

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-507589

(P2012-507589A)

(43) 公表日 平成24年3月29日(2012.3.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4 J 1 0 0
CO8F 210/16 (2006.01)	CO8F 210/16	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2011-534377 (P2011-534377)  
 (86) (22) 出願日 平成21年10月19日 (2009.10.19)  
 (85) 翻訳文提出日 平成23年1月14日 (2011.1.14)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2009/006024  
 (87) 国際公開番号 W02010/053264  
 (87) 国際公開日 平成22年5月14日 (2010.5.14)  
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0109174  
 (32) 優先日 平成20年11月5日 (2008.11.5)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)  
 (31) 優先権主張番号 10-2009-0082288  
 (32) 優先日 平成21年9月2日 (2009.9.2)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

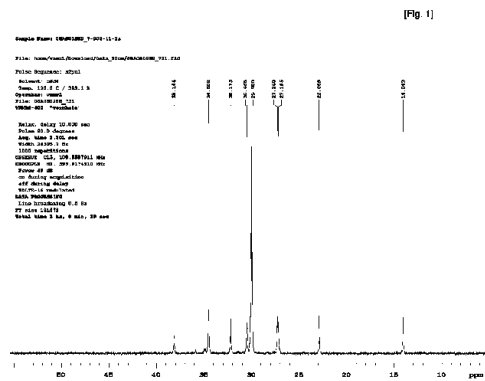
(71) 出願人 308007044  
 エスケー イノベーション カンパニー  
 リミテッド  
 SK INNOVATION CO., L  
 T D.  
 大韓民国 110-110 ソウル ジョ  
 ンノク ソリンドン 99  
 (74) 代理人 100089196  
 弁理士 梶 良之  
 (74) 代理人 100104226  
 弁理士 須原 誠  
 (72) 発明者 オク ミュンガン  
 大韓民国 305-500 テジョン ユ  
 ソング ヨンサンドン ギョンナムアヌス  
 ビレエーピーティ 209-302  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンと  $\alpha$ -オレフィンの弾性共重合体製造方法

(57) 【要約】

本発明は、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンの共重合体製造方法に関するものであり、より詳細には、フィルム、軟質包装材、モルディング製品、電線、耐衝撃性補強材、ホットメルト接着剤、などで多様に応用可能な密度 0.910 g / c c 以下のエチレンと  $\alpha$ -オレフィンの共重合体の製造用触媒として有用な遷移金属化合物、これを含む触媒組成物及びこれを利用して密度 0.910 g / c c 以下で弾性を示すエチレンと  $\alpha$ -オレフィンの共重合体を製造する方法を提供するものである。本発明で提供する触媒組成物はシクロペンタジエン誘導体とオルト (ortho-) 位置にアリアル誘導体が置換されたアリアルオキシ基を有した陰イオン性リガンド (配位子) を最小一つ以上含む遷移金属触媒及びアルミノキサン、またはホウ素またはアルミニウム化合物を活性化剤で使用する触媒系として狭い分子量分布及び均一な密度分布を有する密度 0.910 g / c c 以下のエチレンと  $\alpha$ -オレフィン共重合で活性が高く、高級  $\alpha$ -オレフィンに対する反応性が優秀な重合方法を提供する。

【選択図】 図 1

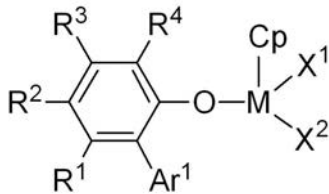


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

単一反応器または直列若しくは並列式の二段反应用連続反応器内において、下記化学式 1 の遷移金属化合物触媒を含む触媒組成物の存在下に、エチレンと C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>の  $\alpha$ -オレフィン共単量体とを共重合させて密度 0.850 ~ 0.910 g/cc であるエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を製造する方法。

[化学式 1]



10

前記式で、Mは周期律表上4族の遷移金属であり；

Cpは中心金属Mと $\eta^5$ -結合することができるシクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環であり、前記シクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環は(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール、(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)アルケニル及び(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルから選択される一つ以上にさらに置換されることができ；

20

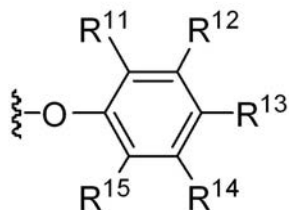
R<sup>1</sup>からR<sup>4</sup>は互いに独立的に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルコキシ、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリールシロキシ、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルアミノ、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリールアミノ、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルチオ、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリールチオまたはニトロであるか、或いは前記R<sup>1</sup>からR<sup>4</sup>は融合環を含む若しくは含まない(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)アルキレンまたは(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)アルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて脂環族環又は単一環若しくは多環の芳香族環を形成することができ；

Ar<sup>1</sup>は(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリールまたはN、O及びSから選択された一つ以上を含む(C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)ヘテロアリールであり；

30

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は互いに独立的にハロゲン原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルコキシ、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリールシロキシ、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルアミノ、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリールアミノ、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルチオ、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリールチオまたは

【化 1】



40

であり；

R<sup>11</sup>からR<sup>15</sup>は互いに独立的に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルコキシ、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリールシロキシ、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルアミノ、

50

(C6 - C30)アリアルミノ、(C1 - C20)アルキルチオ、(C6 - C30)アリアルチオまたはニトロであるか、或いは前記R<sup>1 1</sup>からR<sup>1 5</sup>は融合環を含む若しくは含まない(C3 - C12)アルキレンまたは(C3 - C12)アルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて脂環族環又は単一環若しくは多環の芳香族環を形成することができる；

前記R<sup>1</sup>からR<sup>4</sup>、R<sup>1 1</sup>からR<sup>1 5</sup>、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>のアルキル、アリアル、シクロアルキル、アルアルキル、アルコキシ、アルキルシロキシ、アリアルシロキシ、アルキルアミノ、アリアルアミノ、アルキルチオ若しくはアリアルチオ；R<sup>1</sup>からR<sup>4</sup>またはR<sup>1 1</sup>からR<sup>1 5</sup>のそれぞれがアルキレンまたはアルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて形成された環；、又は、前記Ar<sup>1</sup>とAr<sup>1 1</sup>のアリアルまたはヘテロアリアルは、ハロゲン原子、(C1 - C20)アルキル、(C3 - C20)シクロアルキル、(C6 - C30)アリアル、(C6 - C30)アリアル(C1 - C10)アルキル、(C1 - C20)アルコキシ、(C3 - C20)アルキルシロキシ、(C6 - C30)アリアルシロキシ、(C1 - C20)アルキルアミノ、(C6 - C30)アリアルアミノ、(C1 - C20)アルキルチオ、(C6 - C30)アリアルチオ、ニトロ及びヒドロキシから選択される一つ以上にさらに置換されることができる。

10

【請求項2】

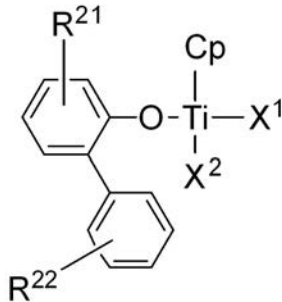
前記化学式1の遷移金属触媒において、MがTi、ZrまたはHfであることを特徴とする請求項1に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項3】

20

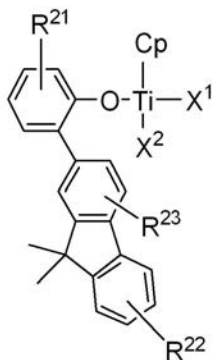
前記遷移金属触媒は、下記化学式1-1~1-14から選択されることを特徴とする請求項2に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

[化学式1-1]



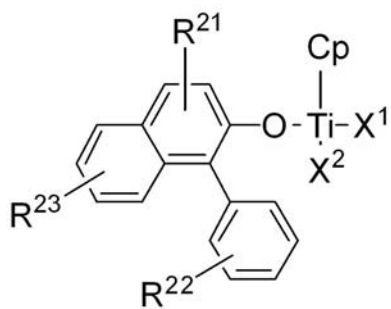
30

[化学式1-2]



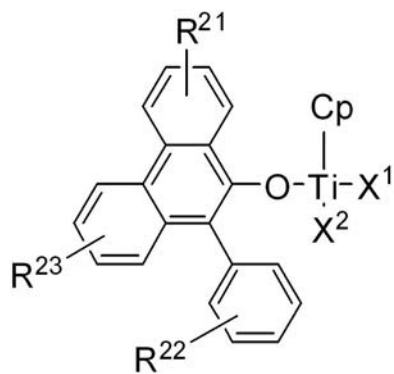
40

[化学式1-3]



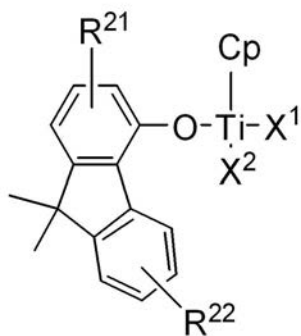
[ 化学式 1 - 4 ]

10



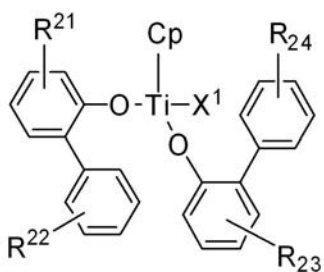
[ 化学式 1 - 5 ]

20



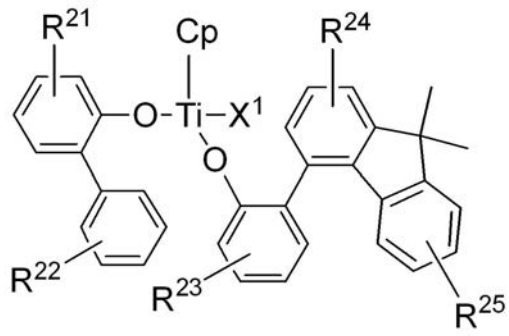
[ 化学式 1 - 6 ]

30



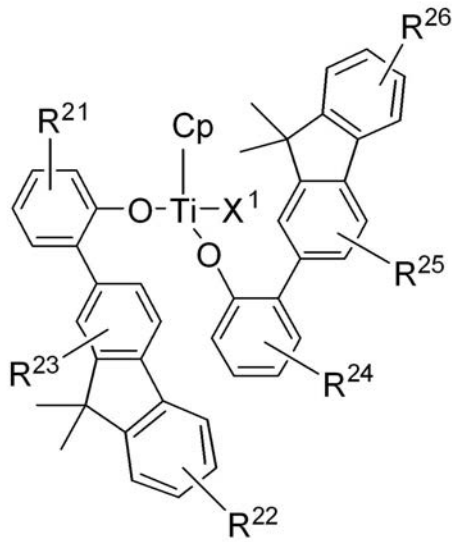
[ 化学式 1 - 7 ]

40



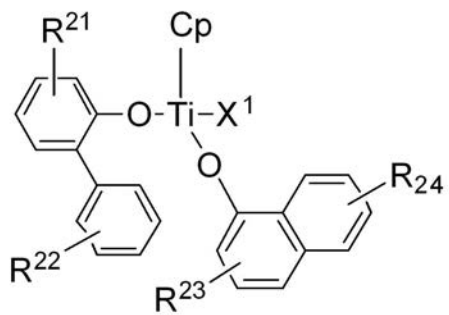
10

[ 化学式 1 - 8 ]



20

[ 化学式 1 - 9 ]

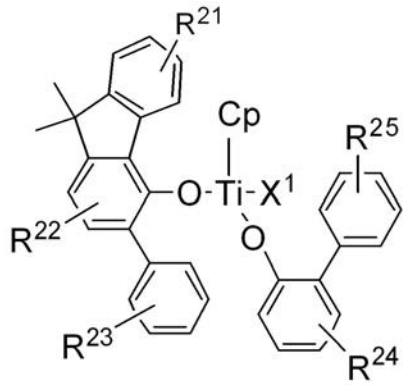


30

( R<sup>1 1</sup> と R<sup>1 2</sup> が連結されて環を形成した場合に該当 )

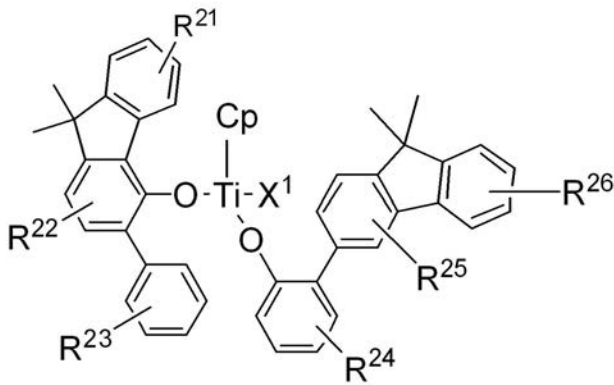
[ 化学式 1 - 1 0 ]

40



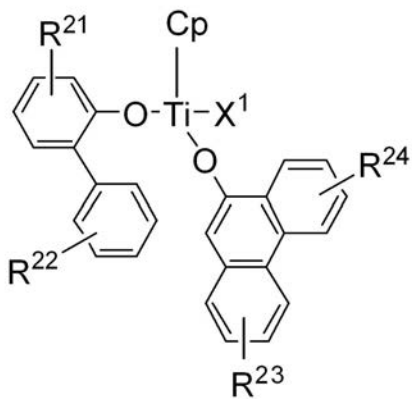
10

[ 化学式 1 - 1 1 ]



20

[ 化学式 1 - 1 2 ]

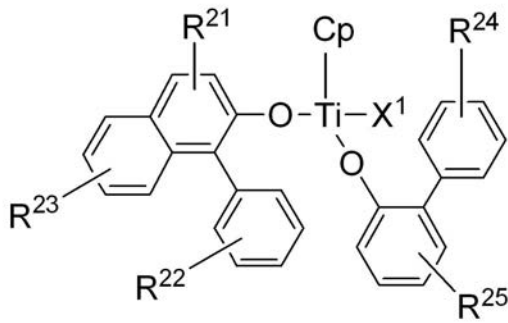


30

( R<sup>1 1</sup> と R<sup>1 2</sup> 及び R<sup>1 3</sup> と R<sup>1 4</sup> が連結されて環を形成した場合に該当 )

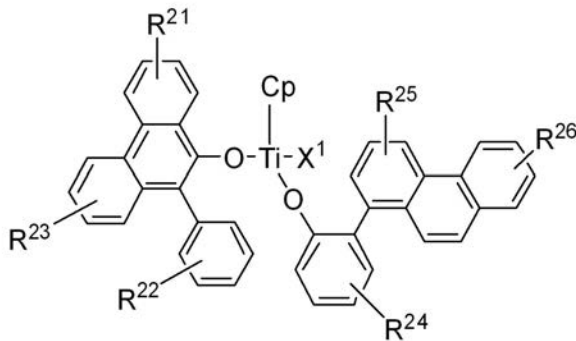
[ 化学式 1 - 1 3 ]

40



10

[ 化学式 1 - 1 4 ]



20

前記 R<sup>21</sup> から R<sup>26</sup> は互いに独立的に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキル、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>) シクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルコキシ、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールシロキシ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルアミノ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールアミノ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルチオ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールチオまたはニトロであるか、或いは前記 R<sup>21</sup> から R<sup>26</sup> は融合環を含む若しくは含まない (C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>) アルキレンまたは (C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>) アルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて脂環族環又は単一環若しくは多環の芳香族環を形成することができ；前記 R<sup>21</sup> から R<sup>26</sup> のアルキル、アリール、シクロアルキル、アルアルキル、アルコキシ、アルキルシロキシ、アリールシロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルチオ又はアリールチオはハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキル、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>) シクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルコキシ、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールシロキシ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルアミノ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールアミノ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルチオ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールチオ、ニトロ及びヒドロキシから選択される一つ以上にさらに置換されることができ；

30

40

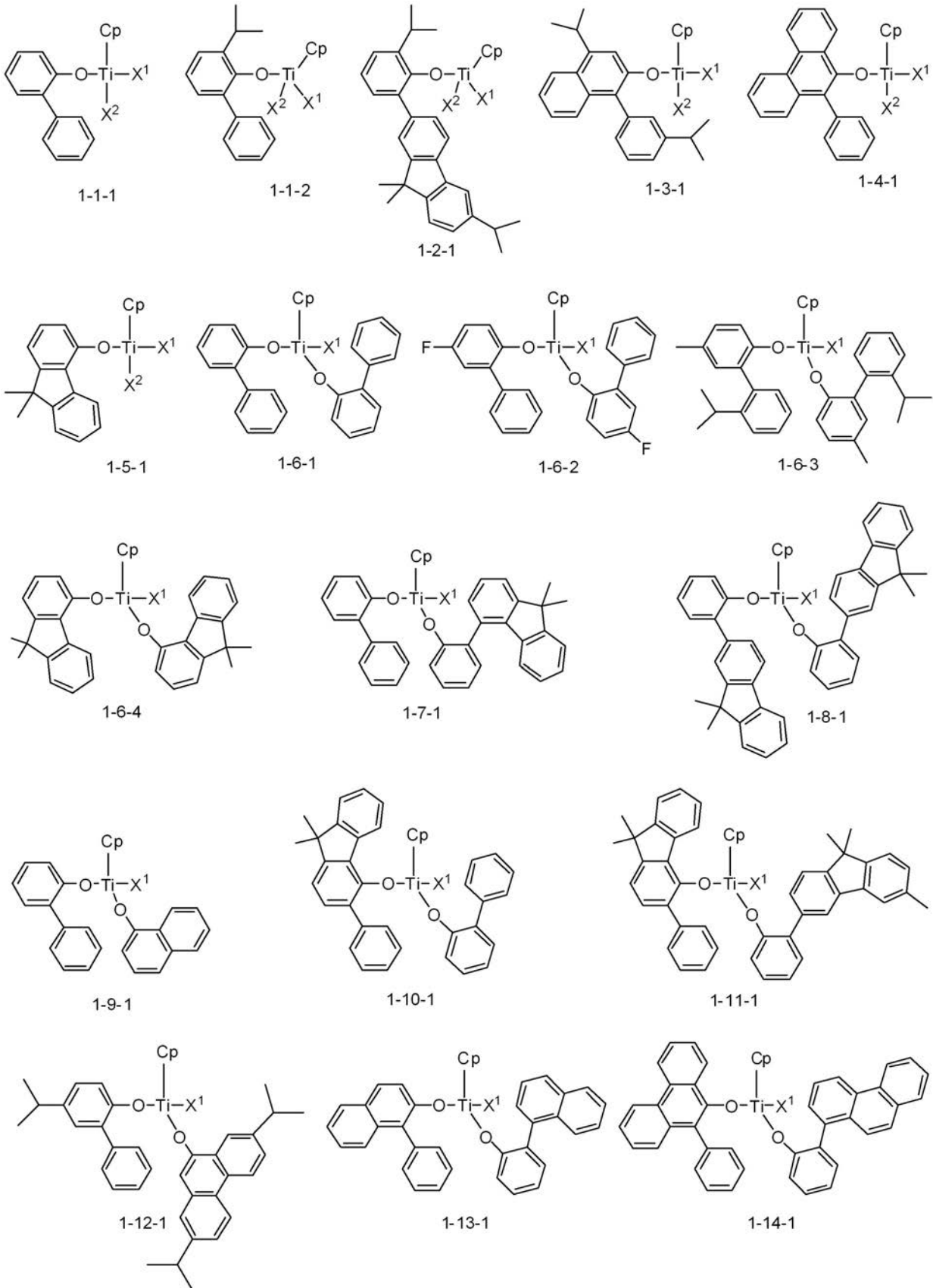
Cp は中心金属 M と <sup>5</sup> - 結合することができるシクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環であり、前記シクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環は (C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール、(C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>) アルケニル及び (C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルから選択される一つ以上にさらに置換されることができ；

X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は互いに独立的にメチルまたは Cl である。

#### 【請求項 4】

前記遷移金属触媒は、下記から選択されることを特徴とする請求項 3 に記載のエチレン及び  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体製造方法。

## 【化 2】



前記 Cp は互いに独立的に中心金属 Ti と  $\eta^5$ -結合することができるシクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環であり、前記シクロペンタジエニル環を含む融合環は (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール、(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)アルケニル及び (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルから選択される一つ以上にさらに置換されることができ；

10

20

30

40

50

$X^1$  及び  $X^2$  は互いに独立的にメチルまたは Cl である。

【請求項 5】

前記触媒組成物は、前記遷移金属触媒；及びアルミノキサン化合物、アルキルアルミニウム化合物、ホウ素化合物及びこれらの混合物から選択される助触媒；を含む請求項 1 に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項 6】

前記遷移金属触媒と前記助触媒の割合が遷移金属 M：ホウ素原子：アルミニウム原子のモル比基準で 1：0.5～50：1～1,000 である請求項 5 に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項 7】

前記ホウ素化合物助触媒は、N、N - ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオルフェニルボレート、トリフェニルメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオルフェニルボレート、及びこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項 5 に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項 8】

前記 - オレフィン共単量体は、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 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン及びこれらの混合物から選択される請求項 1 に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項 9】

前記共重合体中 - オレフィン共単量体の含量は、10 重量%あるいは 60 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項 10】

前記共重合体中 - オレフィン共単量体の含量は、20 重量%から 45 重量%であることを特徴とする請求項 9 に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項 11】

前記共重合体密度が 0.855 から 0.905 g / cc であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項 12】

前記共重合体密度が 0.860 から 0.900 g / cc であることを特徴とする請求項 11 に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項 13】

前記共重合体重量平均分子量は、30,000 から 500,000 の間であり、分子量分布 (Mw / Mn) は 1.5 から 3.0 であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項 14】

前記共重合体製造のための反応器内の圧力は、10～150 気圧であり、重合反応温度は 80～250 であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン及び - オレフィンとの共重合体製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 から 14 のうちいずれか一つの方法で製造されたエチレンと - オレフィンの共重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレンと - オレフィンの弾性共重合体製造方法に関するものであり、より具体的には、4 族遷移金属触媒とアルミノキサン助触媒またはホウ素化合物助触媒を含む触媒系及びこれを利用したエチレンと - オレフィンの弾性共重合体の製造方法に関するものである。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

従来にエチレンと  $\alpha$ -オレフィンと共重合体製造には一般にチタンまたはバナジウム化合物の主触媒成分とアルキルアルミニウム化合物の助触媒成分で構成される、いわゆるチーグラ-ナッタ触媒系が使用されて来た。ところで、チーグラ-ナッタ触媒系はエチレン単独重合に対して高活性を示すが、不均一な触媒活性点のために高級  $\alpha$ -オレフィンとの共重合反応性が良くなって、一般的に密度  $0.910 \text{ g/cc}$  以下の弾性を示すエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体製造のためには多量の  $\alpha$ -オレフィン共単量体を使わなければならないし、このような条件では触媒の活性度が低くなる短所がある。また、このような触媒を使用して生成された共重合体は組成分布が非常に不均一で、分子量分布が広くて、弾性重合体として好適な物性を持ちにくい。

10

## 【0003】

最近にチタン、ジルコニウム、ハフニウムなど周期律表4族遷移金属のメタロセン化合物と助触媒であるメチルアルミノキサラン(methylaluminoxane)で構成される、いわゆるメタロセン触媒系が開発された。メタロセン触媒系は単一種の触媒活性点を有する均一系触媒であるために既存のチーグラ-ナッタ触媒系に比べて分子量分布が狭くて、組成分布が均一なエチレンと  $\alpha$ -オレフィンの共重合体を製造することができる特徴を有している。

## 【0004】

例えば、ヨーロッパ公開特許第320,762号、第3,726,325号または日本特開昭63-092621号、日本特開平02-84405号、または特開平03-2347号では、 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{ZrMeCl}$ 、 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ 、エチレン( $\text{IndH}_4$ ) $_2\text{ZrCl}_2$ などでメタロセン化合物を助触媒メチルアルミノキサランで活性化させることでエチレンと  $\alpha$ -オレフィンを高活性で共重合させて、分子量分布( $M_w/M_n$ )が1.5~2.0範囲である共重合体を製造することができることを発表した。しかし、前記触媒系では80以上の高温で実施される溶液重合法に適用する場合触媒自体の立体障害効果によって密度  $0.910 \text{ g/cc}$  以下の弾性共重合体を製造するためにチーグラ-ナッタ系の触媒と同じく多量の高級  $\alpha$ -オレフィンを使用しなければならない短所があり、また、このような場合  $\beta$ -水素離脱反応が優勢で、重量平均分子量( $M_w$ )が30,000以上の高分子量重合体を製造するには好適ではない。

20

30

## 【0005】

一方、溶液重合条件でエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの共重合で高い触媒活性と高分子量の重合体を製造することができる触媒として遷移金属を環形態で連結させた、いわゆる幾何拘束型非メタロセン系触媒が発表された。ヨーロッパ特許第0416815号と同特許第0420436号では、一つのシクロペンタジエンリガンド(配位子)にアミド基を環形態で連結させた例を提示したし、同特許第0842939号では電子供与化合物としてフェノール系リガンド(配位子)をシクロペンタジエンリガンド(配位子)と環形態で連結させた触媒の例を見せてくれる。しかし、このような幾何拘束型触媒の場合触媒自体の低くなった立体障害効果によって高級  $\alpha$ -オレフィンとの反応性が著しく改善された。しかし、触媒合成段階が複雑でリガンド(配位子)と遷移金属化合物との間の環形成反応過程の収率が非常に低いために密度  $0.910 \text{ g/cc}$  以下のエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体製造に好適な経済性ある製造工程を具現するには多くの困難がある。

40

## 【0006】

反面、幾何拘束型ではない非メタロセン系触媒の例としては、アメリカ特許第6,329,478号と韓国公開特許公報第2001-0074722号を挙げることができる。このような特許では最小限一つ以上のホスフィンイミン化合物をリガンド(配位子)で使用した単一活性点の触媒が140以上の高温溶液重合条件でエチレンと  $\alpha$ -オレフィン共重合時に高いエチレン転換率を見せていることを見られる。しかし、このような触媒はメタロセン触媒の場合と同じく高級  $\alpha$ -オレフィンに反応性が高くなってエチレンと高級  $\alpha$ -オレフィンの弾性重合体を製造することに好適ではない。

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

前記従来技術の問題点を克服するために本発明者らは、広範囲な研究を遂行した結果、シクロペンタジエン誘導体とオルト(ortho-)位置にアリール誘導体が置換されたアリールオキシ基を有した陰イオン性リガンド(配位子)を最小一つ以上含む触媒及びアルミノキサンまたはホウ素またはアルミニウム化合物を活性化剤で使用する触媒系が狭い分子量分布及び均一な密度分布を有する密度0.910g/cc以下のエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの弾性共重合体製造に好適なことを知見し、本発明はこれに基礎して完成された。

10

## 【0008】

したがって、本発明の目的はフィルム、軟質包装材、モルディング製品、電線、耐衝撃性補強材、ホットメルト接着剤、などで多様に応用可能な密度0.910g/cc以下のエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体の製造用触媒として有用な遷移金属化合物、これを含む触媒組成物及びこれを利用して密度0.910g/cc以下で弾性を示すエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体を製造する方法を提供することであり、密度0.910g/cc以下のエチレンと $\alpha$ -オレフィン共重合で活性が高く、高級 $\alpha$ -オレフィンに対する反応性が優秀な単一活性点触媒及びこのような触媒成分を利用して狭い分子量分布及び組成分布と重量平均分子量50,000以上のエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体を商業的な観点で経済的に製造することができる重合方法を提供することにある。

20

## 【課題を解決するための手段】

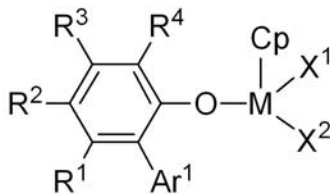
## 【0009】

前記目的を達成するための本発明の一側面は、単一反応器または直列若しくは並列式の二段反応連続反応器内において下記化学式1に表示されたところのように、4族遷移金属周りにシクロペンタジエン誘導体とオルト(ortho-)位置にアリール誘導体が置換されたアリールオキシ基を有した陰イオン性リガンド(配位子)を最小一つ以上含む触媒及びアルミノキサン(aluminoxane)またはホウ素またはアルミニウム化合物を活性化剤で使用する触媒組成物存在下でエチレン及び一つ以上のC<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>の $\alpha$ -オレフィン共単量体を共重合させて、密度0.850から0.910g/ccのエチレン及び $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造する方法を提供する。

30

## 【0010】

## [化学式1]



前記式で、Mは周期律表上4族の遷移金属であり；

40

Cpは中心金属Mと $\eta^5$ -結合することができるシクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環であり、前記シクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環は(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール、(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)アルケニル及び(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルから選択される一つ以上にさらに置換されることができ；

R<sup>1</sup>からR<sup>4</sup>は互いに独立的に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリール(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルコキシ、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリールシロキシ、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルアミノ、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリールアミノ、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルチオ、(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)アリー

50

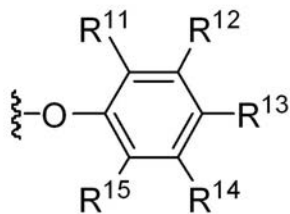
ルチオまたはニトロであるか、或いは前記 R<sup>1</sup> から R<sup>4</sup> は融合環を含む若しくは含まない (C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>) アルキレンまたは (C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>) アルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて、脂環族環又は単一環若しくは多環の芳香族環を形成することができ；

Ar<sup>1</sup> は (C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールまたは N、O 及び S から選択された一つ以上を含む (C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>) ヘテロアリールであり；

X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は互いに独立的にハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキル、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>) シクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルコキシ、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールシロキシ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルアミノ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールアミノ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルチオ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールチオまたは

10

【化 1】



であり；

20

R<sup>11</sup> から R<sup>15</sup> は、互いに独立的に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキル、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>) シクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルコキシ、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールシロキシ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルアミノ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールアミノ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルチオ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールチオまたはニトロであるか、或いは前記 R<sup>11</sup> から R<sup>15</sup> は融合環を含む若しくは含まない (C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>) アルキレンまたは (C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>) アルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて脂環族環又は単一環若しくは多環の芳香族環を形成することができ；

前記 R<sup>1</sup> から R<sup>4</sup>、R<sup>11</sup> から R<sup>15</sup>、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> のアルキル、アリール、シクロアルキル、アルアルキル、アルコキシ、アルキルシロキシ、アリールシロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルチオ若しくはアリールチオ；R<sup>1</sup> から R<sup>4</sup> または R<sup>11</sup> から R<sup>15</sup> がアルキレンまたはアルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて形成された環；、又は、前記 Ar<sup>1</sup> と Ar<sup>11</sup> のアリールまたはヘテロアリールはハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキル、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>) シクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリール (C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルコキシ、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールシロキシ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルアミノ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールアミノ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>) アルキルチオ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>) アリールチオ、ニトロ及びヒドロキシから選択される一つ以上にさらに置換されることができる。

30

40

【0011】

以下、本発明をもうすこし具体的に説明すると次のようである。

【0012】

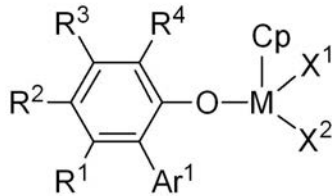
本発明で使用された触媒は、下記化学式 1 の遷移金属触媒及び助触媒 (cocatalyst) が含まれた触媒組成物である。前記助触媒にはホウ素化合物及びアルミニウム化合物から選択されるか、またはこれらの混合物が含まれることができる。

【0013】

まず、下記化学式 1 は遷移金属周りにシクロペンタジエン誘導体及びオルト (ortho-) 位置にアリール誘導体が置換されたアリールオキサイドリガンド (配位子) を最小一つ以上含んで、リガンド (配位子) 相互間架橋されない 4 族遷移金属触媒である。

50

## [ 化学式 1 ]



前記化学式 1 の遷移金属触媒で中心金属である M は周期律表上 4 族の遷移金属であり、望ましくは、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。また前記 Cp は中心金属 M と  $\eta^5$ -結合することができるシクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環であり、前記シクロペンタジエニル環を含む融合環は (C1 - C20) アルキル、(C6 - C30) アリール、(C2 - C20) アルケニル及び (C6 - C30) アリール (C1 - C20) アルキルから選択される一つ以上にさらに置換されることができる。前記 Cp の具体的な例としては、シクロペンタジエニル、メチルシクロペンタジエニル、ジメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、ブチルシクロペンタジエニル、sec-ブチルシクロペンタジエニル、tert-ブチルメチルシクロペンタジエニル、トリメチルシリルシクロペンタジエニル、インデニル、メチルインデニル、ジメチルインデニル、エチルインデニル、イソプロピルインデニル、フルオレニル、メチルフルオレニル、ジメチルフルオレニル、エチルフルオレニル、イソプロピルフルオレニルなどがある。

10

20

30

40

## 【 0014 】

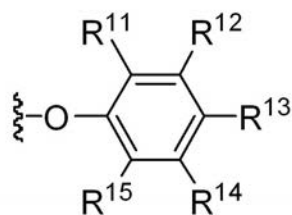
前記化学式 1 のアリールフェノキシドリガンド上の R<sup>1</sup> から R<sup>4</sup> に関しては、互いに独立的に水素原子、ハロゲン原子、(C1 - C20) アルキル、(C3 - C20) シクロアルキル、(C6 - C30) アリール、(C6 - C30) アリール (C1 - C10) アルキル、(C1 - C20) アルコキシ、(C3 - C20) アルキルシロキシ、(C6 - C30) アリールシロキシ、(C1 - C20) アルキルアミノ、(C6 - C30) アリールアミノ、(C1 - C20) アルキルチオまたはニトロであるか、或いは前記 R<sup>1</sup> から R<sup>4</sup> は融合環を含む若しくは含まない (C3 - C12) アルキレンまたは (C3 - C12) アルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて脂環族環又は単一環若しくは多環の芳香族環を形成することができる；

## 【 0015 】

Ar<sup>1</sup> は (C6 - C30) のアリールまたは N、O 及び S から選択された一つ以上を含む (C3 - C30) ヘテロアリールであり；

X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は互いに独立的にハロゲン原子、(C1 - C20) アルキル、(C3 - C20) シクロアルキル、(C6 - C30) アリール (C1 - C20) アルキル、(C1 - C20) アルコキシ、(C3 - C20) アルキルシロキシ、(C6 - C30) アリールシロキシ、(C1 - C20) アルキルアミノ、(C6 - C30) アリールアミノ、(C1 - C20) アルキルチオ、(C6 - C30) アリールチオまたは

## 【 化 1 】



であり；

50

R<sup>1 1</sup> から R<sup>1 5</sup> は互いに独立的に水素原子、ハロゲン原子、(C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキル、(C<sup>3</sup> - C<sup>2 0</sup>) シクロアルキル、(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリール、(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリール(C<sup>1</sup> - C<sup>1 0</sup>) アルキル、(C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルコキシ、(C<sup>3</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキルシロキシ、(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリールシロキシ、(C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキルアミノ、(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリールアミノ、(C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキルチオ、(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリールチオまたはニトロであるか、或いは前記 R<sup>1 1</sup> から R<sup>1 5</sup> は融合環を含む若しくは含まない(C<sup>3</sup> - C<sup>1 2</sup>) アルキレンまたは(C<sup>3</sup> - C<sup>1 2</sup>) アルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて、脂環族環又は単一環若しくは多環の芳香族環を形成することができる;

前記 R<sup>1</sup> から R<sup>4</sup>、R<sup>1 1</sup> から R<sup>1 5</sup>、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> のアルキル、アリール、シクロアルキル、アルアルキル、アルコキシ、アルキルシロキシ、アリールシロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルチオ若しくはアリールチオ; R<sup>1</sup> から R<sup>4</sup> または R<sup>1 1</sup> から R<sup>1 5</sup> がアルキレンまたはアルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて形成された環;、又は、前記 Ar<sup>1</sup> と Ar<sup>1 1</sup> のアリールまたはヘテロアリールはハロゲン原子、(C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキル、(C<sup>3</sup> - C<sup>2 0</sup>) シクロアルキル、(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリール、(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリール(C<sup>1</sup> - C<sup>1 0</sup>) アルキル、(C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルコキシ、(C<sup>3</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキルシロキシ、(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリールシロキシ、(C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキルアミノ、(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリールアミノ、(C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキルチオ、(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリールチオ、ニトロ及びヒドロキシから選択される一つ以上にさらに置換されることができる。

前記ハロゲン原子の例としてフッ素、塩素、ブロムまたはヨード原子を挙げることができる; 前記(C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキルまたは(C<sup>3</sup> - C<sup>2 0</sup>) シクロアルキルの例として、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-ペンタデシル、またはn-エイコシルであり、このうち望ましいものはメチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチルであり; (C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリールの例を挙げると、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フルオレニルを挙げることができる; (C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリール(C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキル基の例として、ベンジル、(2-メチルフェニル)メチル、(3-メチルフェニル)メチル、(4-メチルフェニル)メチル、(2,3-ジメチルフェニル)メチル、(2,4-ジメチルフェニル)メチル、(2,5-ジメチルフェニル)メチル、(2,6-ジメチルフェニル)メチル、(3,4-ジメチルフェニル)メチル、(4,6-ジメチルフェニル)メチル、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル、(ペンタメチルフェニル)メチル、(エチルフェニル)メチル、(n-プロピルフェニル)メチル、(イソプロピルフェニル)メチル、(n-ブチルフェニル)メチル、(sec-ブチルフェニル)メチル、(n-テトラデシルフェニル)メチル、トリフェニルメチル、ナフチルメチルまたはアントラセニルメチルを挙げることができる; このうち望ましいものはベンジル、トリフェニルメチルであり; (C<sup>1</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルコキシの例としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、n-ペントキシ、ネオペントキシ、n-ヘキソキシ、n-オクチルオキシ、n-ドデソキシ、n-ペンタデソキシまたはn-エイコソキシを挙げることができる; このうち望ましいものは、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシまたはtert-ブトキシであり; (C<sup>3</sup> - C<sup>2 0</sup>) アルキルシロキシまたは(C<sup>6</sup> - C<sup>3 0</sup>) アリールシロキシの例として、トリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、トリ-n-プロピルシロキシ、トリイソプロピルシロキシ、トリ-n-ブチルシロキシ、トリ-sec-ブチルシロキシ、トリ-tert-ブチルシロキシ、トリ-イソブチルシロキシ、tert-ブチルジメチルシロキシ、トリ-n-ペンチルシロキシ、トリ-n-ヘキ

10

20

30

40

50

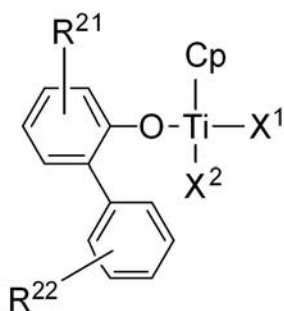
シルシロキシ、トリシクロヘキシルシロキシ、フェニルシロキシ、ジフェニルシロキシ、ナフチルシロキシを挙げることができ、このうち望ましいものは、トリメチルシロキシ、または *tert*-ブチルジメチルシロキシまたはフェニルシロキシである。また、(C1 - C20)アルキルアミノまたは(C6 - C30)アリールアミノの例として、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ-*n*-プロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジ-*n*-ブチルアミノ、ジ-*sec*-ブチルアミノ、ジ-*tert*-ブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ、ジ-*n*-ヘキシルアミノ、ジ-*n*-オクチルアミノ、ジ-*n*-デシルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ、メチルエチルアミノ、メチルフェニルアミノ、ベンジルヘキシルアミノを挙げることができ、このうち望ましいものは、ジメチルアミノ、ジエチルアミノまたはジフェニルアミノであり、(C1 - C20)アルキルチオまたは(C6 - C30)の例として、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、フェニルチオ、ナフチルチオを挙げることができる。

10

## 【0016】

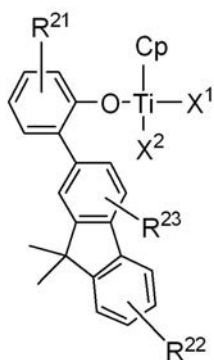
前記化学式1の具体的な例としては、下記化学式から選択されることができる。

## [化学式1-1]



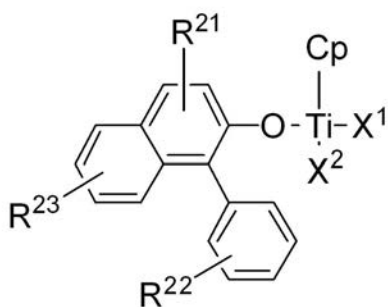
20

## [化学式1-2]



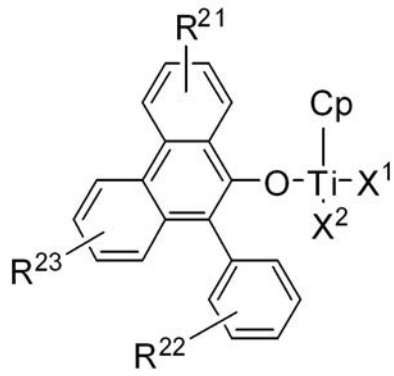
30

## [化学式1-3]



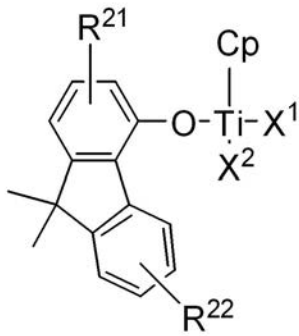
40

## [化学式1-4]



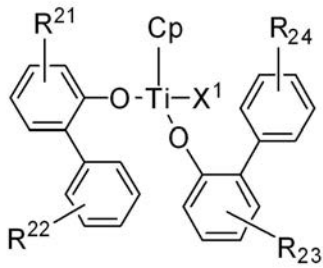
10

[ 化学式 1 - 5 ]



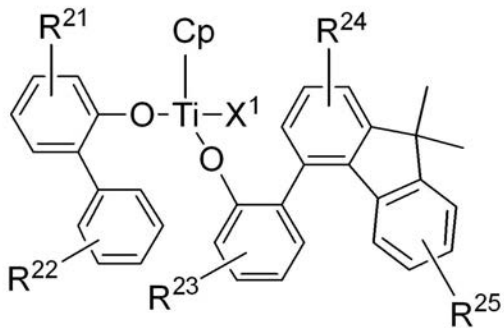
20

[ 化学式 1 - 6 ]



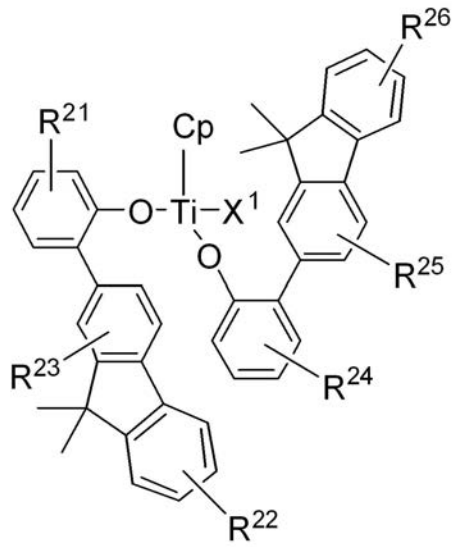
30

[ 化学式 1 - 7 ]



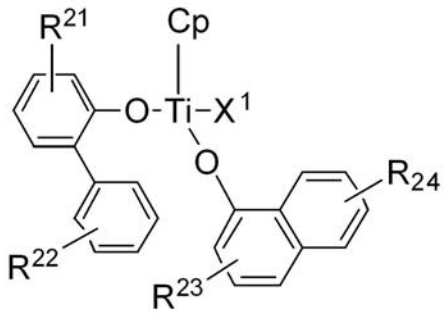
40

[ 化学式 1 - 8 ]



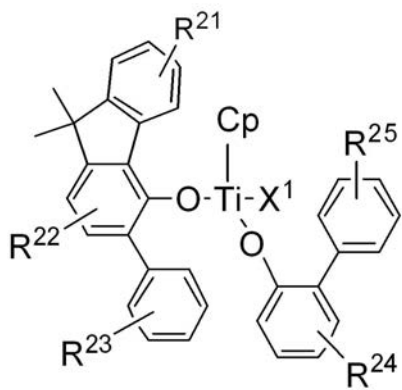
10

[ 化学式 1 - 9 ]



20

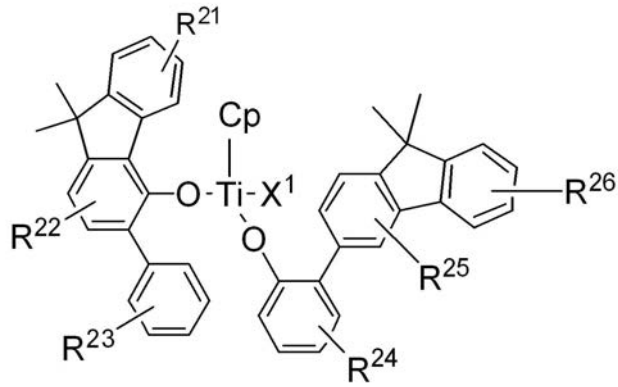
[ 化学式 1 - 10 ]



30

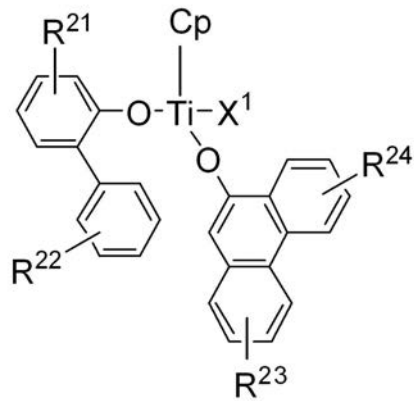
[ 化学式 1 - 11 ]

40



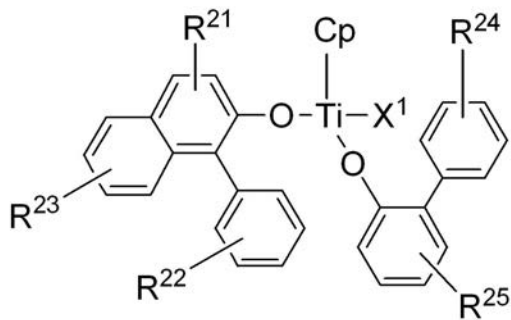
10

[ 化学式 1 - 1 2 ]



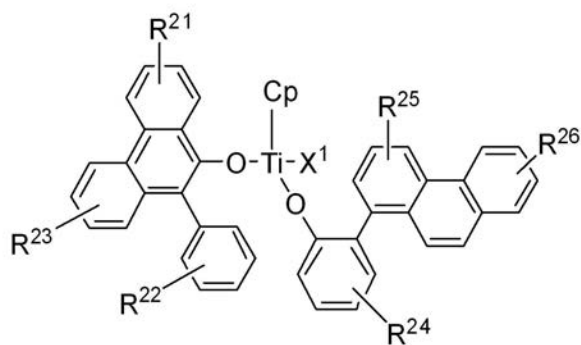
20

[ 化学式 1 - 1 3 ]



30

[ 化学式 1 - 1 4 ]



40

【 0 0 1 7 】

前記 R<sup>21</sup> から R<sup>26</sup> は互いに独立的に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ア

50

ルキル、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリール(C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルコキシ、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>)アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリールシロキシ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキルアミノ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリールアミノ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキルチオ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリールチオまたはニトロであるか、或いは前記R<sup>2 1</sup>からR<sup>2 6</sup>は融合環を含む若しくは含まない(C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>)アルキレンまたは(C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>)アルケニレンを介して隣接した置換体と連結されて、脂環族環又は単一環若しくは多環の芳香族環を形成することができ；前記R<sup>2 1</sup>からR<sup>2 6</sup>のアルキル、アリール、シクロアルキル、アルアルキル、アルコキシ、アルキルシロキシ、アリールシロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルチオ又はアリールチオはハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>)シクロアルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリール、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリール(C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルコキシ、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>)アルキルシロキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリールシロキシ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキルアミノ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリールアミノ、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキルチオ、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリールチオ、ニトロ及びヒドロキシから選択される一つ以上にさらに置換されることができ；

10

C<sub>p</sub>は中心金属Mと<sup>5</sup>-結合することができるシクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環であり、前記シクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環は(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリール、(C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>)アルケニル及び(C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>)アリール(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキルから選択される一つ以上にさらに置換されることができ；

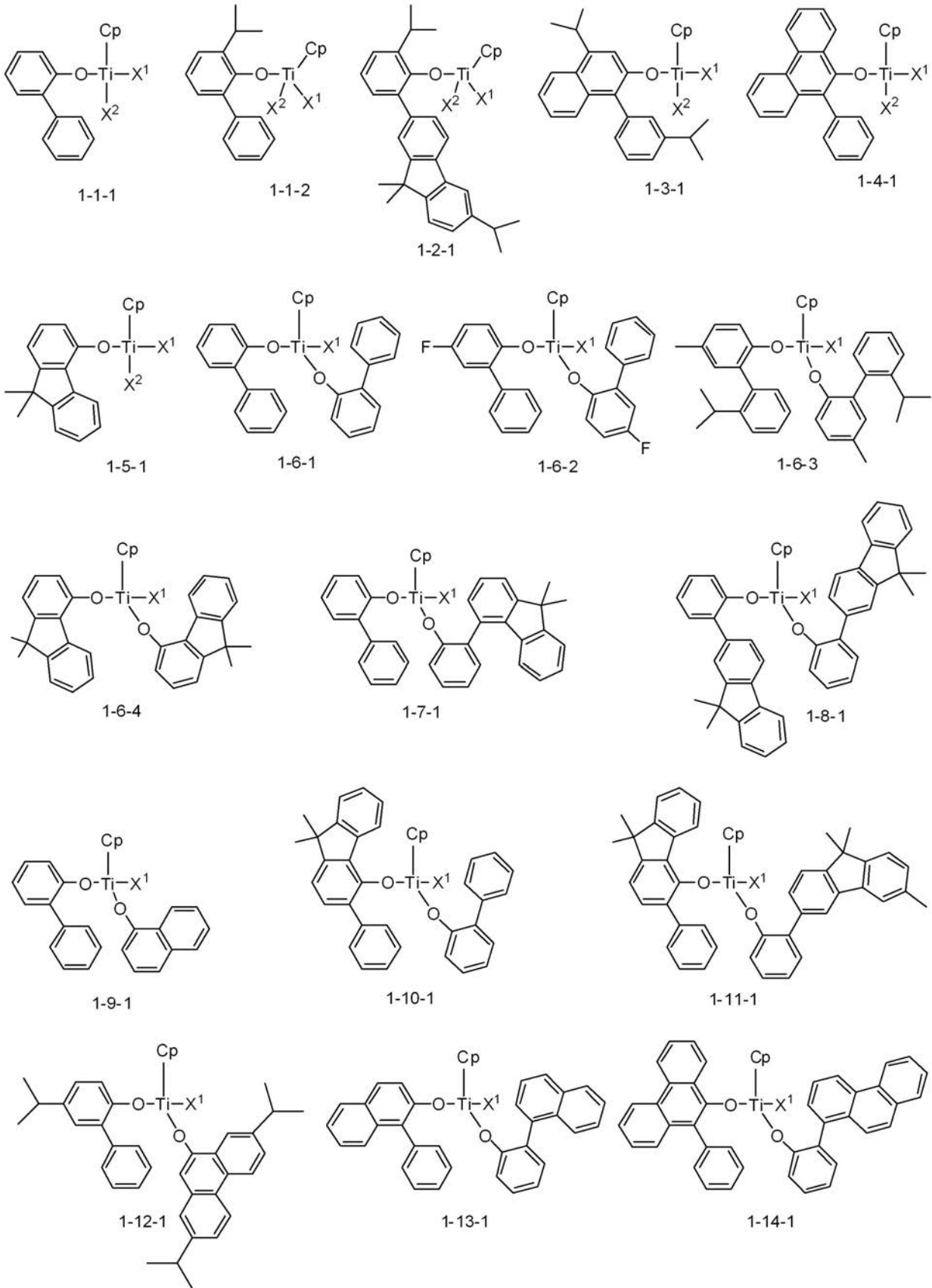
20

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は互いに独立的にメチルまたはC<sub>1</sub>である。

【0018】

さらに具体的には、前記遷移金属触媒は下記から選択されることを特徴とするエチレン共重合体の製造方法を提供する。

【化 2】



10

20

30

40

【 0 0 1 9 】

前記 Cp は互いに独立的に中心金属 Ti と 5 - 結合することができるシクロペンタジエニル環またはシクロペンタジエニル環を含む融合環であり、前記シクロペンタジエニル環を含む融合環は (C 1 - C 2 0) アルキル、(C 6 - C 3 0) アリール、(C 2 - C 2 0) アルケニル及び (C 6 - C 3 0) アリール (C 1 - C 2 0) アルキルから選択される

50

一つ以上にさらに置換されることができ；

$X^1$  及び  $X^2$  は互いに独立的にメチルまたは C1 である。

【0020】

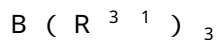
一方、前記化学式 1 の遷移金属触媒は、オレフィン重合に使用される活性触媒成分になるために、望ましくは本発明による遷移金属化合物中の X リガンド（配位子）を抽出して中心金属を陽イオン化させながら弱い結合力を有した反対イオン、すなわち陰イオンで作用することができるアルミニウム化合物またはホウ素化合物、またはこれらの混合物が助触媒として使用される。この時使用される有機アルミニウム化合物は反応溶媒内で触媒毒に作用する微量の極性物質をとり除くためであるが、X リガンド（配位子）がハロゲンである場合にはアルキル化剤として作用することもできる。

10

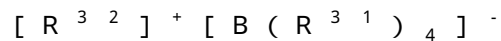
【0021】

本発明での助触媒で使用されることができホウ素化合物は、アメリカ特許第 5, 198, 401 号で見られるところのように下記化学式 2、化学式 3 または化学式 4 で表示される化合物のうちから選択されることができ。

[化学式 2]



[化学式 3]



[化学式 4]



20

【0022】

前記化学式 2 から化学式 4 で、B はホウ素原子； $R^{31}$  はフェニルであり、該フェニルはフッ素原子、フッ素原子によって置換されるか、または置換されない（C1 - C20）アルキル、またはフッ素原子によって置換されるか、または置換されない（C1 - C20）アルコキシから選択された 3 から 5 個の置換基にさらに置換されることができ； $R^{32}$  は（C5 - C7）シクロアルキルラジカルまたは（C1 - C20）アルキル（C6 - C20）アリーラジカル、（C6 - C30）アリール（C1 - C20）アルキルラジカル、例えば、トリフェニルメチルラジカル；Z は窒素または燐原子； $R^{33}$  は（C1 - C20）アルキルラジカルまたは窒素原子と共に 2 個の（C1 - C4）アルキル基に置換されたアニリウムラジカル；q は 2 または 3 の整数である。

30

【0023】

前記ホウ素系助触媒の望ましい例としてはトリス（ペンタフルオルフェニル）ボラン、トリス（2、3、5、6 - テトラフルオルフェニル）ボラン、トリス（2、3、4、5 - テトラフルオルフェニル）ボラン、トリス（3、4、5 - トリフルオルフェニル）ボラン、トリス（2、3、4 - トリフルオルフェニル）ボラン、フェニルビス（ペンタフルオルフェニル）ボラン、テトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、テトラキス（2、3、5、6 - テトラフルオルフェニル）ボレイト、テトラキス（2、3、4、5 - テトラフルオルフェニル）ボレイト、テトラキス（3、4、5 - テトラフルオルフェニル）ボレイト、テトラキス（2、2、4 - トリフルオルフェニル）ボレイト、フェニルビス（ペンタフルオルフェニル）ボレイトまたはテトラキス（3、5 - ビストリフルオルメチルフェニル）ボレイトを挙げることができる。また、それらの特定配合例ではフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト 1、1' - ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、銀テトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、トリフェニルメチルテトラキス（3、5 - ビストリフルオルメチルフェニル）ボレイト、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、トリ（n - プチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、トリ（n - プチル）アンモニウムテトラキス（3、5 - ビストリフルオルメチルフェニル）ボレイト、N、N - ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、N、N - ジエチルアニリウ

40

50

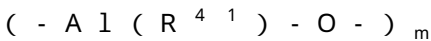
ムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、N、N - 2、4、6 - ペンタメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、N、N - ジメチルアニリニウムテトラキス（3、5 - ビストリフルオルメチルフェニル）ボレイト、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、トリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイトトリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイト、またはトリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレイトが含まれて、このうち一番望ましいものはN、N - ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオルフェニルボレイト、トリフェニルメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオルフェニルボレイトまたはトリスペンタフルオルボランであり、この時中心金属M：ホウ素原子のモル比は、望ましくは、1：0.1～50、より望ましくは、1：0.5～15である。

10

## 【0024】

本発明で使用されるアルミニウム化合物は、化学式5または化学式6のアルミノキサン化合物、化学式7の有機アルミニウム化合物、または化学式8または化学式9の有機アルミニウムヒドロカビルオキサイド化合物が使用されることができる。

[化学式5]

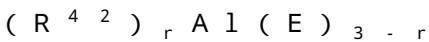


[化学式6]

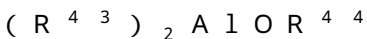


20

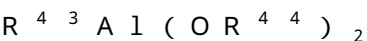
[化学式7]



[化学式8]



[化学式9]



## 【0025】

前記化学式5から化学式9で、 $R^{41}$ は線形または非線形の(C1 - C20)アルキルとして、望ましくは、メチルまたはイソブチルであり、mとpは互いに独立的に5から20の整数であり； $R^{42}$ 、 $R^{43}$ は(C1 - C20)アルキル；Eは水素原子またはハロゲン原子；rは1から3の整数； $R^{44}$ は(C1 - C20)アルキルまたは(C6 - C30)アリーのうちから選択されることができる。

30

## 【0026】

前記アルミニウム化合物で使用することができる具体的な例として、アルミノキサン化合物としてメチルアルミノキサン、改良メチルアルミノキサン、テトライソブチルアルミノキサンがあって；有機化合物の例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、及びトリヘキシルアルミニウムを含むトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、及びジヘキシルアルミニウムクロライドを含むジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、及びヘキシルアルミニウムジクロライドを含むアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド及びジヘキシルアルミニウムハイドライドを含むジアルキルアルミニウムヒドライドを挙げることができ、望ましくは、トリアルキルアルミニウム、より望ましくはトリエチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムであり、この時中心金属であるM：アルミニウム原子のモル比は望ましくは、1：1から1：2，000、より望ましくは1：5から1：1，000である。

40

## 【0027】

50

また、中心金属M：ホウ素原子：アルミニウム原子のモル比は、望ましくは、1：0.1～50：1～1,000、より望ましくは、1：0.5～15；5～500である。

【0028】

本発明の前記遷移金属触媒組成物を利用して密度0.910g/cc以下のエチレンと-オレフィンの共重合体の製造方法は、適切な有機溶媒の存在下に前記の遷移金属触媒、助触媒、及びエチレン及び-オレフィン共単量体を接触させて溶液上で進行される。また、反応器は一つ以上の連続攪拌型またはパイプ型が使用されることができ、2個以上が連続または並列で使用される場合は各反応器の条件を異にして反応分画によって互いに違う分子量及び密度を有した共重合体が物理的・化学的に混合した形態の共重合体を製造することもできる。

10

【0029】

前記製造方法に使用されることができ望ましい有機溶媒は、C3-C20の炭化水素であり、その具体的な例としては、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどをあげることができ、場合によっては二つ以上の前記有機溶媒の混合物が使用されることができ。

【0030】

共単量体でC3-C18の-オレフィンを使用することができ、望ましくは、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-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、及び1-オクタデセンでなされた群から選択されることができ。より望ましくは、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、または1-デセンとエチレンを共重合させることができる。

20

【0031】

重合反応は反応器内部の反応物が溶液状態で存在することができ、望ましくは20から150気圧であり、重合反応温度は60から250、望ましくは80から170である。

【0032】

本発明の方法によって製造された共重合体は、普通エチレン40～90重量%を含んで、望ましくは50から85重量%のエチレンを含んで、さらに望ましくは55から80重量%の範囲である。密度範囲は0.850から0.910g/cc、望ましくは0.855あるいは0.905g/cc間、さらに望ましくは0.860あるいは0.900g/cc範囲である。

30

【0033】

共重合体製造時に分子量を調節するために水素を分子量調節剤として使用することができ、通常30,000～500,000範囲の重量平均分子量(Mw)を有して、1.5あるいは3.0範囲の分子量分布を有する。

【0034】

前記のようにして製造されたエチレンと-オレフィンの共重合体は、高分子量部分には-オレフィンによる分枝が少なく、低分子量部分に大部分の分枝が集まっている既存チーグラ-ナッタ系触媒で製造された共重合体と違い高分子量部分にも均一に-オレフィン分枝が分布されていて、ヘキサンなどに抽出されることができ-オレフィン分枝が多量含まれた低分子量成分がほとんどなくて弾性体としての重要な物性を提供するだけでなく、最終製品の衛生性を大きく改善させることができる。したがって、このように製造されたエチレンと-オレフィンの共重合体は決定性ポリマーの耐衝撃性補強材、フィルム、軟質包装材、モルディング製品、電線被覆、ホットメルト接着剤、など多様に適用可能である。

40

【0035】

本発明で提示された触媒組成物は、重合反応器内で均一な形態で存在するために該重合体の溶融点以上の温度で実施する溶液重合工程に適用することが望ましい。しかし、アメリカ特許第4,752,597号に開示されたところのように多孔性金属オキサイド支

50

持体に前記遷移金属触媒及び助触媒を支持させて非均一触媒組成物としてスラリ重合や気象重合工程に利用されることもできる。

【発明の効果】

【0036】

本発明による遷移金属触媒組成物とこれを利用したエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体製造方法は触媒活性が高いのみならず、高級 $\alpha$ -オレフィン類との共重合反応性が非常に良く、高分子量の重合体を高い収率で製造することができるために既に知られたメタロセン及び非メタロセン系単一活性点触媒に比べて密度0.850から0.910 g/ccの弾性を有する共重合体製造に商業的な実用性が高い。また、非架橋型単一活性点触媒であるために触媒の合成段階が単純で合成収率が高く、低い触媒製造原価を見えたと共に $\alpha$ -オレフィン共単量体の使用量が少ないために工程の経済性のすぐれた長所がある。したがって、本発明による遷移金属触媒組成物及び製造方法は、多様な物性と弾性を有するエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体の製造に有用に使用されることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の実施例11によるエチレン及び $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルである。

【図2】本発明の実施例11によるエチレン及び $\alpha$ -オレフィンとの共重合体のゲルクロマトグラフィーから得られた分子量分布曲線である。

【発明を実施するための形態】

20

【0038】

以下、実施例を通じて本発明を具体的に説明するが、下記の実施例によって本発明の範疇が限定されるものではない。

【0039】

別に言及される場合を除いてすべてのリガンド（配位子）及び触媒合成実験は窒素雰囲気下で標準シュレンク(Schlenk)またはグローブボックス技術を使用して遂行されたし、反応に使用される有機溶媒はナトリウム金属とベンゾペノン下で還流させて、水分をとり除いて使用直前蒸溜して使用した。合成されたリガンド（配位子）及び触媒の $^1\text{H}$ -NMR分析は常温でVarian Oxford 300 MHzを使用して遂行した。

30

【0040】

重合溶媒であるシクロヘキサンは、Q-5触媒（BASF社製品）、シリカゲル及び活性アルミナが充填された管を通過させて高純度の窒素でパブリングさせて水分、酸素及びその他触媒毒物質を十分に除去させた後使用した。

【0041】

重合された重合体は、下に説明された方法によって分析された。

1. 溶融流れ指数（MI）

A S T M D 2 8 3 9 に基づいて測定した。

2. 密度

A S T M D 1 5 0 5 に基づいて、密度勾配管を使用して測定した。

3. 溶融点（ $T_m$ ）分析

40

D u p o n t D S C 2 9 1 0 を利用して窒素雰囲気下で10 /minの速度で、2 $^{\circ}$ 加熱条件で測定した。

4. 分子量及び分子量分布

P L M i x e d - B X 2 + p r e C o l が装着されたP L 2 1 0 G P C を利用して135 で1.0 mL/minの速度で1、2、3-トリクロロベンゼン溶媒下で測定したし、PLポリスチレン標準物質を使用して分子量を補正した。

5. 共重合体中の $\alpha$ -オレフィン含量（重量%）

B r u k e r D R X 5 0 0 核磁気共鳴分光器を利用して、125 MHzで1、2、4トリクロロベンゼン/ $\text{C}_6\text{D}_6$ （7/3重量分率）混合溶媒を使用して120 で $^{13}\text{C}$ -NMRモードで測定した。（参考文献：Randal, J. C. JMS-Rev. Macromol. Chem. Phy

50

s. 1980、C29、201)

【0042】

(製造例1)

ビス(2-フェニルフェノキシ)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタン(IV)クロライドの合成

2-フェニルフェノール(1.72 g、10.1 mmol、Aldrich 99%)を乾燥したフラスコに入れて40 mLのトルエンに溶かした後よく攪拌させて温度を0 に冷凍させた。N-ブチルリチウム(4.8 mL、2.5 Mヘキサン溶液、Aldrich)を混合物にゆっくり滴加(滴下)した。滴加が終われば1時間温度を維持させた後にペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド(1.64 g、5.5 mmol)を10 mLトルエンに溶かしてゆっくり滴加した。滴加が終われば1時間維持させた後に常温にあげて、再び1時間攪拌させた。反応器温度を90 にあげた後12時間反応させた。得られた混合物を濾過した後揮発物質を取り除いて、トルエン/ヘキサン混合溶媒で-35 で再結晶を実施してオレンジ色固体成分2.3 gを得た。

収率75%  $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6) = 1.54(\text{s}, 15\text{H}), 6.74 \sim 7.16(\text{m}, 9\text{H}) \text{ ppm}.$

【0043】

(製造例2)

(ジクロロ)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(2-(9',9'-ジメチルフルオレン-2'-イル)フェノキシ)チタン(IV)の合成

2-プロモ-9,9'-ジメチルフルオレンの合成

1000 mL 3球丸いフラスコに2-プロモフルオレン(25 g、102.0 mmol)、ヨードメタン(43.4 g、306.0 mmol)とDMSO 300 mLを入れて窒素雰囲気下で攪拌してとがす。ポタシウム-tert-ブトキシド(32.1 g、285.6 mmol)をDMSO 400 mLに溶かして除々に滴加させる。常温で12時間攪拌させた後再び80 で1時間攪拌させた後常温で温度を下げる。水1000 mLと混合した後ノーマルヘキサンで抽出する。有機蒸溜水で3回洗った後無水硫酸マグネシウム(MgSO<sub>4</sub>)で水分を取り除いた後回転蒸発器で溶媒を取り除いてシリカゲルクロマトグラフィープ管を利用してノーマルヘキサンに精製して再びノーマルヘキサンで再結晶して白色固形分である2-プロモ-9,9'-ジメチルフルオレン27.0 g(収率96.9%)を収得した。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) = 1.65(\text{s}, 6\text{H}), 7.35 \sim 7.39(\text{m}, 2\text{H}), 7.44 \sim 7.50(\text{m}, 2\text{H}), 7.58 \sim 7.62(\text{m}, 2\text{H}), 7.72 \sim 7.73(\text{m}, 1\text{H}) \text{ ppm}$

【0044】

2-(2''-メトキシフェニル)-9,9'-ジメチルフルオレンの合成

2-プロモ-9,9'-ジメチルフルオレン(27.0 g、98.8 mmol)、2-メトキシフェニルボロン酸(18.0 g、118.6 mmol)、パラジウムアセテート(0.13 g、0.6 mmol)、トリフェニルホスフィン(0.94 g、3.6 mmol)及びリン酸カリウム(40.9 g、177.9 mmol)を投入したフラスコに70 mLの水と150 mLのジメトキシエタン混合溶液を入れて6時間還流させる。常温で冷凍させた後塩化アンモニウム水溶液(150 mL)と200 mLのジエチルエーテルを入れ込んだ後有機層を分離して残留物をジエチルエーテルで抽出して集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後揮発物質を取り除いた後シリカゲルクロマトグラフィープ管を利用してヘキサンに精製して固形分である2-(2''-メトキシフェニル)-9,9'-ジメチルフルオレン28.0 g(収率94.0%)を収得した。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) = 1.56(\text{s}, 6\text{H}), 3.88(\text{s}, 3\text{H}), 7.04 \sim 7.06(\text{d}, 1\text{H}), 7.08 \sim 7.11(\text{t}, 1\text{H}), 7.33 \sim 7.39(\text{m}, 3\text{H}), 7.43 \sim 7.45(\text{d}, 1\text{H}), 7.47 \sim 7.48(\text{d}, 1\text{H}), 7.56 \sim 7.58(\text{d}, 1\text{H}), 7.63(\text{s}, 1\text{H}), 7.76 \sim 7.840(\text{t}, 2\text{H})$

p p m

## 【0045】

2 - ( 9 '、9 ' ' - ジメチルフルオレン - 2 ' - イル ) フェノールの合成

2 - ( 2 ' ' - メトキシフェニル ) - 9、9 ' - ジメチルフルオレン ( 25 . 0 g、83 . 2 mmol ) を 400 mL の塩化メチレンに溶かした後 - 78 から 100 mL のポロントリプロמיד ( 1 M - 塩化メチレン溶液 ) を滴加した後徐々に常温で温度をあげて 3 時間反応させた。反応後氷 ( 150 g ) とジエチルエーテル ( 300 mL ) 混合溶液を投入した後有機層を分離して水溶液層をジエチルエーテルで抽出して集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後揮発物質をとり除いた後シリカゲルクロマトグラフィ管を利用してヘキサンと塩化メチレン混合溶液に精製して白色固形分である 2 - ( 9 '、

10

9 ' ' - ジメチルフルオレン - 2 ' - イル ) フェノール 18 . 0 g ( 収率 75 . 5 % ) を取得した。  
 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) = 1.55(\text{s}, 6\text{H}), 7.04 - 7.07(\text{m}, 2\text{H}), 7.30 - 7.40(\text{m}, 4\text{H}), 7.47 - 7.50(\text{m}, 2\text{H}), 7.55(\text{s}, 1\text{H}), 7.78 - 7.80(\text{d}, 1\text{H}), 7.85 - 7.87(\text{d}, 1\text{H})$  p p m

## 【0046】

(ジクロロ) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (2 - (9 '、9 ' ' - ジメチルフルオレン - 2 ' - イル) フェノキシ) チタン (IV) の合成

2 - ( 9 '、9 ' ' - ジメチルフルオレン - 2 ' - イル ) フェノール ( 5 . 0 g、17 . 1 mmol ) を 200 mL トルエンに溶かした後 - 78 でノーマルブチルリチウム ( 2 . 5 M ヘキサン溶液、6 . 9 mL ) を徐々に入れ込んだ後常温で 12 時間攪拌させる。反応物の温度を - 78 に下げた後 (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタン (IV) トリクロライド ( 4 . 7 g、16 . 3 mmol ) を 100 mL のトルエンに溶かして徐々に添加して、12 時間常温で反応をさせた。反応が完了すればセライト ( Celite ) にフィルターして溶媒をとり除いて精製されたトルエンとヘキサンに - 35 で再結晶して濾過した後減圧乾燥させて赤色の固体成分である (ジクロロ) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (2 - (9 '、9 ' ' - ジメチルフルオレン - 2 ' - イル) フェノキシ) チタン (IV) 5 . 6 g ( 収率 63 . 9 % ) を得た。

20

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6) = 1.61(\text{s}, 6\text{H}), 1.77(\text{s}, 15\text{H}), 7.03 - 7.05(\text{t}, 1\text{H}), 7.16 - 7.19(\text{t}, 1\text{H}), 7.32 - 7.34(\text{m}, 2\text{H}), 7.37 - 7.39(\text{d}, 1\text{H}), 7.42 - 7.44(\text{d}, 1\text{H}), 7.46 - 7.47(\text{d}, 1\text{H}), 7.71 - 7.77(\text{m}, 3\text{H}), 7.82 - 7.84(\text{d}, 1\text{H})$  p p m

30

Mass (APCI mode, m/z) : 539 . 4

## 【0047】

## 実施例 1

回分式重合装置を使用して次のようにエチレンと 1 - オクテンとの共重合を遂行した。

十分に乾燥後に窒素で置換させた 2000 mL 容量ステンレススチール反応器にシクロヘキサン 1140 mL と 1 - オクテン 150 mL を入れた後改良メチルアルミノキサン - 7 (Akzo Nobel社、modified MAO-7、7 wt% Al Isopar 溶液) 54 . 2 mM トルエン溶液 11 . 1 mL を反応器に投入した。以後反応器の温度を 140 まで加熱した後製造例 1 で合成したビス (2 - フェニルフェノキシ) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタン (IV) クロライド (5 mM トルエン溶液) 0 . 4 mL と 0 . 6 mL のトリフェニルメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオルフェニルボレート (99%、Boulder Scientific) 10 mM トルエン溶液を順次に投入した後エチレンで反応器内の圧力を 30 kg / cm<sup>2</sup> まで満たした後連続的に供給して重合されるようにした。反応開始 1 分以内に最大温度 165 . 0 まで到達したし、1 分が経てば 100 mL の 10 vol% 塩酸水溶液を含んだエタノールを投入して重合を終了させた後 1 . 5 L のエタノールで 1 時間攪拌した後反応生成物を濾過、分離した。回収された反応生成物を 60 の真空オープンで 8 時間乾燥させた結果 40 g の重合体を得られた。重合体のメルトインデックスは 11 . 3、

40

50

密度は0.8821 g/ccであり、ゲルクロマトグラフィーによる分析時に重量平均分子量(Mw)が42,000 g/mol、分子量分布(Mw/Mn)が2.10であったし、1-オクテン含量26.5重量%であった。

【0048】

#### 実施例2

1-オクテン230 mLを使用したことを除いては、実施例1と同一にエチレンと1-オクテンとの共重合を遂行した。

最大温度は167.5 に到達したし、最終的に44.0 gの重合体を得られた。重合体のメルトインデックスは15.3、密度は0.8678 g/ccであり、ゲルクロマトグラフィーによる分析時に重量平均分子量(Mw)が31,000 g/mol、分子量分布(Mw/Mn)が2.05であったし、1-オクテン含量34.4重量%であった。

10

【0049】

#### 実施例3

1-オクテンの代わりに1-デセン150 mLを使用したことを除いては、実施例1と同一にエチレンと1-デセンとの共重合を遂行した。

最大温度は175 に到達したし、最終的に53.0 gの重合体を得られた。重合体のメルトインデックスは12.0、密度は0.8887 g/ccであり、ゲルクロマトグラフィーによる分析時に重量平均分子量(Mw)が37,000 g/mol、分子量分布(Mw/Mn)が2.41であった。

20

【0050】

#### 実施例4

1-オクテンの代わりに1-デセン230 mLを使用したことを除いては、実施例1と同一にエチレンと1-デセンとの共重合を遂行した。

最大温度169 に到達したし、最終的に50.0 gの重合体を得られた重合体のメルトインデックスは16.1、密度は0.8786 g/ccであり、ゲルクロマトグラフィーによる分析時に重量平均分子量(Mw)が34,000 g/mol、分子量分布(Mw/Mn)が2.25であった。

【0051】

#### 実施例5

触媒投入前の反応温度を80 まで加熱したと1-デセン150 mLを投入したことを除いては、実施例1と同一にエチレンと1-オクテンとの共重合を遂行した。

30

最大温度156.0 に到達したし、最終的に100.0 gの重合体を得られた重合体のメルトインデックスは8.0、密度は0.8815 g/ccであり、ゲルクロマトグラフィーによる分析時に重量平均分子量(Mw)が65,000 g/mol、分子量分布(Mw/Mn)が2.30であった。

【0052】

#### 実施例6

製造例2で合成された(ジクロロ)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(2-(9',9'-ジメチルフルオレン-2'-イル)フェノキシ)チタン(IV)を触媒で使用したことを除いては、実施例1と同一にエチレンと1-オクテンとの共重合を遂行した。

40

最大温度175 に到達したし、最終的に48 gの重合体を得られた重合体のメルトインデックスは5.5、密度は0.8840 g/ccであり、ゲルクロマトグラフィーによる分析時に重量平均分子量(Mw)が82,000 g/mol、分子量分布(Mw/Mn)が2.25であったし、1-オクテン含量25.5重量%であった。

【0053】

#### 実施例7

1-オクテン60 mLを使用したことを除いては、実施例6と同一にエチレンと1-オクテンとの共重合を遂行した。

最大温度176.0 に到達したし、最終的に46 gの重合体を得られた重合体の溶融

50

点は 91.5、メルトインデックスは 4.0、密度は 0.8979 g/cc であり、ゲルクロマトグラフィーによる分析時に重量平均分子量 (Mw) が 86,000 g/mol、分子量分布 (Mw/Mn) が 2.17 であったし、1-オクテン含量 17.9 重量% であった。

【0054】

#### 実施例 8

1-オクテン 230 mL を使用したことを除いては、実施例 6 と同一にエチレンと 1-オクテンとの共重合を遂行した。

最大温度は 170 に到達したし、最終的に 42 g の重合体を得られた重合体のメルトインデックスは 13.0、密度は 0.8680 g/cc であり、ゲルクロマトグラフィーによる分析時に重量平均分子量 (Mw) が 37,000 g/mol、分子量分布 (Mw/Mn) が 2.21 であったし、1-オクテン含量 32.0 重量% であった。

【0055】

#### 実施例 9

触媒投入前の反応温度を 80 まで加熱したことを除いては、実施例 8 と同一にエチレンと 1-オクテンとの共重合を遂行した。

最大温度は 149 に到達したし、最終的に 95 g の重合体を得られた重合体のメルトインデックスは 4.1、密度は 0.8710 g/cc であり、ゲルクロマトグラフィーによる分析時に重量平均分子量 (Mw) が 83,000 g/mol、分子量分布 (Mw/Mn) が 2.09 であったし、1-オクテン含量 30.5 重量% であった。

【0056】

#### 実施例 10 から実施例 12

連続式重合装置を使用して次のようにエチレンと 1-オクテンとの共重合を遂行した。

触媒、反応溶媒及び単量体を含んだすべての反応原材料は定量ポンプを使用して 420 mL 容量反応器で連続的に入れ込んだし、重合された反応物での未反応単量体及び溶媒の除去と重合体回収も連続的になされた。重合溶媒としてはシクロヘキサンが使用され、各原料の流量及び主要反応条件は表 1 に表示した。反応器を出る反応物に 5.2 mmol/h r 流量でペラルゴン酸を注入して触媒を非活性化させた後に未反応単量体と溶媒をとり除いて重合体を得た。

【0057】

触媒は、実施例 10 と 11 は製造例 1 で合成されたビス(2-フェニルフェノキシ)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタン(IV)クロライド実施例 12 は製造例 2 で合成された(ジクロロ)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(2-(9',9'-ジメチルフルオレン-2'-イル)フェノキシ)チタン(IV)が使用された。触媒使用量は表 1 に現われたものようである。Ti は単一活性点触媒、Al は助触媒であるトリイソブチルアルミニウム、B はトリフェニルメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオルフェニルボレイトをそれぞれ示す。触媒はトルエンに 0.2 g/l の濃度で溶解させて入れ込んだし、共単量体で 1-オクテンを使用した。反応器の転換率はそれぞれの反応条件で反応器の後段工程ストリームのゲルクロマトグラフィー分析を通じて測定した。表 2 には実施例 10 と 11 によって製造されたエチレンと 1-オクテンとの共重合体の分析結果である。

【0058】

10

20

30

40

【表 1】

区分	実施例10	実施例11	実施例12
総溶液流量(kg/h)	4.5	4.5	5
エチレン流量(kg/h)	0.41	0.36	0.50
1-オクテン投入比 (1-オクテン/エチレン)	0.5	0.9	0.3
Ti投入量( $\mu$ mol/h)	6.7	5.4	20.0
Al/Tiモル比	30	35	44
B/Tiモル比	3	3	3
反応温度( $^{\circ}$ C)	93.0	90.0	152.0
転換率(%)	82.0	70.0	92.4
MI(g/10min)	1.3	6.1	10.12
密度(g/cc)	0.8876	0.8701	0.8872

10

20

- Ti : 触媒中のTiを意味する。
- Al : 助触媒トリソブチルアルミニウムを示す。
- B : 助触媒トリフェニルメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオルフェニルボレイトを示す。

【0059】

【表 2】

	実施例10	実施例11
MI	1.3	6.1
密度	0.8872	0.8701
1-オクテンwt%	23.5	32.7
Tm( $^{\circ}$ C)	78.7	60.1
Mw	94,700	71,500
Mw/Mn	2.07	2.1
屈曲強度(kg/cm <sup>2</sup> )	435	185
Hardness(shore A)	78.3	62.6
Displacement to Peak (mm)	46.2	37.5

30

40

【0060】

前記の実施例らから分かるところのように本発明を通じた触媒組成物及び製造方法を通じて密度0.910g/cc以下で30,000以上の高い分子量と3以下の狭い分子量分布を有するエチレンと1-オレフィンとの共重合体を回分式または連続反応条件下で成功的に生産することができることを分かる。

【0061】

50

図1は、本発明の実施例11によるエチレン及び $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルで典型的なランダム共重合体のスペクトラムとしてRandal、J.C. (参考文献JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. 1980、C29、201)の方法によって重合体中の $\alpha$ -オレフィン含量を求めることができる。

【0062】

図2は、本発明の実施例11によるエチレン及び $\alpha$ -オレフィンとの共重合体のゲルクロマトグラフィーから得られた分子量分布曲線である。図2を参照すれば、分子量分布曲線の範囲から見て表2に現われたところのように実施例11によって製造された共重合体の分子量分布を確認することができる。

【0063】

また、本発明の触媒系を利用して高温の溶液重合条件で少ない量の $\alpha$ -オレフィン共単量体を投入しながらも高い収率で密度 $0.910\text{ g/cc}$ 以下のエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を製造することができることを見せてくれる。

【0064】

以上で説明したところのように本発明の実施例に対して詳しく記述されたが、本発明が属する技術分野において通常の知識を有した者なら、添付された請求範囲に定義された本発明の精神及び範囲を脱しないながらも、本発明をいろいろに変形して実施することができるであろう。したがって、本発明のこれからの実施例らの変更は、本発明の技術を脱することができないだろう。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明による遷移金属触媒組成物とこれを利用したエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体製造方法は触媒活性が高いのみならず、高級 $\alpha$ -オレフィン類との共重合反応性が非常に良く、高分子量の重合体を高い収率で製造することができるために既に知られたメタロセン及び非メタロセン系単一活性点触媒に比べて密度 $0.850$ から $0.910\text{ g/cc}$ の弾性を有する共重合体製造に商業的な実用性が高い。また、非架橋型単一活性点触媒であるために触媒の合成段階が単純で合成収率が高く、低い触媒製造原価を見えると共に $\alpha$ -オレフィン共単量体の使用量が少ないために工程の経済性のすぐれた長所がある。したがって、本発明による遷移金属触媒組成物及び製造方法は、多様な物性と弾性を有するエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体の製造に有用に使用されることができる。

10

20

30

【 1 】

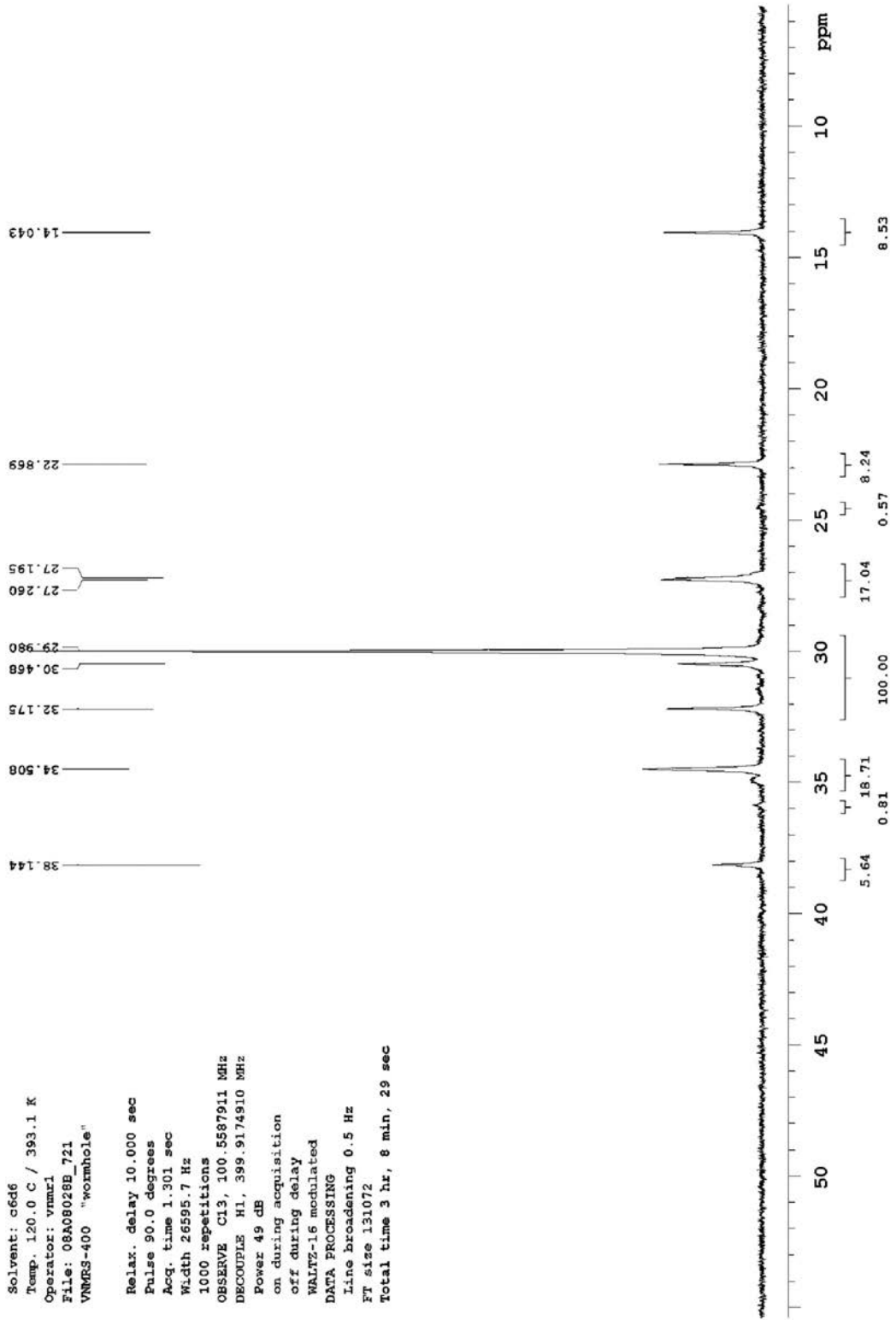
Sample Name: 08A08028B\_7-S08-11-2s

File: home/vnmr1/Download/Data\_10mm/08A08028B\_721.fid

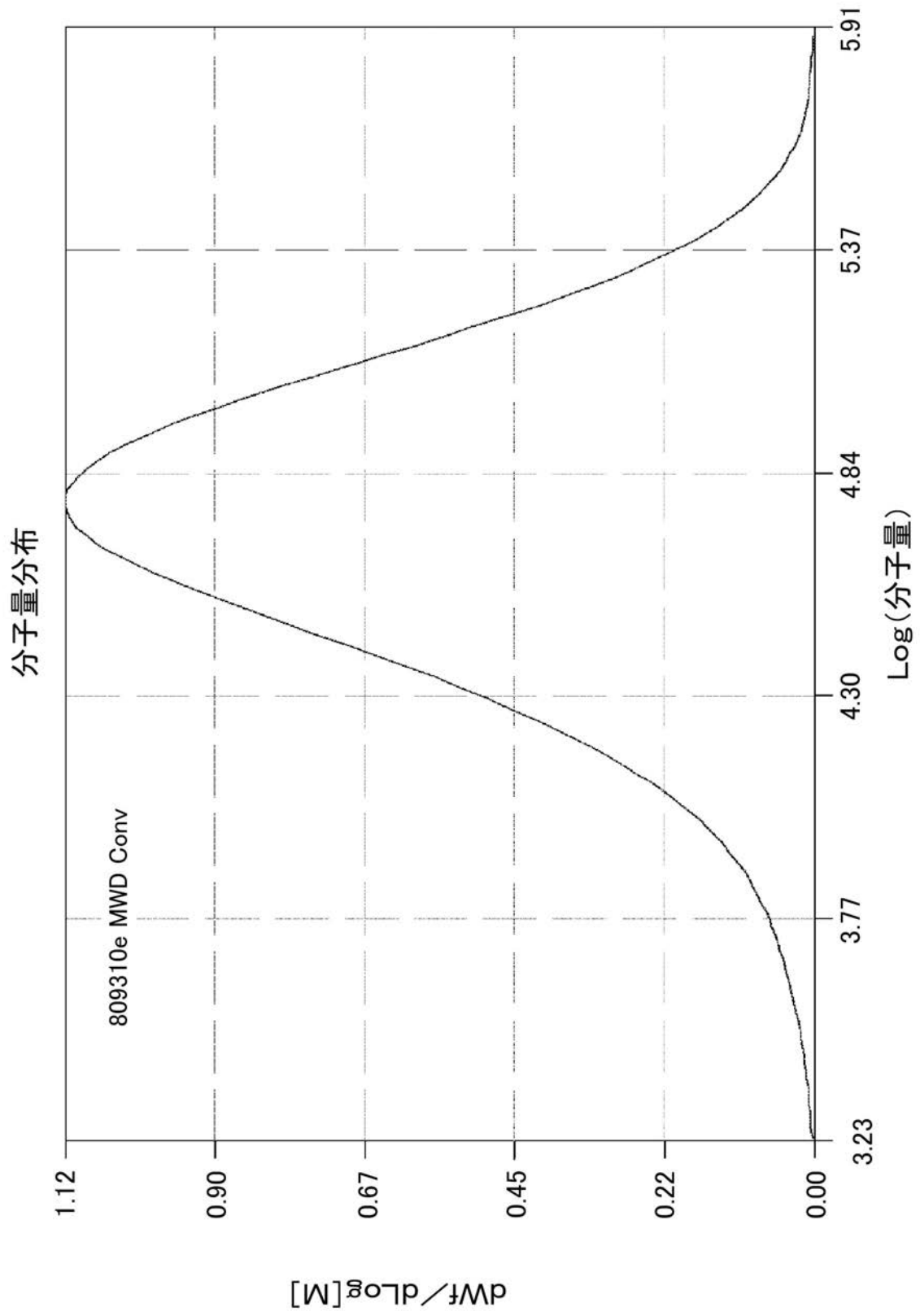
Pulse Sequence: s2pul

Solvent: c6d6  
Temp. 120.0 C / 393.1 K  
Operator: vnmr1  
File: 08A08028B\_721  
VNMR3-400 "wormhole"



Relax. delay 10.000 sec  
Pulse 90.0 degrees  
Acq. time 1.301 sec  
Width 26595.7 Hz  
1000 repetitions  
OBSERVE C13, 100.5587911 MHz  
DECOUPLE H1, 399.9174910 MHz  
Power 49 dB  
on during acquisition  
off during delay  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 131072  
Total time 3 hr, 8 min, 29 sec



【 図 2 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/KR2009/006024</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08F 210/16(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/65(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F 210/16; C08F 10/02; C08F 210/00; C08F 210/02; C08F 4/64; C08F 4/649; C08J 5/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models (Chinese Patents and application for patent)		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords:ULDPE,aryoxy,metallocene		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	KR 10-2009-0095403 A (SK ENERGY CO., LTD.) 09 September 2009 See Examples and Claims	1-15
X	KR 10-2008-0070989 A (LG CHEM. LTD.) 01 August 2008 See Examples and Table 2	15
X	KR 10-2007-0104845 A (SK ENERGY CO., LTD.) 29 October 2007 See Abstract, Claims and Examples	15
A	KR 10-0639696 B1 (SK CORPORATION) 30 October 2006 See Abstract, Claims and Examples	1-15
A	Kotohiro Nomura et al., "Ethylene/Styrene Copolymerization by Various (Cyclopentadienyl)(aryloxy)titanium(IV) Complexes-MAO Catalyst Systems", Macromolecules 2002, 35, pp 5388-5395, Published on Web 04 June 2002 See Abstract and Introduction	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 26 MAY 2010 (26.05.2010)		Date of mailing of the international search report <b>26 MAY 2010 (26.05.2010)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer SHIN Gwi Im Telephone No. 82-42-481-8392 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2009/006024**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-2009-0095403 A	09.09.2009	None	
KR 10-2008-0070989 A	01.08.2008	None	
KR 10-2007-0104845 A	29.10.2007	CA 2649614-A1 CN 101426818 A EP 2010576 A1 JP 2009-534517 A US 2007-0249490 A1 US 7645715 B2 WO 2007-123362 A1	01.11.2007 06.05.2009 07.01.2009 24.09.2009 25.10.2007 12.01.2010 01.11.2007
KR 10-0639696 B1	30.10.2006	CA 2615215-A1 CN 101213217 A0 EP 1910427 A1 JP 2008-545040 A US 2007-0004586 A1 US 2007-0135297 A1 US 2009-0326175 A1 US 7589042 B2 WO 2007-040294 A1	12.04.2007 02.07.2008 16.04.2008 11.12.2008 04.01.2007 14.06.2007 31.12.2009 15.09.2009 12.04.2007

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 シン ダーホ  
大韓民国 305-761 テジョン ユソング ジョンミンドン 464-1 エクスポエーピー  
ティー 304-1303

(72)発明者 クォン ソンバム  
大韓民国 305-509 テジョン ユソング グァンピョンドン デデックテクノバレイ 2  
10-404

(72)発明者 ハン ジョンソク  
大韓民国 305-761 テジョン ユソング ジョンミンドン エクスポエーピーティー 2  
11-1702

(72)発明者 イ ホソン  
大韓民国 151-050 ソウル クワナク ボンチョン7ドン 1602-6ホ

(72)発明者 シム チョーンシク  
大韓民国 305-308 テジョン ユソング ジャンデドン ジャンデブルジオ 101-9  
01

(72)発明者 ハム ヒョンテク  
大韓民国 305-742 テジョン ユソング グァンピョンドン デデックテクノバレイ デ  
ーウブルジオ 211-901

(72)発明者 ジョン ジス  
大韓民国 305-712 テジョン ユソング ウォンチョンドン エスケーデデックエネルギ  
ーインスティテュートオブテクノロジ-グリーンボルデベロップメントプロジェクト

(72)発明者 チェ サンソク  
大韓民国 305-509 テジョン ユソング グァンピョンドン 665 デデックテクノバ  
レイ 212-901

Fターム(参考) 4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA07Q AA15Q AA16Q AA17Q AA19Q AA21Q CA04  
DA01 DA04 DA15 DA24 DA42 DA48 FA10 JA03 JA44 JA58  
4J128 AA01 AB01 AC10 AD01 AD11 BA00A BA02B BB00A BB01B BB02B  
BC12B BC15B BC25B EA01 EB02 EB07 EC02 FA02 GA01 GA05  
GA06 GA08 GA19