

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6482564号
(P6482564)

(45) 発行日 平成31年3月13日 (2019. 3. 13)

(24) 登録日 平成31年2月22日 (2019. 2. 22)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 210/16 (2006.01) CO8F 210/16
CO8F 4/6592 (2006.01) CO8F 4/6592

請求項の数 9 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2016-547588 (P2016-547588)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成27年12月7日 (2015. 12. 7)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2017-536422 (P2017-536422A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成29年12月7日 (2017. 12. 7)		ンポーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/013328	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開番号	W02016/093580		特許業務法人池内アンドパートナーズ
(87) 国際公開日	平成28年6月16日 (2016. 6. 16)	(72) 発明者	キム、チュンース
審査請求日	平成29年9月13日 (2017. 9. 13)		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ
(31) 優先権主張番号	10-2014-0174985		ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
(32) 優先日	平成26年12月8日 (2014. 12. 8)		・パーク
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	ソン、スンホ
(31) 優先権主張番号	10-2015-0161159		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ
(32) 優先日	平成27年11月17日 (2015. 11. 17)		ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工性に優れたエチレン／アルファ－オレフィン共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

密度 (g / cm^3) が $0.930 \sim 0.950$ であり、
 MFR_5 ($g / 10min$ 、 190 で ASTM 1238 によって測定) が $0.1 \sim 5$
 であり、
 熔融流動率比 ($MFR_{21.6} / MFR_5$ 、 190 で ASTM 1238 によって測定) が
 $10 \sim 200$ であり、
 周波数 (frequency、 [rad / s]) に応じた複素粘度 (complex
 viscosity、 * [$Pa \cdot s$]) グラフを、下記数式1の Power Law
 にフィッティングした時、 C_1 値が $250,000 \sim 400,000$ であり、 C_2 値が $-0.7 \sim -0.5$
 であり、下記数式2の Cross Model にフィッティングした時、
 C_1 値が $1,500,000 \sim 2,500,000$ であり、 C_2 値が $3 \sim 10$ であり、 C_3
 値が $0.2 \sim 0.3$ である、エチレン／アルファ－オレフィン共重合体。

【数 2】

[数式 1]

$$y = c_1 x^{c_2}$$

[数式 2]

$$y = \frac{c_1}{1 + (c_2 x)^{(1 - c_3)}}$$

10

【請求項 2】

前記数式 2 において、 x が 800 の時、 y の値が 3,000 ~ 5,000 であることを特徴とする、請求項 1 に記載のエチレン/アルファ - オレフィン共重合体。

【請求項 3】

y の値が 4,000 ~ 4,900 であることを特徴とする、請求項 2 に記載のエチレン/アルファ - オレフィン共重合体。

20

【請求項 4】

前記数式 2 において、 x が 1,200 の時、 y の値が 3,000 ~ 3,800 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のエチレン/アルファ - オレフィン共重合体。

【請求項 5】

y の値が 3,000 ~ 3,700 であることを特徴とする、請求項 4 に記載のエチレン/アルファ - オレフィン共重合体。

【請求項 6】

前記数式 2 の C_2 値が 5 ~ 8 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のエチレン/アルファ - オレフィン共重合体。

30

【請求項 7】

前記エチレン/アルファ - オレフィン共重合体は、重量平均分子量 (g/mol) が 10,000 ~ 400,000 であり、分子量分布 (M_w/M_n 、 PDI) が 5 ~ 30 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のエチレン/アルファ - オレフィン共重合体。

【請求項 8】

前記アルファ - オレフィンは、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、および 1 - エイコセンから構成される群より選択されるいずれか 1 つ以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のエチレン/アルファ - オレフィン共重合体。

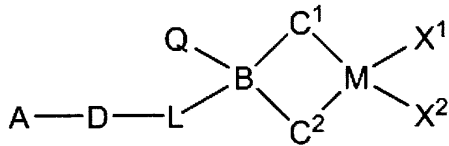
40

【請求項 9】

下記化学式 1 で表される第 1 メタロセン化合物 1 種以上；および下記化学式 3 ~ 5 で表される化合物の中から選択される第 2 メタロセン化合物 1 種以上の存在下、エチレンおよびアルファ - オレフィンを重合させることによって前記エチレン/アルファ - オレフィン共重合体を製造することを特徴とする、エチレン/アルファ - オレフィン共重合体の製造方法。

【化5 1】

[化学式1]



10

前記化学式1において、

Aは、水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{6-20} アリール、 C_{7-20} アルキルアリール、 C_{7-20} アリールアルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルコシアルキル、 C_{3-20} ヘテロシクロアルキル、または C_{5-20} ヘテロアリールであり；

Dは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ 、または $-Si(R)(R')$ であり、ここで、RおよびR'は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、または C_{6-20} アリールであり；

Lは、 C_{1-10} 直鎖もしくは分枝鎖アルキレンであり；

Bは、炭素、シリコン、またはゲルマニウムであり；

Qは、水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{6-20} アリール、 C_{7-20} アルキルアリール、または C_{7-20} アリールアルキルであり；

Mは、4族遷移金属であり；

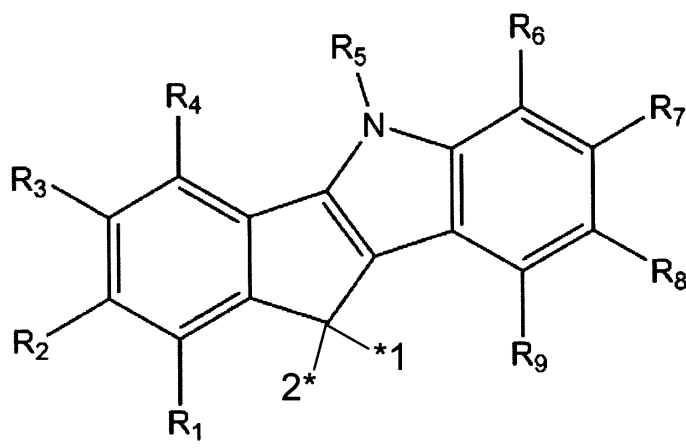
X^1 および X^2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{6-20} アリール、ニトロ、アミド、 C_{1-20} アルキルシリル、 C_{1-20} アルコキシ、または C_{1-20} スルホネートであり；

C^1 および C^2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、下記化学式2 a、化学式2 bまたは下記化学式2 cのうちの1つで表され(ただし、式中*1および*2で示す結合は結合手である)、ただし、 C^1 および C^2 が全て化学式2 cの場合は除き；

20

【化5 2】

[化学式2 a]

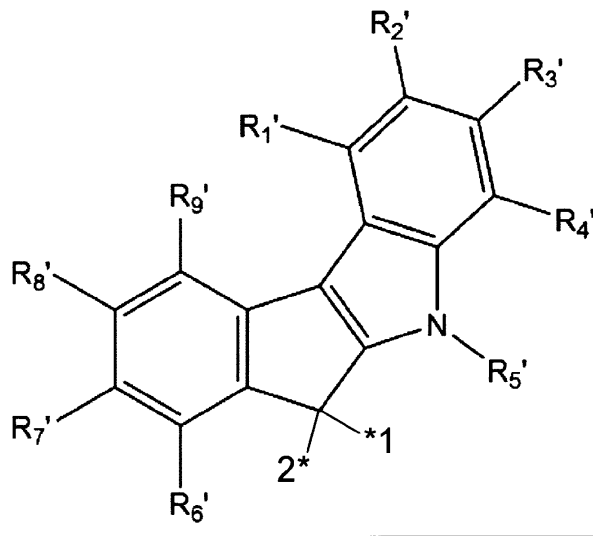


30

40

【化53】

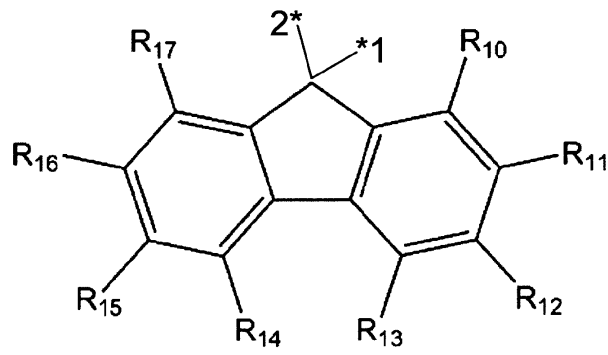
[化学式2b]



10

【化54】

[化学式2c]



20

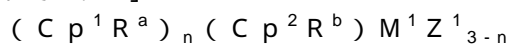
30

前記化学式2a、2bおよび2cにおいて、

$R_1 \sim R_{17}$ および $R_1' \sim R_9'$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルキルシリル、 C_{1-20} シリルアルキル、 C_{1-20} アルコキシシリル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{7-20} アルキルアリール、または C_{7-20} アリールアルキルであり、前記 $R_{10} \sim R_{17}$ のうちの互いに隣接する2個以上が互いに連結されて置換もしくは非置換の脂肪族または芳香族環を形成してもよく；

40

[化学式3]



前記化学式3において、

M^1 は、4族遷移金属であり；

Cp^1 および Cp^2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1~20の炭化水素で置換されてもよいし；

R^a および R^b は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{2-20} アルコキシアルキル、 C_{6-20} アリール、 C_{6-10} アリールオキシ

50

、 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、または C_{2-10} アルキニルであり；

Z^1 は、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-10} 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、置換されているか置換されていない C_{1-20} アルキリデン、置換されているか置換されていないアミノ、 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；

[化学式 4]



前記化学式 4 において、

M^2 は、4 族遷移金属であり；

$C p^3$ および $C p^4$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1 ~ 20の炭化水素で置換されてもよいし；

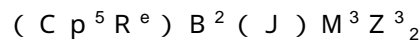
R^c および R^d は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{2-20} アルコキシアルキル、 C_{6-20} アリール、 C_{6-10} アリールオキシ、 C_{2-20} アルケニル、 C_{7-40} アルキルアリール、 C_{7-40} アリールアルキル、 C_{8-40} アリールアルケニル、または C_{2-10} アルキニルであり；

Z^2 は、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-10} 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、置換されているか置換されていない C_{1-20} アルキリデン、置換されているか置換されていないアミノ、 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；

B^1 は、 $C p^3 R^c$ 環と $C p^4 R^d$ 環を架橋結合させるか、1つの $C p^4 R^d$ 環を M^2 に架橋結合させる、炭素、ゲルマニウム、ケイ素、リン、または窒素原子含有ラジカルの中の1つ以上またはこれらの組み合わせであり；

m は、1または0であり；

[化学式 5]



前記化学式 5 において、

M^3 は、4 族遷移金属であり；

$C p^5$ は、シクロペンタジエニル、インデニル、4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1 ~ 20の炭化水素で置換されてもよいし；

R^e は、水素、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{2-20} アルコキシアルキル、 C_{6-20} アリール、 C_{6-10} 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、または C_{2-10} アルキニルであり；

Z^3 は、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-10} 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、置換されているか置換されていない C_{1-20} アルキリデン、置換されているか置換されていないアミノ、 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；

B^2 は、 $C p^5 R^e$ 環と J を架橋結合させる、炭素、ゲルマニウム、ケイ素、リン、または窒素原子含有ラジカルの中の1つ以上またはこれらの組み合わせであり；

J は、 NR^f 、 O 、 PR^f 、および S からなる群より選択されたいずれか1つであり、前記 R^f は、 C_{1-20} のアルキル、アリール、置換されたアルキル、または置換されたアリールである。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願との相互参照]

10

20

30

40

50

本出願は、2014年12月8日付の韓国特許出願第10-2014-0174985号、および2015年11月17日付の韓国特許出願第10-2015-0161159号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

[技術分野]

本発明は、加工性に優れたエチレン/アルファ-オレフィン共重合体に関する。

【背景技術】

【0003】

オレフィン重合触媒系は、チーグラナータおよびメタロセン触媒系に分類することができ、これら2つの高活性触媒系はそれぞれの特徴に合わせて発展してきた。チーグラナータ触媒は、50年代に発明されて以来、既存の商業プロセスに幅広く適用されてきたが、活性点が多数混在する多活性点触媒(multi-site catalyst)であるため、重合体の分子量分布が広いことが特徴であり、共単量体の組成分布が均一でなく、所望の物性確保に限界がある問題があった。

10

【0004】

一方、メタロセン触媒は、遷移金属化合物が主成分の主触媒と、アルミニウムが主成分の有機金属化合物の助触媒との組み合わせからなり、このような触媒は均一系錯体触媒で単一活性点触媒(single site catalyst)であり、単一活性点特性により分子量分布が狭く、共単量体の組成分布が均一な高分子が得られ、触媒のリガンド構造の変形および重合条件の変更により高分子の立体規則度、共重合特性、分子量、結晶化度などを変化させられる特性を持っている。

20

【0005】

米国特許第5,914,289号(特許文献1)には、それぞれの担体に担持されたメタロセン触媒を用いて高分子の分子量および分子量分布を制御する方法が記載されているが、担持触媒の製造時に使用された溶媒の量および製造時間が多く所要し、使用されるメタロセン触媒を担体にそれぞれ担持させなければならない煩わしさが伴った。

【0006】

大韓民国特許出願番号第10-2003-0012308号には、担体に二重核メタロセン触媒と単一核メタロセン触媒を活性化剤と共に担持して、反応器内の触媒の組み合わせを変化させて重合することによって、分子量分布を制御する方策を開示している。しかし、このような方法は、それぞれの触媒の特性を同時に実現するのに限界があり、また、完成した触媒の担体成分からメタロセン触媒部分が遊離して、反応器にファウリング(fouling)を誘発するという欠点がある。

30

【0007】

したがって、上記の欠点を解決するために、簡便に活性に優れた混成担持メタロセン触媒を製造して、所望の物性のオレフィン系重合体を製造する方法への要求が続いている。

【0008】

一方、線状低密度ポリエチレンは、重合触媒を用いて、低圧でエチレンとアルファオレフィンを共重合して製造され、分子量分布が狭く一定の長さの短鎖分枝を有し、長鎖分枝がない樹脂である。線状低密度ポリエチレンフィルムは、一般のポリエチレンの特性と共に、破断強度と伸び率が高く、引裂強度、落錘衝撃強度などに優れ、既存の低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンの適用が難しいストレッチフィルム、オーバーラップフィルムなどへの使用が増加している。

40

【0009】

しかし、1-ブテンまたは1-ヘキセンを共単量体として使用する線状低密度ポリエチレンは、大部分が単一気相反応器または単一ループスラリー反応器で製造され、1-オクテン共単量体を使用する工程に比べて生産性は高いものの、このような製品も、使用触媒技術および工程技術の限界により、物性が1-オクテン共単量体の使用時より大きく劣り、分子量分布が狭くて加工性が不良である問題がある。このような問題の改善のために多

50

くの努力が進められており、米国特許第4,935,474号(特許文献2)には、2種またはそれ以上のメタロセン化合物が使用され、広い分子量分布を有するポリエチレンの製造法について報告されている。米国特許第6,828,394号(特許文献3)には、共単量体の結合性が良いものとそうでないものを混合使用して、加工性に優れ、特にフィルム用に適したポリエチレンの製造方法について報告されている。また、米国特許第6,841,631号(特許文献4)、米国特許第6,894,128号(特許文献5)には、少なくとも2種のメタルコンパウンドが使用されたメタロセン系触媒で二峰または多峰分子量分布を有するポリエチレンを製造して、フィルム、ブローモールドディング、パイプなどの用途への適用が可能であると報告されている。しかし、これらの製品は、加工性は改善されたものの、単位粒子内の分子量別の分散状態が均一でなく、比較的良好な押出条件においても押出外観が粗く物性が安定的でない問題がある。

10

【0010】

このような背景から、物性と加工性との間のバランスの取れた、より優れた製品の製造が絶えず要求されており、特に加工性に優れたポリエチレン共重合体の必要性がさらに要求される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第5,914,289号明細書

【特許文献2】米国特許第4,935,474号明細書

【特許文献3】米国特許第6,828,394号明細書

【特許文献4】米国特許第6,841,631号明細書

【特許文献5】米国特許第6,894,128号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記の従来技術の問題を解決するために、本発明は、加工性に優れたエチレン/アルファ-オレフィン共重合体を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記の課題を解決するために、本発明は、下記の条件を満足するエチレン/アルファ-オレフィン共重合体を提供する：

密度(g/cm^3)が $0.930 \sim 0.950$ であり、

MFR_5 ($g/10min$ 、 190 でASTM1238によって測定)が $0.1 \sim 5$ であり、

熔融流動率比($MFR_{21.6}/MFR_5$ 、 190 でASTM1238によって測定)が $10 \sim 200$ であり、

周波数(frequency、 $[rad/s]$)に応じた複素粘度(complex viscosity、 $*[Pa \cdot s]$)グラフを、下記数式1のPower Lawにフィッティングした時、 C_1 値が $250,000 \sim 400,000$ であり、 C_2 値が $-0.7 \sim -0.5$ であり、下記数式2のCross Modelにフィッティングした時、 C_1 値が $1,500,000 \sim 2,500,000$ であり、 C_2 値が $3 \sim 10$ であり、 C_3 値が $0.2 \sim 0.3$ である、エチレン/アルファ-オレフィン共重合体。

40

【0014】

【数 1】

[数式 1]

$$y = c_1 x^{c_2}$$

[数式 2]

$$y = \frac{c_1}{1 + (c_2 x)^{(1 - c_3)}}$$

10

【0015】

完全な弾性の物質は、弾性剪断応力 (elastic shear stress) に比例して変形が発生し、これをフックの法則という。また、純粋な粘性の液体の場合、粘性剪断応力 (viscous shear stress) に比例して変形が発生し、これをニュートンの法則という。完全な弾性の物質は弾性エネルギーが蓄積されて弾性剪断応力が除去されると、変形が再び回復でき、完全な粘性の物質はエネルギーが変形で全て消滅するため、粘性剪断応力が除去されても変形が回復しない。また、物質自体の粘性が変化しない。

【0016】

20

しかし、高分子は、熔融状態で完全な弾性の物質と粘性の液体の中間程度の性質を有するが、これを粘弾性 (viscoelasticity) という。つまり、高分子は、熔融状態で剪断応力を受けると、変形が剪断応力に比例せず、また、剪断応力に応じて粘性が変化する特性があり、これを非ニュートン流体ともいう。このような特性は、高分子が巨大な分子の大きさと複雑な分子間構造を有して、剪断応力に応じた変形の複雑性に起因する。

【0017】

特に、高分子を用いて成形品を製造する場合に、非ニュートン流体の有する特性の中でも剪断流動化現象 (shear thinning) が重要に考慮される。剪断流動化現象とは、剪断速度 (shear rate) が増加するに伴って高分子の粘性が減少する現象を意味するが、このような剪断流動化特性によって高分子の成形方法が決定される。特に、本発明のように、大口径パイプや複合管のように大きな成形品や高速度の高分子押出が必要な成形品の製造時、相当な圧力が熔融高分子に加わらなければならないことから、剪断流動化特性を示さなければ、このような成形品の製造が難しいので、剪断流動化特性が重要に考慮される。

30

【0018】

そこで、本発明では、周波数 (frequency、[rad/s]) に応じた複素粘度 (complex viscosity、* [Pa.s]) グラフを通して剪断流動化特性を測定する。

【0019】

40

前記数式 1 および数式 2 は、本発明に係るエチレン/アルファ - オレフィン共重合体の剪断流動化特性を定量的に評価するためのモデルであり、また、周波数に応じた複素粘度データを適用して高い周波数での複素粘度を予測するためのものである。

【0020】

まず、前記数式 1 は、Power Law モデルであって、x は周波数を、y は複素粘度を意味し、2 つの変数である C_1 と C_2 が要求される。 C_1 は粘稠度指数 (consistency index) といい、 C_2 は CV index というが、 C_2 値はグラフの傾きを意味する。低い周波数で複素粘度が高いほど物性が良く、高い周波数で複素粘度が低いほど加工性が良いので、 C_2 値が小さいほど、つまり、グラフの負の傾きが大きいほど、好ましい。

50

【0021】

また、前記数式2は、Cross Modelであって、 x は周波数を、 y は複素粘度を意味し、3つの変数である C_1 、 C_2 および C_3 が要求される。 C_1 はゼロ剪断粘度(zero-shear viscosity)、 C_2 は物質定数(material constant)、 C_3 は流動指数(flow behavior index)といい、特に C_3 値が小さいほど、つまり、グラフの負の傾きが大きいほど、高い周波数での複素粘度が低くて剪断流動化特性に優れている。

【0022】

前記周波数に応じた複素粘度グラフを、前記数式1および2にフィッティングする方法として、TA InstrumentsのARES測定プログラムであるTA Orchestratorを用いることができる。

10

【0023】

そこで、本発明に係るエチレン/アルファ-オレフィン共重合体の前記周波数に応じた複素粘度グラフを、前記数式1のPower Lawにフィッティングした時、 C_2 値が $-0.7 \sim -0.5$ であり、前記数式2のCross Modelにフィッティングした時、 C_3 値が $0.2 \sim 0.3$ であることを特徴とする。

【0024】

また、前記数式2の C_1 値は、ゼロ剪断粘度であって、好ましくは $1,500,000 \sim 2,500,000$ の範囲の値を有する。 $2,500,000$ 超過の場合、ゼロ剪断粘度値が高すぎて、高い周波数での複素粘度値が高くなり、 $1,500,000$ 未満の場合、前記数式2のグラフの負の傾きが低くなって、同じく高い周波数での複素粘度値が高くなる。

20

【0025】

さらに、前記数式2の C_2 値は、物質定数であって、 $3 \sim 10$ の範囲の値を有し、好ましくは、 $5 \sim 8$ の範囲の値を有する。

【0026】

また、前記得られた C_1 、 C_2 および C_3 値を前記数式2に代入して高い周波数、つまり、 800 rad/s および $1,200 \text{ rad/s}$ での複素粘度値を予測して、本発明に係るエチレン/アルファ-オレフィン共重合体の剪断流動化特性を予測することができる。

【0027】

具体的には、前記数式2において、 x が 800 の時、 y の値が $3,000 \sim 5,000$ であることを特徴とする。より好ましくは、前記数式2において、 x が 800 の時、 y の値が $4,000 \sim 4,900$ であり、最も好ましくは、 $4,000 \sim 4,500$ である。

30

【0028】

また、前記数式2において、 x が $1,200$ の時、 y の値が $3,000 \sim 3,800$ であることを特徴とする。より好ましくは、前記数式2において、 x が $1,200$ の時、 y の値が $3,000 \sim 3,700$ であり、最も好ましくは、 $3,000 \sim 3,200$ である。

【0029】

本発明の一実施形態によれば、前記数式2において、 x が 800 および $1,200$ の時、それぞれ複素粘度値が比較例に比べて低くなり、これは、本発明に係るエチレン/アルファ-オレフィン共重合体が高い剪断速度で粘性が低くて加工性が顕著に優れていることを意味する。

40

【0030】

好ましくは、前記エチレン/アルファ-オレフィン共重合体は、密度(g/cm^3)が 0.931 以上、 0.932 以上、 0.933 以上、 0.934 以上、 0.935 以上、 0.936 以上、 0.937 以上、 0.938 以上、 0.939 以上、 0.940 以上、 0.941 以上、または 0.942 以上であり、 0.949 以下、 0.948 以下、 0.947 以下、 0.946 以下、または 0.945 以下である。

【0031】

50

また好ましくは、前記エチレン/アルファ-オレフィン共重合体は、重量平均分子量 (g/mol) が $10,000 \sim 400,000$ である。より好ましくは、前記重量平均分子量が $100,000$ 以上、 $120,000$ 以上、 $140,000$ 以上、 $160,000$ 以上、 $180,000$ 以上、または $200,000$ 以上であり、 $380,000$ 以下、 $360,000$ 以下、 $340,000$ 以下、 $320,000$ 以下、 $300,000$ 以下、 $280,000$ 以下、 $260,000$ 以下、または $240,000$ 以下である。

【0032】

また好ましくは、前記エチレン/アルファ-オレフィン共重合体は、分子量分布 (M_w/M_n 、 PDI) が $5 \sim 30$ である。より好ましくは、前記分子量分布が 7 以上、 9 以上、 11 以上、 13 以上、 15 以上、または 17 以上であり、 29 以下、 28 以下、 27 以下、 26 以下、 25 以下、 24 以下、 23 以下、または 22 以下である。

10

【0033】

前記エチレン/アルファ-オレフィンの共重合に使用可能なアルファ-オレフィンには、 1 -ブテン、 1 -ペンテン、 1 -ヘキセン、 4 -メチル- 1 -ペンテン、 1 -オクテン、 1 -デセン、 1 -ドデセン、 1 -テトラデセン、 1 -ヘキサデセン、 1 -オクタデセン、および 1 -エイコセンから構成される群より選択されるいずれか 1 つ以上のものを使用することができる。前記エチレン/アルファ-オレフィン共重合体において、アルファ-オレフィンの含有量は、約 $0.5 \sim$ 約 10 重量%、好ましくは約 $1 \sim$ 約 5 重量%であってもよいが、これに限定されるものではない。

【0034】

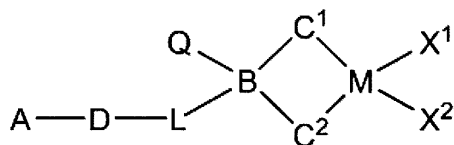
20

このようなエチレン/アルファ-オレフィン共重合体は、メタロセン触媒を用いて製造することができる。前記使用可能なメタロセン触媒は、下記化学式 1 で表される第 1 メタロセン化合物 1 種以上；および下記化学式 3 ~ 5 で表される化合物の中から選択される第 2 メタロセン化合物 1 種以上の混合物であってもよい。

【0035】

【化 1】

[化学式 1]



30

【0036】

前記化学式 1 において、

A は、水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{6-20} アリール、 C_{7-20} アルキルアリール、 C_{7-20} アリールアルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルコキシアルキル、 C_{3-20} ヘテロシクロアルキル、または C_{5-20} ヘテロアリールであり；

D は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ 、または $-Si(R)(R')$ であり、ここで、R および R' は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、または C_{6-20} アリールであり；

40

L は、 C_{1-10} 直鎖もしくは分枝鎖アルキレンであり；

B は、炭素、シリコン、またはゲルマニウムであり；

Q は、水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{6-20} アリール、 C_{7-20} アルキルアリール、または C_{7-20} アリールアルキルであり；

M は、4 族遷移金属であり；

X^1 および X^2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{6-20} アリール、ニトロ、アミド、 C_{1-20} アルキルシリル、 C_{1-20} アルコキシ、または C_{1-20} スルホネートであり；

C^1 および C^2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、下記化学式 2 a、化学式

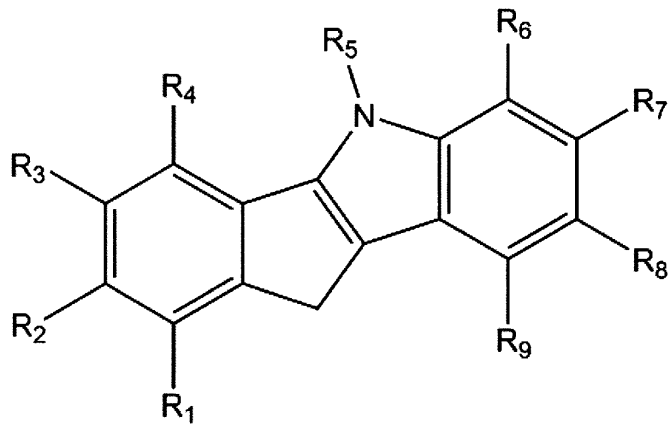
50

2 b または下記化学式 2 c のうちの 1 つで表され、ただし、C¹ および C² が全て化学式 2 c の場合は除き；

【 0 0 3 7 】

【 化 2 】

[化学式 2 a]

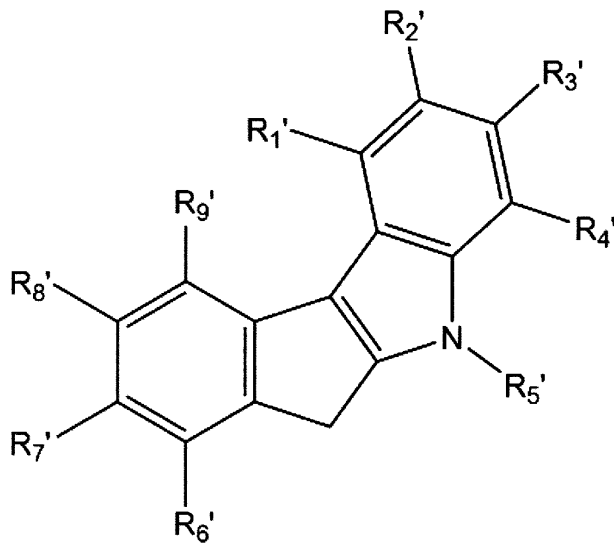


10

【 0 0 3 8 】

【 化 3 】

[化学式 2 b]



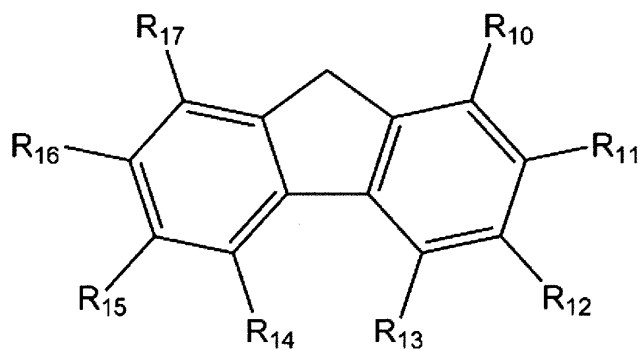
20

30

【 0 0 3 9 】

【 化 4 】

[化学式 2 c]



40

【 0 0 4 0 】

前記化学式 2 a、2 b および 2 c において、

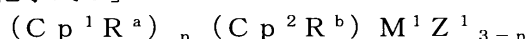
50

$R_1 \sim R_{17}$ および $R_{1'} \sim R_{9'}$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルキルシリル、 C_{1-20} シリルアルキル、 C_{1-20} アルコキシシリル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{7-20} アルキルアリール、または C_{7-20} アリールアルキルであり、前記 $R_{10} \sim R_{17}$ のうちの互いに隣接する2個以上が互いに連結されて置換もしくは非置換の脂肪族または芳香族環を形成してもよく；

【0041】

【化5】

[化学式3]



10

【0042】

前記化学式3において、

M^1 は、4族遷移金属であり；

$C p^1$ および $C p^2$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1~20の炭化水素で置換されてもよいし；

R^a および R^b は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{2-20} アルコキシアルキル、 C_{6-20} アリール、 C_{6-10} 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、または C_{2-10} アルキニルであり；

20

Z^1 は、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-10} 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、置換されているか置換されていない C_{1-20} アルキリデン、置換されているか置換されていないアミノ、 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；

【0043】

【化6】

[化学式4]



30

【0044】

前記化学式4において、

M^2 は、4族遷移金属であり；

$C p^3$ および $C p^4$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1~20の炭化水素で置換されてもよいし；

R^c および R^d は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{2-20} アルコキシアルキル、 C_{6-20} アリール、 C_{6-10} 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、または C_{2-10} アルキニルであり；

40

Z^2 は、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-10} 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、置換されているか置換されていない C_{1-20} アルキリデン、置換されているか置換されていないアミノ、 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；

B^1 は、 $C p^3 R^c$ 環と $C p^4 R^d$ 環を架橋結合させるか、1つの $C p^4 R^d$ 環を M^2 に架橋結合させる、炭素、ゲルマニウム、ケイ素、リン、または窒素原子含有ラジカルの中の1つ以上またはこれらの組み合わせであり；

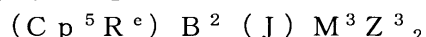
50

mは、1または0であり；

【0045】

【化7】

[化学式5]



【0046】

前記化学式5において、

M³は、4族遷移金属であり；

C p⁵は、シクロペンタジエニル、インデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル、およびフルオレニルラジカルからなる群より選択されたいずれか1つであり、これらは炭素数1~20の炭化水素で置換されてもよいし；

R^eは、水素、C₁₋₂₀アルキル、C₁₋₁₀アルコキシ、C₂₋₂₀アルコシアルキル、C₆₋₂₀アリール、C₆₋₁₀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、またはC₂₋₁₀アルキニルであり；

Z³は、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル、C₂₋₁₀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、置換されているか置換されていないC₁₋₂₀アルキリデン、置換されているか置換されていないアミノ、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；

B²は、C p⁵R^e環とJを架橋結合させる、炭素、ゲルマニウム、ケイ素、リン、または窒素原子含有ラジカルのうちの1つ以上またはこれらの組み合わせであり；

Jは、NR^f、O、PR^f、およびSからなる群より選択されたいずれか1つであり、前記R^fは、C₁₋₂₀のアルキル、アリール、置換されたアルキル、または置換されたアリールである。

【0047】

前記化学式1、3、4および5の置換基をより具体的に説明すれば下記の通りである。

【0048】

前記C₁₋₂₀アルキルとしては、直鎖もしくは分枝鎖のアルキルを含み、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルなどが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0049】

前記C₂₋₂₀アルケニルとしては、直鎖もしくは分枝鎖のアルケニルを含み、具体的には、アリル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニルなどが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0050】

前記C₆₋₂₀アリールとしては、単環もしくは縮合環のアリールを含み、具体的には、フェニル、ピフェニル、ナフチル、フェナントレニル、フルオレニルなどが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0051】

前記C₅₋₂₀ヘテロアリールとしては、単環もしくは縮合環のヘテロアリールを含み、カルバゾリル、ピリジル、キノリン、イソキノリン、チオフェニル、フラニル、イミダゾール、オキサゾリル、チアゾリル、トリアジン、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニルなどが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0052】

前記C₁₋₂₀アルコキシとしては、メトキシ、エトキシ、フェニルオキシ、シクロヘキシルオキシなどが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0053】

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

10

20

30

40

50

【0054】

前記化学式 2 a、2 b および 2 c の $R_1 \sim R_{17}$ および $R_1' \sim R_9'$ は、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、ハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリブチルシリル、トリイソプロピルシリル、トリメチルシリルメチル、メトキシ、またはエトキシであることがより好ましいが、これにのみ限定されるものではない。

【0055】

前記化学式 1 の L は、 C_{4-8} 直鎖もしくは分枝鎖アルキレンであることがより好ましいが、これにのみ限定されるものではない。また、前記アルキレン基は、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、または C_{6-20} アリールで置換もしくは非置換であってもよい。

10

【0056】

また、前記化学式 1 の A は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、メトキシメチル、*tert*-ブトキシメチル、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、テトラヒドロピラニル、またはテトラヒドロフラニルであることが好ましいが、これにのみ限定されるものではない。

【0057】

さらに、前記化学式 1 の B は、シリコンであることが好ましいが、これにのみ限定されるものではない。

【0058】

20

前記化学式 1 の第 1 メタロセン化合物は、インデノインドール (*indeno indole*) 誘導体および/またはフルオレン (*fluorene*) 誘導体がブリッジによって架橋された構造を形成し、リガンド構造にルイス塩基として作用し得る非共有電子対を有することによって、担体のルイス酸特性を有する表面に担持されて、担持の際にも高い重合活性を示す。また、電子的に豊富なインデノインドール基および/またはフルオレン基を含むことによって活性が高く、適切な立体障害とリガンドの電子的な効果によって水素反応性が低いだけでなく、水素が存在する状況でも高い活性が維持される。さらに、インデノインドール誘導体の窒素原子が育つ高分子鎖の *beta*-hydrogen を水素結合によって安定化させて *beta*-hydrogen elimination を抑制して、超高分子量のオレフィン系重合体を重合することができる。

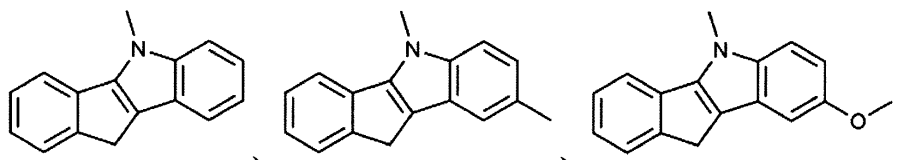
30

【0059】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式 2 a で表される化合物の具体例としては、下記構造式のうちの 1 つで表される化合物が挙げられるが、本発明がこれにのみ限定されるものではない。

【0060】

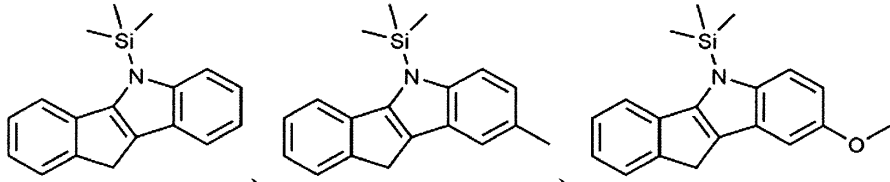
【化 8】



40

【0061】

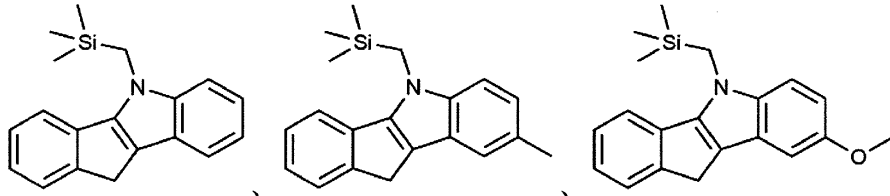
【化9】



【0062】

【化10】

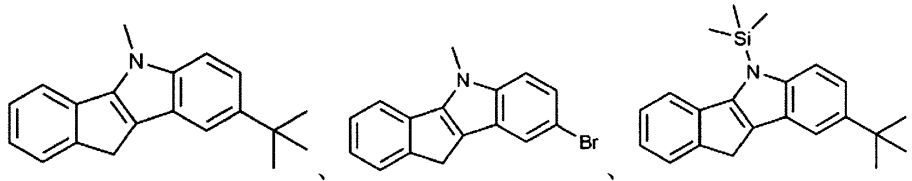
10



【0063】

【化11】

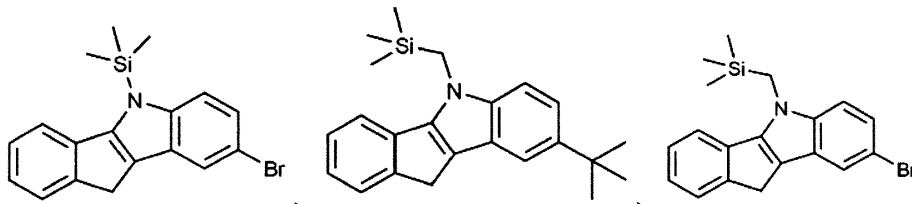
20



【0064】

【化12】

30



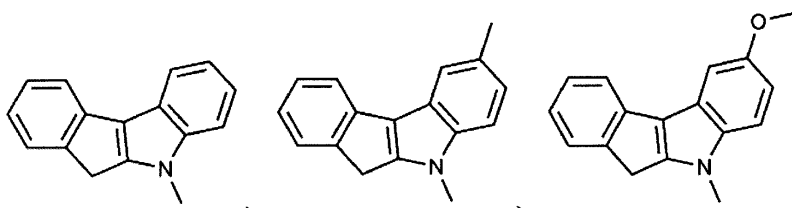
【0065】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式2bで表される化合物の具体例としては、下記構造式のうちの1つで表される化合物が挙げられるが、本発明がこれにのみ限定されるものではない。

【0066】

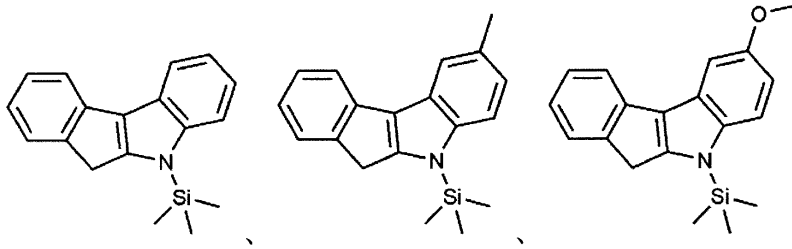
【化13】

40



【0067】

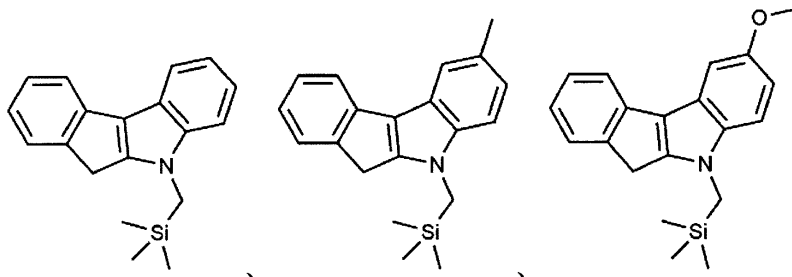
【化14】



【0068】

10

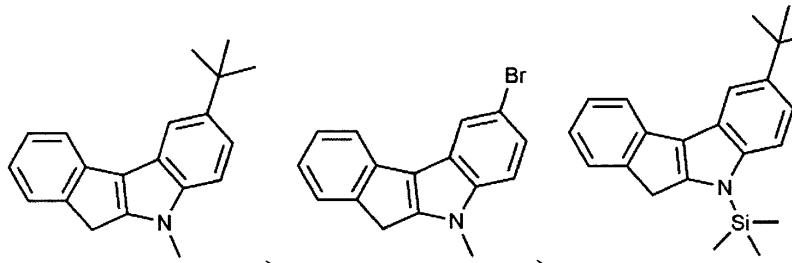
【化15】



20

【0069】

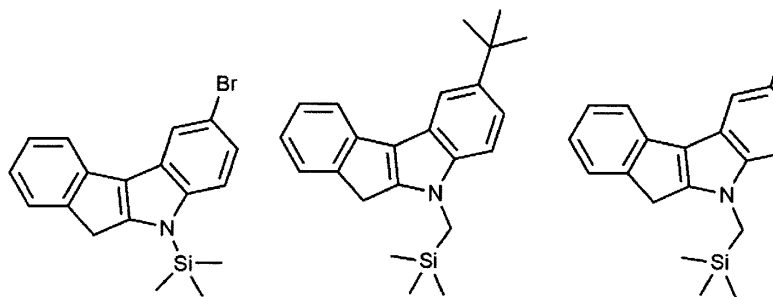
【化16】



30

【0070】

【化17】



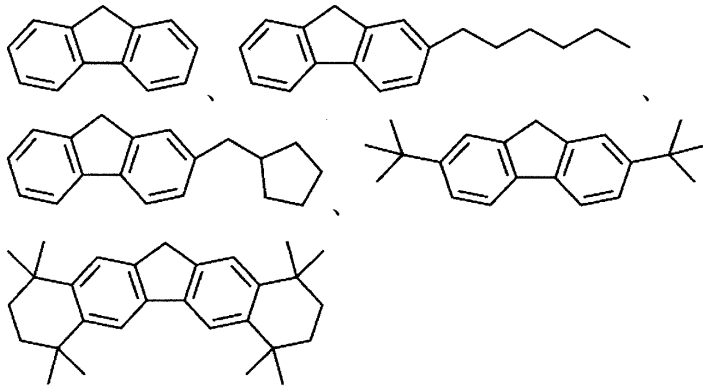
40

【0071】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式2cで表される化合物の具体例としては、下記構造式のうちの1つで表される化合物が挙げられるが、本発明がこれにのみ限定されるものではない。

【0072】

【化18】



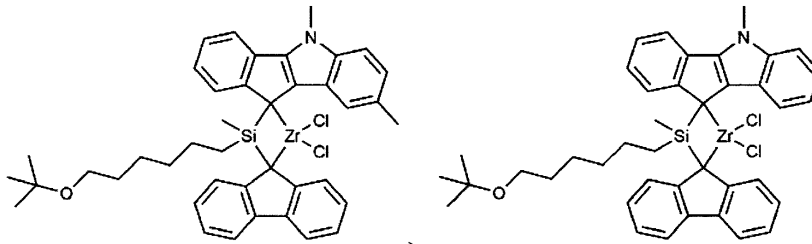
10

【0073】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式1で表される第1メタロセン化合物の具体例としては、下記構造式のうちの1つで表される化合物が挙げられるが、これにのみ限定されるものではない。

【0074】

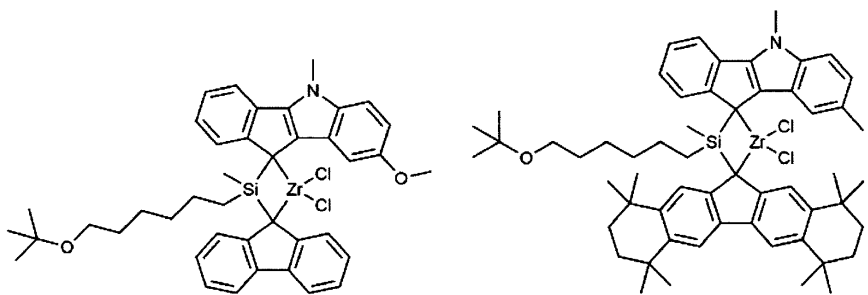
【化19】



20

【0075】

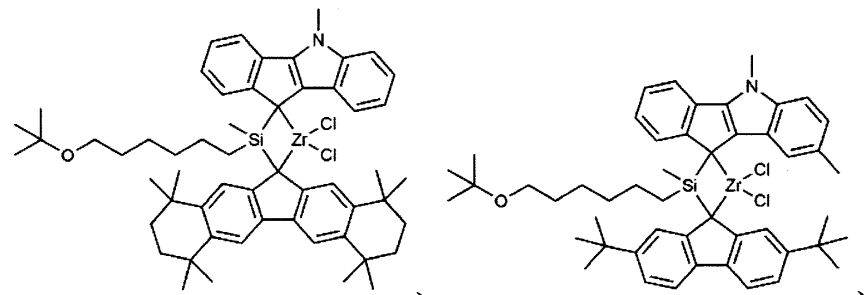
【化20】



30

【0076】

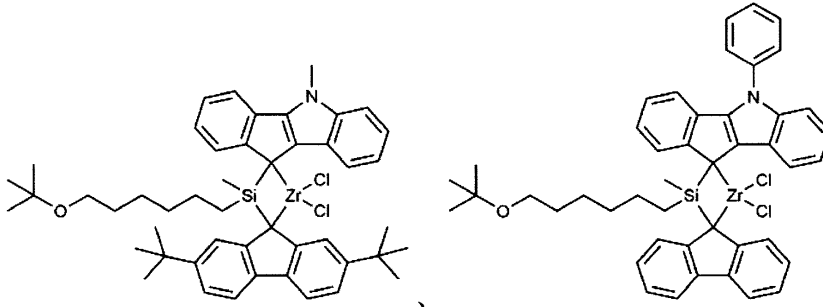
【化21】



40

【0077】

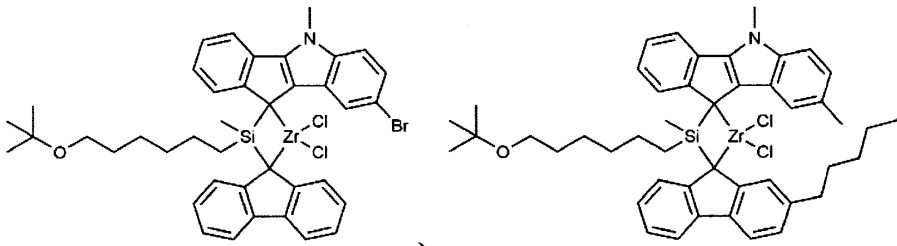
【化 2 2】



10

【 0 0 7 8】

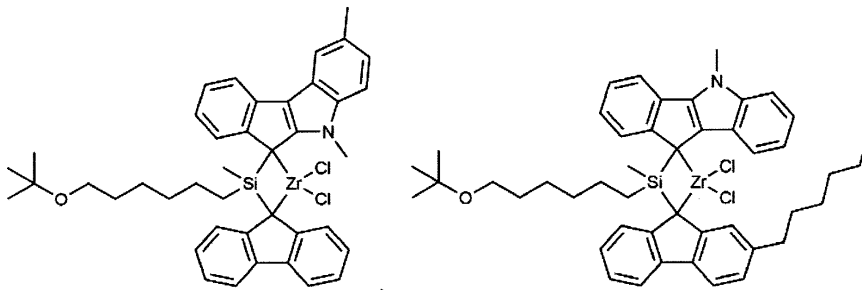
【化 2 3】



20

【 0 0 7 9】

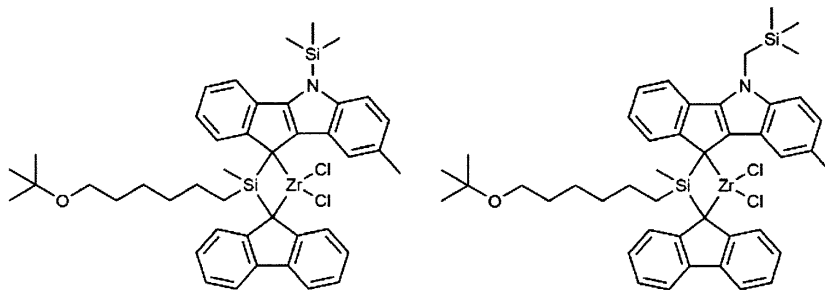
【化 2 4】



30

【 0 0 8 0】

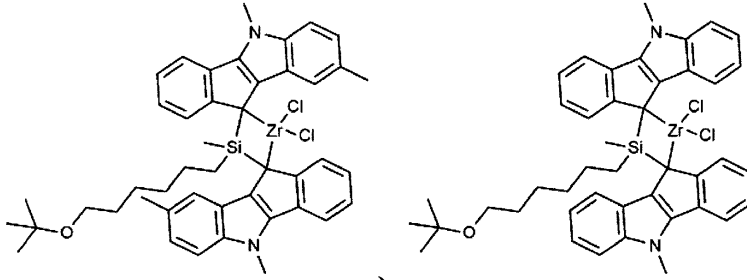
【化 2 5】



40

【 0 0 8 1】

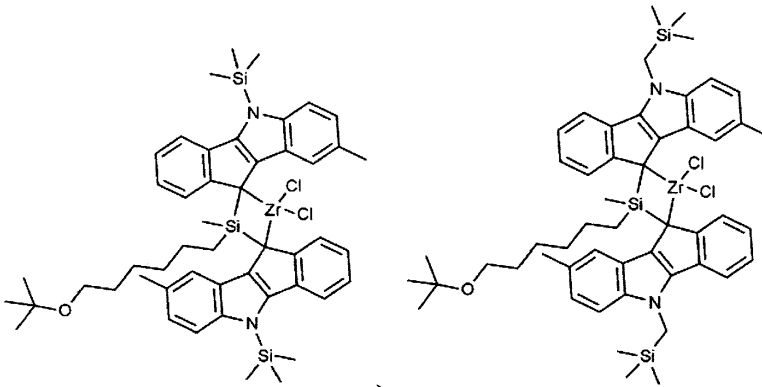
【化26】



10

【0082】

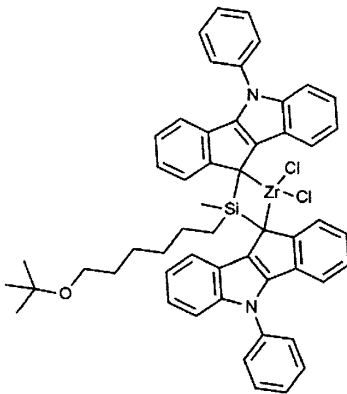
【化27】



20

【0083】

【化28】



30

【0084】

前記化学式1の第1メタロセン化合物は、活性に優れ、高分子量のエチレン/アルファ-オレフィン共重合体を重合することができる。特に、担体に担持して使用する場合にも、高い重合活性を示して、超高分子量のエチレン/アルファ-オレフィン共重合体を製造することができる。

40

【0085】

また、高分子量と同時に、広い分子量分布を有するエチレン/アルファ-オレフィン共重合体を製造するために水素を含めて重合反応を進行させる場合にも、本発明に係る化学式1の第1メタロセン化合物は、低い水素反応性を示して、依然として高い活性で超高分子量のエチレン/アルファ-オレフィン共重合体の重合が可能である。したがって、異なる特性を有する触媒と混成で使用する場合にも、活性の低下なく高分子量の特性を満足させるエチレン/アルファ-オレフィン共重合体を製造することができて、高分子のエチレン/アルファ-オレフィン共重合体を含み、かつ、広い分子量分布を有するエチレン/アルファ-オレフィン共重合体を容易に製造することができる。

50

【0086】

前記化学式1の第1メタロセン化合物は、インデノインドール誘導体および/またはフルオレン誘導体をブリッジ化合物で連結してリガンド化合物に製造した後、金属前駆体化合物を投入してメタレーション (metal lation) を行うことによって得られる。前記第1メタロセン化合物の製造方法は、後述する実施例に具体化して説明する。

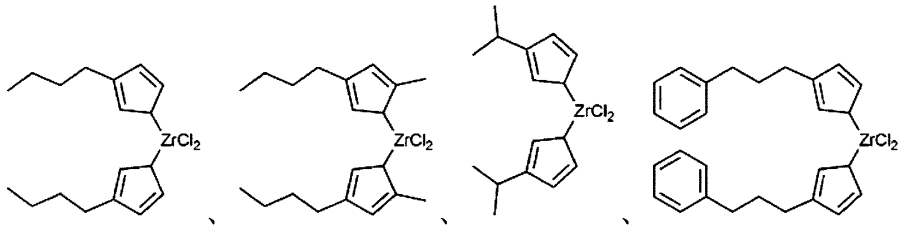
【0087】

前記化学式3で表される化合物としては、例えば、下記構造式のうちの1つで表される化合物であってもよいが、これにのみ限定されるものではない。

【0088】

【化29】

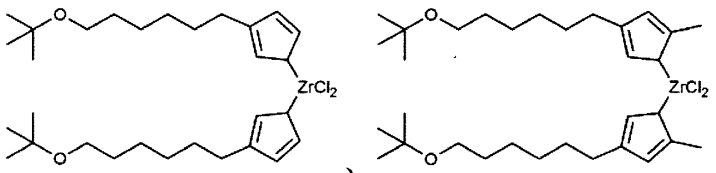
10



【0089】

【化30】

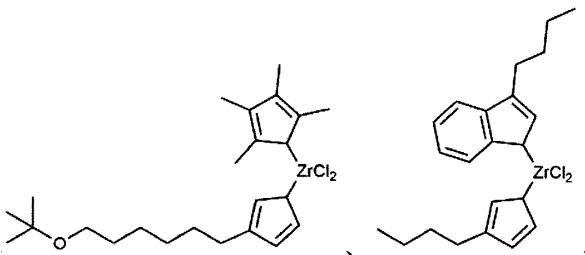
20



【0090】

【化31】

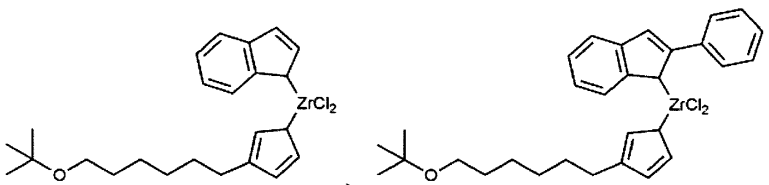
30



【0091】

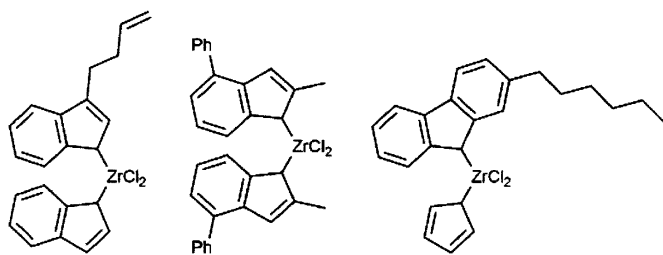
【化32】

40



【0092】

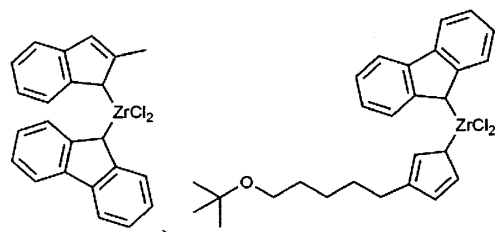
【化33】



【0093】

10

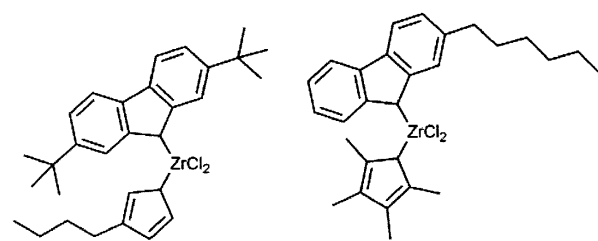
【化34】



【0094】

20

【化35】



【0095】

前記化学式4において、 m が1の場合は、 Cp^3R^c 環と Cp^4R^d 環、または Cp^4R^d 環と M^2 が B^1 によって架橋結合されたブリッジ化合物構造であることを意味し、 m が0の場合は、非架橋化合物構造を意味する。

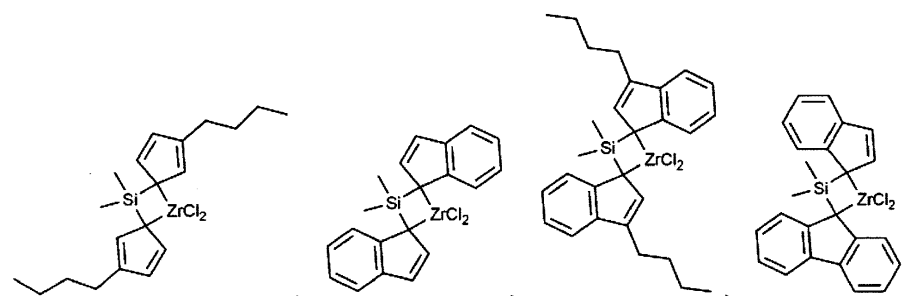
30

【0096】

前記化学式4で表される化合物としては、例えば、下記構造式のうちの1つで表される化合物であってもよいが、これにのみ限定されるものではない。

【0097】

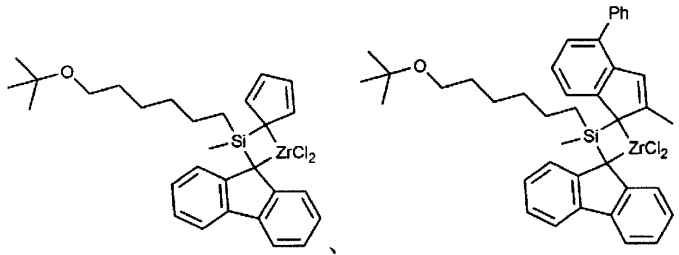
【化36】



40

【0098】

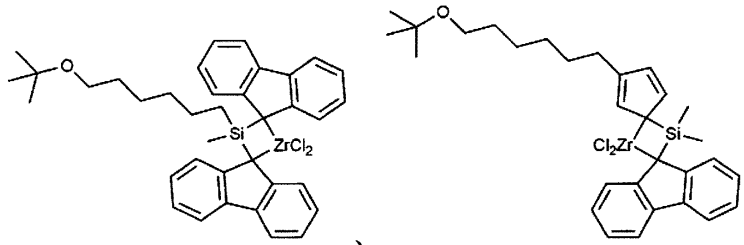
【化37】



【0099】

10

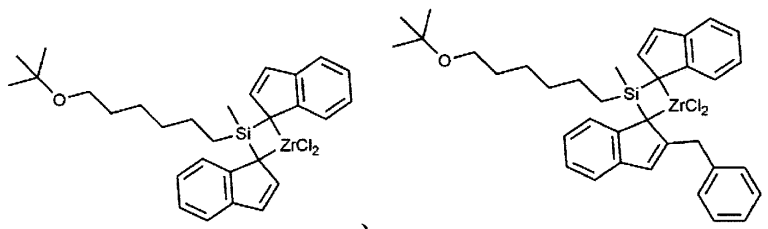
【化38】



【0100】

20

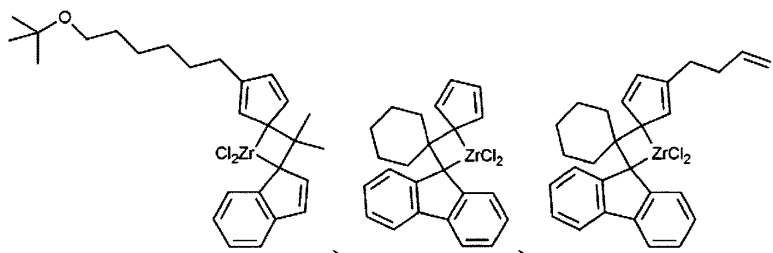
【化39】



【0101】

30

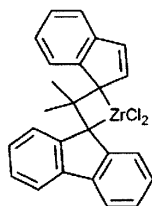
【化40】



【0102】

40

【化41】

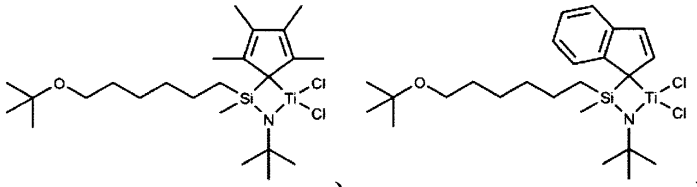


【0103】

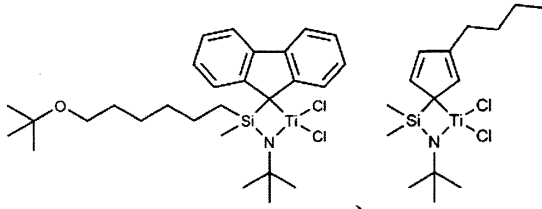
また、化学式5で表される化合物としては、例えば、下記構造式で表される化合物であってもよいが、これにのみ限定されるものではない。

50

【 0 1 0 4 】
【 化 4 2 】

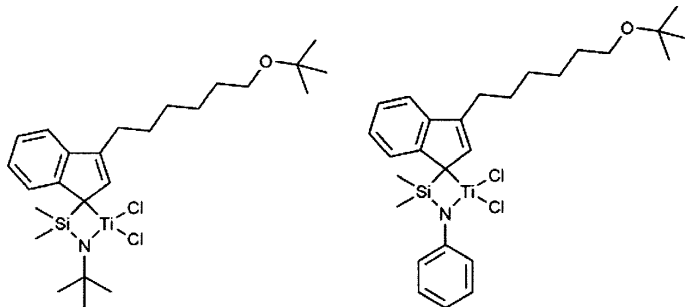


【 0 1 0 5 】
【 化 4 3 】



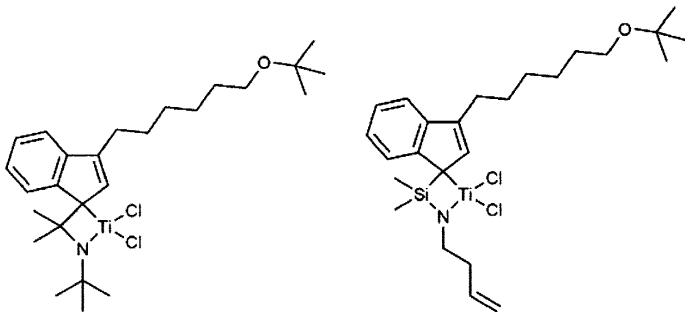
10

【 0 1 0 6 】
【 化 4 4 】



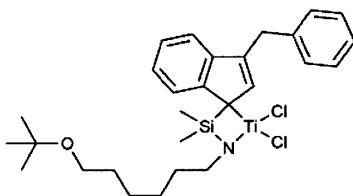
20

【 0 1 0 7 】
【 化 4 5 】



30

【 0 1 0 8 】
【 化 4 6 】



40

50

【0109】

本発明で使用されるメタロセン触媒は、前記化学式1で表される第1メタロセン化合物の1種以上、および前記化学式3～化学式5で表される化合物の中から選択される第2メタロセン化合物の1種以上を、助触媒化合物と共に担体に担持したものであってもよい。

【0110】

また、前記担持メタロセン触媒は、製造されるエチレン/アルファ-オレフィン共重合体においてLCB(Long Chain Branch)の生成を誘導することができる。

【0111】

本発明に係る担持メタロセン触媒において、前記メタロセン化合物を活性化するために担体に共に担持される助触媒としては、13族金属を含む有機金属化合物であって、一般的なメタロセン触媒下でオレフィンを重合する時に使用できるものであれば特に限定されるものではない。

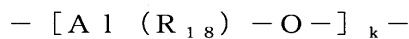
【0112】

具体的には、前記助触媒化合物は、下記化学式6のアルミニウム含有第1助触媒、および下記化学式7のボレート系第2助触媒のうちの一つ以上を含むことができる。

【0113】

【化47】

[化学式6]



10

20

【0114】

化学式6において、 R_{18} は、それぞれ独立に、ハロゲン、ハロゲン置換もしくは非置換の炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 k は、2以上の整数であり、

【0115】

【化48】

[化学式7]



【0116】

化学式7において、 T^+ は、+1価の多原子イオンであり、 B は、+3酸化状態のホウ素であり、 G は、それぞれ独立に、ヒドリド、ジアルキルアミド、ハライド、アルコキシド、アリールオキシド、ヒドロカルビル、ハロカルビル、およびハロ-置換されたヒドロカルビルからなる群より選択され、前記 G は、20個以下の炭素を有するが、ただし、1つ以下の位置において、 G は、ハライドである。

30

【0117】

このような第1および第2助触媒の使用によって、最終製造されたポリエチレン共重合体の分子量分布がより均一になるにつれ、重合活性が向上できる。

【0118】

前記化学式6の第1助触媒は、線状、円形または網状に繰り返し単位が結合されたアルキルアルミノキサン系化合物になってもよく、このような第1助触媒の具体例としては、メチルアルミノキサン(MAO)、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、またはブチルアルミノキサンなどが挙げられる。

40

【0119】

また、前記化学式7の第2助触媒は、三置換されたアンモニウム塩、またはジアルキルアンモニウム塩、三置換されたホスホニウム塩形態のボレート系化合物になってもよい。このような第2助触媒の具体例としては、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、メチルジオクタデシルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(n -ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、メチルテトラジシクロオクタデシル

50

アンモニウムテトラフェニルボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N - ジメチル(2, 4, 6 - トリメチルアニリニウム)テトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、メチルジテトラデシルアンモニウムテトラキス(ペンタフェニル)ボレート、メチルジオクタデシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(n - ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(2級 - ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチル(2, 4, 6 - トリメチルアニリニウム)テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、トリ(n - ブチル)アンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(t - ブチル)アンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、またはN, N - ジメチル - (2, 4, 6 - トリメチルアニリニウム)テトラキス - (2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレートなどの三置換されたアンモニウム塩形態のボレート系化合物；ジオクタデシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジテトラデシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのジアルキルアンモニウム塩形態のボレート系化合物；またはトリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、メチルジオクタデシルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはトリ(2, 6 - ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどの三置換されたホスホニウム塩形態のボレート系化合物などが挙げられる。

10

20

30

【0120】

本発明に係る担持メタロセン触媒において、化学式1で表される第1メタロセン化合物、または化学式3~5で表される第2メタロセン化合物に含まれる全体遷移金属対担体の質量比は、1:10~1:1,000であってもよい。前記質量比で担体およびメタロセン化合物を含む時、最適な形状を示すことができる。また、助触媒化合物対担体の質量比は、1:1~1:100であってもよい。

【0121】

本発明に係る担持メタロセン触媒において、前記担体としては、表面にヒドロキシ基を含有する担体を使用することができ、好ましくは、乾燥して表面に水分が除去された、反応性が高いヒドロキシ基とシロキサン基を有している担体を使用することができる。

40

【0122】

例えば、高温で乾燥したシリカ、シリカ - アルミナ、およびシリカ - マグネシアなどが使用され、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含有することができる。

【0123】

前記担体の乾燥温度は、200~800 が好ましく、300~600 がより好ましく、300~400 が最も好ましい。前記担体の乾燥温度が200未満の場合、水分が多すぎて表面の水分と助触媒が反応し、800を超える場合には、担体表面の気孔が合わされて表面積が減少し、また、表面にヒドロキシ基が多く無くなり、シロキサン基のみ残って助触媒との反応サイトが減少するので、好ましくない。

50

【0124】

前記担体表面のヒドロキシ基の量は、 $0.1 \sim 10 \text{ mmol/g}$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ mmol/g}$ の時、より好ましい。前記担体表面にあるヒドロキシ基の量は、担体の製造方法および条件または乾燥条件、例えば、温度、時間、真空、またはスプレー乾燥などによって調節することができる。

【0125】

前記ヒドロキシ基の量が 0.1 mmol/g 未満であれば、助触媒との反応サイトが少なく、 10 mmol/g を超えると、担体粒子の表面に存在するヒドロキシ基のほか、水分に起因するものである可能性があるので、好ましくない。

【0126】

一方、本発明に係るエチレン/アルファ-オレフィン共重合体は、上述した担持メタロセン触媒の存在下、エチレンおよびアルファ-オレフィンを重合させることによって製造することができる。

【0127】

前記重合反応は、1つの連続式スラリー重合反応器、ループスラリー反応器、気相反応器、または溶液反応器を用いて、エチレンおよびアルファ-オレフィンを共重合して進行させることができる。

【0128】

そして、前記重合温度は、約 $25 \sim 500$ 、好ましくは、約 $25 \sim 200$ 、より好ましくは、約 $50 \sim 150$ であってもよい。また、重合圧力は、約 $1 \sim 100 \text{ Kg f/cm}^2$ 、好ましくは、約 $1 \sim 50 \text{ Kg f/cm}^2$ 、より好ましくは、約 $5 \sim 30 \text{ Kg f/cm}^2$ であってもよい。

【0129】

前記担持メタロセン触媒は、炭素数 $5 \sim 12$ 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、ベンゼンのような芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロベンゼンのような塩素原子で置換された炭化水素溶媒などに溶解または希釈して注入することができる。ここで使用される溶媒は、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ことが好ましく、助触媒をさらに使用して実施することも可能である。

【0130】

本発明に係るエチレン/アルファ-オレフィン共重合体は、低分子量の高分子鎖を主に重合する化学式 3 ~ 5 の触媒と、高分子量の高分子鎖を主に重合する化学式 1 の触媒を共に使用して、エチレンおよびアルファ-オレフィン単量体を共重合して製造される。このような2種以上の触媒の相互作用によって、全体的に低分子量および分子量分布が増加する。

【0131】

その結果、前記エチレン/アルファ-オレフィン共重合体は、例えば、図1に示されているような分子量分布曲線を示すことができ、優れた加工性を示すことができる。このような物性を満足させることによって、本発明に係るエチレン/アルファ-オレフィン共重合体は、大口径パイプまたは複合管などに好ましく適用可能である。

【発明の効果】

【0132】

本発明に係るエチレン/アルファ-オレフィン共重合体は、加工性に優れ、大口径パイプまたは複合管などに適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0133】

【図1】本発明の実施例および比較例で製造した共重合体のGPCカーブを示すものである。

【図2】本発明の実施例2で製造した共重合体の周波数に応じた複素粘度グラフを、Po

10

20

30

40

50

wer LawおよびCross Modelにフィッティングした結果を示すものである。

【図3】本発明の実施例および比較例で製造した共重合体の周波数に応じた複素粘度グラフを、Cross Modelにフィッティングした結果を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0134】

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ものではない。

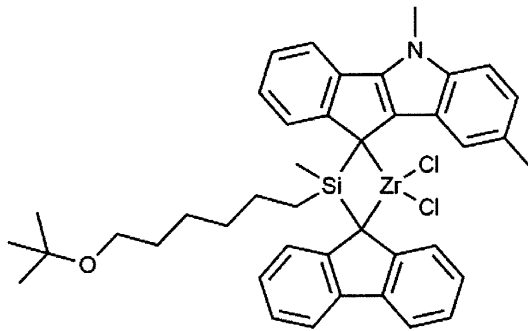
【0135】

[第1メタロセン化合物]

製造例1

【0136】

【化49】



【0137】

1-1) リガンド化合物の製造

Fluorene 2 gを5 mL MTBE、hexane 100 mLに溶かして、2.5 M n-BuLi hexane solution 5.5 mLをdry ice/acetone bathで滴加して、常温で一晩攪拌した。(6-(tert-butoxy)hexyl)dichloro(methyl)silane 3.6 gをヘキサン(hexane) 50 mLに溶かして、dry ice/acetone bath下でfluorene-Liスラリーを30分間transferして、常温で一晩攪拌した。これと同時に、5,8-dimethyl-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole (12 mmol、2.8 g)もTHF 60 mLに溶かして、2.5 M n-BuLi hexane solution 5.5 mLをdry ice/acetone bathで滴加して、常温で一晩攪拌した。fluoreneと(6-(tert-butoxy)hexyl)dichloro(methyl)silaneとの反応溶液をNMRサンプリングして反応完了を確認した後、5,8-dimethyl-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole-Li solutionをdry ice/acetone bath下でtransferした。常温で一晩攪拌した。反応後、ether/waterで抽出(extraction)して有機層の残留水分をMgSO₄で除去後、リガンド化合物(Mw 597.90、12 mmol)を得て、異性体(isomer) 2つが生成されたことを¹H-NMRで確認することができた。

【0138】

¹H NMR (500 MHz, d₆-benzene): -0.30 ~ -0.18 (3 H, d), 0.40 (2 H, m), 0.65 ~ 1.45 (8 H, m), 1.12 (9 H, d), 2.36 ~ 2.40 (3 H, d), 3.17 (2 H, m), 3.41 ~ 3.43 (3 H, d), 4.17 ~ 4.21 (1 H, d), 4.34 ~ 4.38 (1 H, d), 6.90 ~ 7.80 (15 H, m)。

10

20

30

40

50

【0139】

1-2)メタロセン化合物の製造

前記1-1で合成したリガンド化合物7.2g(12mmol)をdiethylether50mLに溶かして、2.5M n-BuLi hexane solution 11.5mLをdry ice/acetone bathで滴加して、常温で一晩撹拌した。真空乾燥して、褐色(brown color)のsticky oilを得た。トルエンに溶かしてスラリーを得た。ZrCl₄(THF)₂を準備し、トルエン50mLを入れてスラリーとして準備した。ZrCl₄(THF)₂の50mLトルエンスラリーをdry ice/acetone bathでtransferした。常温で一晩撹拌することによって、紫色(violet color)に変化した。反応溶液をフィルターしてLiClを除去した。ろ過液(filtrate)のトルエンを真空乾燥して除去した後、ヘキサンを入れて1時間sonicationした。スラリーをフィルターして、ろ過した固体(filtered solid)である暗紫色(dark violet)のメタロセン化合物6g(Mw758.02、7.92mmol、yield66mol%)を得た。¹H-NMR上で2つのisomerが観察された。

10

【0140】

¹H NMR(500MHz, CDCl₃): 1.19(9H, d), 1.71(3H, d), 1.50~1.70(4H, m), 1.79(2H, m), 1.98~2.19(4H, m), 2.58(3H, s), 3.38(2H, m), 3.91(3H, d), 6.66~7.88(15H, m)。

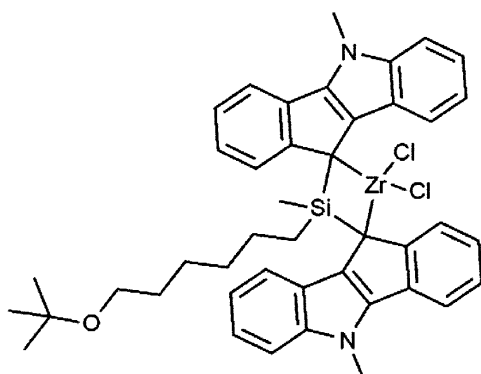
20

【0141】

製造例2

【0142】

【化50】



30

【0143】

2-1)リガンド化合物の製造

250mL flaskに、5-methyl-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole 2.63g(12mmol)を入れてTHF50mLに溶かした後、2.5M n-BuLi hexane solution 6mLをdry ice/acetone bathで滴加して、常温で一晩撹拌した。他の250mL flaskに、(6-(tert-butoxy)hexyl)dichloro(methyl)silane 1.62g(6mmol)をhexane 100mLに溶かして準備した後、dry ice/acetone bath下で5-methyl-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indoleのlithiated solutionにゆっくり滴加して、常温で一晩撹拌した。反応後、ether/waterで抽出して有機層の残留水分をMgSO₄で除去後、真空乾燥して、リガンド化合物3.82g(6mmol)を得て、これを¹H-NMRで確認した。

40

【0144】

¹H NMR(500MHz, CDCl₃): -0.33(3H, m), 0.86~1.

50

5.3 (10H, m), 1.16 (9H, d), 3.18 (2H, m), 4.07 (3H, d), 4.12 (3H, d), 4.17 (1H, d), 4.25 (1H, d), 6.95 ~ 7.92 (16H, m)。

【0145】

2-2)メタロセン化合物の製造

前記2-1で合成したリガンド化合物3.82g(6mmol)をtoluene100mLとMTBE5mLに溶かした後、2.5M n-BuLi hexane solution5.6mL(14mmol)をdry ice/acetone bathで滴加して、常温で一晩撹拌した。他のflaskに、ZrCl₄(THF)₂2.26g(6mmol)を準備し、toluene100mLを入れてスラリーとして準備した。ZrCl₄(THF)₂のtoluene slurryをlithiationされたリガンドにdry ice/acetone bathでtransferした。常温で一晩撹拌し、violet colorに変化した。反応溶液をフィルターしてLiClを除去した後、得られたる液を真空乾燥して、hexaneを入れてsonicationした。スラリーをフィルターして、filtered solidであるdark violetのメタロセン化合物3.40g(yield71.1mol%)を得た。

10

【0146】

¹H NMR(500MHz, CDCl₃): 1.74(3H, d), 0.85~2.33(10H, m), 1.29(9H, d), 3.87(3H, s), 3.92(3H, s), 3.36(2H, m), 6.48~8.10(16H, m)。

20

【0147】

[第2メタロセン化合物]

製造例3: [tBu-O-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂の製造

6-クロロヘキサノール(6-chlorohexanol)を用いて、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、これにNaCpを反応させて、t-Butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅を得た(収率60%、b.p.80/0.1mmHg)。

【0148】

また、-78でt-Butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅をTHFに溶かし、ノルマルブチルリチウム(n-BuLi)をゆっくり加えた後、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、4.50mmol)/THF(30ml)のサスペンション(suspension)溶液に予め合成されたリチウム塩(lithium salt)溶液をゆっくり加えて、室温で6時間さらに反応させた。

30

【0149】

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化合物を得た(収率92%)。

【0150】

¹H NMR(300MHz, CDCl₃): 6.28(t, J=2.6Hz, 2H), 6.19(t, J=2.6Hz, 2H), 3.31(t, 6.6Hz, 2H), 2.62(t, J=8Hz), 1.7-1.3(m, 8H), 1.17(s, 9H)

¹³C NMR(CDCl₃): 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.61, 30.14, 29.18, 27.58, 26.00。

40

【0151】

[混成担持触媒]

実施例1および2

20L sus 高圧反応器にトルエン溶液3.0kgを入れて、反応器の温度を40

50

に維持した。シリカ (Grace Davison、SP2212) 500 g を反応器に投入してシリカを十分に分散させた後、10 wt % メチルアルミノキサン (MAO) / トルエン溶液 2.78 kg を投入した後、80 に温度を上げて、200 rpm で15時間以上撹拌した。反応器の温度を再び40 に下げた後、7.5 wt % 触媒の製造例2 / トルエン溶液 300 g を反応器に投入し、1時間200 rpm で撹拌した。8.8 wt % 触媒の製造例1 / トルエン溶液 250 g を反応器に投入し、1時間200 rpm で撹拌した。触媒の製造例3 (20 g) をトルエンに溶かして反応器に投入し、2時間200 rpm で撹拌した。助触媒 (anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate) 70 g をトルエンに希釈させて反応器に投入し、15時間以上200 rpm で撹拌した。反応器の温度を常温に下げた後、撹拌を中止して30分間 settling させた後、反応溶液を decantation した。トルエンスラリーを 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分間撹拌した後、撹拌を中止し、ろ過した。反応器にヘキサン 3.0 kg を投入して10分間撹拌した後、撹拌を中止し、ろ過した。50 で4時間減圧下で乾燥して、500 g - SiO₂ 担持触媒を製造した。

【0152】

[エチレン / 1 - ブテン共重合体]

前記実施例1および2で製造したそれぞれの混成担持メタロセン触媒を、hexane slurry stirred tank process 重合器を用いて、反応器2つで bimodal 運転をしてオレフィン重合体を製造した。共単量体としては1 - ブテンを使用した。

【0153】

前記実施例1および2において、それぞれの混成担持メタロセン触媒を用いた重合条件を、下記表1にまとめて示した。

【0154】

【表1】

使用触媒	実施例1	実施例2
R1エチレン供給量 (kg/hr)	7.0	7.0
R1圧力 (kg/cm ²)	7.5	7.2
R1温度 (°C)	84.4	85.0
R1水素投入量 (g/hr)	3.10	2.44
R2エチレン供給量 (kg/hr)	6.0	6.0
R2圧力 (kg/cm ²)	4.7	4.8
R2温度 (°C)	75.2	73.0
R2 1-ブテン投入量 (g/hr)	18.0	18.0
触媒活性 (kg PE/g SiO ₂)	6.1	7.8

【0155】

[比較例1 ~ 3]

前記実施例1および2でそれぞれの混成担持メタロセン触媒を用いて製造した重合体と比較するために、密度が類似する下記の共重合体を比較例として使用した。

【0156】

比較例1 : Lyondell Basell社のHostalene 4731B

比較例2 : Total社のXRT - 70

比較例3 : 大林産業のXP9020

[共重合体の物性評価]

前記実施例で製造された共重合体および比較例の共重合体を、下記の方法で物性を評価した。

【0157】

1) 密度: ASTM 1505

2) 溶融指数 (MFR、5 kg / 21.6 kg): 測定温度 190、ASTM 1238

3) MFRR (MFR_{21.6} / MFR₅): MFR_{21.6} 溶融指数 (MI、21.6 kg の荷重) を MFR₅ (MI、5 kg の荷重) で割った比率である。

【0158】

4) Mn、Mw、MWD、GPCカーブ: サンプルを、PL-SP260を用いて、BHT 0.0125%含まれている1, 2, 4-Trichlorobenzeneで160、10時間溶かして前処理し、PL-GPC220を用いて、測定温度160で数平均分子量、重量平均分子量を測定した。分子量分布は、重量平均分子量と数平均分子量との比で示した。

【0159】

5) 周波数に応じた複素粘度グラフ、Power LawおよびCross Modelにフィッティング: TA InstrumentsのARES (Advanced Rheometric Expansion System)で複素粘度を測定した。サンプルは、190で直径25.0mmのparallel platesを用いて、gapが2.0mmとなるようにした。測定は、dynamic strain frequency sweepモードで、strainは5%、frequencyは0.05rad/sから500rad/sまで、各decadeに10pointずつ計41pointを測定した。Power LawおよびCross Modelフィッティングは、測定プログラムのTA Orchestratorを用いてフィッティングした。

【0160】

まず、上記の結果のうち、共重合体の物性に関する結果を、下記表2に示した。また、各共重合体のGPCカーブを、図1に示した。

【0161】

【表2】

	単位	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2
密度	g/cm ³	0.947	0.947	0.941	0.9432	0.9448
MFR ₅	g/10 min	0.45	0.75	0.42	0.31	0.23
MFR _{21.6}	g/10 min	12.4	18.6	9.6	10.1	7.5
MFRR _{21.6/5}	-	28	25	22	33	33
Mn	-	13,100	14,400	14,100	12,500	11,100
Mw	-	197,000	189,000	181,000	219,000	239,000
MWD	-	15.10	13.08	12.83	17.52	21.54

【0162】

次に、実施例2で製造した共重合体の周波数に応じた複素粘度グラフと、これをPower LawおよびCross Modelにフィッティングした結果を、図2に示した。

【0163】

図2に示されているように、実施例2で製造した共重合体の周波数に応じた複素粘度グラフと、これをPower LawおよびCross Modelにフィッティングした結果が非常に類似していることを確認することができ、Power LawおよびCross Modelとも、本発明に係る共重合体の流動特性を定量的に評価するのに適したモデルであることを確認することができた。

【0164】

そこで、実施例および比較例で製造した共重合体をPower LawおよびCross Modelにフィッティングし、得られた各変数値を、下記表3に示した。また、得

られた変数値に基づいて、Cross Modelで周波数が800/sおよび1,200/sの時の複素粘度(complex viscosity)値を、下記表3に併せて示した。

【0165】

【表3】

		比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2
Power Law	C ₁	214950	187270	205150	360090	337500
Power Law	C ₂	-0.5111	-0.4978	-0.4446	-0.6141	-0.6277
Cross Model	C ₁	645230	590910	376790	1978500	1958600
Cross Model	C ₂	1.81966	2.22020	0.33886	6.57477	7.09718
Cross Model	C ₃	0.33584	0.36301	0.25547	0.29941	0.28975
加工領域	800 rad/s	5075.7	4988.3	5727.0	4879.7	4222.2
加工領域	1200 rad/s	3884.6	3860.3	4251.5	3675.2	3160.6

10

【0166】

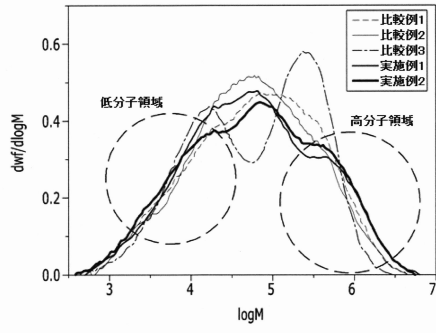
ポリエチレン共重合体が大口径パイプや複合管に適用される場合、強い圧力を受けるため、周波数が高い領域での複素粘度が低いほど、加工性が高いと評価することができる。したがって、Cross Modelで周波数が高い領域の800 rad/sおよび1,200 rad/sの時の複素粘度値が低いほど、実際に加工性に優れていると予測することができる。

20

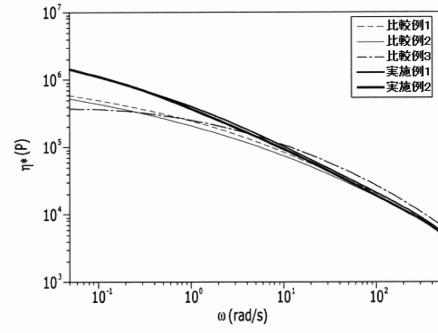
【0167】

そこで、前記表3に示されているように、800 rad/sおよび1,200 rad/sの時、比較例に比べて実施例の複素粘度値が低いことを確認することができた。したがって、本発明に係るポリエチレン共重合体は、高い剪断速度(shear rate)での加工性に優れ、大口径パイプまたは複合管の加工に好ましく適用することができる。

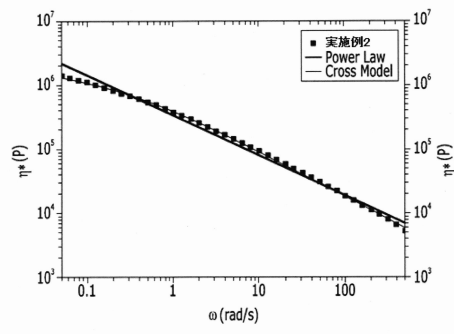
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 クォン、オ - チュ
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 チェ、イ - ヨン
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 イ、キ - ス
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 三原 健治

- (56)参考文献 特開2008 - 195963 (JP, A)
特表2011 - 520006 (JP, A)
特表2012 - 503687 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60 - 301/00
C08L 1/00 - 101/16