

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7254404号

(P7254404)

(45)発行日 令和5年4月10日(2023.4.10)

(24)登録日 令和5年3月31日(2023.3.31)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 210/16 (2006.01)

C 0 8 F 210/16

C 0 8 F 4/6592(2006.01)

C 0 8 F 4/6592

請求項の数 8 (全41頁)

|                   |                               |          |                                          |
|-------------------|-------------------------------|----------|------------------------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2021-503588(P2021-503588)   | (73)特許権者 | 500239823                                |
| (86)(22)出願日       | 令和1年12月20日(2019.12.20)        |          | エルジー・ケム・リミテッド                            |
| (65)公表番号          | 特表2021-531388(P2021-531388 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3年11月18日(2021.11.18)        | (74)代理人  | 100110364                                |
| (86)国際出願番号        | PCT/KR2019/018224             |          | 弁理士 実広 信哉                                |
| (87)国際公開番号        | WO2020/130718                 | (74)代理人  | 100122161                                |
| (87)国際公開日         | 令和2年6月25日(2020.6.25)          |          | 弁理士 渡部 崇                                 |
| 審査請求日             | 令和3年1月21日(2021.1.21)          | (72)発明者  | ソン・ミン・イ                                  |
| (31)優先権主張番号       | 10-2018-0167766               |          | 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ                   |
| (32)優先日           | 平成30年12月21日(2018.12.21)       |          | ング・ムンジーロ・1 8 8・エルジー                      |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 韓国(KR)                        |          | ・ケム・リサーチ・パーク                             |
| (31)優先権主張番号       | 10-2019-0010605               | (72)発明者  | ジョンキュ・イ                                  |
| (32)優先日           | 平成31年1月28日(2019.1.28)         |          | 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ                   |
|                   | 最終頁に続く                        |          | 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】 ポリオレフィン

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記1)～4)のうちのいずれか一つを満たし、エチレンと1-ヘキセンの共重合体である、ポリオレフィンであって、

1)  $0.9165\text{ g/cm}^3$ 以上～ $0.9175\text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合 S C B (短鎖分枝、Short Chain Branch)の含有量が9.5～10.5 wt %

2)  $0.9175\text{ g/cm}^3$ 以上～ $0.9185\text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合 S C Bの含有量が9.0～10.0 wt %

3)  $0.9185\text{ g/cm}^3$ 以上～ $0.9195\text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合 S C Bの含有量が8.5～9.5 wt %

4)  $0.9195\text{ g/cm}^3$ 以上～ $0.9205\text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合 S C Bの含有量が7.5～8.5 wt %

前記 S C Bは $^1\text{H-NMR}$ を用いて測定する、ポリオレフィン。

## 【請求項2】

A S T M D 1 2 3 8規格により190℃の温度および2.16 kgの荷重下で測定された熔融指数(M I 2.16)は0.5～1.5 g/10 minである、請求項1に記載のポリオレフィン。

## 【請求項3】

フィルム製膜機を利用してポリオレフィンフィルム(B U R 2.3、フィルムの厚さ55～65 μm)を製造した後、I S O 1 3 4 6 8に基づいて測定したフィルムのヘイズ

(h a z e) が 1 1 % 以下である、請求項 1 または 2 に記載のポリオレフィン。

【請求項 4】

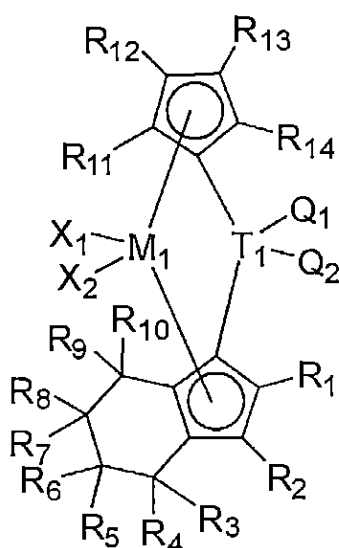
フィルム製膜機を利用してポリオレフィンフィルム（BUR 2. 3、フィルムの厚さ 5 5 ～ 6 5 μm）を製造した後、ASTM D 1 7 0 9 [Method A] により測定した落下衝撃強度が 8 5 0 g 以上である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のポリオレフィン。

【請求項 5】

前記ポリオレフィンは、下記化学式 1 で表される化合物の中から選択される第 1 メタロセン化合物の 1 種以上；下記化学式 2 で表される化合物の中から選択される第 2 メタロセン化合物の 1 種以上；および前記第 1 および第 2 メタロセン化合物を担持する担体を含む混成担持メタロセン触媒の存在下でエチレンおよび 1-ヘキセンを重合させることによって製造される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のポリオレフィン：

【化 1】

[化学式 1]



上記化学式 1 中、

Q<sub>1</sub> および Q<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、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 2 ～ 2 0 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 2 0 のアルコキシアルキル基、炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基、炭素数 7 ～ 2 0 のアルキルアリール基、または炭素数 7 ～ 2 0 のアリールアルキル基であり；

T<sub>1</sub> は炭素、ケイ素またはゲルマニウムであり；

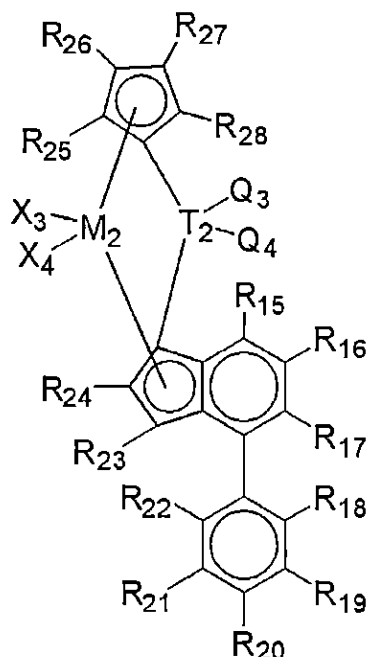
M<sub>1</sub> は 4 族遷移金属であり；

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、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 2 ～ 2 0 のアルケニル基、炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基、ニトロ基、アミド基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキルシリル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、または炭素数 1 ～ 2 0 のスルホネート基であり；

R<sub>1</sub> ～ R<sub>14</sub> 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、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のハロアルキル基、炭素数 2 ～ 2 0 のアルケニル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキルシリル基、炭素数 1 ～ 2 0 のシリルアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシシリル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基、炭素数 7 ～ 2 0 のアルキルアリール基、または炭素数 7 ～ 2 0 のアリールアルキル基であるか、あるいは R<sub>1</sub> ～ R<sub>14</sub> のうちの互いに隣接する 2 個以上が互いに連結されて置換または非置換の脂肪族または芳香族環を形成し；

## 【化 2】

## 〔化学式 2〕



上記化学式 2 中、

Q<sub>3</sub> および Q<sub>4</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、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 20 のアルコシアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアルキルアリール基、または炭素数 7 ～ 20 のアリールアルキル基であり；

T<sub>2</sub> は炭素、ケイ素またはゲルマニウムであり；

M<sub>2</sub> は 4 族遷移金属であり；

X<sub>3</sub> および X<sub>4</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、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、ニトロ基、アミド基、炭素数 1 ～ 20 のアルキルシリル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、または炭素数 1 ～ 20 のスルホネート基であり；

R<sub>15</sub> ～ R<sub>28</sub> 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、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のハロアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 20 のアルコシアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルキルシリル基、炭素数 1 ～ 20 のシリルアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシシリル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアルキルアリール基、または炭素数 7 ～ 20 のアリールアルキル基であり、但し、R<sub>20</sub> および R<sub>24</sub> は互いに同一または異なり、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基である。

## 【請求項 6】

前記化学式 1 で表される化合物は、下記構造式で表される化合物のうちのいずれか一つである、請求項 5 に記載のポリオレフィン；

10

20

30

40

50

The figure displays eight chemical structures of Ziegler-Natta catalysts, labeled 1 through 8. Each structure consists of a zirconium (Zr) atom bonded to two chlorine (Cl) atoms and two indenyl ligands. The indenyl ligands are represented as fused five- and six-membered rings. The structures are distinguished by the substituents on the silicon (Si) atoms that bridge the two indenyl rings:

- Structure 1:** The silicon atom is bonded to two methyl groups and one ethyl group.
- Structure 2:** The silicon atom is bonded to one phenyl (Ph) group, one methyl group, and one ethyl group.
- Structure 3:** The silicon atom is bonded to two methyl groups and one ethyl group.
- Structure 4:** The silicon atom is bonded to one ethyl group and two methyl groups.
- Structure 5:** The silicon atom is bonded to one n-hexyl group and two methyl groups.
- Structure 6:** The silicon atom is bonded to one ethyl group and two methyl groups.
- Structure 7:** The silicon atom is bonded to one ethyl group and two methyl groups.
- Structure 8:** The silicon atom is bonded to one ethyl group and two methyl groups.

前記化学式 2 で表される化合物は、下記構造式で表される化合物のうちのいずれか一つである、請求項 5 または 6 に記載のポリオレフィン：

The image displays three chemical structures, labeled 1, 2, and 3, which are zirconium-based catalysts. Each structure features a central zirconium atom (Zr) coordinated by two chlorine atoms (Cl) and two cyclopentadienyl rings (Cp). The structures are as follows:

- Structure 1:** A zirconium atom (Zr) coordinated by two chlorine atoms (Cl) and two cyclopentadienyl rings (Cp). One Cp ring is substituted with a phenyl group (Ph) and a tert-butyl group (t-Bu). The other Cp ring is substituted with a phenyl group (Ph) and a tert-butyl group (t-Bu).
- Structure 2:** A zirconium atom (Zr) coordinated by two chlorine atoms (Cl) and two cyclopentadienyl rings (Cp). One Cp ring is substituted with a phenyl group (Ph) and a tert-butyl group (t-Bu). The other Cp ring is substituted with a phenyl group (Ph) and a tert-butyl group (t-Bu).
- Structure 3:** A zirconium atom (Zr) coordinated by two chlorine atoms (Cl) and two cyclopentadienyl rings (Cp). One Cp ring is substituted with a phenyl group (Ph) and a tert-butyl group (t-Bu). The other Cp ring is substituted with a phenyl group (Ph) and a tert-butyl group (t-Bu).

40

## 【請求項 8】

前記第 1 および第 2 メタロセン化合物のモル比は 1 : 1 ~ 1 0 : 1 である、請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載のポリオレフィン。

## 【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、2018 年 12 月 21 日付の韓国特許出願第 10-2018-016776 号および 2019 年 1 月 28 日付の韓国特許出願第 10-2019-0010605 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書の一部として含まれる。

10

## 【0002】

本発明は、ポリオレフィンに関する。より詳しくは、本発明は優れた落下衝撃強度などの改善された機械的特性を有し、フィルム製造時に向上した透明度を示すことができるポリオレフィンに関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

直鎖状低密度ポリエチレン (linear low density polyethylene; LLDPE) は、重合触媒を使用して低圧でエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとを共重合して製造されることで、分子量分布が狭く、一定長さの短鎖分枝を有し、長鎖分枝はない樹脂である。直鎖状低密度ポリエチレンフィルムは、一般のポリエチレンの特性以外にも、破断強度と伸び率が高く、引裂強度、落す衝撃強度などに優れて、既存の低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンの適用が難しいストレッチフィルム、オーバーラップフィルムなどへの使用が増加している。

20

## 【0004】

しかし、直鎖状低密度ポリエチレンは、優れた機械的物性に比べてブローンフィルム (blown film) の加工性がよくなく、透明度が落ちる短所がある。ブローンフィルムとは、溶融プラスチックに空気を吹き込み膨張させる方式で製造したフィルムであって、インフレーションフィルムとも呼ばれる。

## 【0005】

また、直鎖状低密度ポリエチレンは、一般的に密度が低いほど落下衝撃強度が増加する特性がある。しかし、低密度のポリエチレンを製造するために  $\alpha$ -オレフィン共単量体を多く使用する場合、スラリー重合工程でファウリング (fouling) の発生頻度が高くなるなどの問題がある。

30

## 【0006】

また、加工性を改善するため、直鎖状低密度ポリエチレンに LCB (Long chain branch) を導入することで加工特性を改善することができるが、LCBが多い場合、透明性および落下衝撃強度が低下する特性がある。

## 【0007】

したがって、低密度で、かつ透明性とともな落下衝撃強度などの優れた機械的物性を実現できるポリエチレンの開発の必要性が求められる。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【文献】韓国特許公開第 2010-0102854 号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明は、低密度かつ優れた落下衝撃強度などの改善された機械的特性を有し、フィルム製造時に向上した透明度を示すことができるポリオレフィンを提供する。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

上記課題を解決するため、本発明は、

下記1)～4)のうちのいずれか一つを満たすポリオレフィンを提供する。

## 【0011】

1)  $0.9165 \text{ g/cm}^3$  以上～ $0.9175 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 S C B (短鎖分枝、Short Chain Branch) の含有量が  $9.5 \sim 10.5 \text{ wt\%}$ 、

2)  $0.9175 \text{ g/cm}^3$  以上～ $0.9185 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 S C B の含有量が  $9.0 \sim 10.0 \text{ wt\%}$

3)  $0.9185 \text{ g/cm}^3$  以上～ $0.9195 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 S C B の含有量が  $8.5 \sim 9.5 \text{ wt\%}$

4)  $0.9195 \text{ g/cm}^3$  以上～ $0.9205 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 S C B の含有量が  $7.5 \sim 8.5 \text{ wt\%}$

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、メタロセン触媒を利用したポリオレフィン重合時にラメラ (l a m e l l a r) を形成するエチレンシーケンス (e t h y l e n e s e q u e n c e) の長さや分布を適切に調節し、同じ密度の範囲で S C B の含有量が多いポリオレフィンを提供することができる。

## 【0013】

これにより、透明性に優れ、かつ高い落下衝撃強度を有するポリオレフィンを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】本発明の実施例および比較例によるポリオレフィンの密度と S C B の含有量との関係を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例および比較例によるポリオレフィンの密度と落下衝撃強度との関係を示すグラフである。

【図3】本発明の一実施形態による S S A 分析法の温度プロファイルを示すグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

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ために使用され、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。

## 【0016】

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り、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らかに異なるものを意味しない限り、複数の表現を含む。本明細書において、「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しようとするものであり、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などの存在または付加の可能性を予め排除しないものとして理解しなければならない。

## 【0017】

本発明は多様な変更を加えることができ、様々な形態を有することができるため、特定の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ものではなく、本発明の思想および技術範囲に含まれるすべての変更、均等物乃至代替物を含むものとして理解しなければならない。

## 【0018】

以下、本発明のポリオレフィンについて詳細に説明する。

## 【0019】

本発明の一実施形態によるポリオレフィンは、下記1)～4)のうちのいずれか一つを

満たすことを特徴とする。

【0020】

1)  $0.9195 \text{ g/cm}^3$  以上  $\sim 0.9205 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 SCB (短鎖分枝、Short Chain Branch) の含有量が  $7.5 \sim 8.5 \text{ wt\%}$

2)  $0.9185 \text{ g/cm}^3$  以上  $\sim 0.9195 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 SCB の含有量が  $8.5 \sim 9.5 \text{ wt\%}$

3)  $0.9175 \text{ g/cm}^3$  以上  $\sim 0.9185 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 SCB の含有量が  $9.0 \sim 10.0 \text{ wt\%}$ 、

4)  $0.9165 \text{ g/cm}^3$  以上  $\sim 0.9175 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 SCB の含有量が  $9.5 \sim 10.5 \text{ wt\%}$

10

【0021】

直鎖状低密度ポリエチレン (linear low density polyethylene; LLDPE) は、重合触媒を使用して低圧でエチレンと  $\alpha$ -オレフィンを共重合して製造されるもので、分子量分布が狭く、一定長さの短鎖分枝を有する樹脂である。直鎖状低密度ポリエチレンフィルムは、一般のポリエチレンの特性以外にも、破断強度と伸び率が高く、引裂強度、落下衝撃強度などに優れて、既存の低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンの適用が難しいストレッチフィルム、オーバーラップフィルムなどへの使用が増加している。

【0022】

また、直鎖状低密度ポリエチレンは、一般的に密度が低いほど落下衝撃強度が増加することが知られている。しかし、低密度のポリエチレンを製造するために共単量体を多く使用する場合、スラリー重合工程でファウリング (fouling) の発生頻度が高くなり、これを含むフィルムを製造するときにべたつきのせいでブロッキング防止剤 (antiblocking) の使用量を増加しなければならないなどの問題がある。なお、生産時に工程が不安定であるか、または生成されるポリエチレンのモルフォロジー (morphology) 特性が低下して、体積密度 (bulk density) が減少するなどの問題がある。

20

【0023】

そこで、本発明では低密度特性を有し、かつラメラ (lamellar) を形成する SCB (short chain branch) の含有量と分布を適切に調節して透明性と落下衝撃強度を高めることができる最適な SCB の含有量の比率を有するポリオレフィンを提供する。

30

【0024】

SCB (Short Chain Branch) とは、オレフィン系重合体の主鎖に付いている 2~6 個の炭素数を有する枝を意味し、通常、共単量体 (comonomer) として 1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンを使用する場合作られる側枝を意味する。このような SCB の含有量 (単位: wt%) は、 $^1\text{H-NMR}$  を用いて測定することができる。

【0025】

具体的には、本発明の一実施形態によるポリオレフィンは、下記 1) ~ 4) のうちのいずれか一つを満たす：

40

1)  $0.9165 \text{ g/cm}^3$  以上  $\sim 0.9175 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 SCB (短鎖分枝、Short Chain Branch) の含有量が  $9.5 \sim 10.5 \text{ wt\%}$

2)  $0.9175 \text{ g/cm}^3$  以上  $\sim 0.9185 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 SCB の含有量が  $9.0 \sim 10.0 \text{ wt\%}$

3)  $0.9185 \text{ g/cm}^3$  以上  $\sim 0.9195 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 SCB の含有量が  $8.5 \sim 9.5 \text{ wt\%}$

4)  $0.9195 \text{ g/cm}^3$  以上  $\sim 0.9205 \text{ g/cm}^3$  未満の密度の場合 SCB の含有量が  $7.5 \sim 8.5 \text{ wt\%}$

【0026】

50

本発明の一実施形態によれば、ポリオレフィン、例えばエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体であり得る。この時、前記 $\alpha$ -オレフィンは、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、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、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼンおよび3-クロロメチルスチレンを含むものであり得る。その中でも前記ポリオレフィンは、エチレンと1-ブテンの共重合体、エチレンと1-ヘキセンの共重合体、またはエチレンと1-オクテンの共重合体であり得る。

10

## 【0027】

より具体的には、本発明のポリオレフィンの密度は、 $0.9165 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9175 \text{ g/cm}^3$ 未満、または $0.9175 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9185 \text{ g/cm}^3$ 未満、または $0.9185 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9195 \text{ g/cm}^3$ 未満、または $0.9195 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9205 \text{ g/cm}^3$ 未満である。この時、前記密度は、ASTM D1505により測定した値である。

## 【0028】

本発明のポリオレフィンは、 $0.9165 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9175 \text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が9.5 $\sim 10.5 \text{ wt\%}$ であり、 $0.9175 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9185 \text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が9.0 $\sim 10.0 \text{ wt\%}$ であり、 $0.9185 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9195 \text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が8.5 $\sim 9.5 \text{ wt\%}$ であり、 $0.9195 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9205 \text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が7.5 $\sim 8.5 \text{ wt\%}$ である特徴を有する。

20

## 【0029】

本発明のポリオレフィンは、半結晶(semi-crystalline)高分子であって、結晶性部分と無定形部分とを含み得る。具体的には、前記結晶性部分は、エチレン繰り返し単位または $\alpha$ -オレフィン繰り返し単位を含む高分子鎖が折り畳まれて束をなすようになり、これによってラメラ(lamellar)形態の結晶性ブロック(またはセグメント)を形成することができる。

30

## 【0030】

本発明者らは、高分子鎖内に前記ラメラが不均一に分布してより多くのSCBの含有量を有するとき、同じ密度の従来のポリオレフィンと比較して透明度を維持しながらも、さらに向上した落下衝撃強度を有することに着目して、本発明に至った。

## 【0031】

すなわち、本発明のポリオレフィンは、 $0.9165 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9175 \text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が9.5 $\sim 10.5 \text{ wt\%}$ であるか、 $0.9175 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9185 \text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が9.0 $\sim 10.0 \text{ wt\%}$ であるか、 $0.9185 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9195 \text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が8.5 $\sim 9.5 \text{ wt\%}$ であるか、 $0.9195 \text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9205 \text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が7.5 $\sim 8.5 \text{ wt\%}$ であり得る。

40

## 【0032】

本発明のポリオレフィンは、このような密度別のSCBの含有量を有することによって、同じ密度範囲を有する従来のポリオレフィンと比較して高透明度を維持しながらも、落下衝撃強度がより優れたフィルムの機械的物性を実現することができる。

## 【0033】

また、SCBの含有量が高いほど落下衝撃強度に優れているため、本発明のポリオレフィンによれば、より高密度製品でも低密度製品と同等の水準の落下衝撃強度を実現することができる。

50

## 【0034】

例えば、密度が $0.9195\text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9205\text{ g/cm}^3$ 未満の本発明のポリオレフィンフィルムの場合、密度が $0.9175\text{ g/cm}^3$ 以上 $\sim 0.9185\text{ g/cm}^3$ 未満の従来のポリオレフィンに比べて同じ水準の落下衝撃強度を示すことができる。したがって、同じ落下衝撃強度の実現のため、より高密度で製品を生産できるので生産性向上による原価節減を期待することもできる。

## 【0035】

また、本発明の一実施形態によれば、本発明のポリオレフィンは、SSA (Successive Self-nucleation and Annealing) 分析時に下記式1により計算されるエチレンシーケンス (ethylene sequence) の不均一性 (inhomogeneity、I) が $1.25\sim 1.40$ である。

## 【0036】

[式1]

$$\text{Inhomogeneity (I)} = L_w / L_n$$

## 【0037】

上記式1中、

$L_w$ は、ESL (Ethylene sequence length) の加重平均 (weighted average、単位：nm) であり、 $L_n$ は、ESL (Ethylene sequence length) の算術平均 (arithmetic mean、単位：nm) である。

## 【0038】

本発明のポリオレフィンは、半結晶 (semi-crystalline) 高分子であって、結晶性部分と無定形部分とを含む。具体的には、前記結晶性部分は、エチレン繰り返し単位を含む高分子鎖が折り畳まれて束をなすようになり、これによってラメラ (lamellar) 形態の結晶性ブロック (またはセグメント) を形成することができる。前記ラメラ (lamellar) 結晶を形成するエチレン繰り返し単位がエチレンシーケンス (ethylene sequence) である。

## 【0039】

SSA (Successive Self-nucleation and Annealing) 分析によると、上記式1により計算されるエチレンシーケンスの不均一性 (I) が $1.25\sim 1.40$ である場合、同じ密度の従来のポリオレフィンに比べてSCBの含有量がさらに高く、向上した透明性と落下衝撃強度を有することを確認した。

## 【0040】

SSA (Successive Self-nucleation and Annealing) は、示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter、DSC) を用いて段階的に温度を下げながら各段階が終わるたびに急冷して各段階ごとに当該温度で結晶化した結晶を保存する方法である。

## 【0041】

すなわち、ポリオレフィンを加熱して完全に溶融 (melting) させた後、特定温度 (T) に冷却し、徐々にアニーリング (annealing) すると、当該温度 (T) で安定しないラメラは依然として溶融しており、安定したラメラのみを結晶化する。この時、当該温度 (T) に対する安定性はラメラの厚さに依存し、ラメラの厚さは鎖構造に依存する。したがって、このような熱処理を段階的に行うことによって、高分子鎖構造によるラメラの厚さおよびその分布度を定量的に測定することができ、これにより、各溶融ピーク面積の分布を測定することができる。

## 【0042】

本発明の一実施形態によれば、前記SSAは、示差走査熱量計を用いて前記ポリオレフィンを1番目の加熱温度として $120\sim 124^\circ\text{C}$ まで加熱し、 $15\sim 30$ 分間維持した後、 $28\sim 32^\circ\text{C}$ に冷却し、 $n+1$ 番目の加熱温度は、 $n$ 番目の加熱温度より $3\sim 7^\circ\text{C}$ 低い温度にして段階的に加熱温度を下げながら、最後の加熱温度が $50\sim 54^\circ\text{C}$ になるまで加

10

20

30

40

50

熱-アニーリング (annealing) - 急冷を繰り返すことによって行われる。

【0043】

より具体的には、前記SSAは、下記i)～v)の段階により行うことができる：

i) 示差走査熱量計を用いてポリオレフィンを160℃まで加熱した後、30分間維持して測定前の熱履歴をすべて除去する段階；

ii) 160℃から122℃にまで温度を下げた後、20分間維持し、30℃まで温度を下げて1分間維持する段階；

iii) 122℃より5℃低い温度の117℃まで加熱した後、20分間維持し、30℃まで温度を下げて1分間維持する段階；

iv) n+1番目の加熱温度は、n番目の加熱温度より5℃低い温度にし、昇温速度、維持時間および冷却温度は同様にして漸次加熱温度を下げながら加熱温度が52℃になるまで行う段階；および

v) 最後に、30℃から160℃にまで温度を上げる段階である。

【0044】

本発明の一実施形態によるSSA分析法の温度プロファイルを図3に示す。

【0045】

図3を参照すると、示差走査熱量計（装置名：DSC8000、製造会社：PerkinElmer社）を用いてポリオレフィンを初期に160℃まで加熱した後、30分間維持して試料の測定前の熱履歴をすべて除去する。160℃から122℃にまで温度を下げた後、20分間維持し、30℃まで温度を下げて1分間維持した後、再び温度を増加させる。

【0046】

次に、最初の加熱温度122℃より5℃低い温度（117℃）まで加熱した後、20分間維持し、30℃まで温度を下げて1分間維持した後、再び温度を増加させる。このような方式でn+1番目の加熱温度は、n番目の加熱温度より5℃低い温度にし、維持時間および冷却温度は同様にして漸次加熱温度を下げながら52℃まで行う。この時、温度の上昇速度と下降速度は、それぞれ20℃/minに調節する。最後に、加熱-アニーリング (annealing) - 急冷を繰り返して形成した結晶の分布を定量的に分析するため、30℃から160℃まで10℃/minの昇温速度で温度を上げて熱量変化を観察して温度記録 (thermogram) を測定する。

【0047】

このように本発明のポリオレフィンに対し、SSA方式で加熱-アニーリング-急冷を繰り返した後、昇温すると温度別ピークが示され、これによってそれぞれ異なる厚さのエチレンシーケンスを求め、これから下記式2および式3によりエチレンシーケンスの加重平均 (weighted average,  $L_w$ ) と、算術平均 (arithmetic mean,  $L_n$ ) を求められる：

【0048】

【数1】

10

20

30

40

50

[式2]

$$L_n = \frac{S_1 L_1 + S_2 L_2 + S_3 L_3 + \cdots + S_i L_i}{S_1 + S_2 + S_3 + \cdots + S_i} = \sum f_i L_i$$

[式3]

$$L_w = \frac{S_1 L_1^2 + S_2 L_2^2 + S_3 L_3^2 + \cdots + S_i L_i^2}{S_1 L_1 + S_2 L_2 + S_3 L_3 + \cdots + S_i L_i} = \frac{\sum f_i L_i^2}{\sum f_i L_i}$$

10

【0049】

上記式2および式3中、

$S_i$ は、SSA thermogramから測定されたそれぞれの溶融ピーク (melting peak) の面積であり、

$L_i$ は、SSA thermogramでそれぞれの溶融ピークに相当するASL (Average Ethylene Sequence Length) である。

20

【0050】

また、前記ASLは、測定されたSSA thermogramからJournal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002, vol. 40, 813-821、およびJournal of the Korean Chemical Society 2011, Vol. 55, No. 4を参照して計算できる。

【0051】

このような方式で計算した $L_w$ と $L_n$ の比率 ( $L_w/L_n$ ) がエチレンシーケンスの不均一性 (inhomogeneity、I) で、前記I値が大きいほどラメラが高分子鎖内に不均一に分布していることを意味し、SCBが高含量で含まれていることを意味する。

30

【0052】

本発明の一実施形態によるポリオレフィン、前記不均一性 (I) が1.25以上、または1.26以上、または1.27以上であり、かつ1.40以下、または1.38以下、または1.35以下、または1.32以下である。

【0053】

また、発明の一実施形態によるポリオレフィン、上述のような特性を満たすとともに、ASTM D1238規格により190℃の温度および2.16kgの荷重下で測定された溶融指数 ( $MI_{2.16}$ ) が0.5~1.5g/10minである。より具体的には、前記溶融指数 ( $MI_{2.16}$ ) が0.5g/10min以上、または0.7g/10min以上、または0.8g/10min以上、または0.9g/10min以上であり、かつ1.5g/10min以下、または1.4g/10min以下、または1.3g/10min以下である。

40

【0054】

また、本発明の一実施形態によるポリオレフィン、フィルム製膜機を利用してポリオレフィンフィルム (BUR2.3、フィルムの厚さ55~65μm) を製造した後、ISO 13468に基づいて測定したフィルムのヘイズ (haze) が11%以下であり得る。より具体的には、本発明の一実施形態によるポリオレフィンのヘイズは11%以下、または10.5%以下、または10%以下、または9.5%以下であり得る。ヘイズ値は低いほど優れるのでその下限値は特に限定されないが、例えば4%以上、または5%以上、または6%以上、または7%以上であり得る。

50

## 【0055】

また、本発明の一実施形態によるポリオレフィンは、フィルム製膜機を利用してポリオレフィンフィルム（BUR2.3、フィルムの厚さ55～65 μm）を製造した後、ASTM D1709 [Method A] により測定した落下衝撃強度が850 g以上、または900 g以上、または950 g以上、または1,000 g以上であり得る。落下衝撃強度は高いほど優れるのでその上限値は特に限定されないが、例えば1,500 g以下、または1,400 g以下、または1,300 g以下、または1,200 g以下であり得る。

## 【0056】

このように本発明のポリオレフィンは、同じ範囲の密度を有する従来のポリオレフィンより向上した透明度を示し、かつ高いSCBの含有量によって優れた落下衝撃強度を示すことができる。

10

## 【0057】

また、本発明の一実施形態によるポリオレフィンは、重量平均分子量（Mw）が70,000～140,000 g/molであり得る。より好ましくは、前記重量平均分子量は80,000 g/mol以上、または90,000 g/mol以上であり、かつ130,000 g/mol以下、または120,000 g/mol以下であり得る。

## 【0058】

前記重量平均分子量（Mw）は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を利用して測定したものであり、ポリスチレン標準（polystyrene standard）を使用したユニバーサルキャリブレーション（universal calibration）した値を意味し、前記ポリオレフィンの用途または適用分野を考慮して適切に調整することができる。

20

## 【0059】

また、このような物性的特徴を有する本発明の一実施形態によるポリオレフィンは、触媒活性成分として混成担持メタロセン化合物の存在下で、オレフィン単量体を重合する段階を含む製造方法により製造することができる。

## 【0060】

より具体的には、本発明のポリオレフィンは、これに限定されるものではないが、下記化学式1で表される化合物の中から選択される第1メタロセン化合物の1種以上；下記化学式2で表される化合物の中から選択される第2メタロセン化合物の1種以上；および前記第1および第2メタロセン化合物を担持する担体を含む、混成担持メタロセン触媒の存在下で、オレフィン単量体を重合して製造することができる。

30

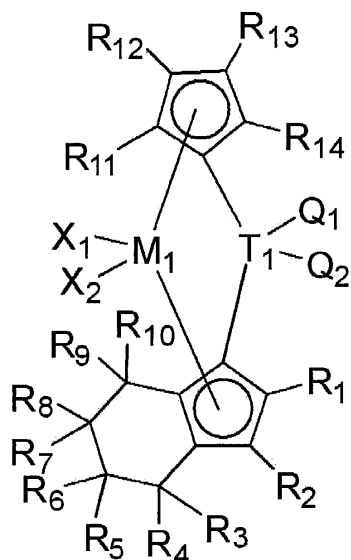
## 【0061】

40

50

## 【化 1】

〔化学式 1〕



## 【 0 0 6 2】

上記化学式 1 中、

$Q_1$  および  $Q_2$  は互いに同一または異なり、それぞれ独立して、ハロゲン、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 20 のアルコキシアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアルキルアリール基、または炭素数 7 ～ 20 のアリールアルキル基であり；

$T_1$  は炭素、ケイ素またはゲルマニウムであり；

$M_1$  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、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、ニトロ基、アミド基、炭素数 1 ～ 20 のアルキルシリル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、または炭素数 1 ～ 20 のスルホネート基であり；

$R_1 \sim R_{14}$  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、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のハロアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 1 ～ 20 のアルキルシリル基、炭素数 1 ～ 20 のシリルアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシシリル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアルキルアリール基、または炭素数 7 ～ 20 のアリールアルキル基であるか、あるいは  $R_1 \sim R_{14}$  のうちの互いに隣接する 2 個以上が互いに連結されて置換または非置換の脂肪族または芳香族環を形成し；

## 【 0 0 6 3】

10

20

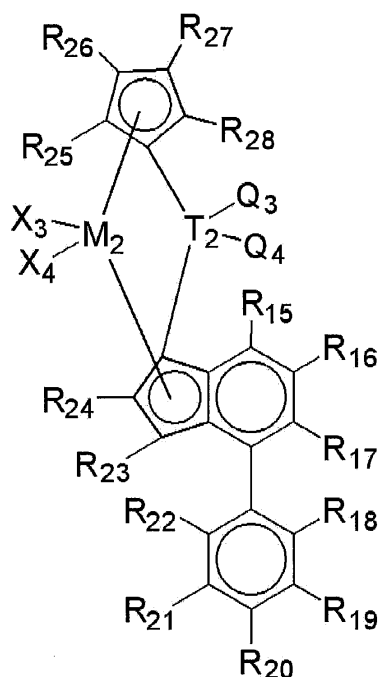
30

40

50

## 【化 2】

〔化学式 2〕



## 【0064】

上記化学式 2 中、

Q<sub>3</sub> および Q<sub>4</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、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 20 のアルコシアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアルキルアリール基、または炭素数 7 ～ 20 のアリールアルキル基であり；

T<sub>2</sub> は炭素、ケイ素またはゲルマニウムであり；

M<sub>2</sub> は 4 族遷移金属であり；

X<sub>3</sub> および X<sub>4</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、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、ニトロ基、アミド基、炭素数 1 ～ 20 のアルキルシリル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、または炭素数 1 ～ 20 のスルホネート基であり；

R<sub>15</sub> ～ R<sub>28</sub> 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、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のハロアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 20 のアルコシアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルキルシリル基、炭素数 1 ～ 20 のシリルアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシシリル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアルキルアリール基、または炭素数 7 ～ 20 のアリールアルキル基であり、但し、R<sub>20</sub> および R<sub>24</sub> は互いに同一または異なり、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基であるか、あるいは R<sub>15</sub> ～ R<sub>28</sub> のうちの互いに隣接する 2 個以上が互いに連結されて置換または非置換の脂肪族または芳香族環を形成する。

## 【0065】

前記混成担持メタロセン触媒において、前記化学式 1 および 2 の置換基をより具体的に説明すると以下の通りである。

## 【0066】

前記炭素数 1 ～ 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、具体的にはメチル基、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、これらにのみ限定されるものではない。

【0067】

前記炭素数2～20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、具体的にはアリル基、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、これらにのみ限定されるものではない。

【0068】

前記炭素数6～20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、具体的にはフェニル基、ビフェニル基、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、これらにのみ限定されるものではない。

10

【0069】

前記炭素数1～20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、これらにのみ限定されるものではない。

【0070】

前記炭素数2～20のアルコキシアルキル基は、上述のアルキル基の1個以上の水素がアルコキシ基で置換された官能基であり、具体的にはメトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、*i*so-プロポキシメチル基、*i*so-プロポキシエチル基、*i*so-プロポキシヘキシル基、*tert*-ブトキシメチル基、*tert*-ブトキシエチル基、*tert*-ブトキシヘキシル基などのアルコキシアルキル基；またはフェノキシヘキシル基などのアリールオキシアルキル基が挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

20

【0071】

前記炭素数1～20のアルキルシリル基または炭素数1～20のアルコキシシリル基は、 $-SiH_3$ の1～3個の水素が1～3個の上述のアルキル基またはアルコキシ基で置換された官能基であり、具体的にはメチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジエチルメチルシリル基またはジメチルプロピルシリル基などのアルキルシリル基；メトキシシリル基、ジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基またはジメトキシエトキシシリル基などのアルコキシシリル基；メトキシジメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基またはジメトキシプロピルシリル基などのアルコキシアルキルシリル基が挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

30

【0072】

前記炭素数1～20のシリルアルキル基は、上述のアルキル基の1以上の水素がシリル基で置換された官能基であり、具体的には $-CH_2-SiH_3$ 、メチルシリルメチル基またはジメチルエトキシシリルプロピル基などが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0073】

前記ハロゲン(halogen)はフッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)またはヨウ素(I)である。

【0074】

前記スルホネート基は $-O-SO_2-R'$ の構造で、 $R'$ は炭素数1～20のアルキル基である。具体的には、炭素数1～20のスルホネート基としては、メタンスルホネート基またはフェニルスルホネート基などが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

40

【0075】

また、本明細書において互いに隣接する2個の置換基が互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成するということは、2個の置換基の原子および前記2個の置換基が結合した原子が互いに連結されて環をなすことを意味する。具体的には、 $-NR_aR_b$ または $-NR_a \cdot R_b$ の $R_a$ および $R_b$ または $R_a$ および $R_b$ が互いに連結されて脂肪族環を形成した例としては、ピペリジニル(piperidinyl)基などが挙げられ、 $-NR_aR_b$ または $-NR_a \cdot R_b$ の $R_a$ および $R_b$ または $R_a$ および $R_b$ が互いに連結されて芳香族環

50

を形成した例としては、ピロリル (pyrrolyl) 基などが挙げられる。

【0076】

上述した置換基は目的とする効果と同一または類似の効果を発揮する範囲内で任意にヒドロキシ基；ハロゲン；アルキル基またはアルケニル基、アリール基、アルコキシ基；14族～16族のヘテロ原子のうち一つ以上のヘテロ原子を含むアルキル基またはアルケニル基、アリール基、アルコキシ基；シリル基；アルキルシリル基またはアルコキシシリル基；ホスフィン基；ホスファイド基；スルホネート基；およびスルホン基からなる群から選択される1以上の置換基で置換され得る。

【0077】

前記4族遷移金属としては、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) などが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

10

【0078】

前記混成担持触媒を利用するとポリオレフィンの透明性を維持し、優れた落下衝撃強度を確保できるため、高加工性、特にメルトブロー加工性に優れたポリオレフィンを製造することができる。

【0079】

具体的には、発明の一実施形態による前記混成担持触媒において、第1メタロセン化合物は長鎖分枝を含み、低い分子量のポリオレフィンの製造に容易であり、第2メタロセン化合物は、前記第1メタロセン化合物に比べて少ない量の長鎖分枝を含み、相対的に高い分子量のポリオレフィンの製造に容易である。特に、重合体内に長鎖分枝が多く、分子量

20

が大きいと溶融強度が大きくなるが、第1メタロセン化合物の場合は長鎖分枝が多いこと

に対して分子量が低いので、バブル安定性を改善するには限界がある。

【0080】

本発明では、長鎖分枝を相対的に多く含み分子量が低い重合体を生成する第1メタロセン化合物と、相対的に多くの短鎖分枝と高い分子量の重合体を生成する第2メタロセン化合物を混成担持して、優れた透明度を維持しつつ溶融強度を向上させた。前記2種のメタロセン化合物を混成担持することによって、重合体内に存在する長鎖分枝が相対的に低分子量側に位置するので、透明度を悪化させない。

【0081】

特に、本発明の混成担持触媒は、前記化学式1の第1メタロセン化合物によって生成された長鎖分枝と、前記化学式2の第2メタロセン化合物によって生成された長鎖分枝とが分子レベルで互いにもつれる特徴を有する。長鎖分枝間のもつれによって溶融状態が解かれるのに大きな力を必要となるので、溶融強度が強化される。それぞれの触媒による単体重合体を溶融混合 (melt blending) したときは溶融強度が改善されていないことから、混成担持触媒によって重合段階からもつれが起きる場合が溶融強度の改善に効果的であることが分かった。

30

【0082】

より具体的には、本発明の一実施形態による混成担持触媒において、前記化学式1で表される第1メタロセン化合物は、互いに異なるリガンドでメタロセン化合物はシクロペンタジエニルリガンドとテトラヒドロインデニルリガンドを含み、前記リガンドは-Si (Q<sub>1</sub>) (Q<sub>2</sub>)-によって架橋されており、前記リガンド間にM<sub>1</sub> (X<sub>1</sub>) (X<sub>2</sub>) が存在する構造を有する。このような構造の触媒を重合すると少ない量の長鎖分枝があり、分子量分布 (PDI、MWD、Mw/Mn) と溶融流れ指数 (Melt Flow Rate Ratio、MFRR) が相対的に狭い重合体得られる。

40

【0083】

具体的には、前記化学式1で表されるメタロセン化合物の構造内でシクロペンタジエニルリガンドは、例えばオレフィン重合活性に影響を及ぼし得る。

【0084】

特に、前記シクロペンタジエニルリガンドのR<sub>11</sub>～R<sub>14</sub>はそれぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基および炭素数2～20のアルケニ

50

ル基のうちのいずれか一つの場合、前記化学式 1 のメタロセン化合物から得られた触媒はオレフィン重合工程でさらに高い活性を示すことができ、 $R_{11} \sim R_{14}$  がそれぞれ独立して、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基のうちのいずれか一つの場合、前記混成担持触媒はオレフィン単量体の重合工程で非常に高い活性を示すことができる。

【0085】

また、前記化学式 1 で表されるメタロセン化合物の構造内でテトラヒドロインデニル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安定的かつ高い重合活性を示すことができ、また、前記テトラヒドロインデニルリガンドは、例えば置換された官能基の種類によって立体障害効果の程度を調節して製造されるポリオレフィンの分子量を容易に調整することができる。

10

【0086】

具体的には、前記化学式 1 中の  $R_1$  は、水素、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基および炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基のうちのいずれか一つであり得る。より具体的には、前記化学式 1 中の  $R_1$  は水素または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基であり、 $R_2 \sim R_{10}$  はそれぞれ水素である。このような場合、前記混成担持触媒は優れた加工性を有するポリオレフィンを提供することができる。

【0087】

また、前記化学式 1 で表されるメタロセン化合物の構造内で前記シクロペンタジエニルリガンドとテトラヒドロインデニルリガンドは、 $-Si(Q_1)(Q_2)-$  によって架橋されて優れた安定性を示すことができる。このような効果をさらに効果的に担保するために、 $Q_1$  および  $Q_2$  はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基のうちのいずれか一つであり得る。より具体的には、 $Q_1$  および  $Q_2$  はそれぞれ独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、およびベンジル基のいずれか一つであるメタロセン化合物を使用することができる。

20

【0088】

前記化学式 1 で表されるメタロセン化合物の構造内で前記シクロペンタジエニルリガンドとテトラヒドロインデニルリガンドとの間に存在する  $M_1(X_1)(X_2)$  は、金属錯体の保存安定性に影響を及ぼし得る。このような効果をさらに効果的に担保するために、 $X_1$  および  $X_2$  はそれぞれ独立して、ハロゲン、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基および炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基のうちのいずれか一つであり得る。より具体的には、 $X_1$  および  $X_2$  はそれぞれ独立して、F、Cl、Br または I であり、 $M_1$  は Ti、Zr または Hf であるか；Zr または Hf であるか；あるいは Zr である。

30

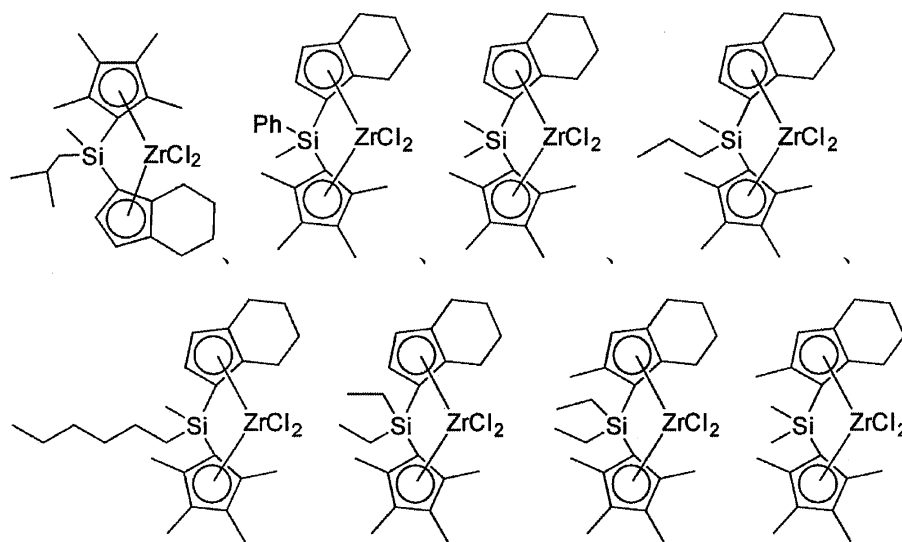
【0089】

一つの例として、より増加した落下衝撃強度と多くの短鎖分枝含有量を示し、優れたブローンフィルムの加工性を有するポリオレフィンを提供できる第 1 メタロセン化合物であって、前記化学式 1 のメタロセン化合物は、下記構造式で表される化合物であり得るが、これらに限定されるものではない。

【0090】

40

## 【化 3】



## 【0091】

前記化学式1で表される第1メタロセン化合物は、公知の反応を応用して合成することができる。具体的には、テトラヒドロインデニル誘導体とシクロペンタジエン誘導体を架橋化合物で連結してリガンド化合物を製造した後、金属前駆体化合物を投入してメタレーション (metallation) を行うことによって製造することができるが、これに限定されるものではなく、より詳細な合成方法は実施例を参照することができる。

## 【0092】

また、本発明の一実施形態による混成担持触媒において、前記化学式2で表されるメタロセン化合物は互いに異なるリガンドでシクロペンタジエニルリガンドと特定位置に置換基 ( $R_{20}$  および  $R_{24}$ ) を有するインデニルリガンドを含み、前記互いに異なるリガンドは  $-Si(Q_3)(Q_4)-$  によって架橋されており、前記互いに異なるリガンド間に  $M_2(X_3)(X_4)$  が存在する構造を有する。このような特定構造を有するメタロセン化合物を適切な方法で活性化させてオレフィンの重合反応の触媒として使用すると長鎖分枝の生成が可能である。このように、化学式2のインデン誘導体の特定の位置に置換基 ( $R_{20}$  および  $R_{24}$ ) を導入することによって、非置換のインデン化合物や異なる位置に置換されたインデン化合物を含むメタロセン化合物に比べて、重合活性が高い特性を有することができる。

## 【0093】

特に、前記化学式2で表される第2メタロセン化合物の場合、単独重合時の分子量が15～55万程度の分子量を有し、SCBを有する特性があるので、混成触媒への適用時に狭い分子量分布を有し、かつ加工性を向上させることができる特性がある。

## 【0094】

具体的には、前記化学式2で表されるメタロセン化合物の構造内でシクロペンタジエニルリガンドは例えば、オレフィン重合活性に影響を及ぼし得る。

## 【0095】

特に、前記シクロペンタジエニルリガンドの  $R_{25} \sim R_{28}$  はそれぞれ独立して、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルコシアルキル基、または炭素数6～20のアリール基のうちのいずれか一つの場合、前記化学式1のメタロセン化合物から得られた触媒はオレフィン重合工程でさらに高い活性を示すことができ、 $R_{25}$  および  $R_{28}$  はそれぞれ水素であり、 $R_{26}$  および  $R_{27}$  はそれぞれ独立して、水素、炭素数1～20のアルキル基、または炭素数2～20のアルコシアルキル基の場合、前記混成担持触媒は、オレフィン単量体の重合工程で非常に高い活性を示すことができる。

## 【0096】

また、前記化学式2で表されるメタロセン化合物の構造内でインデニルリガンドは、例えば、置換された官能基の種類によって立体障害効果の程度を調節して製造されるポリオレフィンの分子量を容易に調整することができる。

## 【0097】

具体的には、前記インデニル基の4番位置にはフェニル基が置換されており、前記フェニル基のパラ位置にある $R_{20}$ は炭素数1～20のアルキル基であり、また、前記インデニル基の6番位置の置換基 $R_{24}$ も炭素数1～20のアルキル基を有するものが分子量を上昇させる側面で望ましい。特に、 $R_{20}$ および $R_{24}$ はそれぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基であり、 $R_{20}$ は好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基などであり、 $R_{24}$ は好ましくは、*t*-ブチル基である。このような場合、前記混成担持触媒は、優れた共重合性を有するポリオレフィンを提供することができる。

10

## 【0098】

前記インデニル基の残りの置換基 $R_{15} \sim R_{19}$ および $R_{21} \sim R_{23}$ はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基、炭素数1～20のアルキルシリル基、炭素数1～20のシリルアルキル基、炭素数1～20のアルコキシシリル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基、または炭素数7～20のアリールアルキル基であり得る。

## 【0099】

20

また、前記化学式2で表されるメタロセン化合物の構造内で前記シクロペンタジエニルリガンドとインデニルリガンドは $-Si(Q_3)(Q_4)-$ によって架橋されて、優れた安定性を示すことができる。このような効果をさらに効果的に担保するため、 $Q_3$ および $Q_4$ はそれぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基または炭素数2～20のアルコキシアルキル基のうちのいずれか一つであり得る。より具体的には、 $Q_3$ および $Q_4$ はそれぞれ独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、*i*s*o*-プロポキシメチル基、*i*s*o*-プロポキシエチル基、*i*s*o*-プロポキシヘキシル基、*tert*-ブトキシメチル基、*tert*-ブトキシエチル基、*tert*-ブトキシヘキシル基のいずれか一つであるメタロセン化合物を使用することができる。

30

## 【0100】

特に、前記化学式2で表されるメタロセン化合物は、シクロペンタジエン(Cp)の置換基または $-Si(Q_3)(Q_4)-$ シリル基のうちのいずれか一つ以上は炭素数2～20のアルコキシアルキル基であり、*i*s*o*-プロポキシエチル基、*i*s*o*-プロポキシヘキシル基、*tert*-ブトキシエチル基、*tert*-ブトキシヘキシル基などがより好ましい。

## 【0101】

これは前記炭素数2～20のアルコキシアルキル基が1-ブテン(1-butene)、または1-ヘキセン(1-hexene)などの $\alpha$ -オレフィン共単量体の共重合性に影響を及ぼし得るが、前記アルコキシアルキル基が炭素数4以下の短いアルキル基鎖を有する場合、全重合活性は維持しながら $\alpha$ -オレフィン共単量体に対する共重合性(comonomer incorporation)が低くなり、他の物性が低下せず共重合度が調節されたポリオレフィンを製造できるためである。

40

## 【0102】

また、前記化学式2で表されるメタロセン化合物の構造内で前記シクロペンタジエニルリガンドとテトラヒドロインデニルリガンドとの間に存在する $M_2(X_3)(X_4)$ は、金属錯体の保管安定性に影響を及ぼし得る。このような効果をさらに効果的に担保するため、 $X_3$ および $X_4$ はそれぞれ独立して、ハロゲン、炭素数1～20のアルキル基および炭素数1～20のアルコキシ基のうちのいずれか一つであり得る。より具体的には、 $X_3$ および $X_4$ はそれぞれ独立して、F、Cl、BrまたはIであり、 $M_2$ はTi、Zrまたは

50

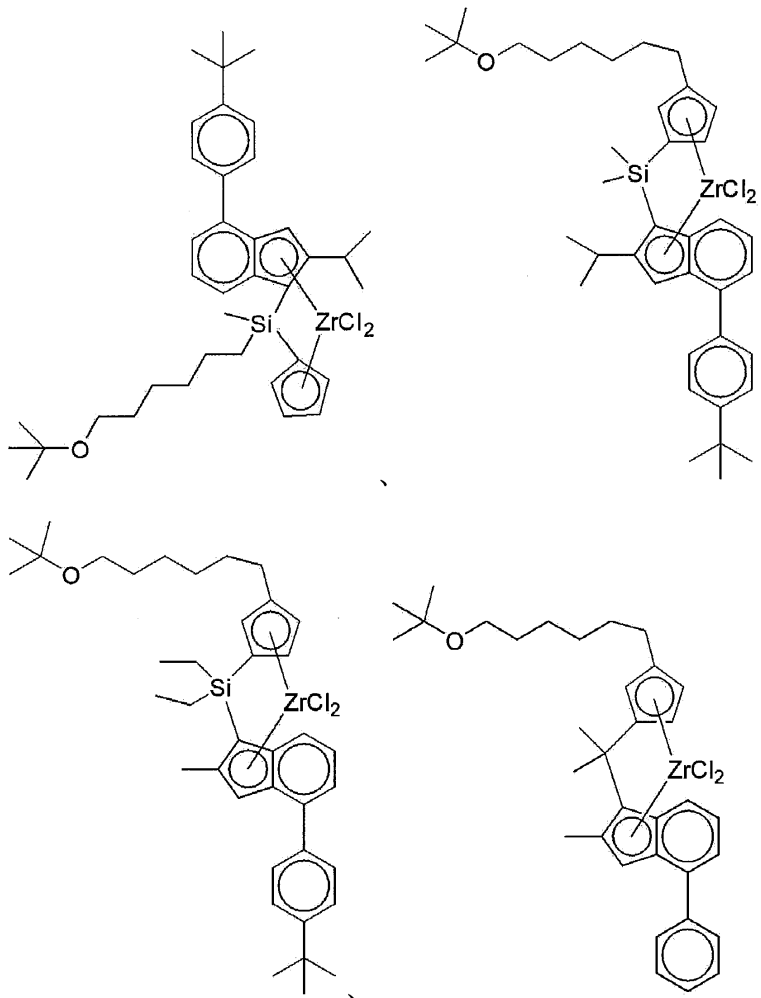
Hfであるか；ZrまたはHfであるか；あるいはZrである。

【0103】

また、前記化学式2で表される第2メタロセン化合物の具体的な例として、下記構造式で表される化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0104】

【化4】



【0105】

このように、前記一実施形態の混成担持メタロセン触媒は、前記第1および第2メタロセン化合物を含み、加工性に優れるだけでなく、物性、特に落下衝撃強度などに優れたポリオレフィンを製造することができる。

【0106】

特に、前記第1メタロセン化合物および第2メタロセン化合物との混合モル比は、約1：1～10：1であり、好ましくは1.2：1～7.5：1であり、より好ましくは1.5：1～7.0：1あるいは1.8：1～6.5：1である。前記第1メタロセン化合物および第2メタロセン化合物の混合モル比は、分子量とSCB、LCBの量を調節して物性と加工性をすべて満たすために物性調節の側面で1：1以上であり、加工性確保の側面で10：1以下である。

【0107】

また、前記第1および第2メタロセン化合物は、上述した構造的特徴を有して担体に安定的に担持され得る。

【0108】

10

20

30

40

50

前記担体としては、表面にヒドロキシ基またはシロキサン基を含有する担体を使用することができる。具体的には、前記担体としては、高温で乾燥して表面に水分を除去することによって反応性が高いヒドロキシ基またはシロキサン基を含有する担体を使用することができる。より具体的には、前記担体としてはシリカ、アルミナ、マグネシアまたはこれらの混合物などを使用することができ、その中でもシリカがより好ましい。前記担体は、高温で乾燥されたものであり、例えば高温で乾燥されたシリカ、シリカーアルミナ、およびシリカ-マグネシアなどを使用することができ、これらは通常  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$  および  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  などの酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩成分を含み得る。

【0109】

前記担体の乾燥温度は約  $200 \sim 800^\circ\text{C}$  が好ましく、約  $300 \sim 600^\circ\text{C}$  がより好ましく、約  $300 \sim 400^\circ\text{C}$  が最も好ましい。前記担体の乾燥温度が約  $200^\circ\text{C}$  未満の場合、水分が多すぎて表面の水分と助触媒が反応することになり、約  $800^\circ\text{C}$  を超える場合担体表面の気孔同士が係合して表面積が減り、また、表面にヒドロキシ基がほとんどなくなり、シロキサン基のみが残ることになり、助触媒との反応サイトが減少するので好ましくない。

【0110】

前記担体表面のヒドロキシ基の量は、約  $0.1 \sim 10 \text{ mmol/g}$  であることが好ましく、約  $0.5 \sim 5 \text{ mmol/g}$  であることがより好ましい。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、真空または噴霧乾燥などによって調整することができる。

【0111】

前記ヒドロキシ基の量が約  $0.1 \text{ mmol/g}$  未満であれば助触媒との反応サイトが少なく、約  $10 \text{ mmol/g}$  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するものである可能性があるため、好ましくない。

【0112】

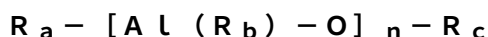
また、前記一実施形態の混成担持メタロセン触媒において、前記メタロセン化合物を活性化するために担体とともに担持される助触媒としては、13族金属を含む有機金属化合物であって、一般的なメタロセン触媒下でオレフィンを重合する時に使用可能なものであれば、特に限定されるものではない。

【0113】

具体的には、前記助触媒化合物は、下記化学式3のアルミニウム含有第1助触媒、および下記化学式4のボレート系の第2助触媒のうちの一つ以上を含み得る。

【0114】

〔化学式3〕



【0115】

上記化学式3中、

$\text{R}_a$ 、 $\text{R}_b$  および  $\text{R}_c$  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、炭素数  $1 \sim 20$  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  $1 \sim 20$  のヒドロカルビル基であり；

$n$  は2以上の整数であり；

【0116】

〔化学式4〕



【0117】

化学式4中、 $\text{T}^+$  は+1価の多原子イオンであり、 $\text{B}$  は+3の酸化状態のホウ素であり、 $\text{G}$  はそれぞれ独立して、ハイドライド基、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から選択され、前記  $\text{G}$  は20個以下の炭素を有するが、但し、一つ以下の位置で  $\text{G}$  はハライド基である。

## 【0118】

前記化学式3の第1助触媒は、線形、円形または網状形で繰り返し単位が結合したアルキルアルミノキサン系化合物であり得、このような第1助触媒の具体的な例としては、メチルアルミノキサン(MAO)、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンまたはブチルアルミノキサンなどが挙げられる。

## 【0119】

また、前記化学式4の第2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であり得る。このような第2助触媒の具体的な例としては、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、メチルテトラデ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-ジメチルアニリウムテトラフェニルボレート、N, N-ジエチルアニリ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(ペンタフルオロフェニル)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(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはジシクロヘキ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(ペンタフルオロフェニル)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(ペンタフルオロフェニル)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(ペンタフルオロフェニル)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。

## 【0120】

前記一実施形態の混成担持メタロセン触媒において、第1メタロセン化合物および第2メタロセン化合物に含まれる遷移金属全体に対する担体の質量比は1:10~1:1,000である。上記の質量比で担体およびメタロセン化合物を含むときに最適な形状を示すことができる。

## 【0121】

また、助触媒化合物に対する担体の質量比は1:1~1:100である。上記の質量比で助触媒および担体を含むときに活性および高分子微細構造を最適化することができる。

## 【0122】

前記一実施形態の混成担持メタロセン触媒はそれ自体としてオレフィン系単量体の重合に使用することができる。また、前記混成担持メタロセン触媒は、オレフィン系単量体と接触反応して予備重合された触媒で製造して使用することもでき、例えば、触媒を別にしてエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどのオレフィン系単量体と接触させて予備重合された触媒で製造して使用することもできる。

## 【0123】

また、前記一実施形態の混成担持メタロセン触媒は、担体に助触媒を担持させる段階と；前記助触媒が担持された担体に第1および第2メタロセン化合物を担持させる段階と；を含む製造方法により製造することができる。

10

## 【0124】

この時、前記第1および第2メタロセン化合物は、1種ずつ順次担持させることもでき、2種をともに担持させることもできる。この時、担持順序に制限はないが、形状(morphology)が相対的に良くない第2メタロセン触媒をまず担持することによって前記混成担持メタロセン触媒の形状を改善することができ、これにより、第2メタロセン触媒を担持した後に第1メタロセン触媒を順に担持することができる。

## 【0125】

上記の方法で、担持条件は特に限定されず、該分野の当業者によく知られている範囲で行うことができる。例えば、高温担持および低温担持を適切に利用して行うことができ、例えば担持温度は約-30℃~150℃の範囲で行うことができ、好ましくは常温(約25℃)~約100℃、より好ましくは常温~約80℃である。担持時間は、担持しようとするメタロセン化合物の量によって適宜調節できる。反応させた担持触媒は、反応溶媒をろ過するか、または減圧蒸留させて除去してそのまま使用することができ、必要であれば、トルエンなどの芳香族炭化水素でソックスレーフィルターして使用することができる。

20

## 【0126】

そして、前記担持触媒の製造は、溶媒または無溶媒下で行うことができる。溶媒を使用する場合、使用可能な溶媒としては、ヘキサンまたはペンタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、トルエンまたはベンゼンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタンなどの塩素原子で置換された炭化水素溶媒、ジエチルエーテルまたはTHFなどのエーテル系溶媒、アセトン、酢酸エチルなどのほとんどの有機溶媒が挙げられ、ヘキサン、ヘプタン、トルエンまたはジクロロメタンが好ましい。

30

## 【0127】

また、本発明の他の実施形態によれば、前記混成担持メタロセン触媒の存在下で、オレフィン単量体を重合反応させる段階を含むポリオレフィンの製造方法が提供される。

## 【0128】

そして、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-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、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、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼンおよび3-クロロメチルスチレンからなる群から選択される1種以上であり得る。

40

## 【0129】

前記オレフィン単量体の重合反応のために連続式溶液重合工程、バルク重合工程、懸濁重合工程、スラリー重合工程または乳化重合工程などのオレフィン単量体の重合反応として知られている多様な重合工程を採用することができる。このような重合反応は約25~500℃、または約25~200℃、または約50~150℃の温度、および約1~100 barまたは約10~80 barの圧力下で行うことができる。

## 【0130】

また、前記重合反応で、前記混成担持メタロセン触媒はペンタン、ヘキサン、ヘプタン

50

、ノナン、デカン、トルエン、ベンゼン、ジクロロメタン、クロロベンゼンなどの溶媒に溶解または希釈した状態で用いられる。この時、前記溶媒を少量のアルキルアルミニウムなどで処理することによって、触媒に悪影響を与えることがある少量の水または空気などを予め除去することができる。

【0131】

そして、上記のような方法で製造されるポリオレフィンは低密度、優れた透明度とともに高い落下衝撃強度を示すことができる。

【0132】

具体的には、前記ポリオレフィンは、 $0.9165\text{ g/cm}^3$ 以上～ $0.9175\text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が $9.5\sim 10.5\text{ wt\%}$ であるか、 $0.9175\text{ g/cm}^3$ 以上～ $0.9185\text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が $9.0\sim 10.0\text{ wt\%}$ であるか、 $0.9185\text{ g/cm}^3$ 以上～ $0.9195\text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が $8.5\sim 9.5\text{ wt\%}$ であるか、 $0.9195\text{ g/cm}^3$ 以上～ $0.9205\text{ g/cm}^3$ 未満の密度の場合SCBの含有量が $7.5\sim 8.5\text{ wt\%}$ である特徴を有する。

【0133】

また、前記ポリオレフィンはASTM D1238規格により、 $190^\circ\text{C}$ の温度および $2.16\text{ kg}$ の荷重下で測定された溶融指数(MI<sub>2.16</sub>)が $0.5\sim 1.5\text{ g/10min}$ である。

【0134】

また、前記ポリオレフィンは、フィルム製膜機を利用してポリオレフィンフィルム(BUR2.3、フィルムの厚さ $55\sim 65\text{ }\mu\text{m}$ )を製造した後、ISO 13468に基づいて測定したフィルムのヘイズ(haze)が $11\%$ 以下である。

【0135】

また、前記ポリオレフィンは、フィルム製膜機を利用してポリオレフィンフィルム(BUR2.3、フィルムの厚さ $55\sim 65\text{ }\mu\text{m}$ )を製造した後、ASTM D1709 [Method A]により測定した落下衝撃強度が $850\text{ g}$ 以上である。

【0136】

また、上記したポリオレフィンが、例えばエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、好ましくは、エチレンと1-ブテンの共重合体またはエチレン-1-ヘキセン共重合体の場合、上記した物性的特徴をより適切に満たすことができる。

【0137】

以下、本発明の理解を助ける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ているに過ぎず、これによって本発明の内容が限定されるものではない。

【0138】

<実施例>

合成例1：第1メタロセン化合物

【0139】

10

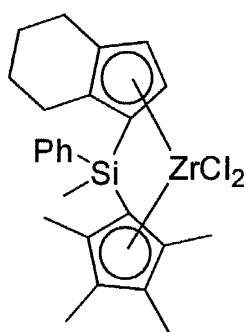
20

30

40

50

## 【化5】



10

## 【0140】

## 1-1 リガンド化合物の製造

テトラメチルシクロペンタジエン (TMCP) は、THF (0.4 M) で  $n\text{-BuLi}$  (1当量) でリチウム化 (Lithiation) した後、ろ過して、テトラメチルシクロペンチル- $\text{Li}$  塩 (TMCP- $\text{Li}$  salts) を使用した。インデン (Indene) は、ヘキサン (Hexane) (0.5 M)、 $n\text{-BuLi}$  (1当量) でリチウム化 (Lithiation) し、ろ過して、インデン- $\text{Li}$  塩 (Ind- $\text{Li}$  salts) を使用した。250 mL のシュレンクフラスコ (Schlenk flask) に、 $\text{Ar}$  下でテトラメチルシクロペンチル- $\text{Li}$  塩 (TMCP- $\text{Li}$  salts) 50 mmol、テトラヒドロフラン (THF) 100 mL を入れた。-20°C で1当量のジクロロメチルフェニルシラン (dichloromethylphenyl) silane) を添加した。約6時間後、 $\text{CuCN}$  3 mol% と Ind- $\text{Li}$  salts (50 mmol、MTBE 1 M 溶液) を -20°C で添加し、約12時間反応させた。水とヘキサン (Hexane) で有機層を分離してリガンドを得た。

20

## 【0141】

## 1-2 メタロセン化合物の製造

乾燥された250 mL のシュレンクフラスコに、2-1で合成したリガンド化合物 50 mmol を入れて  $\text{Ar}$  下で MTBE 約 100 mL に溶かし、-20°C で2当量の  $n\text{-BuLi}$  を滴下した。約16時間反応後、 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  (50 mmol、MTBE 1 M 溶液) にリガンド- $\text{Li}$  溶液 (solution) を添加した。約16時間反応後、溶媒を除去し、メチレンクロリド (MC) に溶かしろ過して、 $\text{LiCl}$  を除去した。ろ液 (Filtrate) の溶媒を除去し MTBE 約 50 mL とヘキサン (Hexane) 約 100 mL を入れて約2時間攪拌しろ過して、固体のメタロセン触媒前駆体を得た。

30

## 【0142】

高圧ステンレススチール (sus) 反応器に、上記で得られたメタロセン触媒前駆体 (20 mmol) と DCM 60 mL、 $\text{Pd/C}$  触媒 5 mol% をアルゴン雰囲気下で投入した。高圧反応器の内部のアルゴンを水素で3回置換し、圧力が約 20 bar となるように水素で満たした。35°C で24時間攪拌し反応を完了した。内部をアルゴンで置換した後、アルゴン雰囲気下でシュレンクフラスコに DCM 溶液を移送した。該溶液をアルゴン下でセライト (celite) を通過させて  $\text{Pd/C}$  触媒を除去し溶媒を乾燥させて、立体異性体異なるメタロセン化合物 (A、B form) を 1.3 : 1 の比率で確保した。

40

## 【0143】

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) :

Form A : 0.88 (3H, s)、1.43-1.50 (1H, m)、1.52-1.57 (1H, m)、1.60 (3H, s)、1.62-1.68 (1H, m)、1.87-1.95 (1H, m)、1.95-2.00 (1H, m)、2.00 (3H, s)、2.06 (3H, s)、2.08 (3H, s)、2.41-2.47 (1H, m)、2.72-2.78 (1H, m)、3.04-3.10 (1H, m)、5.62 (1H, d

50

)、6.73 (1H, d)、7.49 (3H, m)、7.87 (2H, m)

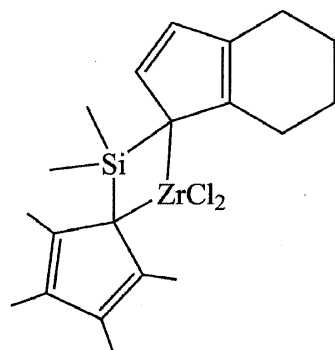
Form B: 0.99 (3H, s)、1.42 (3H, s)、1.60–1.67 (2H, m)、1.90–1.98 (1H, m)、1.95 (3H, s)、2.06 (3H, s)、2.06–2.10 (1H, m)、2.11 (3H, s)、2.44–2.49 (1H, m)、2.66–2.70 (1H, m)、2.74–2.79 (1H, m)、3.02–3.11 (1H, m)、5.53 (1H, d)、6.74 (1H, d)、7.48 (3H, m)、7.88 (2H, m)

【0144】

合成例2：第1メタロセン化合物

【0145】

【化6】



【0146】

2-1 リガンド化合物の製造

乾燥された250mLのシュレンクフラスコに、テトラメチルシクロペンタジエン (TMCP、6.0mL、40mmol) をTHF (60mL) に溶かした後、該溶液を-78℃に冷却した。次いで、前記溶液にn-BuLi (2.5M、17mL、42mmol) をゆっくり滴下した後、得られる溶液を常温で一晩攪拌した。

【0147】

また、別途の250mLのシュレンクフラスコに、ジクロロジメチルシラン (dichlorodimethylsilane) (4.8mL、40mmol) をn-ヘキサン (n-hexane) に溶かした後、該溶液を-78℃に冷却した。次いで、該溶液に上記で製造したTMCP-リチウム化 (lithiation) 溶液をゆっくりと注入した。そして得られる溶液を常温で一晩攪拌した。

【0148】

その後、得られる溶液を減圧して前記溶液から溶媒を除去した。そして、得られる固体をトルエンに溶解させ、ろ過して残っているLiClを除去して、中間体を得た (黄色液体、7.0g、33mmol、83% 収率)。

【0149】

<sup>1</sup>H NMR (500MHz、CDCl<sub>3</sub>) : 0.24 (6H, s)、1.82 (6H, s)、1.98 (6H, s)、3.08 (1H, s)

【0150】

乾燥された250mLのシュレンクフラスコに、インデン (indene) (0.93mL、8.0mmol) をTHF (30mL) に溶かした後、該溶液を-78℃に冷却した。次いで、前記溶液にn-BuLi (2.5M、3.4mL、8.4mmol) をゆっくり滴下した後、得られる溶液を常温で約5時間攪拌した。

【0151】

また、別途の250mLのシュレンクフラスコに、上記で合成した中間体 (1.7g、8.0mmol) をTHFに溶かし、該溶液を-78℃に冷却した。次いで、該溶液に上記で製造したインデン-リチウム化 (lithiation) 溶液をゆっくりと注入した

10

20

30

40

50

。そして、得られる溶液を常温で一晩攪拌して紫色溶液を得た。

【0152】

その後、反応器に水を注いで反応を終了し (quenching)、前記混合物からエーテル (ether) で有機層を抽出した。前記有機層にはジメチル (インデニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランと異なる種の有機化合物が含まれていることを<sup>1</sup>H NMRにより確認した。前記有機層は精製せず濃縮してメタレーション (metalation) にそのまま使用した。

【0153】

#### 2-2 メタロセン化合物の製造

250 mLのシュレンクフラスコに、上記で合成したジメチル (インデニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン (1.7 g、5.7 mmol) をトルエン (30 mL) およびMTBE (3.0 mL) に溶かした。そして、該溶液を-78℃に冷却した後、前記溶液にn-BuLi (2.5 M、4.8 mL、12 mmol) をゆっくり滴下した後、得られる溶液を常温で一晩攪拌した。しかし、前記溶液内に黄色固体が生成されて均一に攪拌せず、MTBE (50 mL) およびTHF (38 mL) をさらに投入した。

【0154】

また、別途準備された250 mLのシュレンクフラスコに、ZrCl<sub>4</sub> (THF)<sub>2</sub> をトルエンに分散させた後、得られる混合物を-78℃に冷却した。次いで、前記混合物に上記で製造したリチウム化 (lithiation) されたリガンド溶液をゆっくりと注入した。そして、得られる混合物を一晩攪拌した。

【0155】

その後、反応生成物をろ過して黄色固体 (1.3 g、LiCl (0.48 g) 含み、1.8 mmol) を得て、ろ液から溶媒を除去した後、n-ヘキサン (n-hexane) で洗浄して黄色固体 (320 mg、0.70 mmol) をさらに得た (合計 44% 収率)。

【0156】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz、CDCl<sub>3</sub>) : 0.96 (3H、s)、1.16 (3H、s)、1.91 (3H、s)、1.93 (3H、s)、1.96 (3H、s)、1.97 (3H、s)、5.98 (1H、d)、7.07 (1H、t)、7.23 (1H、d)、7.35 (1H、t)、7.49 (1H、d)、7.70 (1H、d)

【0157】

上記で合成したジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド (1.049 g、2.3 mmol) をグローブボックスでミニボンベ (mini bombe) に入れた。そして、前記ミニボンベ (mini bombe) に酸化白金 (platinum oxide) (52.4 mg、0.231 mmol) をさらに入れ、ミニボンベ (mini bombe) を組み立てた後、ミニボンベ (mini bombe) に無水 (anhydrous) THF (30 mL) をカニューレ (cannula) を用いて入れて、約30 barの圧力まで水素で満たした。次いで、ミニボンベ (mini bombe) に入った混合物を約60℃で約1日間攪拌した後、ミニボンベ (mini bombe) の温度を常温まで冷却させ、ミニボンベ (mini bombe) の圧力を徐々に下げながら水素をアルゴンで置換した。

【0158】

また、約120℃のオーブンで約2時間程度乾燥したセライト (celite) をシュレンクフィルター (schlenk filter) に敷き詰め、これを用いて前記ミニボンベ (mini bombe) の反応生成物をアルゴン下でろ過した。前記セライト (celite) によって反応生成物からPtO<sub>2</sub>触媒を除去した。次いで、触媒を除去した反応生成物を減圧して溶媒を除去し、淡黄色固体の生成物を得た (0.601 g、1.31 mmol、Mw: 458.65 g/mol)。

【0159】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz、CDCl<sub>3</sub>) : 0.82 (3H、s)、0.88 (3H、s)

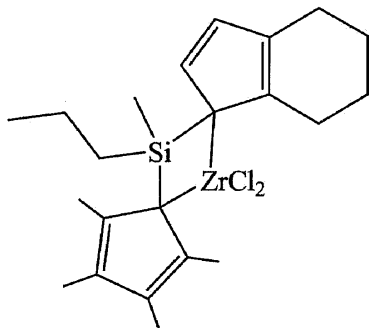
)、1.92 (6H, s)、1.99 (3H, s)、2.05 (3H, s)、2.34 (2H, m)、2.54 (2H, m)、2.68 (2H, m)、3.03 (2H, m)、5.45 (1H, s)、6.67 (1H, s)

【0160】

合成例3：第1メタロセン化合物

【0161】

【化7】



10

【0162】

3-1 リガンド化合物の製造

乾燥された500mLのシュレンクフラスコに、テトラメチルシクロペンタジエン (TMCP、3.6g、30mmol) をTHF (70mL) に溶かした後、該溶液を-78℃に冷却した。次いで、前記溶液にn-BuLi (2.5M、13mL、32mmol) をゆっくり滴下した後、得られる溶液を常温で一晩攪拌した。

20

【0163】

また、別途の500mLのシュレンクフラスコに、ジクロロ(メチル)プロピルシラン (dichloro(methyl)propylsilane) をn-ヘキサン (n-hexane) に溶かした後、該溶液を-78℃に冷却した。次いで、該溶液に上記で製造したTMCP-リチウム化 (lithiation) 溶液をゆっくりと注入した。そして得られる溶液を常温で一晩攪拌して中間体を得た。

30

【0164】

<sup>1</sup>H NMR (500MHz、CDCl<sub>3</sub>) : 0.21 (3H, s)、0.94 (3H, t)、1.26-1.42 (4H, m)、1.81 (6H, s)、1.98 (6H, s)、3.10 (1H, s)

【0165】

乾燥された500mLのシュレンクフラスコに、インデン (indene) (3.5mL、30mmol) をTHF (50mL) に溶かした後、該溶液を-78℃に冷却した。次いで、前記溶液にn-BuLi (2.5M、13mL、32mmol) をゆっくり滴下した後、得られる溶液を常温で約1.5時間攪拌した。

【0166】

また、別途の500mLのシュレンクフラスコに、上記で合成した中間体をTHFに溶かし、該溶液を-78℃に冷却した。次いで、該溶液に上記で製造したインデン-リチウム化 (lithiation) 溶液をゆっくりと注入した。そして、得られる溶液を常温で約2時間攪拌して紫色溶液を得た。

40

【0167】

その後、反応器に水を注いで反応を終了し (quenching)、前記混合物からエーテル (ether) で有機層を抽出した。そして、前記有機層を減圧して溶媒を除去することによって、黄色オイル形態の生成物を得た (9.7g、30mmol、99% 収率)。

【0168】

50

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $-0.57$  (1.5 H, s)、 $-0.29$  (1.5 H, s)、 $-0.11$  (3 H, s)、 $0.72$  (3 H, t)、 $1.07-1.28$  (4 H, m)、 $1.59$  (6 H, d)、 $1.66$  (6 H, d)、 $2.86-3.06$  (1 H, m)、 $3.22-3.25$  (1 H, m)、 $6.33$  (1 H, dd)、 $6.68$  (1 H, d)、 $6.97-7.12$  (2 H, m)、 $7.20-7.36$  (2 H, m)

【0169】

### 3-2 メタロセン化合物の製造

乾燥された250 mLのシュレンクフラスコに、上記で合成したメチルプロピル（インデニル）（テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン（9.7 g、30 mmol）をTHF（80 mL）に溶かした。そして、該溶液を $-78^\circ\text{C}$ に冷却した後、前記溶液にn-BuLi（2.5 M、25 mL、63 mmol）をゆっくり滴下した後、得られる溶液を常温で一晩攪拌した。

【0170】

また、別途準備された250 mLのシュレンクフラスコに、 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ （3.7 g、9.7 mmol）をトルエン（80 mL）に分散させた後、得られる混合物を $-78^\circ\text{C}$ に冷却した。次いで、前記混合物に上記で製造したリチウム化（lithiation）されたリガンド溶液をゆっくりと注入した。そして、得られる混合物を一晩攪拌してオレンジ色のサスペンション（suspension）を得た。

【0171】

前記サスペンション（suspension）を減圧して溶媒の半分を除去し、サスペンション（suspension）をろ過してサスペンション（suspension）に含有されているLiClを除去した。その後、ろ過した溶液から溶媒を除去した後、得られる物質をトルエン（toluene）とペンタン（pentane）に沈殿させて、オレンジ色の固体生成物を得た（8.7 g、18 mmol、60%収率）。

【0172】

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $0.95$  (3 H, s)、 $1.15$  (3 H, s)、 $1.22$  (2 H, t)、 $1.17$  (3 H, t)、 $1.90$  (3 H, s)、 $1.74-1.80$  (2 H, m)、 $1.92$  (3 H, s)、 $1.97$  (6 H, t)、 $5.98$  (1 H, d)、 $7.07$  (1 H, t)、 $7.23$  (1 H, m)、 $7.35$  (1 H, t)、 $7.45-7.50$  (1 H, m)、 $7.70$  (1 H, d)

【0173】

上記で合成したメチルプロピルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド（4.837 g、10 mmol）をグローブボックスでミニボンベ（mini bombe）に入れた。そして、前記ミニボンベ（mini bombe）に酸化白金（platinum oxide）（0.227 g、1.0 mmol）をさらに入れ、ミニボンベ（mini bombe）を組み立てた後、ミニボンベ（mini bombe）に無水（anhydrous）THF（50 mL）をカニューレ（cannula）を用いて入れ、約30 barの圧力まで水素で満たした。次いで、ミニボンベ（mini bombe）に入った混合物を約 $60^\circ\text{C}$ で約1日間攪拌した後、ミニボンベ（mini bombe）の温度を常温に冷却させ、ミニボンベ（mini bombe）の圧力を徐々に下げながら水素をアルゴンで置換した。

【0174】

また、約 $120^\circ\text{C}$ のオーブンで約2時間程度乾燥したセライト（celite）をシュレンクフィルター（schlenk filter）に敷き詰め、これを用いて前記ミニボンベ（mini bombe）の反応生成物をアルゴン下でろ過した。前記セライト（celite）によって反応生成物から $\text{PtO}_2$ 触媒を除去した。次いで、触媒を除去した反応生成物を減圧して溶媒を除去し、クリーム色の粘性固体の生成物を得た（2.8 g、5.75 mmol, Mw: 486.71 g/mol）。該固体は、トルエンに溶かすことによって保管溶液（stock solution）に製造して冷蔵保管した。

【0175】

10

20

30

40

50

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 0.80 (3H, s)、0.86 (3H, s)、1.12 (2H, m)、1.32 (2H, m)、1.41 (2H, s)、1.54 (2H, m)、1.65 (2H, m)、1.84 (2H, m)、1.91 (6H, d)、1.93 (3H, s)、1.99 (3H, s)、2.25 (2H, m)、2.37 (2H, m)、2.54 (2H, m)、2.99 (2H, m)、5.45 (1H, s)、6.67 (1H, s)

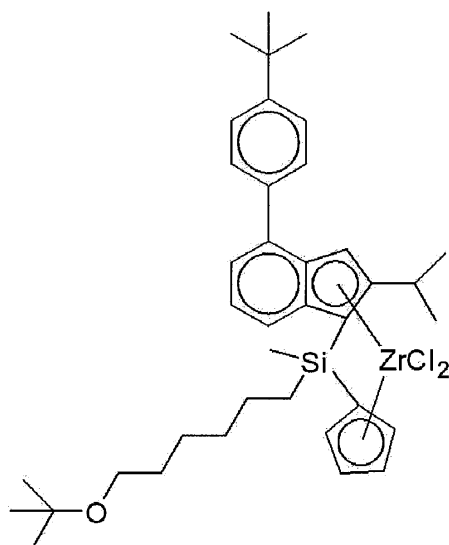
【0176】

合成例4：第2メタロセン化合物

【0177】

【化8】

10



20

【0178】

4-1 リガンド化合物の製造

乾燥された250mLのシュレンクフラスコに、11.618g (40mmol)の4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-isopropyl-1H-indene (4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-isopropyl-1H-indene)を入れ、アルゴン下で100mLのTHFを注入した。ジエチルエーテル溶液 (diethyl ether solution)を0℃まで冷却した後、18.4mL (46mmol)の2.5M nBuLiヘキサン溶液 (hexane solution)をゆっくり滴下した。反応混合物はゆっくりと常温に上げた後、翌日まで攪拌した。別途の250mLのシュレンクフラスコに、ジクロロメチルエーテルシラン (dichloromethylsilane) 12.0586g (40mmol、純度90%)とヘキサン (Hexane) 100mLの溶液を準備し、該シュレンクフラスコを-30℃まで冷却した後、そこにリチウム化 (lithiated)された溶液を滴下した。注入が終わった混合物は、常温にゆっくりと上げた後、一日間攪拌させた。翌日にNaCp in 2M THF 33.6mLを滴下して一日間攪拌した後、フラスコ (flask)内に50mLの水を入れて反応を終了 (quenching)し、有機層を分離してMgSO<sub>4</sub>で乾燥した。その結果、23.511g (52.9mmol)のオイルを得た (NMR基準、純度 (purity) / wt % = 92.97%、Mw = 412.69)。

30

40

【0179】

4-2 メタロセン化合物の製造

オーブン (Oven)に乾燥した250mLのシュレンクフラスコにリガンドを入れて、トルエン (Toluene) 80mLとMTBE 19mL (160mmol、4当量)に溶かした後、2.1当量のnBuLi溶液 (84mmol、33.6mL)を加えて

50

翌日までリチウム化 (lithiation) をさせた。グローブボックス (Glove box) 内で1当量の  $\text{ZrCl}_4 (\text{THF})_2$  を取り250mLのシュレンクフラスコに入れ、エーテル (Ether) を入れたサスペンション (suspension) を準備した。上記二つのフラスコをいずれも $-20^\circ\text{C}$ まで冷却させた後、リガンドアニオン (ligand anion) をゆっくりとZrサスペンション (suspension) に加えた。注入が終わった後、反応混合物はゆっくりと常温まで上昇させた。これを一日間攪拌した後、混合物内のMTBEをすぐにシュレンクフィルター (Schlenk Filter) でアルゴン下でろ過して反応後に生成された  $\text{LiCl}$  を除去した。除去した後に残ったろ液を真空減圧により除去し、少量のジクロロメタン (Dichloromethane) に反応溶媒程度の体積でペンタン (pentane) を加えた。この時、ペンタン (pentane) を加える理由は、合成された触媒前駆体がペンタン (pentane) に対する溶解度が劣るので結晶化を促進させるためである。このスラリー (slurry) をアルゴン下でろ過して上記で残ったフィルターケーキ (filter cake) とろ液 (filtrate) をそれぞれNMRにより触媒合成の可否を確認し、グローブボックス (glove box) 内で計量しサンプリング (sampling) して収率、純度を確認した ( $M_w = 715.04$ )。

【0180】

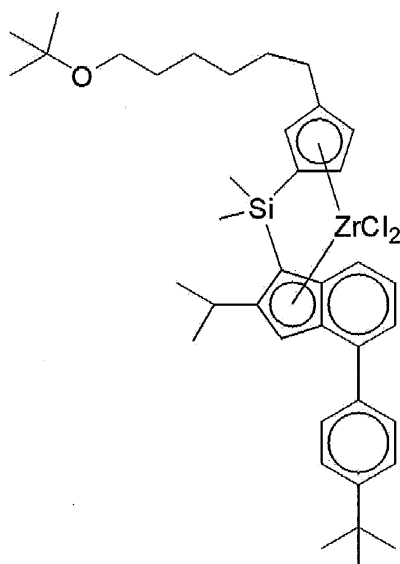
$^1\text{H}$  NMR (500MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) : 0.60 (3H、s)、1.01 (2H、m)、1.16 (6H、s)、1.22 (9H、s)、1.35 (4H、m)、1.58 (4H、m)、2.11 (1H、s)、3.29 (2H、m)、5.56 (1H、s)、5.56 (2H、m)、5.66 (2H、m)、7.01 (2H、m)、7.40 (3H、m)、7.98 (2H、m)

【0181】

合成例5：第2メタロセン化合物

【0182】

【化9】



【0183】

5-1 リガンド化合物の製造

THF下で6-tert-ブトキシヘキシルクロリド (6-tert-butoxyhexyl chloride) とシクロペンタジエニルナトリウム (sodium Cyclopentadiene) (2当量) を入れて攪拌した。反応完了後、水でワークアップ (Workup) し、過剰のシクロペンタジエン (Cyclopentadiene) は蒸留して除去した。上記の過程で確保した6-tert-ブトキシヘキシルシクロペン

タジエン (6-tert-butoxyhexylcyclopentadiene) 4.45 g (20 mmol) にトルエン 27 mL を投入した。温度を  $-20^{\circ}\text{C}$  に下げ、2.5 M n-BuLi ヘキサン溶液 (Hexane solution) 8.8 mL (22 mmol) を滴下して常温で一晩攪拌した。

【0184】

乾燥された 250 mL のシュレンクフラスコに、5.8 g (20 mmol) の 4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-isopropyl-1H-indene) を入れ、33 mL の MTBE を投入した。温度を  $-20^{\circ}\text{C}$  に下げ、2.5 M の n-BuLi ヘキサン溶液 (Hexane solution) 8.8 mL (22 mmol) を滴下して常温で一晩攪拌した。温度を  $-20^{\circ}\text{C}$  に下げ、ジクロロジメチルシラン (dichlorodimethyl silane) を 1.5 当量投入した。常温で一晩攪拌し、蒸留して過剰のジクロロジメチルシラン (dichlorodimethyl silane) を除去した。

【0185】

6-tert-ブトキシヘキシルシクロペンタジエン (6-tert-butoxyhexylcyclopentadiene) をリチウム化 (lithiation) した溶液を上記のフラスコに投入し、一晩攪拌した。このような過程によって合成されたりガンドをワークアップ (work up) してリガンド化合物を確保した。

【0186】

#### 5-2 メタロセン化合物の製造

4-1 で合成したリガンド化合物 11.4 g (20 mmol) をトルエン 50 mL に溶かして、2.5 M n-BuLi ヘキサン溶液 (hexane solution) 約 16.8 mL (42 mmol) を滴下して常温で一晩攪拌した。20 mmol の  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  を投入して一晩攪拌し、反応が完了するところ過 (Filtration) して LiCl を除去した。溶媒を全て除去し、ヘキサン (Hexane) で結晶化した後、精製して立体異性体異なるメタロセン化合物 (A, B form) を 1.3 : 1 の比率で確保した。

【0187】

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :

Form A : 0.58 (3H, s)、0.55 (3H, s)、0.93-0.97 (3H, m)、1.12 (9H, s)、1.28 (9H, s)、1.27 (3H, d)、1.35-1.42 (1H, m)、1.45-1.62 (4H, m)、2.58-2.65 (1H, m)、2.67-2.85 (2H, m)、3.20 (2H, t)、5.42 (1H, m)、5.57 (1H, m)、6.60 (1H, m)、6.97 (1H, dd)、7.27 (1H, d)、7.39-7.45 (4H, m)、8.01 (2H, dd)

Form B : 0.60 (3H, s)、0.57 (3H, s)、0.93-0.97 (3H, m)、1.11 (9H, s)、1.28 (9H, s)、1.32 (3H, d)、1.35-1.42 (1H, m)、1.45-1.62 (4H, m)、2.58-2.65 (1H, m)、2.67-2.85 (2H, m)、3.23 (2H, t)、5.24 (1H, m)、5.67 (1H, m)、6.49 (1H, m)、6.97 (1H, dd)、7.32 (1H, d)、7.39-7.45 (4H, m)、8.01 (2H, dd)

【0188】

比較合成例 1 : 第 2 メタロセン化合物

#### 1-1 リガンド化合物の製造

6-クロロヘキサノール (6-chlorohexanol) を使用して、文献 (Tetrahedron Lett. 2951 (1988)) に提示された方法で t-Butyl-O-( $\text{CH}_2$ )<sub>6</sub>-Cl を製造し、そこに NaCp を反応させて t-Butyl-O-( $\text{CH}_2$ )<sub>6</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> を得た (収率 60%、b. p.  $80^{\circ}\text{C}/0.1\text{ mmHg}$ )。

【0189】

## 1-2 メタロセン化合物の製造

-78℃で $t\text{-Bu t y l - O - (CH}_2)_6\text{-C}_5\text{H}_5$ をTHFに溶かし、ノルマルブチルリチウム ( $n\text{-BuLi}$ ) をゆっくりと加えた後、室温で昇温させた後、8時間反応させた。該溶液を再び-78℃で $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  (1.70g、4.50mmol) / THF (30ml) のサスペンション (suspension) 溶液に既合成したリチウム塩 (lithium salt) 溶液をゆっくりと加えて、室温で6時間さらに反応させた。

【0190】

すべ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 (hexane) 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。得られた沈殿物を低温でろ過して、白い固体形態の  $[t\text{Bu-O-(CH}_2)_6\text{-C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$  化合物を得た (収率92%)。

10

【0191】

$^1\text{H NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) : 6.28 (t、 $J=2.6\text{ Hz}$ 、2H)、6.19 (t、 $J=2.6\text{ Hz}$ 、2H)、3.31 (t、6.6 Hz、2H)、2.62 (t、 $J=8\text{ Hz}$ )、1.7-1.3 (m、8H)、1.17 (s、9H)

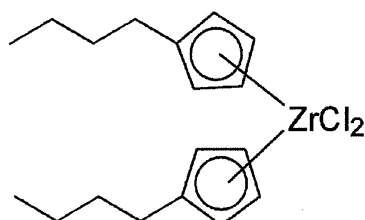
【0192】

比較合成例2：第2メタロセン化合物

【0193】

【化10】

20



【0194】

30

## 2-1 リガンド化合物の製造

乾燥された250mLのシュレンクフラスコに3.7g (40mmol) の1-クロロブタン (1-chlorobutane) を入れて、40mLのTHFに溶かした。そこに20mLのシクロペンタジエニルナトリウム (sodium cyclopentadienyliide) THF溶液をゆっくりと加えた後、一日間攪拌させた。この反応混合物に50mLの水を加えてクエンチング (quenching) させ、エーテル (ether) で抽出 (50mL×3) した後、集まった有機層をブライン (brine) で十分に洗浄した。MgSO<sub>4</sub>で残った水分を乾燥しろ過した後、真空減圧下で溶媒を除去することによって、暗茶色の粘性のある生成物である2-ブチルシクロペンタ-1,3-ジエン (2-butyl-cyclopenta-1,3-diene) を定量収率で得た。

40

【0195】

## 2-2 メタロセン化合物の製造

乾燥された250mLのシュレンクフラスコに、2-1で合成したリガンド化合物約4.3g (23mmol) を入れて、約60mLのTHFに溶かした。そこに約11mLの $n\text{-BuLi}$  2.0Mヘキサン溶液 (hexane solution) (28mmol) を加えて一日間攪拌させた後、該溶液を $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  3.83g (10.3mmol) を約50mLのエーテル (ether) に分散させたフラスコに-78℃でゆっくりと加えた。

【0196】

該反応混合物は常温まで上げると、淡茶色のサスペンションから濁った黄色のサスペン

50

ション形態に変わった。一日間攪拌させた後、反応混合物の溶媒をすべて乾燥させ、約200mLのヘキサンを入れて超音波処理 (sonication) して沈めた後、上層に浮かんたヘキサン溶液をカニユーレ (cannula) でデカンテーション (decantation) して集めた。このような過程を2回繰り返して得たヘキサン溶液を真空減圧下で乾燥して淡黄色の固体形態の化合物であるビス (3-ブチル-2, 4-ジエン-イル) ジルコニウム (IV) クロリド (bis (3-butyl-2, 4-dien-yl) zirconium (IV) chloride) が生成されたことを確認した。

【0197】

$^1\text{H}$  NMR (500MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) : 0.91 (6H、m)、1.33 (4H、m)、1.53 (4H、m)、2.63 (4H、t)、6.01 (1H、s)、6.02 (1H、s)、6.10 (2H、s)、6.28 (2H、s)

10

【0198】

<混成担持メタロセン触媒の製造例>

比較製造例1

20L SUS高圧反応器にトルエン2.0kgおよびシリカ (Grace Davison、SP2410) 1,000gを投入し、反応器の温度を40℃に上げながら攪拌した。前記反応器にメチルアルミノキサン (トルエン中10wt%、Albemarle社製) 5.7kgを投入し、温度を70℃に上げた後、約200rpmで約12時間攪拌した。その後、反応器の温度を40℃に下げ、攪拌を中止させた。そして、反応生成物を約10分間定置させた後、デカンテーション (decantation) した。再び前記反応生成物にトルエン2.0kgを投入して約10分間攪拌し、攪拌を中止して約30分間定置させた後、デカンテーション (decantation) した。

20

【0199】

前記反応器にトルエン2.0kgを投入し、次いで、前記合成例1で準備した化合物 (60mmol) と比較合成例2で準備した化合物 (10mmol) およびトルエン1,000mLを投入した。反応器の温度を85℃に上げ、約90分間攪拌した

【0200】

その後、反応器の温度を常温に下げ、攪拌を中止して反応生成物を約30分間定置させた後、反応生成物をデカンテーション (decantation) した。次いで、反応器にヘキサン3kgを投入し、ヘキサンスラリー溶液を20Lフィルタードライヤー (filter dryer) に移送して溶液をろ過し、50℃で約4時間減圧乾燥して1.5kgの担持触媒を得た。

30

【0201】

比較製造例2

前記合成例2 (60mmol) および比較合成例2 (10mmol) のメタロセン化合物を使用したことを除いては、比較製造例1と同様の方法で、混成担持メタロセン触媒を製造した。

【0202】

比較製造例3

前記合成例3 (60mmol) および比較合成例1 (10mmol) のメタロセン化合物を使用したことを除いては、比較製造例1と同様の方法で、混成担持メタロセン触媒を製造した。

40

【0203】

比較製造例4

前記合成例1 (60mmol) および比較合成例2 (10mmol) のメタロセン化合物を使用したことを除いては、比較製造例1と同様の方法で、混成担持メタロセン触媒を製造した。

【0204】

製造例1

前記合成例2 (60mmol) および合成例4 (10mmol) のメタロセン化合物を

50

使用したことを除いては、比較製造例 1 と同様の方法で、混成担持メタロセン触媒を製造した。

【0205】

製造例 2

前記合成例 1 (60 mmol) および合成例 3 (10 mmol) のメタロセン化合物を使用したことを除いては、比較製造例 1 と同様の方法で、混成担持メタロセン触媒を製造した。

【0206】

製造例 3

前記合成例 1 (60 mmol) および合成例 4 (10 mmol) のメタロセン化合物を使用したことを除いては、比較製造例 1 と同様の方法で、混成担持メタロセン触媒を製造した。

【0207】

製造例 4

前記合成例 2 (60 mmol) および合成例 5 (10 mmol) のメタロセン化合物を使用したことを除いては、比較製造例 1 と同様の方法で、混成担持メタロセン触媒を製造した。

【0208】

製造例 5

前記合成例 3 (60 mmol) および合成例 4 (10 mmol) のメタロセン化合物を使用したことを除いては、比較製造例 1 と同様の方法で、混成担持メタロセン触媒を製造した。

【0209】

前記製造例および比較製造例の主な構成を下記表 1 に示す。

【0210】

【表 1】

[表 1]

|                 | 比較製造例1          | 比較製造例2          | 比較製造例3          | 比較製造例4          | 製造例1          | 製造例2          | 製造例3          | 製造例4          |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 担持形態            | 混成              | 混成              | 混成              | 混成              | 混成            | 混成            | 混成            | 混成            |
| メタロセン化合物の組成     | 合成例1/<br>比較合成例2 | 合成例2/<br>比較合成例2 | 合成例3/<br>比較合成例1 | 合成例1/<br>比較合成例2 | 合成例2/<br>合成例4 | 合成例1/<br>合成例4 | 合成例2/<br>合成例5 | 合成例3/<br>合成例4 |
| 遷移金属化合物の比率(モル比) | 6:1             | 6:1             | 6:1             | 6:1             | 6:1           | 6:1           | 6:1           | 6:1           |

【0211】

<ポリオレフィン製造の実施例>

エチレン-1-ヘキセン共重合

重合反応器でイソブテンスラリーループプロセス (isobutene slurry loop process) が可能で、約 7 m/s の反応流速で運転される 140 L の連続重合器を準備した。そして、反応器に表 2 に記載の通り、オレフィン重合に必要な反応物を連続的に投入した。

【0212】

各オレフィン重合反応で使用された担持触媒は、表 1 に記載されている製造例で製造したものを使用し、担持触媒は、イソブテンスラリーループ (isobutene slurry) に混合して投入した。

【0213】

前記オレフィン重合反応は、約 40 bar の圧力および約 84 °C の温度下で行われた。

【0214】

【表 2】

〔表 2〕

|                                     | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 比較例<br>1       | 比較例<br>2       | 比較例<br>3       | 比較例<br>4       |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 触媒                                  | 製造例<br>1 | 製造例<br>2 | 製造例<br>2 | 製造例<br>3 | 製造例<br>4 | 比較<br>製造例<br>1 | 比較<br>製造例<br>2 | 比較<br>製造例<br>3 | 比較<br>製造例<br>4 |
| エチレン投入量<br>(kg/hr)                  | 40       | 40       | 40       | 40       | 40       | 40             | 40             | 40             | 40             |
| 水素投入量 (ppm)                         | 19       | 17       | 15       | 17       | 15       | 9              | 10             | 11             | 11             |
| ヘキセン投入量<br>(wt%)                    | 14.5     | 12.5     | 11       | 12       | 11       | 14.5           | 14             | 13             | 12.5           |
| スラリーループ密度<br>(g/L)                  | 562      | 560      | 559      | 562      | 560      | 558            | 560            | 561            | 558            |
| 活性<br>(kgPE/kgSiO <sub>2</sub> ・hr) | 5.3      | 5.4      | 4.5      | 6.5      | 5.2      | 6.6            | 5.5            | 7.0            | 6.9            |
| バルク密度<br>(g/mL)                     | 0.40     | 0.42     | 0.42     | 0.42     | 0.41     | 0.41           | 0.41           | 0.40           | 0.42           |

【0215】

<実験例>

実施例および比較例で製造されたポリオレフィンに対し、下記のように物性を測定しその結果を下記表 3 に示す。

【0216】

ヘイズおよび落下衝撃強度を測定するための押出時、得られたポリオレフィンに酸化防止剤 (Irganox 1010 + Igafos 168、CIBA 社製) を処方した後、二軸押出機 (W & P 社製、Twin Screw Extruder、75 パイ、L/D = 36) を用いて 180 ~ 210 °C の押出温度で造粒した。

【0217】

(1) 密度 (density) : ASTM D1505 規格により測定した

【0218】

(2) 溶融指数 (Melt Index) (MI<sub>2.16</sub>) : ASTM D1238 (条件 E、190℃、2.16 kg の荷重) 規格により測定した。

【0219】

(3) ヘイズ (Haze) : 単軸押出機 (ユジンエンジニアリング社製、Single Screw Extruder、Blown Film M/C、50パイ) を用いて、押出温度 130~170℃ で 60 μm の厚さとなるようにインフレーション成形した。この時、ダイギャップ (Die Gap) は 2.0 mm、膨張比 (Blown-Up Ratio) は 2.3 とした。このようにして製造したフィルムに対し、ISO 13468 基準により測定した。この時、1 本の試験片当たり 10 回測定してその平均値を取った。

【0220】

(4) 落下衝撃強度 (Dart drop impact strength) : (3) と同様の条件で重合体フィルムを製造した後、ASTM D1709 [Method A] 規格によりフィルム試料当たり 20 回以上測定してその平均値を取った。

【0221】

(5) SCB (短鎖分枝、short chain branch) : <sup>1</sup>H NMR によりポリオレフィンに導入された炭素数 6 以下の側鎖の種類および含有量 (重量%) を分析した。この時、重合体試料を高温で 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (1, 1, 2, 2-tetrachloroethane) -d<sub>2</sub> 溶媒に溶かした後、120℃ で分析し、Bruker AVANCE III 500 MHz NMR/BBO Prodigy Cryo probe を用いた。

【0222】

Bruker AVANCE III 500 MHz NMR/BBO Prodigy Cryo probe : <sup>1</sup>H NMR (120℃)、D-solvent : TCE-d<sub>2</sub>

【0223】

(6) SSA thermogram

示差走査熱量計 (装置名 : DSC8000、製造会社 : PerkinElmer 社) を用いてポリオレフィンを初期に 160℃ まで加熱した後、30 分間維持して試料の測定前の熱履歴をすべて除去した。

【0224】

160℃ から 122℃ にまで温度を下げた後、20 分間維持して 30℃ まで温度を下げて 1 分間維持した後、再び温度を増加させた。次に、最初の加熱温度 122℃ より 5℃ 低い温度 (117℃) まで加熱した後、20 分間維持し、30℃ まで温度を下げて 1 分間維持した後、再び温度を増加させた。このような方式で n+1 番目の加熱温度は n 番目の加熱温度より 5℃ 低い温度にし、維持時間および冷却温度は同様にして漸次加熱温度を下げながら 52℃ まで進行した。この時、温度の上昇速度と下降速度は、それぞれ 20℃/min に調節した。最後に、30℃ から 160℃ にまで 10℃/min の昇温速度で温度を上げて熱量変化を観察して SSA thermogram を測定した。

【0225】

(7) エチレンシーケンス (ethylene sequence) の不均一性 (inhomogeneity、I)

【0226】

下記式 1 により計算されるエチレンシーケンス (ethylene sequence) の不均一性を計算した :

【0227】

[式 1]

$$\text{Inhomogeneity (I)} = L_w / L_n$$

【0228】

10

20

30

40

50

上記式 1 中、

$L_w$  は、ESL (Ethylene sequence length) の加重平均 (weighted average、単位：nm) であり、 $L_n$  は、ESL (Ethylene sequence length) の算術平均 (arithmetic mean、単位：nm) である。

【0229】

前記式 1 のエチレンシーケンスの加重平均 (weighted average、 $L_w$ ) と、算術平均 (arithmetic mean、 $L_n$ ) は下記式 2 および 3 によって計算した：

【0230】

【数 2】

[式 2]

$$L_n = \frac{S_1 L_1 + S_2 L_2 + S_3 L_3 + \cdots + S_i L_i}{S_1 + S_2 + S_3 + \cdots + S_i} = \sum f_i L_i$$

[式 3]

$$L_w = \frac{S_1 L_1^2 + S_2 L_2^2 + S_3 L_3^2 + \cdots + S_i L_i^2}{S_1 L_1 + S_2 L_2 + S_3 L_3 + \cdots + S_i L_i} = \frac{\sum f_i L_i^2}{\sum f_i L_i}$$

【0231】

上記式 2 および式 3 中、

$S_i$  は、SSA thermogram から測定されたそれぞれの溶融ピーク (melting peak) の面積であり、

$L_i$  は、SSA thermogram でそれぞれの溶融ピークに相当する ASL (Average Ethylene Sequence Length) である。

【0232】

また、前記 ASL は、測定された SSA thermogram から Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2002, vol. 40, 813-821、および Journal of the Korean Chemical Society 2011, Vol. 55, No. 4 を参照して計算した。

【0233】

本発明の実施例および比較例によるポリオレフィンの密度と SCB の含有量との関係を示すグラフを図 1 に示す。

【0234】

また、本発明の実施例および比較例によるポリオレフィンの密度と落下衝撃強度との関係を示すグラフを図 2 に示す。

【0235】

10

20

30

40

50

【表 3】

[表 3]

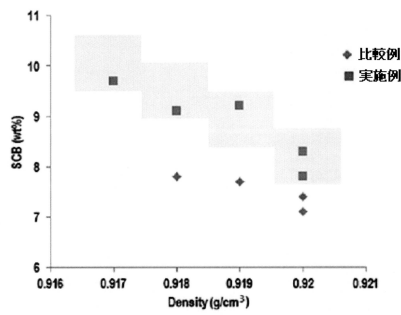
|                                      | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> )           | 0.917    | 0.918    | 0.919    | 0.920    | 0.920    | 0.918    | 0.919    | 0.920    | 0.920    |
| MI <sub>2.16</sub> (g/10min)         | 0.99     | 1.09     | 1.06     | 1.07     | 1.25     | 1.13     | 1.20     | 1.40     | 1.03     |
| L <sub>n</sub> (nm)                  | 11.46    | 13.27    | 10.68    | 11.15    | 10.67    | 10.62    | 10.18    | 10.65    | 10.98    |
| L <sub>w</sub> (nm)                  | 14.77    | 14.45    | 13.59    | 14.4     | 13.89    | 13.19    | 12.56    | 13.14    | 13.77    |
| I (=L <sub>w</sub> /L <sub>n</sub> ) | 1.29     | 1.29     | 1.27     | 1.29     | 1.30     | 1.24     | 1.23     | 1.23     | 1.25     |
| ヘイズ (%)                              | 10.9     | 9.1      | 9.1      | 10.8     | 10.6     | 11.6     | 10.4     | 9.6      | 10.6     |
| SCB (wt%)                            | 9.7      | 9.1      | 9.2      | 7.8      | 8.3      | 7.8      | 7.7      | 7.1      | 7.4      |
| 落下衝撃強度<br>(g)                        | 1,210    | 1,250    | 1,130    | 1,040    | 950      | 1,010    | 830      | 830      | 830      |

## 【0236】

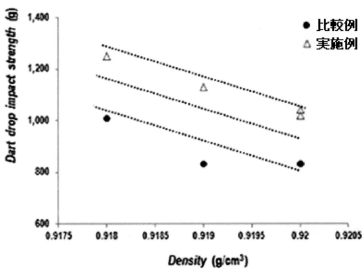
上記表3および図1～図2を参照すると、本発明の実施例1～5のポリオレフィンと同じ密度を有する比較例1～4に比べて、ヘイズが優れかつ落下衝撃強度が850g以上に同じ密度で高透明度および優れた落下衝撃強度を示すので、落下衝撃強度が顕著に向上したことが分かった。

【図面】

【図 1】

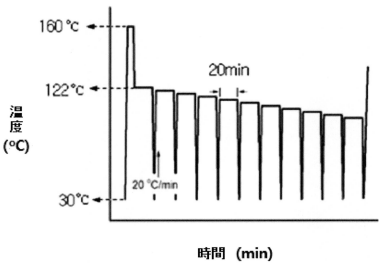


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

## フロントページの続き

## (33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

・ケム・リサーチ・パーク

## (72)発明者 ヒョジョン・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 セヨン・キム

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 ソン・ホ・パク

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 スル・キ・イム

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 ジンヨン・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 チャン・ファン・ジャン

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 デシク・ホン

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 ジス・ソン

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

審査官 古妻 泰一

## (56)参考文献 国際公開第2018/193331 (WO, A1)

韓国公開特許第10-2018-0075317 (KR, A)

韓国公開特許第10-2018-0087868 (KR, A)

韓国公開特許第10-2018-0073419 (KR, A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 210/16

C08F 4/6592