

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7134553号
(P7134553)

(45)発行日 令和4年9月12日(2022.9.12)

(24)登録日 令和4年9月2日(2022.9.2)

(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 16 (全42頁)

(21)出願番号	特願2021-525212(P2021-525212)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和2年9月28日(2020.9.28)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(65)公表番号	特表2022-507058(P2022-507058 A)	(74)代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(43)公表日	令和4年1月18日(2022.1.18)	(72)発明者	ジュンソ・キム 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/013174	(72)発明者	チャンスブ・キム 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー
(87)国際公開番号	WO2021/066437		
(87)国際公開日	令和3年4月8日(2021.4.8)		
審査請求日	令和3年5月10日(2021.5.10)		
(31)優先権主張番号	10-2019-0121175		
(32)優先日	令和1年9月30日(2019.9.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		
(31)優先権主張番号	10-2020-0125236		
(32)優先日	令和2年9月25日(2020.9.25)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 長期物性および加工性に優れたエチレン/1-ヘキセン共重合体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(a1)~(a5)の条件を充足するエチレン/1-ヘキセン共重合体:

(a1) 210 およびせん断速度1/1000秒でキャピラリーレオメーターを用いて測定したせん断粘度: 300~400 Pa・s、

(a2) 190 でASTM D1238によって測定したMFR_{2.1.6}/MFR_{2.16}の熔融流動率比: 90以上120未満、

(a3) 下記数式1によるBOCD Index: 3.5~5、

(a4) 分子量分布: 1.2~1.5、および

(a5) パイモダル型分子量分布を有する。

【数1】

[数式1]

$$BOCD \text{ Index} = \frac{\text{(高分子量側SCB含量-低分子量側SCB含量)}}{\text{(低分子量側SCB含量)}}$$

(上記数式1中、高分子量側SCB含量と低分子量側SCB含量は、重量平均分子量のログ値をx軸にし、前記ログ値に対する分子量分布をy軸にして分子量分布曲線を描いた

時、全体面積に対して左右端 20%を除いた中間 60%範囲の右側および左側の境界での Short Chain Branch 含量値をそれぞれ意味する)

【請求項 2】

下記 (a1') ~ (a4') のうちの 1 以上の条件をさらに充足する、請求項 1 に記載のエチレン / 1 - ヘキセン共重合体：

(a1') 210 およびせん断速度 1 / 1000 秒でキャピラリーレオメーターを用いて測定したせん断粘度：320 ~ 390 Pa · s、

(a2') 190 で ASTM D1238 によって測定した MFR_{1.6} / MFR_{2.16} の熔融流動率比：95 ~ 110、

(a3') 前記数式 1 による BOC D Index：3.6 ~ 4.8、および

(a4') 分子量分布：12.5 ~ 14.8。

10

【請求項 3】

ASTM 1505 によって測定した密度が 0.94 ~ 0.95 g / cm³ である、請求項 1 または 2 に記載のエチレン / 1 - ヘキセン共重合体。

【請求項 4】

ASTM D1238 によって 190、2.16 kg 荷重で測定した熔融指数が 0.1 ~ 0.5 g / 10 min である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のエチレン / 1 - ヘキセン共重合体。

【請求項 5】

ASTM D1238 によって 190、21.6 kg 荷重で測定した高荷重熔融指数が 15 ~ 30 g / 10 min である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のエチレン / 1 - ヘキセン共重合体。

20

【請求項 6】

重量平均分子量が 10,000 ~ 400,000 g / mol である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のエチレン / 1 - ヘキセン共重合体。

【請求項 7】

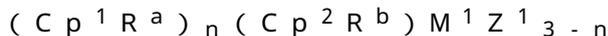
4.0 MPa および 80 の条件で ISO 16770 によるフルノッチクリープテストで測定された耐力力亀裂性が 2,000 ~ 20,000 時間である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のエチレン / 1 - ヘキセン共重合体。

【請求項 8】

30

単一反応器で下記化学式 1 で表される第 1 メタロセン化合物および下記化学式 2 で表される第 2 メタロセン化合物を含む触媒組成物の存在下で、水素気体を投入しながらエチレンおよび 1 - ヘキセンを共重合させる段階を含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のエチレン / 1 - ヘキセン共重合体の製造方法：

[化学式 1]



上記化学式 1 中、

M¹ は、4 族遷移金属であり；

Cp¹ および Cp² はそれぞれシクロペンタジエニルであり、これらは C₁ ~ 20 炭化水素で置換もしくは非置換され；

40

R^a および R^b は互いに同一であるか異なり、それぞれ独立して水素、C₁ ~ 20 アルキル、C₁ ~ 20 アルコキシ、C₂ ~ 20 アルコシアルキル、C₆ ~ 20 アリール、C₆ ~ 20 アリールオキシ、C₂ ~ 20 アルケニル、C₇ ~ 40 アルキルアリール、C₇ ~ 40 アリールアルキル、C₈ ~ 40 アリールアルケニル、C₂ ~ 20 アルキニル、または N、O および S から構成される群より選択される一つ以上のヘテロ原子を含む C₂ ~ 20 ヘテロアリールであり；

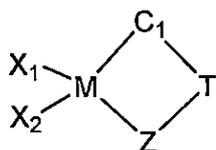
Z¹ は、ハロゲン、C₁ ~ 20 アルキル、C₂ ~ 20 アルケニル、C₇ ~ 40 アルキルアリール、C₇ ~ 40 アリールアルキル、C₆ ~ 20 アリール、置換もしくは非置換のアミノ基、C₂ ~ 20 アルキルアルコキシ、または C₇ ~ 40 アリールアルコキシであり；

n は、1 または 0 であり；

50

【化 1】

[化学式 2]

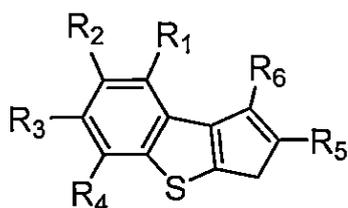


上記化学式 2 中、

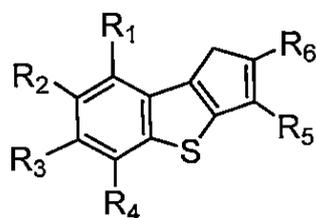
C₁ は、下記化学式 3 ~ 6 で表されるリガンドのうちのいずれか一つであり、

【化 2】

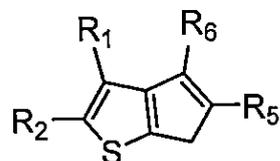
[化学式 3]



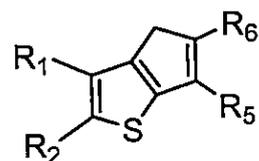
[化学式 4]



[化学式 5]



[化学式 6]



上記化学式 3 ~ 6 中、

R₁ ~ R₆ は互いに同一であるか異なり、それぞれ独立して、水素、C₁ ~ C₃₀ アルキル、C₁ ~ C₃₀ アルコキシ、C₂ ~ C₃₀ アルコシアルキル、C₆ ~ C₃₀ アリール、C₆ ~ C₃₀ アリールオキシ、C₂ ~ C₃₀ アルケニル、C₂ ~ C₃₀ アルキニル、C₃ ~ C₃₀ シクロアルキル、C₇ ~ C₄₀ アルキルアリール、C₈ ~ C₄₀ アルケニルアリール、C₈ ~ C₄₀ アルキニルアリール、C₇ ~ C₄₀ アリールアルキル、C₈ ~ C₄₀ アリールアルケニル、または C₈ ~ C₄₀ アリールアルキニルであり、

10

20

30

40

50

Mは、Ti、ZrまたはHfであり、

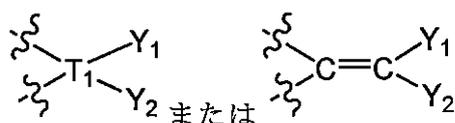
Zは、-O-、-S-、-NR₇-または-PR₇-であり、

R₇は、水素、C₁~30アルキル、C₆~30アリール、C₂~30アルケニル、C₂~30アルキニル、C₃~30シクロアルキル、C₇~40アルキルアリール、C₈~40アルケニルアリール、C₈~40アルキニルアリール、C₇~40アリールアルキル、C₈~40アリールアルケニル、C₈~40アリールアルキニル、C₁~30アルコキシシリル基、C₆~30アリールオキシシリル、C₁~30アルキルシリル基、またはC₁~30シリルアルキル基であり、

X₁およびX₂は互いに同一であるか異なり、それぞれ独立して、ハロゲン、C₁~30アルキル、C₂~30アルケニル、C₇~30アルキルアリール、C₇~30アリールアルキル、C₆~20アリール、置換もしくは非置換のアミノ基、C₂~30アルキルアルコキシ、またはC₇~30アリールアルコキシであり、

Tは、

【化3】



であり、

T₁は、C、Si、Ge、SnまたはPbであり、

Y₁は、水素、C₁~30アルキル、C₁~30アルコキシ、C₂~30アルコシアルキル、C₆~30アリール、C₆~30アリールオキシ、C₇~30アリールオシアルキル、C₂~30アルケニル、C₂~30アルキニル、C₃~30シクロアルキル、C₇~40アルキルアリール、C₈~40アルケニルアリール、C₈~40アルキニルアリール、C₇~40アリールアルキル、C₈~40アリールアルケニル、またはC₈~40アリールアルキニル、シリル基(-SiH₃)、C₁~30アルコキシシリル基、C₂~30アルコシアルキルシリル基、C₆~30アリールオキシシリル、C₁~30ハロアルキル、C₆~30ハロアリール、または-NR₉R₁₀であり、

Y₂は、C₂~30アルコシアルキル、またはC₇~40アリールオシアルキルであり、

R₉およびR₁₀は、それぞれ独立して、水素、C₁~30アルキル、C₆~30アリール、C₂~30アルケニル、C₂~30アルキニル、C₃~30シクロアルキル、C₇~40アルキルアリール、C₈~40アルケニルアリール、C₈~40アルキニルアリール、C₇~40アリールアルキル、C₈~40アリールアルケニル、またはC₈~40アリールアルキニルであるか、または互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成する。

【請求項9】

前記化学式1において、R^aおよびR^bが、それぞれ独立して、水素、C₁~10アルキル、C₂~10アルコシアルキル、またはC₇~20のアリールアルキルであり、R^aおよびR^bのうちの少なくとも一つが-(CH₂)_n-OR(この時、Rは炭素数1~6の直鎖または分岐鎖アルキル基であり、nは2~4の整数である。)である、請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】

前記第1メタロセン化合物は、下記化合物からなる群より選択される、請求項8または9に記載の製造方法：

10

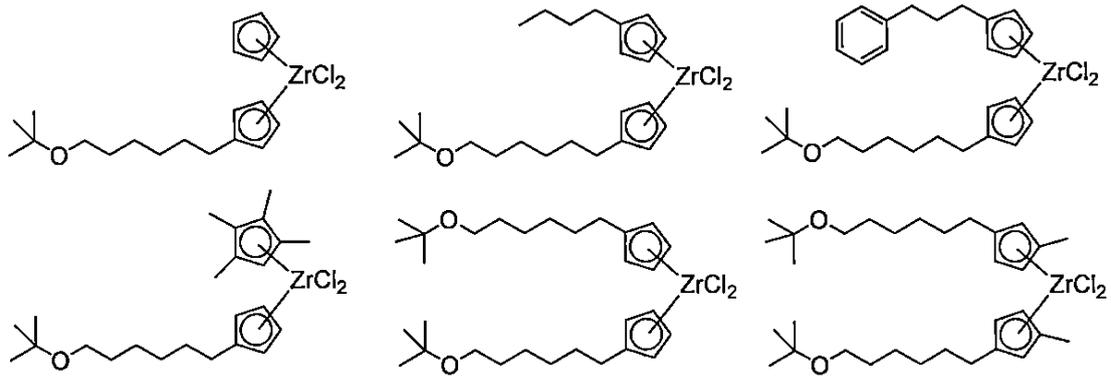
20

30

40

50

【化 4】



10

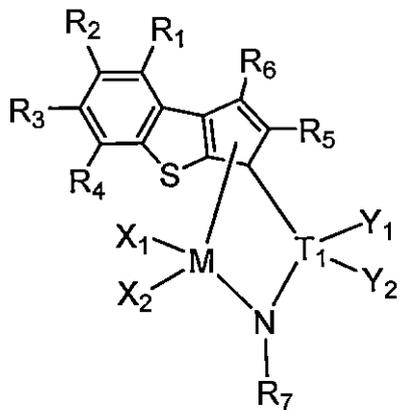
【請求項 1 1】

前記第 2 メタロセン化合物は、下記化学式 2 a ~ 2 d で表される化合物のうちのいずれか一つである、請求項 8 から 10 のいずれか一項に記載の製造方法：

【化 5】

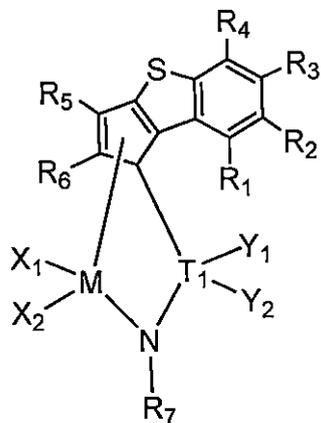
[化学式 2 a]

20



30

[化学式 2 b]

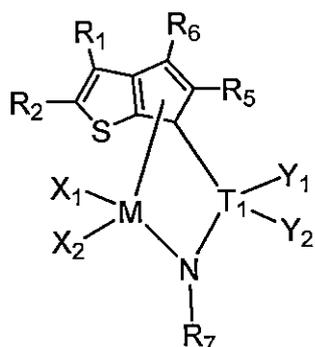


40

50

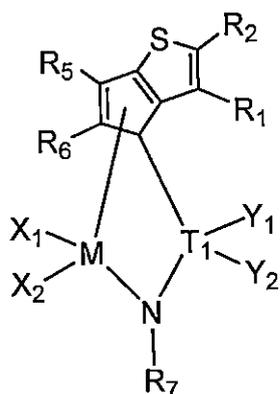
【化6】

[化学式 2 c]



10

[化学式 2 d]



20

上記化学式 2 a ~ 2 d 中、

M は、Ti、Zr または Hf であり、

R₁ ~ R₄ は、それぞれ独立して、水素、または C₁ ~ 20 アルキルであり、

R₅ および R₆ は、それぞれ独立して、C₁ ~ 10 アルキルであり、

30

R₇ は、C₁ ~ 10 アルキルであり、

T₁ は、C または Si であり、

Y₁ は、C₁ ~ 20 アルキル、C₁ ~ 20 アルコキシ、C₂ ~ 20 アルコシアルキル、C₆ ~ 20 アリール、C₇ ~ 30 アルキルアリール、C₇ ~ 30 アリールアルキル、C₆ ~ 20 アリールオキシ、または C₇ ~ 30 アリールオシアルキルであり、

Y₂ は、C₂ ~ 20 アルコシアルキルまたは C₇ ~ 30 アリールオシアルキルであり、

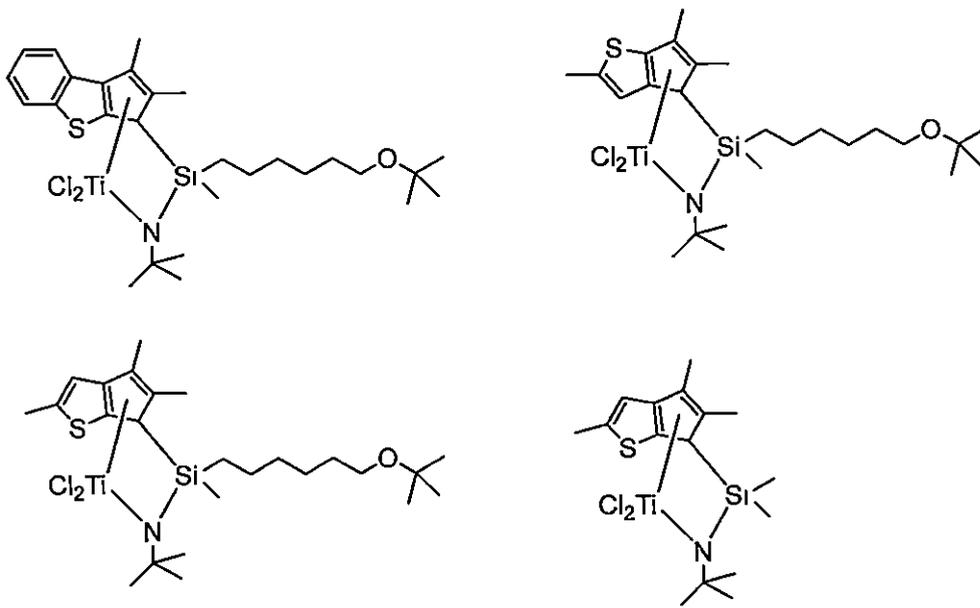
X₁ および X₂ は、それぞれ独立して、ハロゲンまたは C₁ ~ 20 アルキルである。

【請求項 1 2】

前記第 2 メタロセン化合物は、下記化合物からなる群より選択される、請求項 8 から 11 のいずれか一項に記載の製造方法：

40

【化 7】



10

20

【請求項 1 3】

前記第 1 および第 2 メタロセン化合物は、1 : 1 . 1 ~ 1 : 5 のモル比で含まれる、請求項 8 から 1 2 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 1 4】

前記共重合は、一つのループ型スラリー反応器で行われる、請求項 8 から 1 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 1 5】

前記 1 - ヘキセンは、単量体総重量に対して 5 ~ 1 0 重量 % で含まれる、請求項 8 から 1 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 7 のうちのいずれか一項に記載のエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を含むパイプ。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願との相互引用

本出願は 2 0 1 9 年 9 月 3 0 日付韓国特許出願第 1 0 - 2 0 1 9 - 0 1 2 1 1 7 5 号および 2 0 2 0 年 9 月 2 5 日付韓国特許出願第 1 0 - 2 0 2 0 - 0 1 2 5 2 3 6 号に基づいた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すべての内容は本明細書の一部として含まれる。

40

【0 0 0 2】

本発明は、長期物性および加工性に優れたエチレン / 1 - ヘキセン共重合体に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 3】

大口径高圧パイプ管に用いられるポリオレフィン樹脂は、一般に高い耐圧特性および優れた加工性が要求される。高い耐圧特性は一般に高密度領域で発現できる物性であって、これはポリオレフィン樹脂内の結晶化度が高いほど強度 (Modulus) が増加して高圧に耐える力が増加するためである。しかし、パイプは一般に最小 5 0 年間の長期耐圧安定性が保障されなければならないが、密度が高ければ脆性破壊モード (Brittle

50

Fracture) に対する抵抗力が落ちて、長期耐圧特性が落ちる短所がある。また、分子量が低いか分子量分布が狭ければ大口径パイプは加工時にサギング (Sagging) 現象 (Melt 下がり現象) が発生して加工が難しいため、分子量が高く分子量分布が非常に広いポリオレフィン樹脂を適用してこそこのような問題を解決することができる。特に、分子量が高ければ押出負荷が多く発生し、パイプ外観が不良であるため必ず非常に広い分子量分布が要求される。

【0004】

一般に分子量分布が広いほどせん断速度 (shear rate) による粘度低下程度が大きくなって加工領域で優れた加工性を示すが、メタロセン触媒で製造されたポリオレフィンは相対的に狭い分子量分布などによって、高いせん断速度で粘度が高くて押出時に負荷や圧力が多くかかるようになって押出生産性が低下し、ブローモールド加工時にパブル安定性が大きく落ち、製造された成形品表面が不均一になって透明性低下などを招く短所がある。

10

【0005】

よって、以前からメタロセン触媒で広い分子量分布を有するポリオレフィンなどを得るために複数の反応器を含む多段反応器が使用されてきており、このような複数の反応器での各重合段階を通じて、より広い多峰分子量分布および大きな分子量を同時に充足するポリオレフィンを得ようと試みられてきた。

【0006】

しかし、メタロセン触媒の大きな反応性などによって、前段の反応器での重合持続時間などによって後段の反応器で十分に重合が行われにくく、その結果、十分に大きな分子量およびより広いマルチモーダル型分子量分布を同時に充足するポリオレフィンを製造するのに限界があったことが事実である。よって、大きな分子量およびより広い多峰分子量分布を有することによって、機械的物性および加工性を同時に充足することができ製品用として好ましく使用可能なポリオレフィンをより効果的に製造することができる技術の開発が継続して要求されている。

20

【0007】

米国特許第 6, 180, 736 号は 1 種のメタロセン触媒を使用して単一気相反応器または連続スラリー反応器でポリエチレンを製造する方法について記載している。この方法を用いるとき、ポリエチレン製造原価が低くファウリングがほとんど発生せず重合活性が安定的であるという長所がある。また、米国特許第 6, 911, 508 号は新たなメタロセン触媒化合物を使用し、1-ヘキセンを共単量体にして単一気相反応器で重合した流変物性が改善されたポリエチレン製造について記載している。しかし、前記特許で生成されたポリエチレンも狭い分子量分布を有して、十分な衝撃強度および加工性を示しにくいという短所を有している。

30

【0008】

米国特許第 4, 935, 474 号には 2 種またはそれ以上のメタロセン化合物を使用して広い分子量分布を有するポリエチレンを製造する方法が記載されている。また、米国特許第 6, 841, 631 号、米国特許第 6, 894, 128 号には少なくとも 2 種の金属化合物が使用されたメタロセン系触媒でバイモーダル型またはマルチモーダル型分子量分布を有するポリエチレンを製造して、前記ポリエチレンがフィルム、パイプ、中空成形品などの製造への適用が可能であると記載されている。しかし、このように製造されたポリエチレンは改善された加工性を有するが、単位粒子内の分子量別分散状態が均一でなくて比較的良好的な加工条件でも外観が粗くて物性が安定的でないという問題点がある。

40

【0009】

このような背景から、諸般物性間、または諸般物性と加工性間の均衡が成された、より優れた樹脂の製造が絶え間なく要求されており、これに対する研究がさらに必要な状態である。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 1 0 】

【文献】米国特許第 6, 1 8 0, 7 3 6 号

米国特許第 6, 9 1 1 . 5 0 8 号

米国特許第 4, 9 3 5, 4 7 4 号

米国特許第 6, 8 4 1, 6 3 1 号

米国特許第 6, 8 9 4, 1 2 8 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

前記従来技術の問題点を解決するために、本発明は、長期物性および加工性に優れたエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を提供しようとする。 10

【 0 0 1 2 】

本発明はまた、前記エチレン / 1 - ヘキセン共重合体を用いて製造したパイプを提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

前記課題を解決するために、本発明の一実施形態によれば、下記 (i) ~ (v) の条件を充足するエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を提供する：

(i) 2 1 0 およびせん断速度 1 / 1 0 0 0 秒でキャピラリーレオメーターを用いて測定したせん断粘度：3 0 0 ~ 4 0 0 P a · s、 20

(i i) 1 9 0 で A S T M D 1 2 3 8 によって測定した M F R _{2 1 . 6} / M F R _{2 . 1 6} の熔融流動率比：9 0 以上 1 2 0 未満、

(i i i) 下記数式 1 による B O C D I n d e x : 3 . 5 ~ 5、

(i v) 分子量分布：1 2 ~ 1 5、および

(v) バイモーダル型分子量分布を有する。

【 0 0 1 4 】

【数 1】

[数式 1]

$$\text{BOCD Index} = \frac{(\text{高分子量側 S C B 含量} - \text{低分子量側 S C B 含量})}{(\text{低分子量側 S C B 含量})}$$
 30

【 0 0 1 5 】

(上記数式 1 中、高分子量側 S C B 含量と低分子量側 S C B 含量は、重量平均分子量のログ値を x 軸にし、前記ログ値に対する分子量分布を y 軸にして分子量分布曲線を描いた時、全体面積に対して左右端 2 0 % を除いた中間 6 0 % 範囲の右側および左側の境界での S h o r t C h a i n B r a n c h 含量値をそれぞれ意味する) 40

【 0 0 1 6 】

本発明のまた他の一実施形態によれば、前記エチレン / 1 - ヘキセン共重合体を用いて製造したパイプを提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によるエチレン / 1 - ヘキセン共重合体は、分子内高分子重合体と低分子重合体の比率を制御することによって、長期物性および加工性が向上し、結果として高耐圧暖房管、P E - R T パイプまたは大口径パイプなどに適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図1】実施例1で製造した共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー分析結果から得られた分子量分布曲線（GPCカーブ）を示したものである。

【図2】実施例2で製造した共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー分析結果から得られた分子量分布曲線（GPCカーブ）を示したものである。

【図3】比較例1で製造した共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー分析結果から得られた分子量分布曲線（GPCカーブ）を示したものである。

【図4】比較例2で製造した共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー分析結果から得られた分子量分布曲線（GPCカーブ）を示したものである。

【図5】比較例3で製造した共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー分析結果から得られた分子量分布曲線（GPCカーブ）を示したものである。

10

【図6】比較例4で製造した共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー分析結果から得られた分子量分布曲線（GPCカーブ）を示したものである。

【図7】比較例5で製造した共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー分析結果から得られた分子量分布曲線（GPCカーブ）を示したものである。

【図8】比較例6で製造した共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー分析結果から得られた分子量分布曲線（GPCカーブ）を示したものである。

【図9】実施例1、2および比較例1～6で製造した共重合体のせん断速度（shear rate）によるせん断粘度（shear viscosity、Pa・s）の変化を観察したグラフである。

【発明を実施するための形態】

20

【0019】

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ことに使用され、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。

【0020】

また、本明細書で使用される用語は単に例示的な実施例を説明するために使用されたものであって、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は文脈上明白に異なっていない限り、複数の表現を含む。本明細書で、「含む」、「備える」または「有する」などの用語は実施された特徴、数字、段階、構成要素またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするのであり、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の存在または付加可能性を予め排除しないと理解されなければならない。

30

【0021】

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

【0022】

以下、本発明を詳しく説明する。

【0023】

高耐圧暖房管、またはPE-RTPパイプには基本的な機械的物性と共に優れた加工性が要求される。製品構造の側面からサギング時間（sagging time）と加工性はトレードオフ（trade off）関係である。サギング時間は2L Bloma装置を用いて樹脂が1m下がってくるのにかかる時間であって、パイプ口径を増加させるためには長いサギング時間が必要であるが、長いサギング時間確保のためには高分子比率を増加しなければならず、これは加工性低下を招く。また、加工性確保のために低分子比率を増加させる場合にはサギング時間が短くなるようになる。

40

【0024】

これに対し、本発明では、1-ヘキセンに対して低分子量領域では低共重合を示し、高分子量領域では高共重合性を示す2種のメタロセン化合物を含む混成担持メタロセン触媒を使用して重合体内低分子と高分子の比率を同時に制御し、また単一反応器を使用するコ

50

ニモーダル重合工程を通じて、マルチモーダル重合工程によって製造されるエチレン / 1 - ヘキセン共重合体の物性、具体的には広い分子量分布を実現することによってサギング時間を確保し、同時に加工性を改善させた。

【 0 0 2 5 】

具体的に、発明の一実施形態によるエチレン / 1 - ヘキセン共重合体は、下記 (a 1) ~ (a 5) の条件を充足する：

(a 1) 2 1 0 およびせん断速度 1 / 1 0 0 0 秒でキャピラリーレオメーターを用いて測定したせん断粘度 (1 0 0 0) : 3 0 0 ~ 4 0 0 P a · s、

(a 2) 1 9 0 で A S T M D 1 2 3 8 によって測定した熔融流動率比 (M F R R、 $MFR_{2.1.6} / MFR_{2.16}$) : 9 0 以上 1 2 0 未満、

(a 3) 下記数式 1 による B O C D I n d e x : 3 . 5 ~ 5、

(a 4) 分子量分布 : 1 2 ~ 1 5、および

(a 5) パイモーダル型 (b i - m i d a l) 分子量分布を有する。

【 0 0 2 6 】

【 数 2 】

[数式 1]

$$BOCD \text{ Index} = \frac{\text{(高分子量側 S C B 含量 - 低分子量側 S C B 含量)}}{\text{(低分子量側 S C B 含量)}}$$

【 0 0 2 7 】

(上記数式 1 中、高分子量側 S C B 含量と低分子量側 S C B 含量は、先に定義した通りである)

【 0 0 2 8 】

また、前記エチレン / 1 - ヘキセン共重合体は、下記 (a 1 ') ~ (a 4 ') のうちの 1 以上の条件、または 2 以上の条件、または 4 個の条件をさらに充足することができる：

(a 1 ') 2 1 0 およびせん断速度 1 / 1 0 0 0 秒でキャピラリーレオメーターを用いて測定したせん断粘度 : 3 2 0 ~ 3 9 0 P a · s、

(a 2 ') 1 9 0 で A S T M D 1 2 3 8 によって測定した $MFR_{2.1.6} / MFR_{2.16}$ の熔融流動率比 : 9 5 ~ 1 1 0、

(a 3 ') 前記数式 1 による B O C D I n d e x : 3 . 6 ~ 4 . 8、および

(a 4 ') 分子量分布 : 1 2 . 5 ~ 1 4 . 8。

【 0 0 2 9 】

具体的に、発明の一実施形態によるエチレン / 1 - ヘキセン共重合体は、温度 2 1 0 およびせん断速度 1 / 1 0 0 0 秒でキャピラリーレオメーターを用いて測定したせん断粘度 (1 0 0 0) が 3 0 0 ~ 4 0 0 P a · s である。

【 0 0 3 0 】

前記せん断速度とは重合体の加工時に適用されるせん断速度であって、加工方法によって調節できる。また、前記温度とは重合体の加工温度であって、例えば、重合体を押出または射出に用いる場合、押出または射出工程に適用される温度を意味する。前記温度は適用される重合体によって調節でき、本発明においてエチレン / 1 - ヘキセン共重合体に対する前記温度は 1 9 0 ~ 2 3 0 であってもよく、より具体的には 2 1 0 であってもよい。

【 0 0 3 1 】

このような加工時の温度およびせん断速度の条件で測定されるせん断粘度は、パイプ押出時加工性と関係がある。せん断粘度が低いほど加工性が優れていることを意味する。但し、せん断粘度が過度に低い場合、具体的に 3 0 0 P a · s 未満である場合、M I が過度

10

20

30

40

50

に高くパイプ製造が難しいのみならず、FNCT低下の恐れがある。また、せん断粘度が過度に高ければ、具体的に400 Pa・sを超過すれば、押出時加工負荷、トルクなどが高まってRPMを上げられず線束が落ちる。また過度に高いせん断粘度は、メルトフラクチャー(melt fracture)を発生させパイプ製品外観に光沢低下、突起生成などを招く。これに対して、発明の一実施形態によるエチレン/1-ヘキセン共重合体は、製造時水素投入の条件制御を通じて分子量を調節して前記範囲のせん断粘度を示す。その結果、FNCT効果の低下に対する恐れなく優れた加工性を示すことができる。より具体的には、300 Pa・s以上、または320 Pa・s以上、または340 Pa・s以上であり、400 Pa・s以下、または390 Pa・s以下、または380 Pa・s以下のせん断粘度を示すことができる。

10

【0032】

また、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は、190 でASTM D1238によって測定した溶融流動率比(MFRR; MFRR_{21.6}/MFRR_{2.16})が90以上120未満である。前記のような範囲の溶融流動率比を有することによって各荷重での流れが適切に調節されて、加工性および機械的物性が同時に向上できる。より好ましくは、前記溶融流動率比は90以上、または95以上、または100以上であり、120未満、または110以下、または105以下であってもよい。

【0033】

また、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は下記数式1によって計算されるBOCD index (Broad Orthogonal Co-monomer Distribution Index) が3.5以上であり、5以下である。

20

【0034】

本明細書で使用されるBOCD構造とは、アルファオレフィンなどの共単量体の含量が高分子量主鎖に集中されている構造、即ち、短鎖分岐(Short Chain Branch, SCB)含量が高分子量側に行くほど多くなる構造を意味する。

【0035】

BOCD Indexは、GPC-FTIR装置を用いて重量平均分子量、分子量分布およびSCB含量を同時に連続的に測定し、重量平均分子量(M)のログ値(log M)をx軸にし、前記ログ値に対する分子量分布(dwt/dlog M)をy軸にして分子量分布曲線を描いた時、全体面積に対して左右端20%を除いた中間60%の左側および右側境界でSCB(Short Chain Branch)含量(炭素1,000個当りの炭素数2~7個の分岐(branch)含量、単位:個/1,000C)を測定した後、測定値を用いて下記数式1によって計算して求めることができる。この時、高分子量側SCB含量と、低分子量側SCB含量は左右端20%を除いた中間60%範囲でそれぞれ右側境界および左側の境界でのSCB含量値を意味する。

30

【0036】

【数3】

[数式1]

$$\text{BOCD Index} = \frac{(\text{高分子量側SCB含量} - \text{低分子量側SCB含量})}{(\text{低分子量側SCB含量})}$$

40

【0037】

この時、BOCD Indexが0以下である場合、BOCD構造の高分子ではなく、0より大きい場合、BOCD構造の高分子であると見ることができ、その値が大きいほど高分子量領域でSCB含量が高い構造を有する。

【0038】

50

発明の一実施形態による前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は、3.5以上であり5以下の高いBOCD Indexを有することによって、高分子量部分に高い共単量体含量を有し、結果として優れた耐圧特性および耐応力亀裂性を示すことができる。前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は12~15の広い分子量分布を有するものであって、このように広い分子量分布を有し同時にBOCD Indexが5を超過する物性を充足する共重合体の製造は難しい。より具体的には、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は3.5以上、または3.6以上、または3.8以上であり、5以下、または4.8以下、または4.5以下のBOCD Indexを有する。

【0039】

また、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は、GPC分析時、バイモーダル型(bi-modal)分子量分布を示す。このような形態の分子量分布は低分子含量と高分子含量が高いのを意味し、その結果、物性および加工性面でより優れた効果を示すことができる。

10

【0040】

一方、従来のエチレン/1-ヘキセン共重合体はマルチモーダル重合工程を通じて製造されることによって分子量分布が広くなり、結果として物性および加工性を確保した。これに対し、本発明は後述の異種のメタロセン化合物を含む触媒組成物を用いて単一反応器でのモノモーダル重合工程を行うことによって、エチレン/1-ヘキセン共重合体での広い分子量分布を実現した。

【0041】

具体的に、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は12~15の広い分子量分布(Mw/Mn、PDI)を示し、結果として優れた物性および加工性を示すことができる。より具体的には、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は、分子量分布が12以上、または12.5以上であり、15以下、または14.8以下である。

20

【0042】

一方、本発明において、エチレン/1-ヘキセン共重合体の分子量分布はエチレン/1-ヘキセン共重合体の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)をそれぞれ測定した後、数平均分子量に対する重量平均分子量の比(Mw/Mn)を計算することによって決定できる。また、前記重量平均分子量および数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定することができ、具体的な測定方法は以下の試験例でより詳しく説明する。

30

【0043】

前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は、前記(a1)~(a5)の条件と共に、下記(b1)~(b6)の条件のうち1個以上、または2個以上、または3個以上、または4個以上、または5個以上、または6個全てをさらに充足することができる：

(b1) ASTM 1505によって測定した密度：0.94~0.95 g/cm³、

(b2) ASTM D1238によって190、2.16 kg荷重で測定した熔融指数：0.1~0.5 g/10min、

(b3) ASTM D1238によって190、21.6 kg荷重で測定した高荷重熔融指数：15~30 g/10min、および

40

(b4) 重量平均分子量(Mw)：10,000~400,000 g/mol、

(b5) 4.0 MPaおよび80の条件でISO 16770によるフルノッチクリープテストで測定された耐応力亀裂性：2,000~20,000時間

(b6) 前記エチレン/1-ヘキセン共重合体内の1-ヘキセン含量：共重合体総重量基準5~10重量%。

【0044】

具体的に、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体はASTM 1505によって測定時、密度が0.94~0.95 g/cm³である。密度が0.94 g/cm³未満であれば耐圧効果低下の恐れがあり、0.95 g/cm³を超過する場合にはFNC T低下の恐れがある。前記範囲の密度を有することによって耐圧効果低下または問題発生に対する恐れな

50

くFNCTの改善効果を示すことができる。より具体的には、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体の密度は 0.942 g/cm^3 以上、または 0.945 g/cm^3 以上であり、 0.948 g/cm^3 以下、または 0.946 g/cm^3 以下である。

【0045】

また、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は、ASTM D1238によって190、2.16kg荷重で測定した溶融指数(MI_{2.16})が $0.1\sim 0.5\text{ g/10min}$ である。溶融指数が 0.1 g/10min 未満であれば加工性低下の恐れがあり、 0.5 g/10min を超過する場合、FNCT低下の恐れがある。本発明では、前記範囲の溶融指数を有することによってFNCT低下なく優れた加工性改善効果を示すことができる。より具体的には、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体の溶融指数は、 0.11 g/10min 以上、または 0.13 g/10min 以上であり、 0.3 g/10min 以下、または 0.25 g/10min 以下である。

10

【0046】

また、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は、ASTM D1238によって190、21.6kg荷重で測定した高荷重溶融指数(HLMI)が $15\sim 30\text{ g/10min}$ である。高荷重溶融指数は加工性を示すものであって、高荷重溶融指数が 15 g/10min 未満であれば(加工性)効果低下の恐れがあり、 30 g/10min を超過する場合、FNCT低下の恐れがある。本発明では、前記範囲の高荷重溶融指数を有することによってFNCT低下に対する恐れなく加工性面で改善効果を示すことができる。より具体的には、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体の高荷重溶融指数は 16 g/10min 以上、または 16.5 g/10min 以上であり、 30 g/10min 以下、または 25 g/10min 以下である。

20

【0047】

また、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は、 $10,000\text{ g/mol}$ 以上、または $100,000\text{ g/mol}$ 以上であり、 $400,000\text{ g/mol}$ 以下、または $300,000\text{ g/mol}$ 以下の重量平均分子量(Mw)を示す。

【0048】

一般に、メタロセン触媒で製造される高分子は、重量平均分子量によって加工性と機械的物性が互いにトレードオフ(trade off)関係にある。即ち、重量平均分子量が高まれば機械的物性が改善されるが、加工性が減少し、逆に、重量平均分子量が低まれば加工性が改善されるが、機械的物性が減少するようになる。これに対し、前記エチレン-1-ヘキセン共重合体は前記分子量分布条件と共に、前記範囲内の重量平均分子量を有することによって、バランス良く改善された加工性と機械的物性を示すことができる。

30

【0049】

本発明において、エチレン/1-ヘキセン共重合体の重量平均分子量は前述のようにゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定することができ、具体的な測定方法は以下の試験例でより詳しく説明する。

【0050】

一方、大口径高圧パイプ管に用いられるエチレン/1-ヘキセン共重合体樹脂は、高温高圧で耐えられる特性である耐応力亀裂性(Full Notch Creep Test、FNCT)が要求される。

40

【0051】

発明の一実施形態によるエチレン/1-ヘキセン共重合体は、前述のような物性的特徴を有することによって優れた耐応力亀裂性を示すことができる。具体的に前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は 4.0 MPa と 80 でISO16770によるフルノッチクリープテスト(FNCT)で測定した、耐応力亀裂性が $2,000$ 時間以上、より具体的には $2,300$ 時間以上である。耐応力亀裂性の値が大きいくほど物性に優れるので、その上限に実質的な制限はないが、一例として $20,000$ 時間以下、または $10,000$ 時間以下、または $5,000$ 時間以下であり得る。

【0052】

50

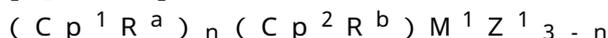
前記エチレン/1-ヘキセン共重合体は、共重合体内1-ヘキセン共単量体の含量が共重合体総重量基準5重量%以上、または6重量%以上であり、10重量%以下、または8重量%以下であってもよい。

【0053】

前記のような物性的特徴を有するエチレン/1-ヘキセン共重合体は、単一反応器で下記化学式1で表される第1メタロセン化合物および下記化学式2で表される第2メタロセン化合物を含む触媒組成物の存在下で、水素気体を投入しながらエチレンおよび1-ヘキセンを共重合させる段階を含む、製造方法によって製造できる。これにより、発明の他の一実施形態によれば、前記エチレン/1-ヘキセン共重合体の製造方法が提供される：

【0054】

[化学式1]



【0055】

上記化学式1中、

M^1 は、4族遷移金属であり；

Cp^1 および Cp^2 はそれぞれシクロペンタジエニルであり、これらは C_{1-20} 炭化水素で置換もしくは非置換され；

R^a および R^b は互いに同一であるか異なり、それぞれ独立して、水素、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルコシアルキル、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、 C_{2-20} アルケニル、 C_{7-40} アルキルアリール、 C_{7-40} アリールアルキル、 C_{8-40} アリールアルケニル、 C_{2-20} アルキニル、またはN、OおよびSから構成される群より選択される一つ以上のヘテロ原子を含む C_{2-20} ヘテロアリールであり；

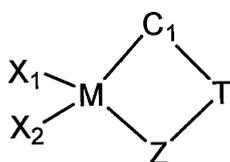
Z^1 はハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{7-40} アルキルアリール、 C_{7-40} アリールアルキル、 C_{6-20} アリール、置換もしくは非置換のアミノ基、 C_{2-20} アルキルアルコキシ、または C_{7-40} アリールアルコキシであり；

n は、1または0であり；

【0056】

【化1】

[化学式2]



【0057】

上記化学式2中、

C_1 は、下記化学式3~6で表されるリガンドのうちのいずれか一つであり、

【0058】

10

20

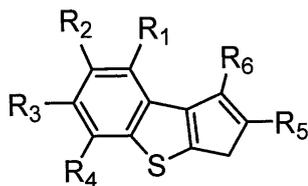
30

40

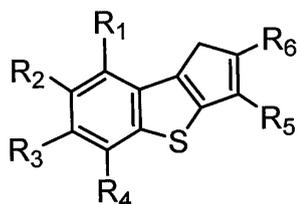
50

【化 2】

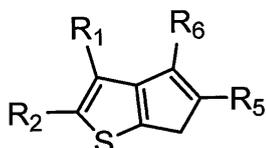
[化学式 3]



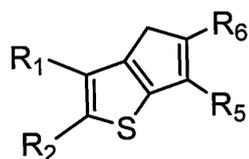
[化学式 4]



[化学式 5]



[化学式 6]



【0059】

上記化学式 3 ~ 6 中、

R₁ ~ R₆ は互いに同一であるか異なり、それぞれ独立して、水素、C₁ ~ 30 アルキル、C₁ ~ 30 アルコキシ、C₂ ~ 30 アルコキシアルキル、C₆ ~ 30 アリール、C₆ ~ 30 アリールオキシ、C₂ ~ 30 アルケニル、C₂ ~ 30 アルキニル、C₃ ~ 30 シクロアルキル、C₇ ~ 40 アルキルアリーール、C₈ ~ 40 アルケニルアリーール、C₈ ~ 40 アルキニルアリーール、C₇ ~ 40 アリールアルキル、C₈ ~ 40 アリールアルケニル、または C₈ ~ 40 アリールアルキニルであり、

M は、Ti、Zr または Hf であり、

Z は、-O-、-S-、-NR₇- または -PR₇- であり、

R₇ は、水素、C₁ ~ 30 アルキル、C₆ ~ 30 アリール、C₂ ~ 30 アルケニル、C₂ ~ 30 アルキニル、C₃ ~ 30 シクロアルキル、C₇ ~ 40 アルキルアリーール、C₈ ~ 40 アルケニルアリーール、C₈ ~ 40 アルキニルアリーール、C₇ ~ 40 アリールアルキル、C₈ ~ 40 アリールアルケニル、C₈ ~ 40 アリールアルキニル、C₁ ~ 30 アルコキシシリル基、C₆ ~ 30 アリールオキシシリル、C₁ ~ 30 アルキルシリル基、または C₁ ~ 30 シリルアルキル基であり、

X₁ および X₂ は互いに同一であるか異なり、それぞれ独立して、ハロゲン、C₁ ~ 30 アルキル、C₂ ~ 30 アルケニル、C₇ ~ 30 アルキルアリーール、C₇ ~ 30 アリールアルキル、C₆ ~ 20 アリール、置換もしくは非置換のアミノ基、C₂ ~ 30 アルキルアルコキシ

10

20

30

40

50

、または C₇~₃₀ アリールアルコキシであり、

【0060】

Tは、

【0061】

【化3】



10

【0062】

であり、

T₁は、C、Si、Ge、SnまたはPbであり、

Y₁は、水素、C₁~₃₀アルキル、C₁~₃₀アルコキシ、C₂~₃₀アルコキシアルキル、C₆~₃₀アリール、C₆~₃₀アリールオキシ、C₂~₃₀アルケニル、C₂~₃₀アルキニル、C₃~₃₀シクロアルキル、C₇~₄₀アルキルアリール、C₈~₄₀アルケニルアリール、C₈~₄₀アルキニルアリール、C₇~₄₀アリールアルキル、C₈~₄₀アリールアルケニル、C₈~₄₀アリールアルキニル、シリル基(-SiH₃)、C₁~₃₀アルコキシシリル基、C₂~₃₀アルコキシアルキルシリル基、C₆~₃₀アリールオキシシリル、C₁~₃₀ハロアルキル、C₆~₃₀ハロアリール、または-NR₉R₁₀であり、

20

Y₂は、C₂~₃₀アルコキシアルキル、またはC₇~₄₀アリールオキシアルキルであり、

R₉およびR₁₀は、それぞれ独立して、水素、C₁~₃₀アルキル、C₆~₃₀アリール、C₂~₃₀アルケニル、C₂~₃₀アルキニル、C₃~₃₀シクロアルキル、C₇~₄₀アルキルアリール、C₈~₄₀アルケニルアリール、C₈~₄₀アルキニルアリール、C₇~₄₀アリールアルキル、C₈~₄₀アリールアルケニル、またはC₈~₄₀アリールアルキニルであるか、または互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成する。

【0063】

一方、本明細書で特別な制限がない限り、次の用語は下記のように定義できる。

30

【0064】

ハロゲン(halogen)は、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)またはヨウ素(I)であってもよい。

【0065】

C₁~₃₀アルキル基は、直鎖、分岐鎖または環状アルキル基であってもよい。具体的に、C₁~₂₀アルキル基はC₁~₁₅直鎖アルキル基；C₁~₁₀直鎖アルキル基；C₁~₅直鎖アルキル基；C₃~₂₀分岐鎖または環状アルキル基；C₃~₁₅分岐鎖または環状アルキル基；またはC₃~₁₀分岐鎖または環状アルキル基であってもよい。より具体的に、C₁~₂₀アルキル基は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、neo-ペンチル基またはシクロヘキシル基などであってもよい。

40

【0066】

C₂~₃₀アルケニル基は、直鎖、分岐鎖または環状アルケニル基であってもよい。具体的に、C₂~₃₀アルケニル基は、C₂~₂₀直鎖アルケニル基、C₂~₁₀直鎖アルケニル基、C₂~₅直鎖アルケニル基、C₃~₂₀分岐鎖アルケニル基、C₃~₁₅分岐鎖アルケニル基、C₃~₁₀分岐鎖アルケニル基、C₅~₂₀環状アルケニル基またはC₅~₁₀環状アルケニル基であってもよい。より具体的に、C₂~₂₀アルケニル基は、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基またはシクロヘキセニル基などであってもよい。

【0067】

50

C₆~30アリールは、モノサイクリック、バイサイクリックまたはトリサイクリック芳香族炭化水素を意味することができる。具体的に、C₆~30アリールは、フェニル基、ナフチル基またはアントラセニル基などであってもよい。

【0068】

C₇~40アルキルアリールは、アリのールの1以上の水素がアルキルによって置換された置換基を意味することができる。具体的に、C₇~40アルキルアリールは、メチルフェニル、エチルフェニル、n-プロピルフェニル、i s o - プロピルフェニル、n-ブチルフェニル、i s o - ブチルフェニル、t e r t - ブチルフェニルまたはシクロヘキシルフェニルなどであってもよい。

【0069】

C₇~40アリールアルキルは、アルキルの1以上の水素がアリのールによって置換された置換基を意味することができる。具体的に、C₇~40アリールアルキルは、ベンジル基、フェニルプロピルまたはフェニルヘキシルなどであってもよい。

【0070】

前記C₁~20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、これらのみに限定されるのではない。

【0071】

前記C₂~20アルコキシアルキル基は前述のようなアルキル基の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、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、t e r t - ブトキシメチル基、t e r t - ブトキシエチル基、t e r t - 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のールオキシアルキル基が挙げられるが、これらのみに限定されるのではない。

【0072】

前記C₁~20アルキルシリル基またはC₁~20アルコキシシリル基は-SiH₃の1~3個の水素が1~3個の前述のような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、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、これらのみに限定されるのではない。

【0073】

前記C₁~20シリルアルキル基は前述のようなアルキル基の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、-CH₂-SiH₃、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、これらのみに限定されるのではない。

【0074】

前記スルホネート基は-O-SO₂-R'の構造であって、R'はC₁~20アルキル基であってもよい。具体的に、C₁~20スルホネート基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、これらのみに限定されるのではない。

【0075】

前記ヘテロアリのールは異種元素としてN、O、およびSのうちの1個以上を含むC₂~20ヘテロアリのールであって、具体的な例としては、キサンテン(xanthene)、チオキサンテン(thioxanthene)、チオフェン基、フラン基、ピロール基、イミダゾール基、チアゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、ピリジル基、ピピリジル基、ピリミジル基、トリアジン基、アクリジル基、ピリダジン基、ピラジニル基、キノリニル基、キナゾリン基、キノキサリニル基、フタラジニル基、ピリドピリミジニル基、ピリドピラジニル基、ピラジノピラジニル基、イソキノリン基、インドール基、カルバゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾチアゾ

10

20

30

40

50

ール基、ベンゾカルバゾール基、ベンゾチオフエン基、ジベンゾチオフエン基、ベンゾフラニル基、フェナントロリン基 (phenanthroline)、イソオキサゾリル基、チアジアゾリル基、フェノチアジニル基、およびジベンゾフラニル基などがあるが、これらに限定されるのではない。

【0076】

前述の置換基は、目的とする効果と同一乃至類似の効果を発揮する範囲内で任意的にヒドロキシ基；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の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；ホスフィド基；スルホネート基；およびスルホン基からなる群より選択された1以上の置換基で置換できる。

10

【0077】

また、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事は、2個の置換基の原子および前記2個の置換基が結合された原子が（複数の原子が）互いに連結されて環を成すことを意味する。具体的に、 $-NR_9R_{10}$ の R_9 および R_{10} 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、 $-NR_9R_{10}$ の R_9 および R_{10} が互いに連結されて芳香族環を形成した例としてはピロリル (pyrrolyl) 基などを例示することができる。

【0078】

また、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、これらのみ限定されるのではない。

20

【0079】

前記触媒組成物において、前記化学式1で表される第1メタロセン化合物は Cp^1 および Cp^2 のリガンドを含む非架橋化合物であって、主に低いSCB (short chain in branch) 含量を有する低分子量の共重合体を作るのに有利である。

【0080】

具体的に、前記化学式1中、 Cp^1 および Cp^2 のリガンドは互いに同一であるか異なってもよく、それぞれシクロペンタジエニルであり、 C_{1-10} アルキルで1以上または1～3置換できる。このように前記 Cp^1 および Cp^2 のリガンドが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高い重合活性を示すことができ、特に前記 Cp^1 および Cp^2 のリガンドが相対的に立体障害が少ないシクロペンタジエニルであるため、高い重合活性と低い水素反応性を示して低分子量のオレフィン重合体を高活性で重合することができる。

30

【0081】

また、前記 Cp^1 および Cp^2 のリガンドは、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オレフィン重合体の化学的構造、分子量、分子量分布、機械的物性、透明度などの特性を容易に調節することができる。具体的に、前記 Cp^1 および Cp^2 のリガンドはそれぞれ R^a および R^b で置換され、この時、前記 R^a および R^b は互いに同一であるか異なり、それぞれ独立して、水素、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルコキシアルキル、 C_{7-40} アリールアルキル、またはN、OおよびSから構成される群より選択される一つ以上のヘテロ原子を含む C_{2-12} ヘテロアリールであってもよく、より具体的には C_{1-10} アルキル、 C_{2-10} アルコキシアルキル、 C_{7-20} アリールアルキル、またはN、OおよびSから構成される群より選択される一つ以上のヘテロ原子を含む C_{4-12} ヘテロアリール；であってもよい。

40

【0082】

また、前記 Cp^1 および Cp^2 のリガンドの間には $M^1Z^1_{3-n}$ が存在し、 $M^1Z^1_{3-n}$ は金属錯体の保管安定性に影響を与えることができる。このような効果をさらに効果的に担保するために Z^1 はそれぞれ独立してハロゲンまたは C_{1-20} アルキルであってもよく、より具体的にはそれぞれ独立してF、Cl、BrまたはIであってもよい。また、前

50

記M¹は、Ti、ZrまたはHfであるか；ZrまたはHfであるか；またはZrであってもよい。

【0083】

前記第1遷移金属化合物の中でも、前記化学式1においてCp¹およびCp²がそれぞれ非置換されるかまたは置換されたシクロペンタジエニル基であり、R^aおよびR^bがそれぞれ独立して水素、C₁~10アルキル、C₂~10アルコキシアルキル、またはC₇~20アリールアルキルであり、R^aおよびR^bのうちの少なくとも一つがt-ブトキシヘキシル基などのアルコキシアルキル、より具体的には-(CH₂)_n-OR(この時、Rは炭素数1~6の直鎖または分岐鎖アルキル基であり、nは2~4の整数である。)の置換基である化合物であってもよい。この場合、共単量体を用いたポリオレフィン製造時、前記置換基を含まない他のCp系触媒に比べて共単量体に対する低い転換率を示して共重合度または共単量体分布が調節された低分子量のポリオレフィンを製造することができる。また、前記のような構造の第1遷移金属化合物は担体に担持された時、置換基中の-(CH₂)_n-OR基が担持体として使用されるシリカ表面のシラノール基と密接な相互作用を通じて共有結合を形成することができて安定した担持重合が可能である。

10

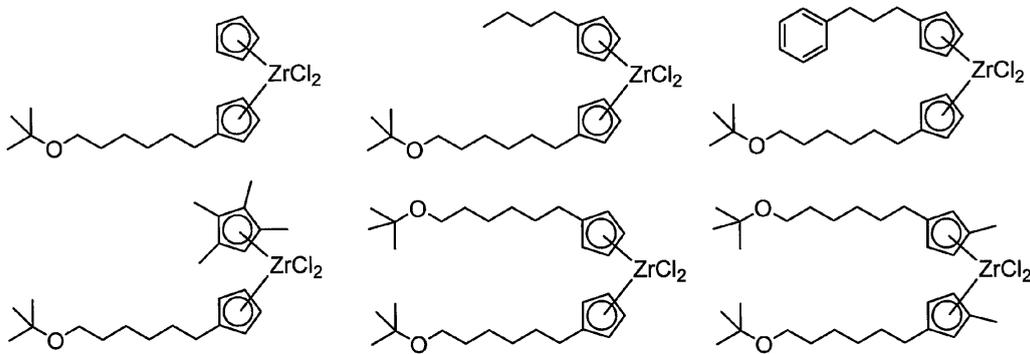
【0084】

前記化学式1で表される第1メタロセン化合物としては、例えば、下記構造式のうちのひとつで表される化合物であってもよいが、これらのみ限定されるのではない：

【0085】

【化4】

20



30

【0086】

また、前記第2メタロセン化合物は互いに異なるリガンドとしてチオフェン(thiophene)を含む芳香族環化合物と14族または15族原子を含むベース化合物を含み、互いに異なるリガンドは-T-によって架橋されており、互いに異なるリガンドの間にM(X₁)(X₂)が存在する構造を有する。これにより、高い触媒活性を示し、高分子量の重合体製造に有利である。

【0087】

より具体的に、前記化学式2中、MはTi、ZrまたはHfであり、より具体的にはTiであってもよい。

40

【0088】

また、R₁~R₄はそれぞれ独立して、水素、またはC₁~20アルキルであり、より具体的には水素またはメチルであってもよい。

【0089】

また、R₅およびR₆はそれぞれ独立して、C₁~10アルキルであり、より具体的にはR₅およびR₆両方ともメチルであってもよい。

【0090】

また、Zは-NR₇-であり、前記R₇はC₁~10アルキル、より具体的にはt-ブチ

50

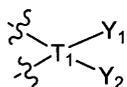
ルなどの C₃ ~ 10 分岐状アルキルであってもよい。

【0091】

また、Tは

【0092】

【化5】



10

【0093】

であり、前記 T₁ は C または S i であり、Y₁ は C₁ ~ 20 アルキル、C₁ ~ 20 アルコキシ、C₂ ~ 20 アルコキシアルキル、C₆ ~ 20 アリール、C₇ ~ 30 アルキルアリール、C₇ ~ 30 アリールアルキル、C₆ ~ 20 アリールオキシ、または C₇ ~ 30 アリールオキシアルキルであり、Y₂ は C₂ ~ 20 アルコキシアルキル、または C₇ ~ 30 アリールオキシアルキルであり、より具体的には、Y₁ はメチル基、エチル基、n - プロピル基および n - ブチル基のうちのいずれか一つであってもよく、また Y₂ は C₂ ~ 20 アルコキシアルキル、または C₇ ~ 30 アリールオキシアルキルであり、より具体的には、Y₂ 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 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、t e r t - ブトキシメチル基、t e r t - ブトキシエチル基、t e r t - ブトキシヘキシル基およびフェノキシヘキシル基のうちのいずれか一つであってもよい。

20

【0094】

また、X₁ および X₂ はそれぞれ独立して、ハロゲンまたは C₁ ~ 20 アルキルであり、より具体的にはクロロであってもよい。

【0095】

一例として、より優れた活性を有し、エチレンの共重合性を向上させることができ、超高分子を発現することができる前記第2メタロセン化合物として、下記化学式 2 a ~ 2 d で表される化合物を例示することができる。

30

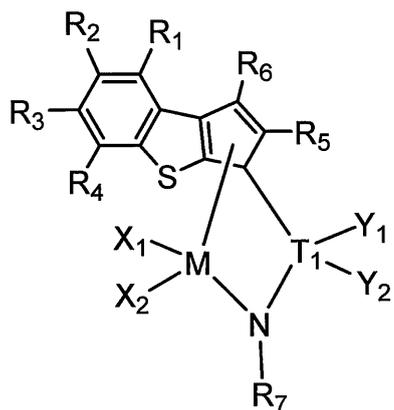
【0096】

40

50

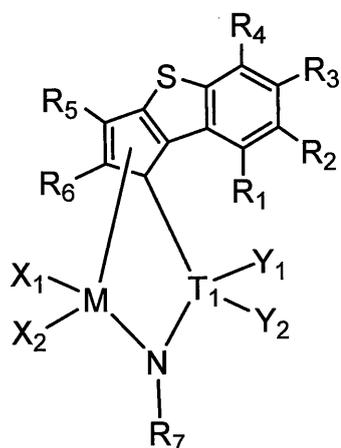
【化 6】

[化学式 2 a]



10

[化学式 2 b]



20

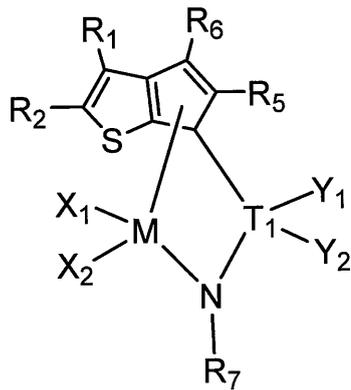
30

40

50

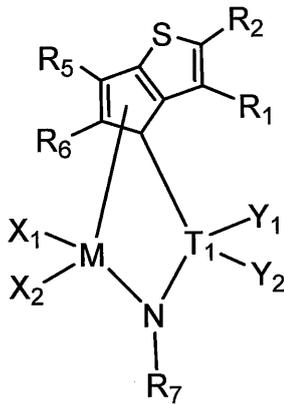
【化 7】

[化学式 2 c]



10

[化学式 2 d]



20

【0097】

上記化学式 2 a ~ 2 d 中、R₁ ~ R₇、M、X₁、X₂、T₁、Y₁およびY₂は先に定義した通りである。

【0098】

より具体的に、前記第 2 メタロセン化合物は前記化学式 2 a ~ 2 d 中、MはTi、ZrまたはHfであり、より具体的にはTiであり；R₁ ~ R₄はそれぞれ独立して水素、またはC₁ ~ 20アルキルであり、より具体的には水素またはメチルであり；R₅およびR₆はそれぞれ独立してC₁ ~ 10アルキルであり、より具体的にはR₅およびR₆両方ともメチルであり；前記R₇はC₁ ~ 10アルキルであり、より具体的にはより具体的にはt-ブチルなどのC₃ ~ 10分岐状アルキルであり；前記T₁はCまたはSiであり、Y₁はC₁ ~ 20アルキル、C₁ ~ 20アルコキシ、C₂ ~ 20アルコシアルキル、C₆ ~ 20アリーール、C₇ ~ 30アルキルアリーール、C₇ ~ 30アリーールアルキル、C₆ ~ 20アリーールオキシ、またはC₇ ~ 30アリーールオシアルキルであり、Y₂はC₂ ~ 20アルコシアルキル、またはC₇ ~ 30アリーールオシアルキルであり、より具体的にはY₁はメチル基、エチル基、n-プロピル基およびn-ブチル基のうちのいずれか一つであり、Y₂はC₂ ~ 20アルコシアルキル、またはC₇ ~ 30アリーールオシアルキルであり、より具体的にはY₂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、iso-プロポキシメチル基、iso-プロポキシエチル基、iso-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およびフェノキシヘキシル基のうちのいずれか一つであり、X₁およびX₂はそれぞれ独立してハロゲ

30

40

50

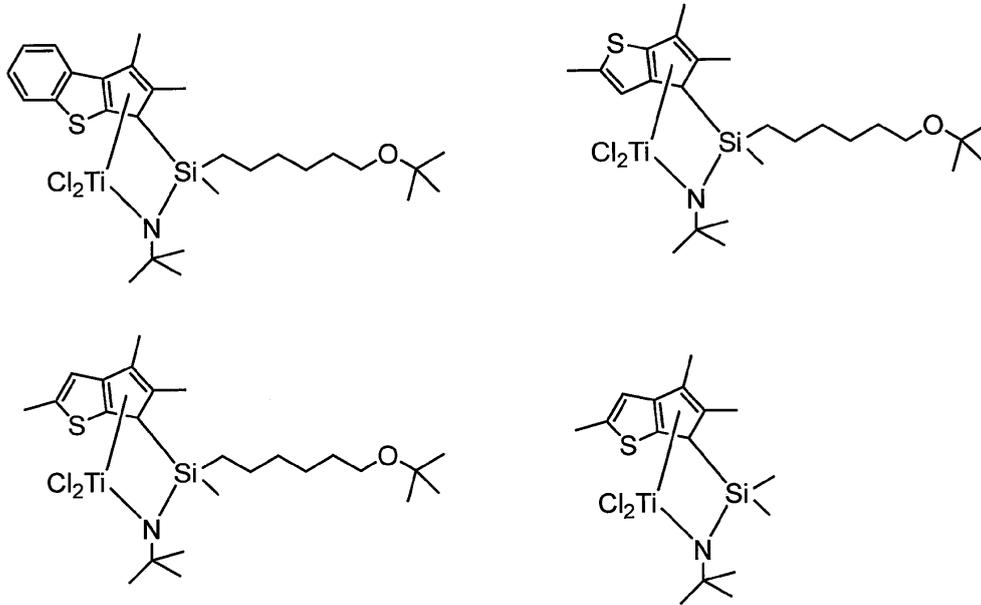
ンまたはC₁~20アルキルであり、より具体的にはクロロの化合物であってもよい。

【0099】

より具体的には、前記第2メタロセン化合物の具体例としては下記構造の化合物を例示することができるが、これらに限定されるのではない：

【0100】

【化8】



10

20

【0101】

前記第1および第2メタロセン化合物は公知の反応を応用して合成でき、より詳細な合成方法は合成例を参考にすることができる。

【0102】

前記のように前記触媒組成物において、前記化学式1で表される第1メタロセン化合物は主に低いSCB含量を有する低分子量の共重合体を作るのに寄与し、前記化学式2で表される第2メタロセン化合物は主に高いSCB含量を有する高分子量の共重合体を作るのに寄与できる。より具体的に、前記触媒組成物は第2メタロセン化合物によって高分子量領域の共重合体では1-ヘキセンに対して高い共重合性を示し、また前記第1メタロセン化合物によって低分子量領域での共重合体では1-ヘキセンに対して低い共重合性を示す。その結果、1-ヘキセン共単量体の含量が高分子量主鎖に集中されている構造、即ち、分岐含量が高分子量側に行くほど多くなる構造であるBOCD (Broad Orthogonal Co-monomer Distribution) 構造を有し、同時に分子量分布が広くて物性が優れるだけでなく加工性も優れたオレフィン重合体を製造することができる。

30

40

【0103】

また、前記触媒組成物内第1および第2メタロセン化合物の含量比制御を通じて前記物性実現を容易にし、改善効果をさらに増進させることができる。これにより、本発明での前記触媒組成物内第2メタロセン化合物が第1メタロセン化合物より高い含量で含まれるのが好ましい。具体的には、前記第1および第2メタロセン化合物は1:1.1~1:5のモル比で含まれてもよく、より具体的には1:1.1以上、または1:1.2以上、または1:1.3以上であり、1:5以下、または1:3以下であってもよい。

【0104】

一方、触媒組成物は担体をさらに含むことができ、この場合、第1および第2メタロセ

50

ン化合物は前記担体に担持された状態で使用される。担持触媒状態で使用時、製造される重合体の粒子形態およびバルク密度が優れ、従来のスラリー重合またはバルク重合、気相重合工程に適するように使用可能である。

【0105】

前記担体の具体的な例としてはシリカ、アルミナ、マグネシア、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシアなどが挙げられ、これらは通常 Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 、および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ などの酸化物、炭酸塩、硫酸塩、および硝酸塩成分をさらに含むことができる。この中でもシリカ担体を使用する場合、前記遷移金属化合物がシリカ担体の表面に存在するシロキサン基などの反応性官能基と化学的に結合して担持されるため、プロピレン重合工程で担体表面から遊離されて出る触媒が殆どなく、その結果、スラリーまたは気相重合でポリプロピレンを製造する時、反応器壁面や重合体粒子同士が付着・堆積するファウリングを最少化することができる。

10

【0106】

また、前記担体は、担持効率を高め、リーチングおよびファウリングを最少化するために、か焼(calcination)または乾燥工程を通じて表面改質できる。前記のような表面改質段階を通じて、担持成分との反応を阻害する担体表面の水分は除去し、その代わりに担持成分との化学的結合の可能な反応性官能基、一例としてヒドロキシ基とシロキサン基の含量を増加させることができる。

【0107】

具体的に、前記担体に対するか焼または乾燥工程は、担体表面で水分がなくなる温度から表面に存在する反応性官能基、特にヒドロキシ基(OH基)が完全になくなる温度以下の範囲で行うことができる。具体的に、前記温度は $150 \sim 600$ 、または $200 \sim 500$ であってもよい。前記担体に対するか焼または乾燥時の温度が 150 未満に低い場合には水分除去効率が低く、結果として担体に残留する水分が助触媒と反応して担持効率を低下させる恐れがある。反面、乾燥またはか焼温度が 600 を超過して過度に高い場合には、担体表面に存在する気孔が合わせられながら比表面積が減少し、また表面に存在するヒドロキシ基またはシラノール基などの反応性官能基が多くなって、シロキサン基のみ残るようになって助触媒との反応部位が減少する恐れがある。

20

【0108】

前記第1および第2メタロセン化合物が担体に担持される場合、例えば、前記担体がシリカである場合、前記第1および第2メタロセン化合物は合計量で、シリカ 1g を基準にして $40\ \mu\text{mol}$ 以上、または $80\ \mu\text{mol}$ 以上であり、 $240\ \mu\text{mol}$ 以下、または $160\ \mu\text{mol}$ 以下の含量範囲で担持できる。前記含量範囲で担持される時、適切な担持触媒活性を示して触媒の活性維持および経済性側面から有利であり得る。

30

【0109】

また、前記触媒組成物は、高い活性と工程安定性を向上させる側面から助触媒を追加的に含むことができる。

【0110】

前記助触媒は、下記化学式7で表される化合物、化学式8で表される化合物、および化学式9で表される化合物から選択される1種以上を含むことができる：

40

【0111】

[化学式7]



【0112】

上記化学式7中、

R_{11} は、互いに同一であるか異なり、それぞれ独立して、ハロゲン； $\text{C}_{1 \sim 20}$ の炭化水素；またはハロゲンで置換された $\text{C}_{1 \sim 20}$ の炭化水素であり；

m は、2以上の整数であり；

【0113】

[化学式8]

50

J (R_{1 2})₃

【 0 1 1 4 】

上記化学式 8 中、

R_{1 2} は、互いに同一であるか異なり、それぞれ独立してハロゲン； C_{1 ~ 2 0} の炭化水素；またはハロゲンで置換された C_{1 ~ 2 0} の炭化水素であり；

J は、アルミニウムまたはホウ素であり；

【 0 1 1 5 】

[化学式 9]

[E - H]⁺ [Z D₄]⁻ または [E]⁺ [Z D₄]⁻

【 0 1 1 6 】

上記化学式 9 中、

E は、中性または陽イオン性ルイス塩基であり；

H は、水素原子であり；

Z は、1 3 族元素であり；

D は、互いに同一であるか異なり、それぞれ独立して 1 以上の水素原子がハロゲン、C_{1 ~ 2 0} の炭化水素、アルコキシまたはフェノキシで置換されるかまたは非置換された、C_{6 ~ 2 0} アリール基または C_{1 ~ 2 0} アルキル基である。

【 0 1 1 7 】

前記化学式 7 で表される化合物の例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンまたはブチルアルミノキサンなどのアルキルアルミノキサン系化合物が挙げられ、これらのうちのいずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用できる。

【 0 1 1 8 】

また、前記化学式 8 で表される化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-s-ブチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、エチルジメチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ-p-トリルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリイソブチルボロン、トリプロピルボロン、またはトリブチルボロンなどが挙げられ、これらのうちのいずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用できる。

【 0 1 1 9 】

また、前記化学式 9 で表される化合物の例としては、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリブチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)ボロン、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ボロン、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボロン、N, N-ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、ジエチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリメチルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリエチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)アルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ(p-トリル)アルミニウム、トリエチルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)アルミニウム、トリメチルアンモニウム

10

20

30

40

50

ウムテトラ（*p*-トリフルオロメチルフェニル）アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラフルオロフェニルアルミニウム、*N,N*-ジエチルアニリニウムテトラフェニルアルミニウム、*N,N*-ジエチルアニリニウムテトラフルオロフェニルアルミニウム、ジエチルアンモニウムテトラフルオロフェニルアルミニウム、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ボロン、トリエチルアンモニウムテトラ（*o,p*-ジメチルフェニル）ボロン、トリフェニルカルボニウムテトラ（*p*-トリフルオロメチルフェニル）ボロン、またはトリフェニルカルボニウムテトラフルオロフェニルボロンなどが挙げられ、これらのうちのいずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用できる。

10

【0120】

前記化合物の中でも前記助触媒はより具体的にはメチルアルミノキサンなどのアルキルアルミノキサン系助触媒であってもよい。

【0121】

前記アルキルアルミノキサン系助触媒は、前記メタロセン化合物を安定化させ、またルイス酸として作用し、また前記第2メタロセン化合物の架橋基（*bridge group*）に導入された官能基とルイス酸-塩基相互作用を通じた結合を形成することができる金属元素を含むことによって触媒活性をさらに増進させることができる。

【0122】

また、前記助触媒の使用含量は、目的とする触媒と樹脂組成物の物性または効果によって適切に調節できる。例えば、前記担体としてシリカを使用する場合、前記助触媒は担体重量当り、例えば、シリカ1gを基準にして8mmol以上、または10mmol以上であり、25mmol以下、または20mmol以下の含量で担持できる。

20

【0123】

前記構成を有する触媒組成物は、担体に助触媒化合物を担持させる段階、および前記担体に前記化学式1で表される遷移金属化合物を担持させる段階を含む製造方法によって製造でき、この時、助触媒と化学式1で表される遷移金属化合物の担持順序は必要によって変わり得る。担持順序によって決定された構造の担持触媒の効果を考慮する時、この中でも担体に対する助触媒担持後に遷移金属化合物を担持することが、製造された担持触媒がポリプロピレンの製造工程で高い触媒活性と共に優れた工程安定性を実現することができる。

30

【0124】

また、前記触媒組成物は、それ自体で重合に使用されてもよく、または重合反応に使用前プロピレン単量体との接触を通じて予備重合された（*prepolymerization*）状態で使用されてもよい。この場合、発明の一実施形態による製造方法は、重合反応を通じたホモポリプロピレンの製造前、触媒組成物をプロピレン単量体と接触させて予備重合（または前重合）する段階をさらに含むことができる。

【0125】

また、前記触媒組成物は、炭素数5～12の脂肪族炭化水素溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン、およびこれらの異性体とトルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロベンゼンなどの塩素原子で置換された炭化水素溶媒などに溶解するか希釈して後述の重合反応に投入できる。ここに使用される溶媒は少量のアルキルアルミニウム処理することによって触媒毒として作用する少量の水または空気などを除去して使用するのが好ましく、助触媒をさらに使用して実施することも可能である。

40

【0126】

一方、前記重合工程は、前述の触媒組成物の存在下で、エチレンおよび1-ヘキセンを共重合させることによって行うことができる。

【0127】

具体的に、前記共重合は一つの反応器で単一触媒を用いて単一重合反応条件下で重合反

50

応させる、モノモーダル型（またはユニモーダル型）重合工程で行うことができ、より具体的には一つのループ型スラリー反応器で前記混成担持触媒の存在下で行うことができる。

【0128】

従来のマルチモーダル型重合方法は触媒の個数によって複数個の反応器を使用し、反応器ごとにそれぞれの触媒を投入して重合反応を行うことによって、分子量が互いに異なる高分子を製造した後、これを混合する方式である。しかし、この場合、互いに異なる分子量によって重合体の均一性が低下される問題がある。これに対して、本発明では一つの担体に2種のメタロセン化合物を担持した混成担持触媒を使用して単一反応器で単一重合条件下に重合反応を行うことによって、低分子と高分子が同時に重合され、結果として均一性に優れた重合体を製造することができる。

10

【0129】

そして、前記重合温度は、25～500、好ましくは25～200、より好ましくは50～150であってよい。また、重合圧力は、1～100 kgf/cm²、好ましくは1～50 kgf/cm²、より好ましくは5～30 kgf/cm²であってよい。

【0130】

前記製造方法を通じて製造されるエチレン/1-ヘキセン共重合体は、広い分子量分布による優れた耐力亀裂性と、高分子量領域の高いSCB含量による優れた加工性を示すことができる。前記のような物性充足によって、本発明によるエチレン/1-ヘキセン共重合体は加工性および押出特性が良好であり、耐力力亀裂性に優れて高耐圧暖房管、PE-RTPパイプまたは大口径パイプなどに好ましく適用できる。

20

【0131】

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

【実施例】

【0132】

合成例1：第1メタロセン化合物(1)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-(CH₂)₆-Clを製造し、ここにNaCpを反応させてt-Butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅を得た(収率60%、b.p. 80 / 0.1 mmHg)。

30

【0133】

また、-78でt-ブチル-O-(CH₂)₆-C₅H₅をTHFに溶かし、ノルマルブチルリチウム(n-BuLi)を徐々に加えた後、室温に昇温させた後、8時間反応させた。その溶液を再び-78でZrCl₄(THF)₂(1.70g、4.50 mmol)/THF(30ml)のサスペンション(suspension)溶液に既合成されたりチウム塩(lithium salt)溶液を徐々に加えて室温で6時間さらに反応させた。

【0134】

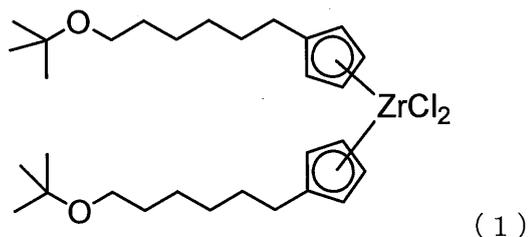
全ての揮発性物質を真空乾燥し、得られたオイル性液体物質にヘキサン(hexane)溶媒を加えてろ過した。ろ過した溶液を真空乾燥した後、ヘキサンを加えて低温(-20)で沈殿物を誘導した。得られた沈殿物を低温でろ過して白色固体形態の[tBu-O-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂化合物(1)を得た(収率92%)。

40

【0135】

50

【化 9】



10

【0136】

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz , CDCl_3): 6.28 (t, $J = 2.6\text{ Hz}$, 2 H), 6.19 (t, $J = 2.6\text{ Hz}$, 2 H), 3.31 (t, 6.6 Hz , 2 H), 2.62 (t, $J = 8\text{ Hz}$), $1.7 - 1.3$ (m, 8 H), 1.17 (s, 9 H).

【0137】

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 135.09 , 116.66 , 112.28 , 72.42 , 61.52 , 30.66 , 30.61 , 30.14 , 29.18 , 27.58 , 26.00 .

20

【0138】

合成例 2: 第 2 メタロセン化合物 (2) の製造

(1) リガンド A の製造

1 - ベンゾチオフェン 4.0 g (30 mmol) を THF に溶解させて 1 - ベンゾチオフェン溶液を準備した。そして、 $n\text{-BuLi}$ 溶液 14 mL (36 mmol 、ヘキサン中 2.5 M) と CuCN 1.3 g (15 mmol) を前記 1 - ベンゾチオフェン溶液に添加した。

【0139】

その次に、 -80 でチグロイルクロリド (tigloyl chloride) 3.6 g (30 mmol) を前記溶液に徐々に添加し、得られた溶液を常温で約 10 時間程度攪拌した。

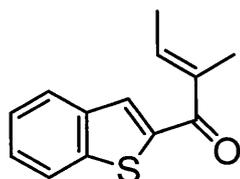
30

【0140】

その後、前記溶液に $10\% \text{ HCl}$ を注いで反応を終了 (quenching) させ、ジクロロメタンで有機層を分離してベージュ色固体である (2E) - 1 - (1 - ベンゾチエン - 2 - イル) - 2 - メチル - 2 - ブテン - 1 - オンを得た。

【0141】

【化 10】



40

【0142】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $7.85 - 7.82$ (m, 2 H), 7.75 (m, 1 H), $7.44 - 7.34$ (m, 2 H), 6.68 (m, 1 H), 1.99 (m, 3 H), 1.92 (m, 3 H)

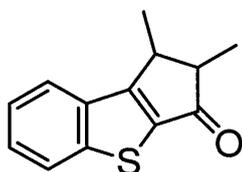
【0143】

50

クロロベンゼン 5 mL に前記で製造した (2E) - 1 - (1 - ベンゾチエン - 2 - イル) - 2 - メチル - 2 - プテン - 1 - オン 5.0 g (22 mmol) を溶解させた溶液を激しく攪拌しながら前記溶液に硫酸 34 mL を徐々に添加した。そして、前記溶液を常温で約 1 時間攪拌した。その後、前記溶液に氷水を注ぎ、エーテル溶媒で有機層を分離して黄色固体である 1, 2 - ジメチル - 1, 2 - ジヒドロ - 3 H - ベンゾ [b] シクロペンタ [d] チオフェン - 3 - オン 4.5 g (収率 91%) を得た。

【0144】

【化11】



10

【0145】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃): 7.95 - 7.91 (m, 2H), 7.51 - 7.45 (m, 2H), 3.20 (m, 1H), 2.63 (m, 1H), 1.59 (d, 3H), 1.39 (d, 3H)

20

【0146】

THF 20 mL およびメタノール 10 mL の混合溶媒に 1, 2 - ジメチル - 1, 2 - ジヒドロ - 3 H - ベンゾ [b] シクロペンタ [d] チオフェン - 3 - オン 2.0 g (9.2 mmol) を溶解させた溶液に NaBH₄ 570 mg (15 mmol) を 0 で添加した。そして、前記溶液を常温で約 2 時間攪拌した。その後、前記溶液に HCl を添加して pH を 1 に調節し、エーテル溶媒で有機層を分離してアルコール中間体を得た。

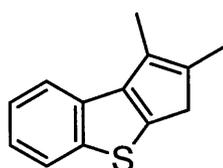
【0147】

トルエンに前記アルコール中間体を溶解させて溶液を製造した。そして、前記溶液に p - トルエンスルホン酸 190 mg (1.0 mmol) を添加し、約 10 分間還流した。得られた反応混合物をカラムクロマトグラフィーで分離してオレンジ - ブラウン色を帯び、液状である 1, 2 - ジメチル - 3 H - ベンゾ [b] シクロペンタ [d] チオフェン (リガンド A) 1.8 g (9.0 mmol, 収率 98%) を得た。

30

【0148】

【化12】



40

【0149】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃): 7.81 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.33 (t, 1H), 7.19 (t, 1H), 6.46 (s, 1H), 3.35 (q, 1H), 2.14 (s, 3H), 1.14 (d, 3H)

【0150】

(2) リガンド B の製造

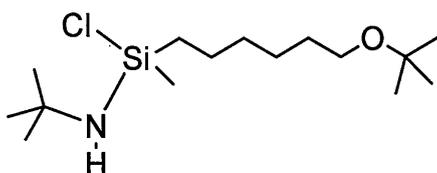
50

250 mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)にt-ブチルアミン13 mL(120 mmol)とエーテル溶媒20 mLを入れ、前記フラスコ(f flask)と他の250 mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に(6-tert-ブトキシヘキシル)ジクロロ(メチル)シラン16 g(60 mmol)とエーテル溶媒40 mLを入れてt-ブチルアミン溶液および(6-tert-ブトキシヘキシル)ジクロロ(メチル)シラン溶液をそれぞれ準備した。そして、前記t-ブチルアミン溶液を-78 に冷却した後、冷却された溶液に(6-tert-ブトキシヘキシル)ジクロロ(メチル)シラン溶液を徐々に注入し、これを常温で約2時間攪拌した。生成された白色のサスペンション(white suspension)をろ過してアイボリー(ivory)色を帯び、液状である1-(6-(tert-ブトキシ)ヘキシル)-N-(tert-ブチル)-1-クロロ-1-メチルシランアミン(リガンドB)を得た。

10

【0151】

【化13】



20

【0152】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 3.29 (t, 2H), 1.52 - 1.29 (m, 10H)、1.20 (s, 9H)、1.16 (s, 9H)、0.40 (s, 3H)

【0153】

(3)リガンドAおよびBの架橋

250 mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に1,2-ジメチル-3H-ベンゾ[b]シクロペンタ[d]チオフェン(リガンドA)1.7 g(8.6 mmol)を入れ、THF 30 mLを添加してリガンドA溶液を製造した。前記リガンドA溶液を-78 に冷却した後、n-BuLi溶液3.6 mL(9.1 mmol、ヘキサン中2.5 M)を前記リガンドA溶液に添加し、これを常温で一晩攪拌して紫-茶色(purple-brown)の溶液を得た。前記紫-茶色(purple-brown)の溶液の溶媒をトルエンで置換し、この溶液にCuCN 39 mg(0.43 mmol)をTHF 2 mLに分散させた溶液を注入して溶液Aを製造した。

30

【0154】

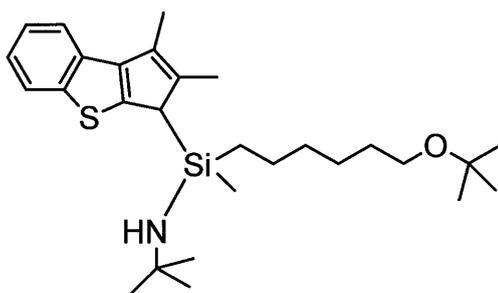
一方、250 mLシュレンクフラスコ(schlenk flask)に1-(6-(tert-ブトキシ)ヘキシル)-N-(tert-ブチル)-1-クロロ-1-メチルシランアミン(リガンドB)およびトルエンを注入して準備した溶液Bを-78 に冷却した。前記冷却された溶液Bに先に製造した溶液Aを徐々に注入した。そして、溶液AおよびBの混合物を常温で一晩攪拌した。そして、生成された固体をろ過して除去することによって茶(brown)色を帯び、粘性がある液状の1-(6-(tert-ブトキシ)ヘキシル)-N-(tert-ブチル)-1-(1,2-ジメチル-3H-ベンゾ[b]シクロペンタ[d]チオフェン-3-イル)-1-メチルシランアミン(リガンドAおよびBの架橋生成物)4.2 g(>99% yield)を得た。

40

【0155】

50

【化 1 4】



10

【0156】

前記リガンドAおよびBの架橋生成物の構造を確認するために前記架橋生成物を常温でリチウム化 (lithiation) した後、少量のピリジン (pyridine) - D₅ と CDCl₃ に溶解させたサンプルを用いて H-NMR スペクトルを得た。

【0157】

¹H NMR (ピリジン (pyridine) - D₅ および CDCl₃) : 7.81 (d, 1H)、7.67 (d, 1H)、7.82 - 7.08 (m, 2H)、3.59 (t, 2H)、3.15 (s, 6H)、2.23 - 1.73 (m, 10H)、2.15 (s, 9H)、1.91 (s, 9H)、1.68 (s, 3H)

20

【0158】

(4) 遷移金属化合物の製造

250 mL シュレンクフラスコ (schlenk flask) に 1-(6-(tert-ブトキシ)ヘキシル)-N-(tert-ブチル)-1-(1,2-ジメチル-3H-ベンゾ[b]シクロペンタ[d]チオフェン-3-イル)-1-メチルシランアミン (リガンドAおよびBの架橋生成物) 4.2 g (8.6 mmol) を入れ、前記フラスコ (flask) にトルエン 14 mL と n-ヘキサン 1.7 mL を注入して架橋生成物を溶解させた。この溶液を -78 に冷却した後、n-BuLi 溶液 7.3 mL (18 mmol、ヘキサン中 2.5 M) を前記冷却された溶液に注入した。そして、前記溶液を常温で約 12 時間攪拌した。その次に、前記溶液にトリメチルアミン 5.3 mL (38 mmol) を投入し、この溶液を約 40 で約 3 時間攪拌して溶液Cを準備した。

30

【0159】

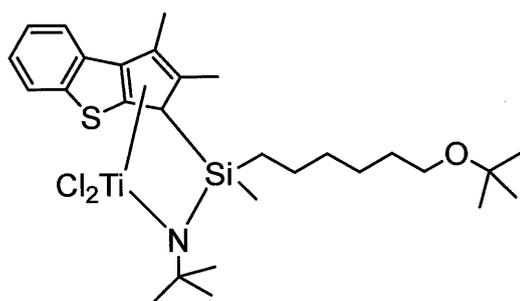
一方、別途に準備された 250 mL シュレンクフラスコ (schlenk flask) に TiCl₄(THF)₂ 2.3 g (8.6 mmol) とトルエン 10 mL を添加して TiCl₄(THF)₂ をトルエンに分散させた溶液Dを製造した。前記溶液Dに先に準備した溶液Cを -78 で徐々に注入し、溶液CおよびDの混合物を常温で約 12 時間攪拌した。その後、前記溶液を減圧して溶媒を除去し、得られた溶質はトルエンに溶解させた。そして、トルエンに溶解されない固体はろ過して除去し、ろ過された溶液から溶媒を除去して茶色固体形態の遷移金属化合物(2) 4.2 g (収率 83%) を得た。

40

【0160】

50

【化 1 5】



(2)

10

【0161】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 8.01 (d, 1H)、7.73 (d, 1H)、7.45 - 7.40 (m, 2H)、3.33 (t, 2H)、2.71 (s, 3H)、2.33 (d, 3H)、1.38 (s, 9H)、1.18 (s, 9H)、1.80 - 0.79 (m, 10H)、0.79 (d, 3H)

【0162】

製造例 1：混成担持触媒 (A) の製造

20 L sus 高圧反応器にトルエン溶液 3.0 kg を入れ、反応器温度を 40 で維持した。600 の温度で 12 時間真空を加えて脱水させたシリカ (Grace Davison、SP2212) 500 g を反応器に投入して十分に分散させた後、10 wt% メチルアルミノキサン (MAO) / トルエン溶液 2.78 kg を投入し、80 で 200 rpm で 15 時間以上攪拌した。

20

【0163】

反応器温度を 40 に下げた後、前記合成例 1 で製造した第 1 メタロセン化合物 / トルエン溶液 (トルエン中 7.8 wt%) 200 g を反応器に投入して 1 時間 200 rpm で攪拌した。その次に、前記合成例 2 で製造した第 2 メタロセン化合物 (b) / トルエン溶液 (トルエン中 7.8 wt%) 250 g を反応器に投入して 1 時間 200 rpm で攪拌した (第 1 メタロセン化合物と第 2 メタロセン化合物のモル比 = 1 : 1.3)。

30

【0164】

助触媒 (アニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラート (anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate)) 70 g をトルエンに薄めて反応器に投入し 15 時間以上 200 rpm で攪拌した。反応器温度を常温に低めた後、攪拌を中止し 30 分間静置 (settling) させた後、反応溶液をデカンテーション (decantation) した。

【0165】

トルエンスラリーをフィルタードライヤー (filter dryer) に移送してフィルターした。トルエン 3.0 kg を投入して 10 分間攪拌した後、攪拌を中止しろ過した。反応器にヘキサン 3.0 kg を投入して 10 分間攪拌した後、攪拌を中止しろ過した。50 で 4 時間減圧下に乾燥して 500 g - SiO_2 担持触媒を製造した。

40

【0166】

製造例 2：混成担持触媒 (B) の製造

第 2 メタロセン化合物として (メチル (6-t-ブトキシヘキシル) シリル (5-テトラメチル Cp) (t-ブチルアミド)) TiCl_2 (methyl (6-t-butoxyhexyl) silyl (5-tetramethyl Cp) (t-Butylamido)) TiCl_2 を使用することを除いては前記製造例 1 と同様な方法で行って混成担持触媒を製造した。

【0167】

50

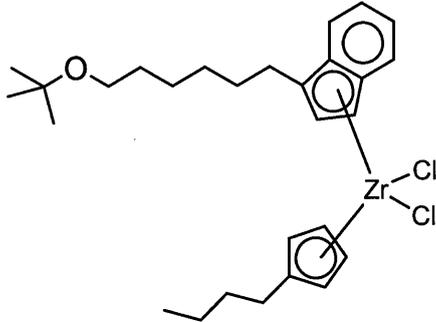
製造例 3 : 混成担持触媒 (C) の製造

第 1 メタロセン化合物として、下記構造の 3 - (6 - (tert - ブトキシ) ヘキシル) - 1 H - インデン - 1 - イル) (3 - ブチルシクロペンタ - 2 , 4 - ジエン - 1 - イル) ジルコニウム (IV) ジクロリド (3 - (6 - (tert - butoxy) hexyl) - 1 H - inden - 1 - yl) (3 - butylcyclopenta - 2 , 4 - dien - 1 - yl) zirconium (IV) dichloride) を使用することを除いては前記製造例 1 と同様な方法で行って混成担持触媒を製造した。

【 0 1 6 8 】

【 化 1 6 】

10



20

【 0 1 6 9 】

実施例 1

モノモーダル型重合工程を通じてエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を製造した。

【 0 1 7 0 】

具体的には、下記 1 に記載された条件で、前記製造例 1 で製造した混成担持メタロセン触媒 (A) を使用し、ヘキサンスラリー攪拌タンクプロセス (hexane slurry stirred tank process) 重合器を使用し、ループ型反応器一つでの重合反応を通じてエチレン / 1 - ヘキセン (1 - C 6) 共重合体を製造した。

30

【 0 1 7 1 】

実施例 2

下記表 1 に記載された条件で行うことを除いては前記実施例 1 と同様な方法で行ってエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を製造した。

【 0 1 7 2 】

比較例 1

チーグラナーッタ (Z / N) 触媒を使用し、二つの反応器を使用したバイモーダル (Bi - modal) 型重合工程を通じて製造された X R T - 7 0 TM (Total 社製) を使用した。

【 0 1 7 3 】

比較例 2

チーグラナーッタ (Z / N) 触媒を使用し、三個の反応器を使用したトリモーダル (Tri - modal) 型重合工程を通じて製造された H O S T A L E N 4 7 3 1 B TM (Basell 社製) を使用した。

40

【 0 1 7 4 】

比較例 3

メタロセン系触媒を使用し、二つの反応器を使用したバイモーダル (Bi - modal) 型重合工程を通じて製造された S P 7 0 0 TM (LG CHEM 社製) を使用した。

【 0 1 7 5 】

比較例 4

50

前記製造例 2 で製造した混成担持触媒 (B) を使用し、下記表 1 に記載された条件で行うことを除いては前記実施例 1 と同様な方法で行ってエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を製造した。

【 0 1 7 6 】

比較例 5

前記製造例 3 で製造した混成担持触媒 (C) を使用し、下記表 1 に記載された条件で行うことを除いては前記実施例 1 と同様な方法で行ってエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を製造した。

【 0 1 7 7 】

比較例 6

水素気体の投入無く下記表 1 に記載された条件で行うことを除いては、前記実施例 1 と同様な方法で行ってエチレン / 1 - ヘキセン共重合体を製造した。

【 0 1 7 8 】

【 表 1 】

[表 1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 4	比較例 5	比較例 6
メタロセン触媒種類 および投入量 (cc/hr)	製造例 1 (A) (150)	製造例 1 (A) (143)	製造例 2 (B) (170)	製造例 3 (C) (153)	製造例 1 (A) (147)
エチレン供給量 (kg/hr)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
共単量体種類および 投入量 (ml/min)	1-C6 (7.0)	1-C6 (7.1)	1-C6 (5.9)	1-C6 (6.3)	1-C6 (14.3)
水素投入量 (g/hr)	1.73	1.42	1.74	1.37	0.00
重合温度 (°C)	93	93	93	93	93
重合圧力 (Kg f/cm ²)	7.7	7.7	7.6	7.7	7.7
触媒活性* (kg PE/g C at. hr)	9.9	10.3	8.7	9.6	10.0

【 0 1 7 9 】

* 触媒活性 (kg PE / g C at . hr) : 前記実施例または比較例の重合反応に用いられた触媒の重量と、重合反応から製造された重合体の重量をそれぞれ測定した後、使用した触媒重量に対する製造された重合体の重量比で触媒の活性 (activity) を算出した。

【 0 1 8 0 】

試験例 1

前記実施例および比較例で製造または使用したエチレン / 1 - ヘキセン共重合体に対して下記のような方法で物性を測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 1 8 1 】

1) 密度 : ASTM 1505 によって測定した。

【 0 1 8 2 】

2) 熔融指数 (Melt Index ; MI_{2.16}) : ASTM D1238 (条件 E 、 190 、 2.16 kg 荷重) 規格によって測定した。

【 0 1 8 3 】

3) 高荷重熔融指数 (HLMI ; MI_{21.6}) : ASTM D1238 (条件 E 、 190 、 21.6 kg 荷重) 規格によって測定した。

【 0 1 8 4 】

4) MFR R (MFR_{21.6} / MFR_{2.16}) : MFR_{21.6} 熔融指数 (MI 、 21

10

20

30

40

50

・6 kg 荷重)をMFR_{2.16}(MI、2.16 kg 荷重)で割った比率である。

【0185】

5) 分子量分布(PDI、polydispersity index)およびGPCカーブ:

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC: gel permeation chromatography、Waters社製造)を用いて重合体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)を測定し、重量平均分子量を数平均分子量で割って分子量分布(PDI)を計算した。

【0186】

具体的に、エチレン/1-ヘキセン共重合体サンプルをPolymer Laboratories PLgel MIX-B300mm長さカラムを用いてWaters PL-GPC220機器を用いて評価した。評価温度は160度であり、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒として使用し、流速は1mL/minの速度で測定した。サンプルは10mg/10mLの濃度で調製した後、200μLの量で供給した。ポリスチレン標準を用いて形成された検定曲線を用いてM_wおよびM_nの値を測定した。ポリスチレン標準品の分子量(g/mol)は2,000/10,000/30,000/70,000/200,000/700,000/2,000,000/4,000,000/10,000,000の9種を使用した。

10

【0187】

6) FNCT(Full Notch Creep Test):

20

文献[M. Fleissner in Kunststoffe 77(1987)、p. 45 et seq.]に記述されており、現在まで施行されているISO 16770によって測定した。

【0188】

80度で4.0MPaの張力を使用し、応力亀裂促進媒介物であるIGEPAL CO-630(Etoxilated Nonylphenol、Branched)10%濃度で、ノッチ(1.5mm/安全かみそりの刃)による応力開始時間の短縮によって破損時間が短縮された。試片は厚さ10mmの圧縮されたモルデットシート(moulded sheet)から横10mm、縦10mm、長さ100mm寸法の3個の試片を鋸で引いて製作し、ノッチの深さは1.5mmにし、試片が切れる時間まで測定した。

30

【0189】

7) BOCD IndexおよびSCB含量:

重量平均分子量(M)のログ値(log M)をx軸にし、前記ログ値に対する分子量分布(dw_t/dlog M)をy軸にして分子量分布曲線を描いた時、全体面積に対して左右端20%を除いた中間60%の左側および右側境界でSCB(Short Chain Branch)含量(炭素1,000個当りの炭素数2~7個の分岐(branch)含量、単位:個/1,000C)を測定して下記数式1に基づいてBOCD Indexを算出した。

【0190】

この時、高分子量側SCB含量と、低分子量側SCB含量はそれぞれ中間60%範囲の右側および左側の境界でのSCB含量値を意味し、試料をPL-SP260を用いてBH T0.0125%が含まれている1,2,4-トリクロロベンゼン(1,2,4-Trichlorobenzene)で160度、10時間溶かして前処理した後、高温GPC(PL-GPC220)と連結されたPerkinElmer Spectrum 100 FT-IRを用いて160度で測定した。

40

【0191】

【数4】

[数式1]

$$\text{BOCD Index} = \frac{(\text{高分子量側SCB含量} - \text{低分子量側SCB含量})}{(\text{低分子量側SCB含量})}$$

【0192】

8) せん断粘度 (shear viscosity; 1000):

10

210 およびせん断速度 1 / 1000 秒の条件でキャピラリーレオメーター (capillary rheometer) を用いてせん断粘度を測定した。

【0193】

具体的には、GottfertのRHEO-TESTER2000 装置を用いて、die size [L/D] 10 / 2 にして (ダイの長さ (L) = 10 mm、ダイの直径 (D) = 2 mm)、温度 210 およびせん断速度 1 / 1000 秒で粘度を測定した。

【0194】

9) 変形硬化率 (Strain Hardening Modulus; S.H.)

ポリエチレンの遅い亀裂成長 (slow crack growth) に対する抵抗性を評価するために、実施例および比較例によるポリエチレンに対して ISO 18488 (2015 (E)) によって変形硬化率を測定した (試片の厚さ = 0.3 mm)。

20

【0195】

前記結果を下記表 2 に示した。また、実施例 1、2、および比較例 1 ~ 6 で製造した共重合体の GPC カーブを図 1 ~ 図 8 に示し、実施例 1、2、および比較例 1 ~ 6 で製造した共重合体のせん断速度 (shear rate) によるせん断粘度の変化を観察したグラフを図 9 に示した。

【0196】

30

40

50

【表 2】

[表 2]

	共単量 体種類	密度 (g/cm ³)	MI _{2.16} (g/10min)	HLMI (g/10min)	MFRR	PDI	Mw (g/mol) k=10 ³	FNCT (時間)	BOCD インデックス	η_{1000} (Pa·s)	S. H. (MPa)
実施例 1	1-C6	0.945	0.21	16.9	104	12.7	210k	2000	4.4	340	21.8
実施例 2	1-C6	0.946	0.13	24.5	100	14.7	235k	2300	3.8	380	22.2
比較例 1	1-C6	0.947	0.18	18.6	103	17.0	200k	2000	3.4	415	21.5
比較例 2	1-C4	0.948	0.12	9.6	83	18.5	210k	800	2.5	430	21.0
比較例 3	1-C4	0.943	0.064	7.6	120	21.2	270k	1200	1.7	430	21.1
比較例 4	1-C6	0.947	0.20	14.0	70	10.8	160	100	1.1	465	20.1
比較例 5	1-C4	0.945	0.17	13.9	82	10.4	170k	400	0.9	445	20.4
比較例 6	1-C6	0.942	0.021	1.37	65	7.2	295k	>3000	2.6	525	22.5

10

20

【0197】

実験結果、実施例 1 および 2 のエチレン / 1 - ヘキセン共重合体は、比較例と比較して広い分子量分布と共に高い B O C D インデックスおよび低いせん断粘度を示し、これから優れた長期物性と加工性を示すのを予想することができる。

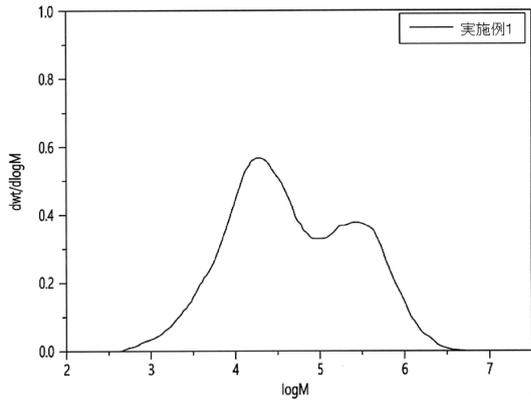
30

40

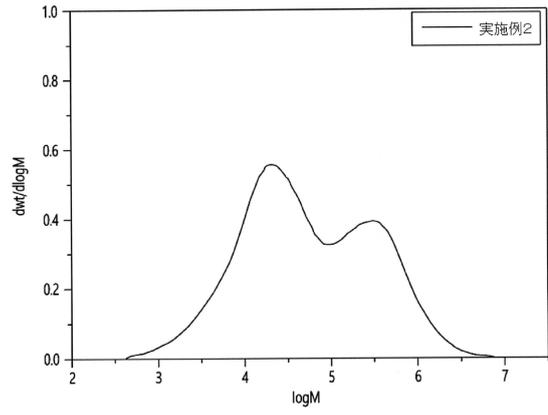
50

【 面 】

【 1 】

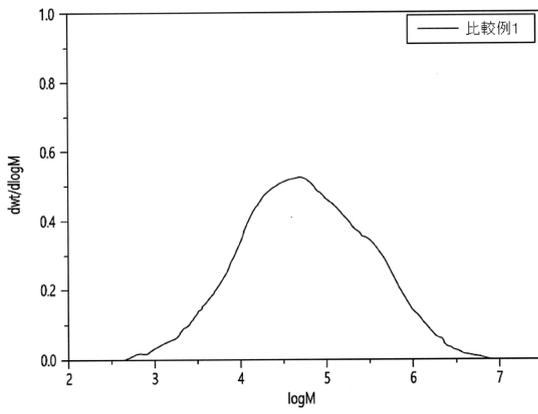


【 2 】

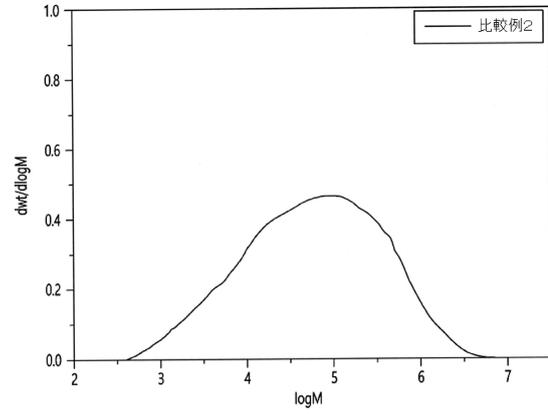


10

【 3 】



【 4 】



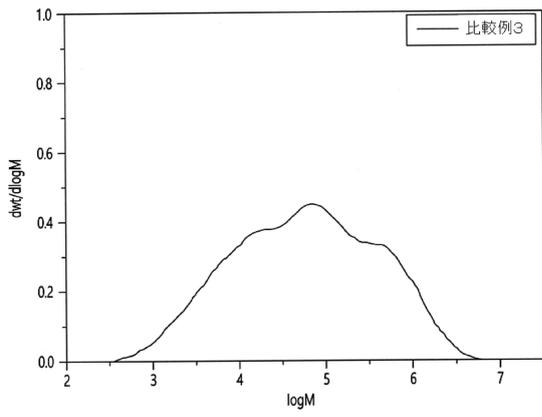
20

30

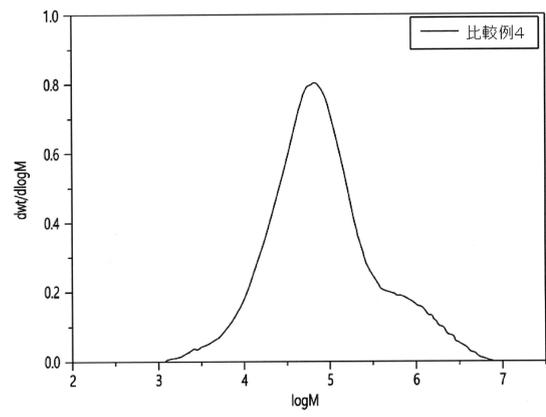
40

50

【 図 5 】

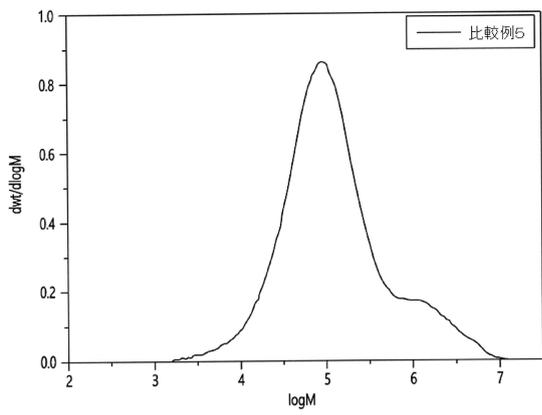


【 図 6 】

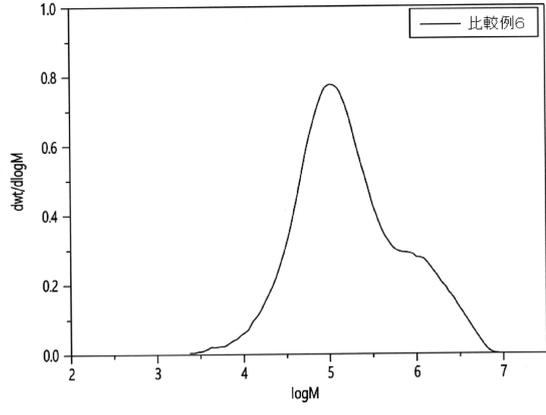


10

【 図 7 】



【 図 8 】



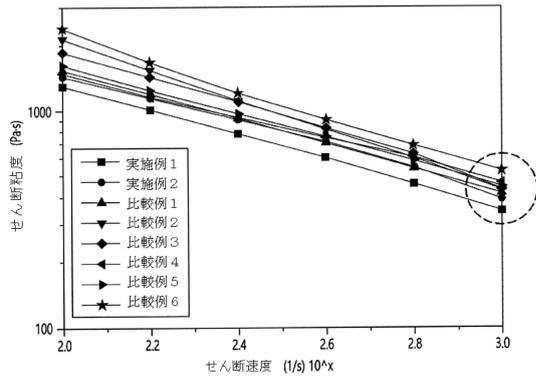
20

30

40

50

【 9】



10

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 ジンヨン・クァク

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

(72)発明者 ジェヨン・チョ

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

(72)発明者 ボグ・キ・ホン

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

(72)発明者 デシク・ホン

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

審査官 堀 洋樹

(56)参考文献 特表2009-504901(JP,A)

特開平11-189605(JP,A)

米国特許第06221982(US,B1)

特表2017-526773(JP,A)

特表2017-530201(JP,A)

米国特許出願公開第2021/0032449(US,A1)

米国特許出願公開第2021/0121006(US,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 4/00 - 246/00

C08L 1/00 - 101/14

CAplus/REGISTRY(STN)