒として用いられる有機金属化合物としては、中心金属がTi、Hf、Zrであり、構造がメタロセン(metallocene)、ハーフメタロセン(half-metallocene)、またはポストメタロセン(post-metallocene)である全ての有機金属触媒が可能であるが、これに制限されない。

10

【0039】

前記触媒組成物に含まれた化学式1で表される化合物は、主触媒との相互作用が円滑であるため、主触媒である有機金属化合物を活性化して触媒活性を効果的に具現できるようにして、オレフィン単量体の重合反応の効率を向上させることができる。

【0040】

前記触媒組成物は、本発明の化学式1で表される化合物及び有機金属化合物を接触させる段階；を介して製造され得る。

【0041】

前記化学式1で表される化合物及び有機金属化合物のモル比は、1：0.05から1：2であってよく、具体的には1：0.1から1：1、または1：0.2から1：1であってよい。前記範囲より化学式1で表される化合物が少量である場合、助触媒の量が主触媒に比べて相対的に少ないので、メタロセン化合物の活性化が完全に行われなため触媒組成物の活性度が落ちるといった問題が発生し、前記範囲より化学式1で表される化合物が過量である場合、メタロセン化合物の活性化は完全に行われるが、残っている過量の助触媒により触媒組成物の単価が経済的ではないか、生成される重合体の純度が落ちるといった問題があり得る。

20

【0042】

前記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や、ベンゼン、トルエンなどのような芳香族系溶媒が用いられてよいが、必ずこれに限定されず、当該技術分野で使用可能な全ての溶媒が用いられてよい。

30

【0043】

また、前記化学式1で表される化合物及び有機金属化合物は、担体に担持された形態でも用いることができる。担体としては、シリカやアルミナが用いられ得る。

【0044】

また、本発明は前記触媒組成物の存在下にオレフィン単量体を重合する段階；を含むオレフィン重合体の製造方法を提供する。

【0045】

前記触媒組成物を用いた最も好ましい製造工程は溶液工程であり、また、このような組成物をシリカのような無機担体とともに用いれば、スラリーまたは気相工程にも適用可能である。

40

【0046】

前記活性化触媒組成物は、オレフィン重合工程に好適な炭素数5から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、及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または希釈して注入可能である。これに用いられる溶媒は、少量のアルキルアルミニウムを処理することにより、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用いることが好ましく、助触媒をさらに用いて実施することも可能である。

【0047】

本発明において、前記オレフィン単量体は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-

50

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-ヘキサデセン及び1-エイコセンからなる群から選択された1種以上であってよいが、これに制限されない。

【0048】

具体的に、前記オレフィン重合体は、オレフィン単量体の種類によってオレフィンホモ重合体であってよく、オレフィン／アルファ-オレフィン共重合体であってよく、好ましくはエチレン／アルファ-オレフィン共重合体であってよい。この場合、共単量体であるアルファ-オレフィン単量体の含量は、オレフィン重合体の用途、目的などに応じて通常の技術者が適宜選択してよく、約1から99モル%であってよい。

【0049】

以下、実施形態によって本発明をさらに詳しく説明する。しかし、下記実施形態は本発明を例示するためのものであって、これらだけに本発明の範囲が限定されるものではない。

【実施例】

【0050】

試薬及び実験条件

全ての実験は、標準のグローブボックス及びシュレンク (Schlenk) 技術を用いて不活性雰囲気で行った。トルエン、ヘキサン及びTHFは、ベンゾフェノンケチルから蒸留させて用いた。重合反応に用いたメチルシクロヘキサン (anhydrous grade) は、東京化学工業 (Tokyo Chemical Industry, TCI) から購入してNa/K合金で精製して用いた。HfCl₄ (Sublimed-grade) は、Stremeから購入してそのまま用いた。エチレン／プロピレン混合ガスは、ボム反応器 (bomb reactor, 2.0 L) 内でトリオクチルアルミニウム (メチルシクロヘキサン中0.6 M) 上で精製して用いた。

【0051】

¹H NMR (600 MHz) 及び¹³C NMR (150 MHz) スペクトルは、JEOL ECZ600機器で測定し、元素分析は亜細亜大学の分析センターで行った。GPCデータは、RI検出器が装着されたPL-GPC220システムと2つのカラム (Varian, PLgel mixed-B 7.5 Y 300 mm) を用いて160°Cで1, 2, 4-トリクロロベンゼンで得た。

【0052】

助触媒の製造

製造例1

過量の [K]⁺ [B (C₆F₅)₄]⁻ (0.633 g, 0.881 mmol, 純水) をトルエン (無水, 10 mL) 中に [(C₁₈H₃₇)₂N(H)Me]⁺ [Cl]⁻ (0.404 g, 0.705 mmol) の溶液と1時間の間25°Cでグローブボックス内で反応させた。セライト上で濾過した後、真空ラインを用いて溶媒を除去した。残留物をメチルシクロヘキサン (4 mL) に溶解させてセライト上で再び濾過した。溶媒を除去し、黄色の油性化合物を生成しており、これを追加の精製なしに用いた (0.797 g, 93%)。 ¹H NMRスペクトルを分析してその結果を図1に示した。

【0053】

比較製造例1

K⁺ [B (C₆F₅)₄]⁻ (3 g, 4.177 mmol, 純水) をトルエン (130 mL) と水 (120 mL) の存在下で [(C₁₈H₃₇)₂N(H)Me]⁺ [Cl]⁻ (2.511 g, 4.386 mmol) と1時間室温で反応させた。Na₂CO₃ 飽和溶液を200 mL 添加した後、分液漏斗で混合物から水性層を除去した。Na₂CO₃ 飽和溶液を100 mL 添加して洗浄し、蒸留水100 mL を添加して更に洗浄した。MgSO₄ を投入して水を除去し濾過した後、濾過液から回転蒸発濃縮器 (rotary evaporator) で溶媒を除去し、黄色の油性化合物を収得した (4.16 g, 82%)。

【0054】

前記製造例1の¹H NMRスペクトルでは、α-炭素 (NCH₂) に付着された二つの

10

20

30

40

50

陽子がそれぞれ 1.97 ppm と 1.80 ppm で観察された (図 1)。

【0055】

^1H NMR (C_6D_6) : δ 3.15 (br, H, NH)、1.97 (m, 2H, NCH_2)、1.80 (m, H, NCH_2)、1.51 (d, $J=6.0\text{ Hz}$, 3H, NCH_3)、1.45–1.29 (m, 48H)、1.26 (quintet, $J=7.2\text{ Hz}$, 4H)、1.13 (quintet, $J=7.2\text{ Hz}$, 4H)、0.94 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 6H)、0.88 (quintet, $J=7.8\text{ Hz}$, 4H)、0.81 (m, 4H) ppm。 ^{19}F NMR (C_6D_6) : δ -132.09、-161.75、-165.98。

【0056】

その反面、水含有している比較製造例 1 の ^1H NMR スペクトルを検討してみれば、 NCH_2 陽子は約 1.89 ppm の単一の広いピークで観察された (図 2)。

【0057】

すなわち、本発明で製造した助触媒である無水 $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{H})\text{Me}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ は、従来の方法で製造された助触媒とは異なり、アミン基に配位できる極微量の水も含まない高純度の化合物であることが分かった。

【0058】

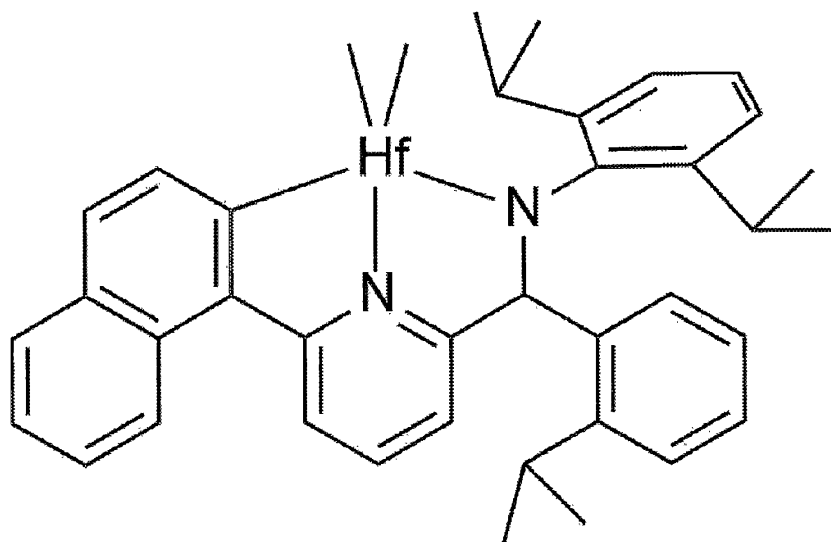
オレフィン重合体の製造

(1) 触媒組成物の製造

実施例 1

【化 1】

[化学式 a]



【0059】

製造例 1 の助触媒 (2.5 μmol)、化学式 a で表される主触媒 (2.5 μmol)、メチルシクロヘキサン (2.5 mL) を混合して触媒組成物を製造した。

【0060】

実施例 2 及び 3、比較例 1 から 3

助触媒及び主触媒の投入条件を表 1 のように変更したことを除き、実施例 1 と同様に触媒組成物を製造した。

【0061】

10

20

30

40

50

【表 1】

[表 1]

	助触媒の種類	助触媒の含量 (μmol)	主触媒の 種類	主触媒(Hf)の含 量(μmol)
実施例 1	製造例 1	2.5	化学式 a	2.5
実施例 2	製造例 1	1.5	化学式 a	1.5
実施例 3	製造例 1	1	化学式 a	1
比較例 1	比較製造例 1	10	化学式 a	10
比較例 2	比較製造例 1	5	化学式 a	5
比較例 3	比較製造例 1	2.5	化学式 a	2.5

10

【0062】

(2) オレフィン単量体の重合

90℃の高圧反応器に30mLヘキセンと100gのメチルシクロヘキサンを投入した。前記触媒組成物を反応器に注入した後、直ちにエチレンを20barの圧力で注入した。95℃から100℃の温度で40分間重合を行った後、残りのガスは排出した。

【0063】

実験例 1

前記実施例及び比較例の結果に基づき、触媒の特性を下記方法によって分析した。

(1) 触媒活性 (ton/molHf/hr)

単位時間 (hr) を基準に、使用された触媒含量 (Hf mol) 当たり生成された重合体の重量 (ton) の比で触媒活性を計算した。

【0064】

【表 2】

[表 2]

	触媒活性(ton/Hf mol/hr)
実施例 1	28
実施例 2	35
実施例 3	35
比較例 1	4.7
比較例 2	3
比較例 3	活性なし

30

【0065】

前記表 2 に示したように、本発明の製造方法によって製造した助触媒を用いた実施例 1 から 3 の場合、オレフィン重合時に比較例 1 から 3 に比べ高い触媒活性を示すことを確認した。

40

【0066】

特に、製造例 1 の助触媒は、実施例 3 でのように助触媒を 1 μmol の微量で使用しても高い触媒活性を示したが、比較製造例 1 の助触媒を使用した比較例では触媒活性が顕著に低下し、特に比較例 3 では、比較製造例 1 の助触媒に含有された水分によって触媒が非活性化され、触媒活性が全く示されないことを確認した。

【0067】

(2) 時間経過による触媒活性の変化 (触媒安定性)

触媒溶液の安定性の評価のために、前記実施例及び比較例の触媒組成物を製造した後、下記表 3 のように一定時間静置させた後にオレフィン重合体の製造に使用しており、それ

50

ぞれ触媒活性を評価して表 4 に示した。

【 0 0 6 8 】

【表 3】

[表 3]

	静置させた時間
実施例 1	1 日
実施例 2	3 日
実施例 3	7 日
比較例 1	6 時間
比較例 2	12 時間
比較例 3	1 日

10

【 0 0 6 9 】

【表 4】

[表 4]

	製造直後の触媒活性 (ton/Hfmol/hr)	時間経過後の触媒活性 (ton/Hfmol/hr)
実施例 1	28	25
実施例 2	35	31
実施例 3	35	30
比較例 1	4.7	2.5
比較例 2	3	1
比較例 3	活性なし	活性なし

20

【 0 0 7 0 】

表 4 のように、製造例 1 の助触媒を用いた実施例は、触媒安定性に優れるため、一定期間が経過した後にも主触媒の活性をほぼそのまま維持させる反面、比較製造例 1 の助触媒を用いた比較例は、触媒安定性が低いため、時間経過に応じて触媒活性が急激に減少することが分かった。

30

【 0 0 7 1 】

すなわち、本発明の製造方法によって製造された助触媒を用いる場合、主触媒化合物の初期触媒活性が高く示されるだけでなく、触媒安定性もやはり優れるため、高い触媒活性が時間経過後にも持続することを確認した。

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 C 211/03 (2006.01)

F I

C 0 7 C 211/03

・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 キ・ス・イ

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ブン・ヨウル・イ

大韓民国・キョンギド・16278・スウォンシ・ジャンアング・グムダンロ・39ボンギル・33・105-1703

(72)発明者 ジュン・ウォン・ベク

大韓民国・インチョン・22811・ソグ・ユジェーロ・136・103-803

(72)発明者 ヒョン・ジュ・イ

大韓民国・テジョン・34698・ドング・テジョンロ・340ボンギル・15・103-1005

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特表2000-507157 (JP, A)

特表2004-500359 (JP, A)

特開2012-036218 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 7 F 5/02

C 0 7 C 209/68

C 0 7 C 211/63

C 0 7 C 211/03

B 0 1 J 31/38

B 0 1 J 37/04