

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7177148号
(P7177148)

(45)発行日 令和4年11月22日(2022.11.22)

(24)登録日 令和4年11月14日(2022.11.14)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F	4/6592(2006.01)	C 0 8 F	4/6592	
C 0 8 F	10/02 (2006.01)	C 0 8 F	10/02	
C 0 8 F	210/12 (2006.01)	C 0 8 F	210/12	
C 0 7 F	7/10 (2006.01)	C 0 7 F	7/10	F C S P
C 0 7 F	19/00 (2006.01)	C 0 7 F	19/00	

請求項の数 18 (全41頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-516841(P2020-516841)
(86)(22)出願日	平成30年9月28日(2018.9.28)
(65)公表番号	特表2020-535251(P2020-535251 A)
(43)公表日	令和2年12月3日(2020.12.3)
(86)国際出願番号	PCT/IB2018/057534
(87)国際公開番号	WO2019/064247
(87)国際公開日	平成31年4月4日(2019.4.4)
審査請求日	令和3年8月24日(2021.8.24)
(31)優先権主張番号	10-2017-0127528
(32)優先日	平成29年9月29日(2017.9.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)
(31)優先権主張番号	10-2018-0115040
(32)優先日	平成30年9月27日(2018.9.27)

最終頁に続く

(73)特許権者	520060977 サビック エスケー ネクスレン カンパ ニー ピーティーイー . エルティーディ ー . S A B I C S K N E X L E N E C O M P A N Y P T E . L T D . シンガポール国 0 3 9 1 9 2 シンガポ ール ワンテマセクアベニュー ナンバー 0 9 - 0 4 ミレニアタワー
(74)代理人	100107984 弁理士 廣田 雅紀
(74)代理人	100182305 弁理士 廣田 鉄平
(74)代理人	100102255 弁理士 小澤 誠次

最終頁に続く

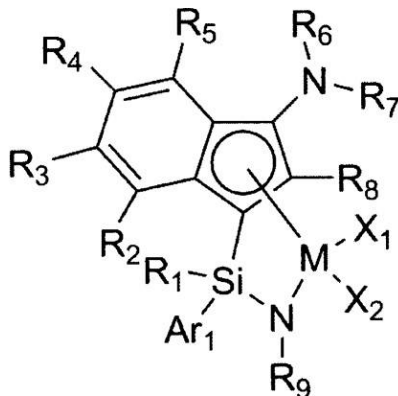
(54)【発明の名称】 新規のインデン系遷移金属化合物、これを含む遷移金属触媒組成物、およびこれを用いたエチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の化学式1で表される、遷移金属化合物。

【化1】



前記化学式1中、

Mは、周期表上の第4族の遷移金属であり、

R₁は、(C₁ - C₂₀)アルキルまたは(C₂ - C₂₀)アルケニルであり、前記R₁のアルキルまたはアルケニルは、ハロゲン、(C₆ - C₃₀)アリールおよび(C₁ - C

20) アルキル (C₆ C₃₀) アリールからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、

A r₁は、(C₆ C₃₀) アリールであり、前記A r₁のアリールは、(C₁ C₂₀) アルキル、ハロ (C₁ C₂₀) アルキルおよび (C₆ C₃₀) アリール (C₁ C₂₀) アルキルからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、

R₂ ~ R₅は、互いに独立して、水素、(C₁ C₂₀) アルキル、(C₁ C₂₀) アルコキシ、ハロ (C₁ C₂₀) アルキル、(C₃ C₂₀) シクロアルキル、(C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₃₀) アリール、(C₆ C₃₀) アリール、(C₆ C₃₀) アリールオキシ、(C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₃₀) アリールオキシ、(C₆ C₃₀) アリール (C₁ C₂₀) アルキルもしくは (C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₃₀) アリール) (C₁ C₂₀) アルキルであり、または前記R₂ ~ R₅は、隣接した置換基と連結されて縮合環を形成し、前記形成された縮合環は、(C₁ C₂₀) アルキル、(C₁ C₂₀) アルコキシ、ハロ (C₁ C₂₀) アルキル、(C₃ C₂₀) シクロアルキル、(C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₃₀) アリール、(C₆ C₃₀) アリール、(C₆ C₃₀) アリールオキシ、(C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₃₀) アリールオキシ、(C₆ C₃₀) アリール (C₁ C₂₀) アルキルおよび (C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₃₀) アリール) (C₁ C₂₀) アルキルからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、

R₉は、(C₁ C₂₀) アルキル、(C₃ C₂₀) シクロアルキルまたは (C₆ C₃₀) アリール (C₁ C₂₀) アルキルであり、

R₆およびR₇は、互いに独立して、(C₁ C₂₀) アルキル、ハロ (C₁ C₂₀) アルキル、(C₃ C₂₀) シクロアルキル、(C₆ C₃₀) アリール、(C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₃₀) アリール、(C₁ C₂₀) アルコキシ (C₆ C₃₀) アリールもしくは (C₆ C₃₀) アリール (C₁ C₂₀) アルキルであり、または前記R₆とR₇は、互いに連結されて環を形成し、前記形成された環は、(C₁ C₂₀) アルキル、ハロ (C₁ C₂₀) アルキル、(C₆ C₃₀) アリール (C₁ C₂₀) アルキル、(C₁ C₂₀) アルコキシ、(C₃ C₂₀) シクロアルキル、(C₆ C₂₀) アリール、(C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₃₀) アリールおよび (C₆ C₂₀) アリールオキシからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、R₈は、水素または (C₁ C₂₀) アルキルであり、

X₁およびX₂は、互いに独立して、ハロゲン、(C₁ C₂₀) アルキル、(C₂ C₂₀) アルケニル、(C₃ C₂₀) シクロアルキル、(C₆ C₃₀) アリール、(C₆ C₃₀) アル (C₁ C₂₀) アルキル、(C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₃₀) アリール) (C₁ C₂₀) アルキル、(C₁ C₂₀) アルコキシ、(C₆ C₃₀) アリールオキシ、(C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₃₀) アリールオキシ、(C₁ C₂₀) アルコキシ (C₆ C₃₀) アリールオキシ、O S i R^a R^b R^c、S R^d、N R^e R^f、P R^g R^hまたは (C₁ C₂₀) アルキリデンであり、

前記R^a ~ R^dは、互いに独立して、(C₁ C₂₀) アルキル、(C₆ C₂₀) アリール、(C₆ C₂₀) アル (C₁ C₂₀) アルキル、(C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₂₀) アリールまたは (C₃ C₂₀) シクロアルキルであり、

前記R^e ~ R^hは、互いに独立して、(C₁ C₂₀) アルキル、(C₆ C₂₀) アリール、(C₆ C₂₀) アル (C₁ C₂₀) アルキル、(C₁ C₂₀) アルキル (C₆ C₂₀) アリール、(C₃ C₂₀) シクロアルキル、トリ (C₁ C₂₀) アルキルシリルまたはトリ (C₆ C₂₀) アリールシリルであり、

ただし、前記X₁または前記X₂のいずれか一つが (C₁ C₂₀) アルキリデンである場合、残りの一つは無視される。

【請求項2】

下記の化学式2で表される、請求項1に記載の遷移金属化合物。

10

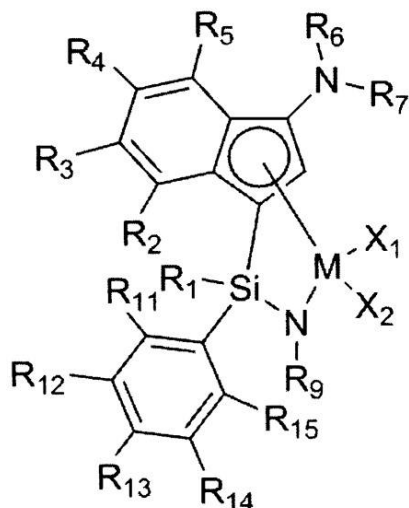
20

30

40

50

【化 2】



10

前記化学式 2 中、M、R₁、R₆、R₇、R₉、X₁およびX₂は、請求項 1 に記載の化学式 1 で定義したとおりであり、

R₂ ~ R₅は、互いに独立して、水素、(C₁ ~ C₂₀)アルキル、(C₁ ~ C₂₀)アルコキシ、ハロ(C₁ ~ C₂₀)アルキル、(C₃ ~ C₂₀)シクロアルキル、(C₁ ~ C₂₀)アルキル(C₆ ~ C₃₀)アリール、(C₆ ~ C₃₀)アリール、(C₆ ~ C₃₀)アリールオキシ、(C₁ ~ C₂₀)アルキル(C₆ ~ C₃₀)アリールオキシ、(C₆ ~ C₃₀)アリール(C₁ ~ C₂₀)アルキルもしくは((C₁ ~ C₂₀)アルキル(C₆ ~ C₃₀)アリール)(C₁ ~ C₂₀)アルキルであり、または前記R₂ ~ R₅は、隣接した置換基と芳香族環を含むか含まない(C₃ ~ C₇)アルキレン、(C₃ ~ C₇)アルケニレンもしくは(C₄ ~ C₇)アルカジエニレンで連結されて縮合環を形成し、前記形成された縮合環は、(C₁ ~ C₂₀)アルキル、(C₁ ~ C₂₀)アルコキシ、ハロ(C₁ ~ C₂₀)アルキル、(C₃ ~ C₂₀)シクロアルキル、(C₁ ~ C₂₀)アルキル(C₆ ~ C₃₀)アリール、(C₆ ~ C₃₀)アリール、(C₆ ~ C₃₀)アリールオキシ、(C₁ ~ C₂₀)アルキル(C₆ ~ C₃₀)アリールオキシ、(C₆ ~ C₃₀)アリール(C₁ ~ C₂₀)アルキルおよび((C₁ ~ C₂₀)アルキル(C₆ ~ C₃₀)アリール)(C₁ ~ C₂₀)アルキルからなる群から選択される 1 または 2 以上の置換基でさらに置換されてもよく、

20

30

R₁₁ ~ R₁₅は、互いに独立して、水素、(C₁ ~ C₂₀)アルキル、ハロ(C₁ ~ C₂₀)アルキルまたは(C₆ ~ C₃₀)アリール(C₁ ~ C₂₀)アルキルである。

【請求項 3】

R₆およびR₇は、互いに独立して、(C₁ ~ C₂₀)アルキル、(C₃ ~ C₂₀)シクロアルキルもしくは(C₆ ~ C₃₀)アリールであり、または前記R₆とR₇は、芳香族環を含むか含まない(C₃ ~ C₇)アルキレンで連結されて環を形成し、前記形成された環は、(C₁ ~ C₂₀)アルキル、(C₆ ~ C₃₀)アリール(C₁ ~ C₂₀)アルキル、(C₁ ~ C₂₀)アルコキシ、(C₃ ~ C₂₀)シクロアルキル、(C₆ ~ C₂₀)アリール、(C₁ ~ C₂₀)アルキル(C₆ ~ C₃₀)アリールおよび(C₆ ~ C₂₀)アリールオキシからなる群から選択される 1 または 2 以上の置換基でさらに置換されてもよい、請求項 2 に記載の遷移金属化合物。

40

【請求項 4】

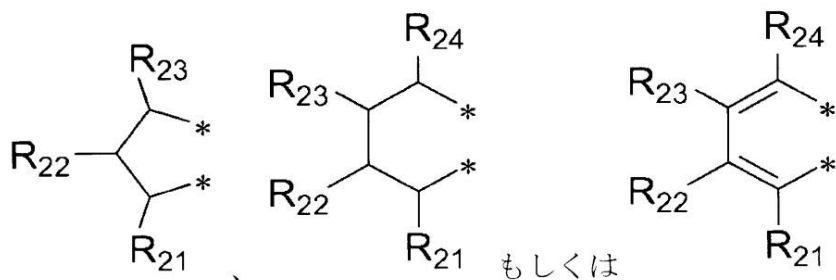
Mは、4 価のチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

R₁は、(C₁ ~ C₂₀)アルキルであり、

R₁₁ ~ R₁₅は、互いに独立して、水素または(C₁ ~ C₂₀)アルキルであり、

R₃ ~ R₅は、互いに独立して、水素もしくは(C₁ ~ C₂₀)アルキルであり、または前記R₃ ~ R₅は、隣接した置換基と、

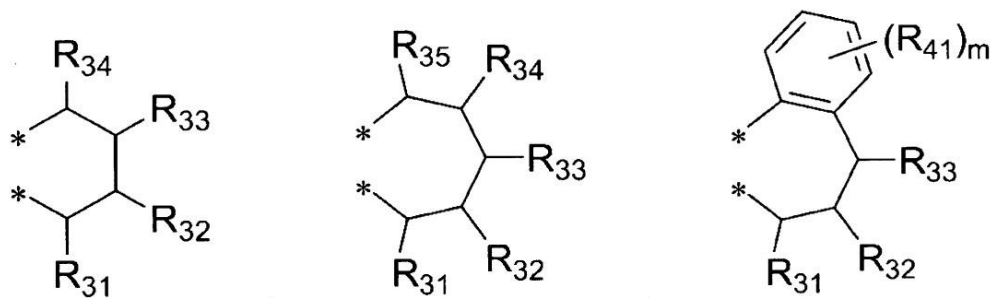
50



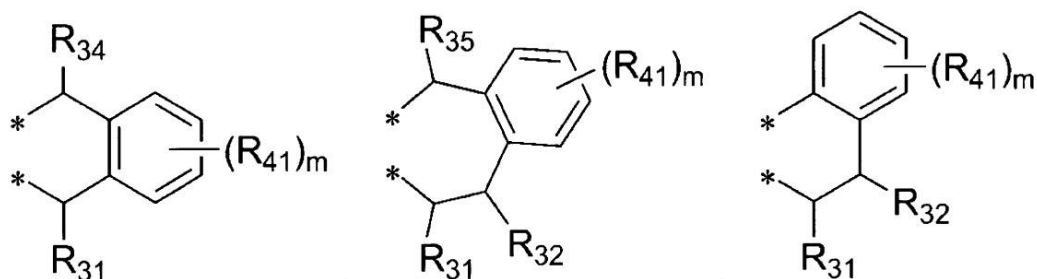
10

で連結されて縮合環を形成し、

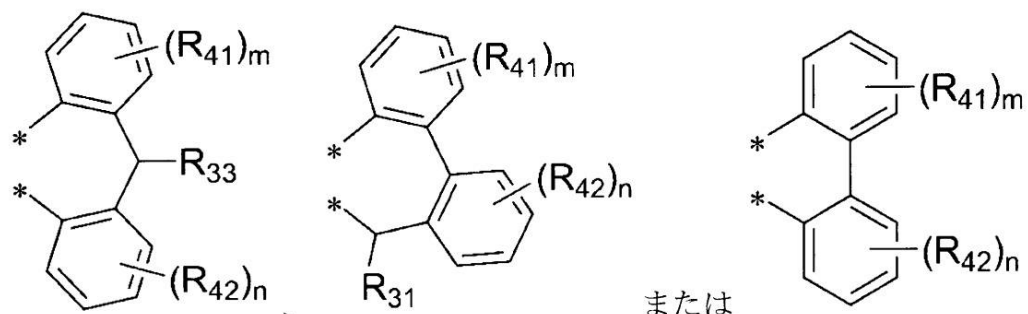
$R_{21} \sim R_{24}$ は、互いに独立して、水素または(C 1 C 20)アルキルであり、



20



30



40

で連結されて環を形成してもよく、

$R_{31} \sim R_{35}$ 、 R_{41} および R_{42} は、互いに独立して、水素または(C 1 C 20)アルキルであり、

m および n は、それぞれ独立して、1~4の整数であり、

R_9 は、(C 1 C 20)アルキルまたは(C 3 C 20)シクロアルキルであり、

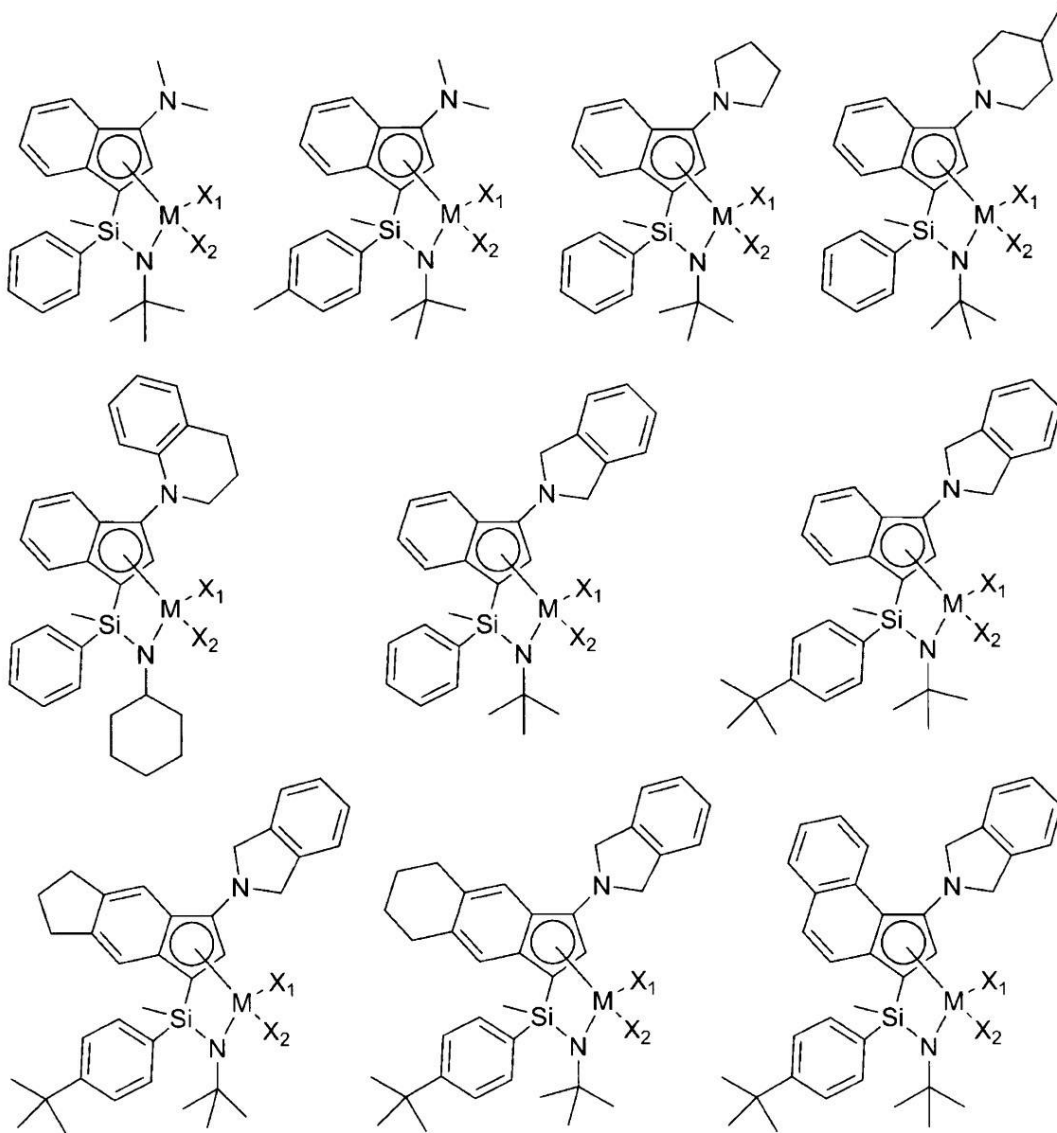
X_1 および X_2 は、互いに独立して、ハロゲン、(C 1 C 20)アルキル、(C 3 C 20)シクロアルキル、(C 6 C 30)アリール、(C 6 C 30)アル(C 1 C 20)アルキル、(C 1 C 20)アルコキシ、(C 6 C 30)アリールオキシ、(C 1 C 20)アルキル(C 6 C 30)アリールオキシ、 $OSiR^aR^bR^c$ 、 SR^d 、

50

NR^eR^f または PR^gR^h であり、
前記 $R^a \sim R^h$ は、互いに独立して、(C1 C20)アルキルまたは(C6 C20)アリールである、請求項2に記載の遷移金属化合物。

【請求項5】

下記の化合物から選択される、請求項1に記載の遷移金属化合物。



10

20

30

40

(Mは、4価のチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、
 X_1 および X_2 は、それぞれ独立して、ハロゲン、(C1 C20)アルキル、(C3 C20)シクロアルキル、(C6 C30)アリール、(C6 C30)アル(C1 C20)アルキル、(C1 C20)アルコキシ、(C6 C30)アリールオキシ、(C1 C20)アルキル(C6 C30)アリールオキシ、 $OSiR^aR^bR^c$ 、 SR^d 、 NR^eR^f または PR^gR^h であり、
前記 $R^a \sim R^h$ は、互いに独立して、(C1 C20)アルキルまたは(C6 C20)アリールである。)

【請求項6】

請求項1から5のいずれか一項に記載の遷移金属化合物と、

50

アルミニウム化合物、ホウ素化合物またはこれらの混合物から選択される助触媒とを含む、エチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体製造用の遷移金属触媒組成物。

【請求項 7】

アルミニウム化合物は、アルキルアルミノキサンおよび有機アルミニウムからなる群から選択される 1 または 2 以上の混合物として、メチルアルミノキサン、修飾メチルアルミノキサン、テトライソブチルアルミノキサン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムからなる群から選択される単独またはこれらの混合物であり、ならびに

ホウ素化合物は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、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 ジテトラデシ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 ジヘキサデシ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 ジオクタデシルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートおよびトリフェニルメチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートからなる群から選択される単独またはこれらの混合物である、請求項 6 に記載のエチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体製造用の遷移金属触媒組成物。

10

【請求項 8】

遷移金属化合物と助触媒の比率として、遷移金属(M)：アルミニウム原子(Al)のモル比が 1：1 ~ 2,000 の範囲である、請求項 6 に記載のエチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体製造用の遷移金属触媒組成物。

20

【請求項 9】

前記遷移金属化合物と助触媒の比率として、遷移金属(M)：ホウ素原子(B)：アルミニウム原子(Al)のモル比が 1：0.1 ~ 100：1 ~ 2,000 の範囲である、請求項 6 に記載のエチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体製造用の遷移金属触媒組成物。

【請求項 10】

請求項 6 に記載の遷移金属触媒組成物を用いた、エチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体の製造方法。

【請求項 11】

エチレンと重合される共単量体は、プロピレン、1 ブテン、1 ペンテン、1 ヘキセン、1 ヘプテン、1 オクテン、1 デセン、1 ウンデセン、1 ドデセン、1 テトラデセン、1 ヘキサデセン、1 アイトセン、3 ブタジエン、1,4 ペンタジエン、2 メチル 1,3 ブタジエン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルネン(Norbornene)、5 ビニリデン 2 ノルボルネン(VNB)、5 メチレン 2 ノルボルネン(MNB)、5 エチリデン 2 ノルボルネン(ENB)およびスチレン(styrene)からなる群から選択される 1 または 2 以上の混合物であり、ならびに前記エチレンと オレフィンとの共重合体の中の前記エチレン含量は 30 ~ 99 重量%である、請求項 10 に記載のエチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体の製造方法。

30

40

【請求項 12】

エチレン単独重合またはエチレンと オレフィンとの共重合反応器内の圧力は 6 ~ 150 気圧であり、および重合反応温度は 50 ~ 200 である、請求項 10 に記載のエチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物を触媒として用いてエチレン、プロピレンおよび選択的に非共役ジエンを共重合する、共重合方法。

【請求項 14】

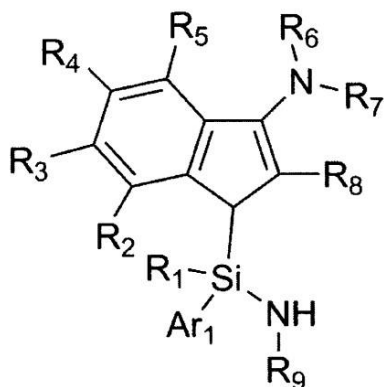
請求項 6 に記載の遷移金属化合物を含む触媒組成物を用いてエチレン、プロピレンおよび選択的に非共役ジエンを共重合する、共重合方法。

50

【請求項 15】

下記の化学式 Int 1 で表される、化合物。

【化 Int - 1】



10

前記化学式 Int 1 中、R₁ ~ R₉ および Ar₁ は、請求項 1 に記載の化学式 1 で定義したとおりである。

【請求項 16】

単峰の GPC グラフを有するエチレンと オレフィンとの共重合体を製造するために使用する請求項 1 に記載の遷移金属化合物。

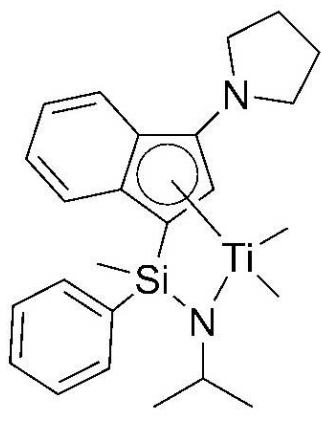
20

【請求項 17】

請求項 16 に記載の遷移金属化合物を用いて、化学組成分布が単峰のグラフで示されるエチレンと オレフィンとの共重合体を製造する方法。

【請求項 18】

下記構造の遷移金属化合物を用いて、化学組成分布が双峰のグラフで示されるエチレンと オレフィンとの共重合体を製造する方法。



30

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規のインデン系遷移金属化合物、これを含むエチレン単独重合体またはエチレンと 1 または 2 以上の オレフィンとの共重合体製造用として、高い触媒活性を有する遷移金属触媒組成物、これを用いたエチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体の製造方法および製造されたエチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、エチレンの単独重合体または オレフィンとの共重合体の製造には、一般的に、

50

チタンまたはバナジウム化合物の主触媒成分とアルキルアルミニウム化合物の助触媒成分から構成される、いわゆる、チーグラナーナツタ触媒系が使用されてきた。ところが、チーグラナーナツタ触媒系は、エチレン重合に対して高活性を示すが、不均一な触媒活性点のため、一般的に生成重合体の分子量分布が広く、特に、エチレンと オレフィンとの共重合体においては、組成分布が均一でないという欠点があった。

【0003】

最近、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなど周期表第4族遷移金属のメタロセン化合物と、助触媒であるメチルアルミノキサン(methylaluminumoxane)とから構成される、いわゆる、メタロセン触媒系が開発された。メタロセン触媒系は、単一種の触媒活性点を有する均一系触媒であることから、既存のチーグラナーナツタ触媒系に比べて、分子量分布が狭く、組成分布が均一なポリエチレンを製造できるという特徴を有している。例えば、ヨーロッパ公開特許第320,762号、第372,632号または日本特開昭63-092621号、日本特開平02-84405号、または特開平03-2347号では、 Cp_2TiCl_2 、 Cp_2ZrCl_2 、 $Cp_2ZrMeCl$ 、 Cp_2ZrMe_2 、エチレン($IndH_4$) $_2ZrCl_2$ などで、メタロセン化合物を助触媒メチルアルミノキサンの活性化することで、エチレンを高活性で重合し、分子量分布(M_w/M_n)が1.5~2.0範囲であるポリエチレンを製造できることを開示している。しかし、前記触媒系としては、高分子量の重合体を取得することが難しく、特に、100以上の高温で行われる溶液重合法に適用する場合、重合活性が急激に減少し、水素脱離反応が著しく、重量平均分子量(M_w)が100,000以上である高分子量重合体を製造するには適しないと知られている。

【0004】

一方、溶液重合条件で、エチレン単独重合またはエチレンと オレフィンなどとの共重合において高い触媒活性と高分子量の重合体を製造できる触媒として、遷移金属を環状に連結した、いわゆる、幾何拘束型の非メタロセン系触媒(いわゆる、単一活性点触媒)が公知となっている。ヨーロッパ特許第0416815号とヨーロッパ特許第0420436号では、一つのシクロペンタジエンリガンドにアミド基を環状に連結した例を開示しており、ヨーロッパ特許第0842939号では、電子供与化合物として、フェノール系リガンドをシクロペンタジエンリガンドと環状に連結した触媒の例を示している。かかる幾何拘束型触媒の場合、触媒自体の減少した立体障害効果により高級 オレフィンとの反応性が著しく改善したが、商業的に高温で優れた活性と優れた共重合特性などを提供する触媒の開発が重要視されている。

【0005】

一方、従来文献「Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 174(2001)35-49」によると、シリル連結基にアリール基とアルキル基が同時に置換されたインデン系触媒の場合、ジアステレオマー(diastereomers)が製造され、これらは、広い分子量分布を有する特性を示した。したがって、製造される触媒毎にジアステレオマーの比率が相違することがあり、相違するジアステレオマーの比率によって、最終製品の分子量分布も変化するなど、一貫性がなく、商業的に適用することが非常に難しい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記従来技術の問題を解消するために、本発明者らは、広範な研究を行った結果、周期表上の第4族遷移金属が堅い(rigid)平面構造を有するとともに電子が豊富で広く非局在化しており、且つ窒素含有置換基が導入されたインデンまたはその誘導体基と、シリル基が置換されたアミド基とによって連結された構造を有し、特に、窒素含有置換基が導入されたインデンまたはその誘導体基とアミド基を連結するシリル基にアルキル基またはアルケニル基とアリール基を同時に含む構造的特徴を有している遷移金属化合物が、エチレンおよびオレフィン類の重合において、高温活性に優れ、ノルマルヘキサン、シクロヘキサンなどの溶媒に優れた溶解度を有するなどの利点を有していることを見出し、また、本発明

10

20

30

40

50

で開発した触媒は、ジアステレオマーが存在するにもかかわらず、分子量分布の狭い高分子が製造され、高温でも高い活性を示すなどの特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

本発明の目的は、エチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体の製造用触媒として有用な遷移金属化合物を提供し、また、これを含む触媒組成物を提供することにある。

【0008】

本発明の他の目的は、前記遷移金属化合物を含む触媒組成物を用いたエチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体を商業的な観点で経済的に製造する方法を提供することにある。

10

【0009】

本発明の他の目的は、単峰のGPCグラフを有するエチレンと オレフィンとの共重合体の製造に使用するための遷移金属化合物を提供することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、前記遷移金属化合物を用いて、化学組成分布が単峰または双峰のグラフで示されるエチレンと オレフィンとの共重合体を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

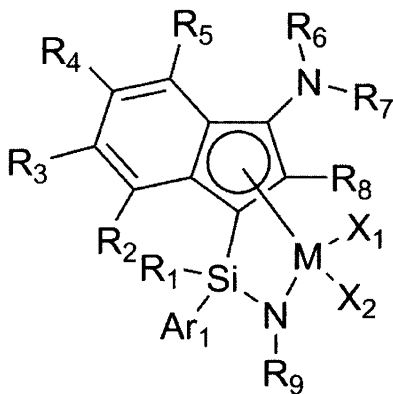
【0011】

前記目的を達成するための本発明の一態様は、下記の化学式1で表されるインデン系遷移金属化合物に関する。より詳細には、中心金属として周期表上の第4族遷移金属が堅い (rigid) 平面構造を有するとともに電子が豊富で広く非局在化しており、且つ窒素含有置換基が導入されたインデンまたはその誘導体基と、シリル基が置換されたアミド基とによって連結された構造を有し、特に、窒素含有置換基が導入されたインデンまたはその誘導体基とアミド基を連結するシリル基にアルキル基またはアルケニル基とアリアル基を同時に含む構造的特徴を有している遷移金属化合物に関する。

20

【0012】

【化1】



30

前記化学式1中、

Mは、周期表上の第4族の遷移金属であり、

R₁は、(C₁ - C₂₀)アルキルまたは(C₂ - C₂₀)アルケニルであり、前記R₁のアルキルまたはアルケニルは、ハロゲン、(C₆ - C₃₀)アリアルおよび(C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリアルからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、

Ar₁は、(C₆ - C₃₀)アリアルであり、前記Ar₁のアリアルは、(C₁ - C₂₀)アルキル、ハロ(C₁ - C₂₀)アルキルおよび(C₆ - C₃₀)アリアル(C₁ - C₂₀)アルキルからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されても

40

50

よく、

$R_2 \sim R_5$ は、互いに独立して、水素、(C1 C20)アルキル、(C1 C20)アルコキシ、ハロ(C1 C20)アルキル、(C3 C20)シクロアルキル、(C1 C20)アルキル(C6 C30)アリール、(C6 C30)アリール、(C6 C30)アリールオキシ、(C1 C20)アルキル(C6 C30)アリールオキシ、(C6 C30)アリール(C1 C20)アルキルまたは((C1 C20)アルキル(C6 C30)アリール)(C1 C20)アルキルであってもよく、前記 $R_2 \sim R_5$ は、隣接した置換基と連結されて縮合環を形成してもよく、前記形成された縮合環は、(C1 C20)アルキル、(C1 C20)アルコキシ、ハロ(C1 C20)アルキル、(C3 C20)シクロアルキル、(C1 C20)アルキル(C6 C30)アリール、(C6 C30)アリール、(C6 C30)アリールオキシ、(C1 C20)アルキル(C6 C30)アリールオキシ、(C6 C30)アリール(C1 C20)アルキルおよび((C1 C20)アルキル(C6 C30)アリール)(C1 C20)アルキルからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、 R_9 は、(C1 C20)アルキル、(C3 C20)シクロアルキルまたは(C6 C30)アリール(C1 C20)アルキルであり、

R_6 および R_7 は、互いに独立して、(C1 C20)アルキル、ハロ(C1 C20)アルキル、(C3 C20)シクロアルキル、(C6 C30)アリール、(C1 C20)アルキル(C6 C30)アリール、(C1 C20)アルコキシ(C6 C30)アリールまたは(C6 C30)アリール(C1 C20)アルキルであってもよく、前記 R_6 と R_7 は、互いに連結されて環を形成してもよく、前記形成された環は、(C1 C20)アルキル、ハロ(C1 C20)アルキル、(C6 C30)アリール(C1 C20)アルキル、(C1 C20)アルコキシ、(C3 C20)シクロアルキル、(C6 C20)アリール、(C1 C20)アルキル(C6 C30)アリールおよび(C6 C20)アリールオキシからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、

R_8 は、水素または(C1 C20)アルキルであり、

X_1 および X_2 は、互いに独立して、ハロゲン、(C1 C20)アルキル、(C2 C20)アルケニル、(C3 C20)シクロアルキル、(C6 C30)アリール、(C6 C30)アル(C1 C20)アルキル、((C1 C20)アルキル(C6 C30)アリール)(C1 C20)アルキル、(C1 C20)アルコキシ、(C6 C30)アリールオキシ、(C1 C20)アルキル(C6 C30)アリールオキシ、(C1 C20)アルコキシ(C6 C30)アリールオキシ、OSiR^aR^bR^c、SR^d、NR^eR^f、PR^gR^hまたは(C1 C20)アルキリデンであり、

前記 $R^a \sim R^d$ は、互いに独立して、(C1 C20)アルキル、(C6 C20)アリール、(C6 C20)アル(C1 C20)アルキル、(C1 C20)アルキル(C6 C20)アリールまたは(C3 C20)シクロアルキルであり、

前記 $R^e \sim R^h$ は、互いに独立して、(C1 C20)アルキル、(C6 C20)アリール、(C6 C20)アル(C1 C20)アルキル、(C1 C20)アルキル(C6 C20)アリール、(C3 C20)シクロアルキル、トリ(C1 C20)アルキルシリルまたはトリ(C6 C20)アリールシリルであり、

ただし、前記 X_1 または前記 X_2 のいずれか一つが(C1 C20)アルキリデンである場合、残りの一つは無視される。

【0013】

前記目的を達成するための本発明の他の一態様は、前記化学式1の遷移金属化合物と、アルミニウム化合物、ホウ素化合物またはこれらの混合物から選択される助触媒とを含むエチレン単独重合体またはエチレンとオレフィンとの共重合体製造用の遷移金属触媒組成物に関する。

【0014】

前記目的を達成するための本発明のさらに他の一態様は、前記遷移金属触媒組成物を用い

10

20

30

40

50

たエチレン単独重合体またはエチレンと オレフィンとの共重合体の製造方法に関する。

【0015】

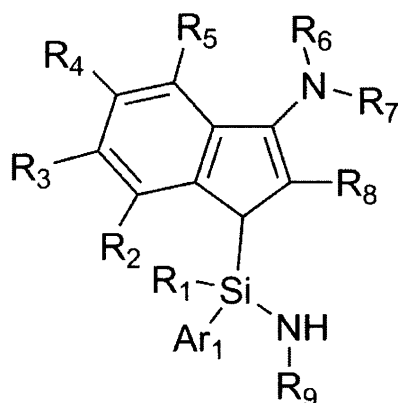
前記目的を達成するための本発明のさらに他の一態様は、前記遷移金属化合物または遷移金属化合物を含む触媒組成物を用いたエチレン、 オレフィンおよびジエンの共重合体の製造方法に関する。

【0016】

前記目的を達成するための本発明のさらに他の一態様は、前記化学式 1 の遷移金属化合物を製造するための中間体として下記の化学式 I n t 1 で表される化合物に関する。

【0017】

【化 I n t - 1】



10

20

前記化学式 I n t 1 中、R 1 ~ R 9 および A r 1 は、前記化学式 1 で定義したとおりである。

【0018】

前記目的を達成するための本発明のさらに他の一態様は、単峰の G P C グラフを有するエチレンと オレフィンとの共重合体の製造に使用するための遷移金属化合物に関する。

【0019】

前記目的を達成するための本発明のさらに他の一態様は、前記遷移金属化合物を用いて化学組成分布が単峰または双峰のグラフで示されるエチレンと オレフィンとの共重合体を製造する方法に関する。

30

【発明の効果】

【0020】

本発明による遷移金属化合物または前記遷移金属化合物を含む触媒組成物は、合成収率が高く、経済的な方法で容易に製造することができ、また、触媒の熱安定性に優れることで、高温でも高い触媒活性を維持しながら他のオレフィン類との共重合反応性が良く、高分子量の重合体を高い収率で製造できることから、周知のメタロセンおよび非メタロセン系の単一活性点触媒に比べて、商業的な実用性が高い。本発明は、リガンドの調節によって、ジアステレオマー触媒であるにもかかわらず、単一活性点触媒のような狭い分子量分布特性を示す触媒を開発した。すなわち、本発明による遷移金属化合物を高温高活性の触媒として製造した共重合体は、狭い分子量分布と狭い化学組成分布 [Chemical Composition Distribution (CCD)] を有する共重合体を容易に製造することができ、分子量分布は狭く、化学組成分布は広い (2 ピーク) 製品も製造できるという独特の利点を有する。したがって、本発明による遷移金属触媒組成物は、様々な物性を有するエチレンとオレフィンとの共重合体から選択されるエチレン系重合体の製造に有用に使用され得る。

40

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】錯体 1 の 2 種の異性体を示す図である。

【図 2】実施例 5 および 6 で製造された共重合体の G P C グラフ [ポリマー 2 : 製造例 2 の錯体を重合触媒として使用して得られた高分子、すなわち、実施例 5 で製造された高分

50

子 / ポリマー 3 : 製造例 3 の錯体を重合触媒として使用して得られた高分子、すなわち、実施例 6 で製造された高分子] を示す図である。

【図 3】実施例 5 および 6 で製造された共重合体の T G I C グラフ [ポリマー 2 : 製造例 2 の錯体を重合触媒として使用して得られた高分子、すなわち、実施例 5 で製造された高分子 / ポリマー 3 : 製造例 3 の錯体を重合触媒として使用して得られた高分子、すなわち、実施例 6 で製造された高分子] を示す図である。

【図 4】比較例 3、比較例 4 および比較例 6 で製造された高分子の G P C グラフ [ポリマー A : 比較製造例 2 の錯体 A を重合触媒として使用して得られた高分子、すなわち、比較例 3 で製造された高分子 / ポリマー B : 比較製造例 3 の錯体 B を重合触媒として使用して得られた高分子、すなわち、比較例 4 で製造された高分子 / ポリマー C : 比較製造例 4 の錯体 C を重合触媒として使用して得られた高分子、すなわち、比較例 6 で製造された高分子] を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明をより具体的に説明する。このときに使用される技術用語および科学用語において他の定義がない限り、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者が通常理解している意味を有しており、下記の説明で本発明の要旨を不明瞭にし得る公知の機能および構成に関する説明は省略する。

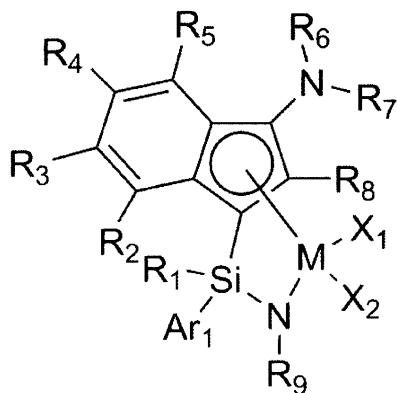
【0023】

本発明の一実施形態による遷移金属化合物は、下記の化学式 1 で表される窒素含有置換基が導入されたインデニル (indenyl) 基に基づく遷移金属化合物であり、中心金属として周期表上の第 4 族遷移金属が堅い (rigid) 平面構造を有するとともに電子が豊富で広く非局在化しており、且つ窒素含有置換基が導入されたインデンまたはその誘導体基と、シリル基が置換されたアミド基とによって連結された構造を有し、特に、窒素含有置換基が導入されたインデンまたはその誘導体基とアミド基を連結するシリル基に一般的な炭化水素溶媒に対して、溶解度の向上と高温活性の大きい増加とジアステレオマーの欠点である広い分子量分布ではなく、狭い分子量分布を誘導するアルキル基またはアルケニル基とアリール基を同時に含む構造的特徴を有しており、高効率および高分子量のエチレン系重合体を高温で取得するのに有利な構造的利点を有している。

20

【0024】

【化 1】



40

前記化学式 1 中、

M は、周期表上の第 4 族の遷移金属であり、

R₁ は、(C₁ - C₂₀) アルキルまたは (C₂ - C₂₀) アルケニルであり、前記 R₁ のアルキルまたはアルケニルは、ハロゲン、(C₆ - C₃₀) アリールおよび (C₁ - C₂₀) アルキル (C₆ - C₃₀) アリールからなる群から選択される 1 または 2 以上の置換基でさらに置換されてもよく、

A r₁ は、(C₆ - C₃₀) アリールであり、前記 A r₁ のアリールは、(C₁ - C₂₀

50

)アルキル、ハロ(C₁ C₂₀)アルキルおよび(C₆ C₃₀)アリール(C₁ C₂₀)アルキルからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、

R₂ ~ R₅は、互いに独立して、水素、(C₁ C₂₀)アルキル、(C₁ C₂₀)アルコキシ、ハロ(C₁ C₂₀)アルキル、(C₃ C₂₀)シクロアルキル、(C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₃₀)アリール、(C₆ C₃₀)アリール、(C₆ C₃₀)アリールオキシ、(C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₃₀)アリールオキシ、(C₆ C₃₀)アリール(C₁ C₂₀)アルキルまたは((C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₃₀)アリール)(C₁ C₂₀)アルキルであってもよく、前記R₂ ~ R₅は、隣接した置換基と連結されて縮合環を形成してもよく、前記形成された縮合環は、(C₁ C₂₀)アルキル、(C₁ C₂₀)アルコキシ、ハロ(C₁ C₂₀)アルキル、(C₃ C₂₀)シクロアルキル、(C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₃₀)アリール、(C₆ C₃₀)アリール、(C₆ C₃₀)アリールオキシ、(C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₃₀)アリールオキシ、(C₆ C₃₀)アリール(C₁ C₂₀)アルキルおよび((C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₃₀)アリール)(C₁ C₂₀)アルキルからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、

10

R₉は、(C₁ C₂₀)アルキル、(C₃ C₂₀)シクロアルキルまたは(C₆ C₃₀)アリール(C₁ C₂₀)アルキルであり、

R₆およびR₇は、互いに独立して、(C₁ C₂₀)アルキル、ハロ(C₁ C₂₀)アルキル、(C₃ C₂₀)シクロアルキル、(C₆ C₃₀)アリール、(C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₃₀)アリール、(C₁ C₂₀)アルコキシ(C₆ C₃₀)アリールまたは(C₆ C₃₀)アリール(C₁ C₂₀)アルキルであってもよく、前記R₆とR₇は、互いに連結されて環を形成してもよく、前記形成された環は、(C₁ C₂₀)アルキル、ハロ(C₁ C₂₀)アルキル、(C₆ C₃₀)アリール(C₁ C₂₀)アルキル、(C₁ C₂₀)アルコキシ、(C₃ C₂₀)シクロアルキル、(C₆ C₂₀)アリール、(C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₃₀)アリールおよび(C₆ C₂₀)アリールオキシからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、

20

R₈は、水素または(C₁ C₂₀)アルキルであり、

X₁およびX₂は、互いに独立して、ハロゲン、(C₁ C₂₀)アルキル、(C₂ C₂₀)アルケニル、(C₃ C₂₀)シクロアルキル、(C₆ C₃₀)アリール、(C₆ C₃₀)アル(C₁ C₂₀)アルキル、((C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₃₀)アリール)(C₁ C₂₀)アルキル、(C₁ C₂₀)アルコキシ、(C₆ C₃₀)アリールオキシ、(C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₃₀)アリールオキシ、(C₁ C₂₀)アルコキシ(C₆ C₃₀)アリールオキシ、OSiR^aR^bR^c、SR^d、NR^eR^f、PR^gR^hまたは(C₁ C₂₀)アルキリデンであり、

30

前記R^a ~ R^dは、互いに独立して、(C₁ C₂₀)アルキル、(C₆ C₂₀)アリール、(C₆ C₂₀)アル(C₁ C₂₀)アルキル、(C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₂₀)アリールまたは(C₃ C₂₀)シクロアルキルであり、

前記R^e ~ R^hは、互いに独立して、(C₁ C₂₀)アルキル、(C₆ C₂₀)アリール、(C₆ C₂₀)アル(C₁ C₂₀)アルキル、(C₁ C₂₀)アルキル(C₆ C₂₀)アリール、(C₃ C₂₀)シクロアルキル、トリ(C₁ C₂₀)アルキルシリルまたはトリ(C₆ C₂₀)アリールシリルであり、

40

ただし、前記X₁または前記X₂のいずれか一つが(C₁ C₂₀)アルキリデンである場合、残りの一つは無視される。

【0025】

本発明の遷移金属化合物は、窒素含有置換基が導入されたインデニル基とアミド基を連結するシリル基にアルキル基またはアルケニル基とアリール基を同時に含む構造的特徴を有する触媒であり、活性および溶解度の態様で有利なアルキル基またはアルケニル基と高級オレフィンの注入性が良好なアリール基の利点を同時に有する構造的特徴を有する。

50

また、シリル基にアルキル基またはアルケニル基とアリール基を同時に含む構造的特徴によって、図 1 に図示されているように、2 種のジアステレオマーが存在することを ^1H NMR で確認した。本発明で開発した触媒は、1:1 ~ 1:8 の比率でジアステレオマーが存在するにもかかわらず、分子量分布が狭い高分子が製造され、高温でも高い活性を示すなどの特性を示す。従来、インデニル基とアミド基がシリル基によって連結されたジアステレオマーを有する触媒の場合、分子量分布が広い特徴を有すると報告された。しかし、本発明で開発した触媒の場合、分子量分布が狭い重合体を高温で高効率で取得することができた。特に、置換基の調節によって、分子量分布が狭いととも組成分布が狭い特性を有する重合体を得ることもでき、分子量分布が狭いととも化学組成分布 (Chemical Composition Distribution) は広い特性を有する重合体を得ることができ、商業的に価値

10

【0026】

本明細書に記載の「アルキル」という用語は、炭素および水素原子のみから構成された 1 価の直鎖または分岐鎖飽和炭化水素ラジカルを意味し、かかるアルキルラジカルの例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニルなどを含むが、これに限定されない。

【0027】

本明細書に記載の「アリール」という用語は、一つの水素の除去によって芳香族炭化水素から誘導された有機ラジカルであり、各環に、適切には 4 ~ 7 個、好ましくは 5 または 6 個の環原子を含む単環系または縮合環系を含んでおり、多数個のアリールが単結合で連結されている形態をも含む。縮合環系は、飽和または部分的に飽和された環のような脂肪族環を含むことができ、必ず 1 または 2 以上の芳香族環を含んでいる。また、前記脂肪族環は、窒素、酸素、硫黄、カルボニルなどを環内に含むこともできる。前記アリールラジカルの具体例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、インデニル (indenyl)、フルオレニル、フェナントレニル、アントラセニル、トリフェニレニル、ピレニル、クリセニル、ナフタセニル、9, 10-ジヒドロアントラセニルなどを含む。

20

【0028】

本明細書に記載の「シクロアルキル」という用語は、1 または 2 以上の環から構成された 1 価の飽和炭素環式ラジカルを意味する。シクロアルキルラジカルの例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルなどを含むが、これに限定されない。

30

【0029】

本明細書に記載の「ハロ」または「ハロゲン」という用語は、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子を意味する。

【0030】

本明細書に記載の「ハロアルキル」という用語は、1 または 2 以上のハロゲンで置換されたアルキルを意味し、一例として、トリフルオロメチルなどが挙げられる。

【0031】

本明細書に記載の「アルコキシ」および「アリーロキシ」という用語は、それぞれ、 O -アルキルラジカルおよび O -アリールラジカルを意味し、ここで、「アルキル」および「アリール」は、前記定義したとおりである。

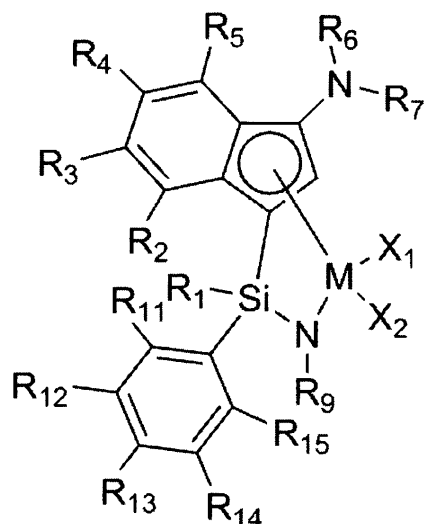
40

【0032】

本発明の一実施形態において、前記化学式 1 の遷移金属化合物は、下記の化学式 2 で表される遷移金属化合物であってもよい。

【0033】

【化 2】



10

【0034】

前記化学式 2 中、M、R₁、R₆、R₇、R₉、X₁およびX₂は、前記化学式 1 で定義したとおりであり、

R₂ ~ R₅は、互いに独立して、水素、(C₁ - C₂₀)アルキル、(C₁ - C₂₀)アルコキシ、ハロ(C₁ - C₂₀)アルキル、(C₃ - C₂₀)シクロアルキル、(C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリーール、(C₆ - C₃₀)アリーール、(C₆ - C₃₀)アリーールオキシ、(C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリーールオキシ、(C₆ - C₃₀)アリーール(C₁ - C₂₀)アルキルまたは((C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリーール)(C₁ - C₂₀)アルキルであってもよく、前記R₂ ~ R₅は、隣接した置換基と芳香族環を含むか含まない(C₃ - C₇)アルキレン、(C₃ - C₇)アルケニレンまたは(C₄ - C₇)アルカジエニレンで連結されて縮合環を形成してもよく、前記形成された縮合環は、(C₁ - C₂₀)アルキル、(C₁ - C₂₀)アルコキシ、ハロ(C₁ - C₂₀)アルキル、(C₃ - C₂₀)シクロアルキル、(C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリーール、(C₆ - C₃₀)アリーール、(C₆ - C₃₀)アリーールオキシ、(C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリーールオキシ、(C₆ - C₃₀)アリーール(C₁ - C₂₀)アルキルおよび((C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリーール)(C₁ - C₂₀)アルキルからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、

20

30

R₁₁ ~ R₁₅は、互いに独立して、水素、(C₁ - C₂₀)アルキル、ハロ(C₁ - C₂₀)アルキルまたは(C₆ - C₃₀)アリーール(C₁ - C₂₀)アルキルである。

【0035】

本発明の一実施形態において、前記遷移金属化合物のMは、周期表上の第4族の遷移金属であり、好ましくはチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)またはハフニウム(Hf)、より好ましくはチタン(Ti)またはジルコニウム(Zr)であってもよい。

40

【0036】

前記(C₁ - C₂₀)アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基またはn-ペンタデシル基であり、(C₂ - C₂₀)アルケニル基は、例えば、ビニル基またはアリル基であり、(C₃ - C₂₀)シクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基またはシクロドデシル基であり、(C₆ - C₃₀)アリーール基または(C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリーール基は、例えば、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリ

50

ル基、2, 4 キシリル基、2, 5 キシリル基、2, 6 キシリル基、3, 4 キシリル基、3, 5 キシリル基、2, 3, 4 トリメチルフェニル基、2, 3, 5 トリメチルフェニル基、2, 3, 6 トリメチルフェニル基、2, 4, 6 トリメチルフェニル基、3, 4, 5 トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5 テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6 テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6 テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n ブチルフェニル基、sec ブチルフェニル基、tert ブチルフェニル基、n ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n ヘキシルフェニル基、n オクチルフェニル基、n デシルフェニル基、n ドデシルフェニル基、n テトラデシルフェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル基、トリフェニル基、ナフチル基またはアントラセニル基であり、(C₆-C₃₀)アリール(C₁-C₁₀)アルキル基または((C₁-C₂₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリール)(C₁-C₂₀)アルキル基は、例えば、ベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 3-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(4, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基またはアントラセニルメチル基であり、(C₁-C₂₀)アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、ネオペントキシ基、n-ヘキソキシ基、n-オクトキシ基、n-ドデソキシ基、n-ペンタデソキシ基またはn-イコソキシ基が挙げられる。

【0037】

本発明の一実施形態において、前記化学式2中、R₆およびR₇は、互いに独立して、(C₁-C₂₀)アルキル、(C₃-C₂₀)シクロアルキルまたは(C₆-C₃₀)アリールであってもよく、前記R₆とR₇は、芳香族環を含むか含まない(C₃-C₇)アルキレンで連結されて環を形成してもよく、前記形成された環は、(C₁-C₂₀)アルキル、(C₆-C₃₀)アリール(C₁-C₂₀)アルキル、(C₁-C₂₀)アルコキシ、(C₃-C₂₀)シクロアルキル、(C₆-C₂₀)アリール、(C₁-C₂₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリールおよび(C₆-C₂₀)アリールオキシからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよい。

【0038】

本発明の一実施形態において、前記R₁は、(C₁-C₂₀)アルキル、(C₂-C₂₀)アルケニルまたは(C₆-C₃₀)アリール(C₁-C₂₀)アルキルであってもよく、Ar₁は、(C₆-C₃₀)アリールまたは(C₁-C₂₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリールであってもよく、R₂~R₅は、互いに独立して、水素、(C₁-C₂₀)アルキル、(C₁-C₂₀)アルコキシ、(C₁-C₂₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリール、(C₆-C₃₀)アリール、(C₆-C₃₀)アリールオキシ、(C₁-C₂₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリールオキシまたは(C₆-C₃₀)アリール(C₁-C₂₀)アルキルであってもよく、前記R₂~R₅は、隣接した置換基と芳香族環を含むか含

10

20

30

40

50

まない(C₃ - C₇)アルキレン、(C₃ - C₇)アルケニレンまたは(C₄ - C₇)アルカジエニレンで連結されて縮合環を形成してもよく、前記形成された縮合環は、(C₁ - C₂₀)アルキル、(C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリール、(C₆ - C₃₀)アリール、(C₆ - C₃₀)アリール(C₁ - C₂₀)アルキルおよび((C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリール)(C₁ - C₂₀)アルキルからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、R₉は、(C₁ - C₂₀)アルキル、(C₃ - C₂₀)シクロアルキルまたは(C₆ - C₃₀)アリール(C₁ - C₂₀)アルキルであり、R₆およびR₇は、互いに独立して、(C₁ - C₂₀)アルキル、(C₃ - C₂₀)シクロアルキル、(C₆ - C₃₀)アリール、(C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリール、(C₁ - C₂₀)アルコキシ(C₆ - C₃₀)アリールまたは(C₆ - C₃₀)アリール(C₁ - C₂₀)アルキルであってもよく、前記R₆とR₇は、芳香族環を含むか含まない(C₃ - C₇)アルキレンで連結されて環を形成してもよく、前記形成された環は、(C₁ - C₂₀)アルキル、(C₆ - C₃₀)アリール(C₁ - C₂₀)アルキル、(C₁ - C₂₀)アルコキシ、(C₃ - C₂₀)シクロアルキル、(C₆ - C₂₀)アリール、(C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリールおよび(C₆ - C₂₀)アリールオキシからなる群から選択される1または2以上の置換基でさらに置換されてもよく、R₈は、水素または(C₁ - C₂₀)アルキルであってもよい。

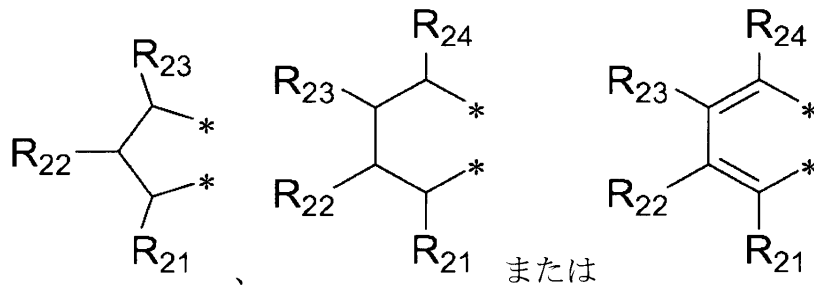
10

【0039】

本発明の一実施形態において、前記R₁は、より具体的には、メチル基、エチル基、nプロピル基、イソプロピル基、nブチル基、ビニル基、アリル基またはベンジル基であってもよく、前記Ar₁は、より具体的には、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、トリル基、トリメチルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、オクチルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基またはテトラデシルフェニル基であってもよく、前記R₂ ~ R₅は、互いに独立して、水素、メチル基、エチル基、nプロピル基、イソプロピル基、nブチル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル(biphenyl)基、2イソプロピルフェニル基、3,5キシリル基、2,4,6トリメチルフェニル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、フェノキシ、4tertブチルフェノキシ基またはナフトキシ基であってもよく、前記R₂ ~ R₅は、隣接した置換基と、

20

30



40

で連結されて縮合環を形成してもよく、R₂₁ ~ R₂₄は、互いに独立して、水素、メチル基、エチル基、nプロピル基、イソプロピル基、nブチル基、イソブチル基、2メチルブチル基、secブチル基、tertブチル基、nペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、nヘキシル基、nオクチル基、nデシル基、nドデシル基、nペンタデシル基、フェニル基、2トリル基、3トリル基、4トリル基、2,3キシリル基、2,4キシリル基、2,5キシリル基、2,6キシリル基、3,4キシリル基、3,5キシリル基、2,3,4トリメチルフェニル基、2,3,5トリメチルフェニル基、2,3,6トリメチルフェニル基、2,4,6トリメチルフェニル基、3,4,5トリメチルフェニル基、2,3,4,5テトラメチルフェニル基、2,3,4,6テトラメチルフェニル基、2,3,5,6テトラメチルフェニル基、

50

ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n* プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n* ブチルフェニル基、*sec* ブチルフェニル基、*tert* ブチルフェニル基、*n* ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n* ヘキシルフェニル基、*n* オクチルフェニル基、*n* デシルフェニル基、*n* ドデシルフェニル基、*n* テトラデシルフェニル基、ビフェニル (biphenyl) 基、フルオレニル基、トリフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(4,6-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(*n* プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(*n* ブチルフェニル)メチル基、(*sec* ブチルフェニル)メチル基、(*tert* ブチルフェニル)メチル基、(*n* ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(*n* ヘキシルフェニル)メチル基、(*n* オクチルフェニル)メチル基、(*n* デシルフェニル)メチル基、(*n* デシルフェニル)メチル基、(*n* テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基またはアントラセニルメチル基であってもよく、前記 R₉ は、イソプロピル基、*n* ブチル基、イソブチル基、2-メチルブチル基、*sec* ブチル基、*tert* ブチル基、*n* ペンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、ベンジル基またはジフェニルメチル基であってもよく、前記 R₆ および R₇ は、互いに独立して、メチル基、エチル基、*n* プロピル基、イソプロピル基、*n* ブチル基、イソブチル基、2-メチルブチル基、*sec* ブチル基、*tert* ブチル基、*n* ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n* ヘキシル基、*n* オクチル基、*n* デシル基、*n* ドデシル基、*n* ペンタデシル基、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n* プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n* ブチルフェニル基、*sec* ブチルフェニル基、*tert* ブチルフェニル基、*n* ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n* ヘキシルフェニル基、*n* オクチルフェニル基、*n* デシルフェニル基、*n* ドデシルフェニル基、*n* テトラデシルフェニル基、ビフェニル (biphenyl)、フルオレニル、トリフェニル、ナフチル基、アントラセニル基、ベンジル基、ナフチルメチル基、

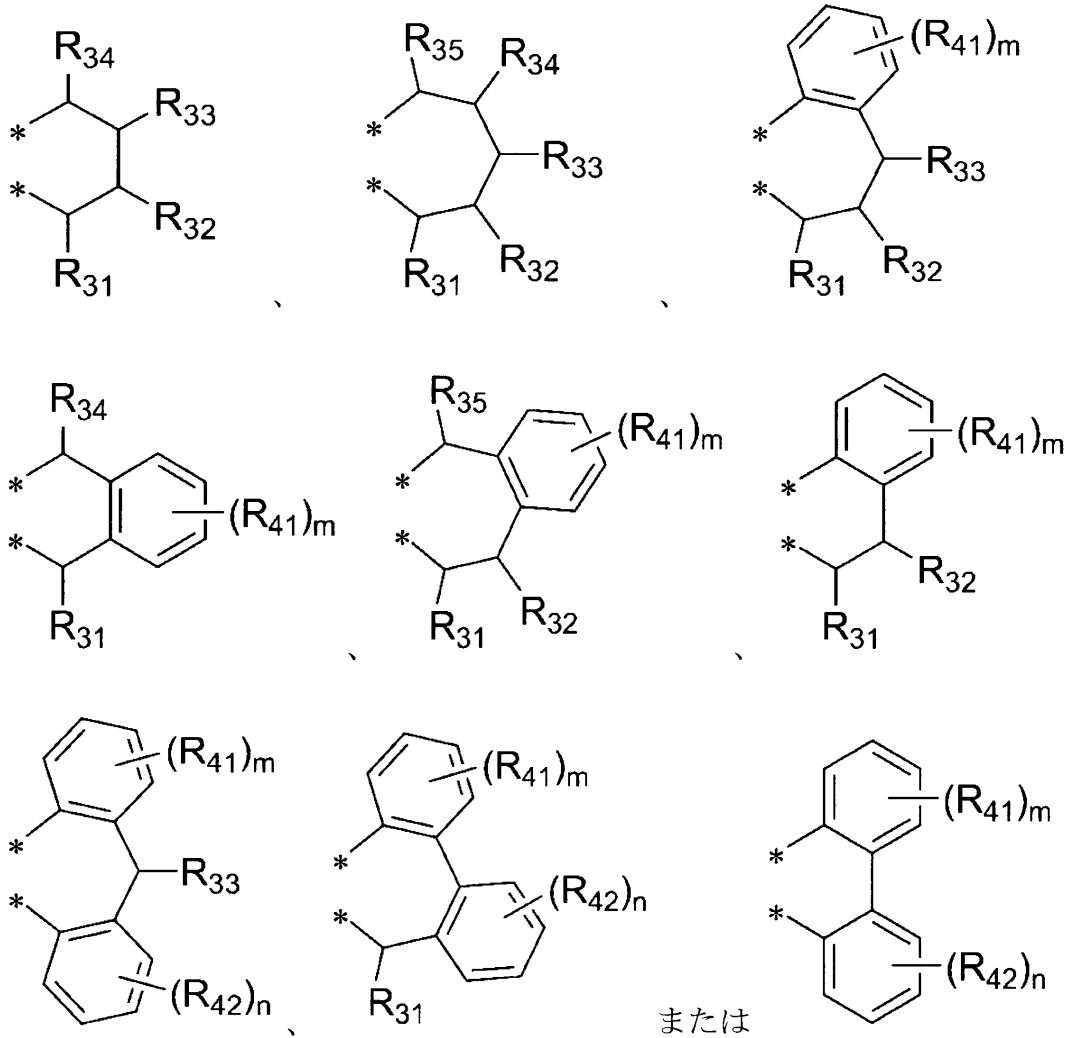
10

20

30

40

50



10

20

30

で連結されて環を形成してもよく、

R₃₁ ~ R₃₅、R₄₁およびR₄₂は、互いに独立して、水素、メチル基、エチル基、nプロピル基、イソプロピル基、nブチル基、イソブチル基、2メチルブチル基、secブチル基、tertブチル基、nペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、nヘキシル基、nオクチル基、nデシル基、nドデシル基、nペンタデシル基、フェニル基、2トリル基、3トリル基、4トリル基、2,3キシリル基、2,4キシリル基、2,5キシリル基、2,6キシリル基、3,4キシリル基、3,5キシリル基、2,3,4トリメチルフェニル基、2,3,5トリメチルフェニル基、2,3,6トリメチルフェニル基、2,4,6トリメチルフェニル基、3,4,5トリメチルフェニル基、2,3,4,5テトラメチルフェニル基、2,3,4,6テトラメチルフェニル基、2,3,5,6テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、nプロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、nブチルフェニル基、secブチルフェニル基、tertブチルフェニル基、nペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、nヘキシルフェニル基、nオクチルフェニル基、nデシルフェニル基、nドデシルフェニル基、nテトラデシルフェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル基、トリフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ベンジル基、ナフチルメチル基またはアントラセニルメチル基であってもよく、mおよびnは、それぞれ独立して、1~4の整数であり、前記R₈は、水素、メチル基、エチル基、nプロピル基、イソプロピル基、nブチル基、イソブチル基、2メチルブチル基またはsecブチル基であってもよい。

40

50

【 0 0 4 0 】

本発明の一実施形態において、前記置換基 X_1 および X_2 の定義のうち、ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子で例示され得、(C₁ - C₂₀)アルキル基は、メチル基、エチル基、n プロピル基、イソプロピル基、n ブチル基、sec ブチル基、tert ブチル基、n ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n ヘキシル基、n オクチル基、n デシル基、n ドデシル基、n ペンタデシル基またはn イコシル基で例示され得、(C₃ - C₂₀)シクロアルキル基は、シクロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基またはアダマンチル基で例示され得、(C₆ - C₃₀)アリール基は、フェニル基またはナフチル基で例示され得、(C₆ - C₃₀)アリール(C₁ - C₂₀)アルキル基または((C₁ - C₂₀)アルキル(C₆ - C₃₀)アリール)(C₁ - C₂₀)アルキル基は、ベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(4,6-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n ブチルフェニル)メチル基、(sec ブチルフェニル)メチル基、(tert ブチルフェニル)メチル基、(n ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n ヘキシルフェニル)メチル基、(n オクチルフェニル)メチル基、(n デシルフェニル)メチル基、(n デシルフェニル)メチル基、(n テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基またはアントラセニルメチル基で例示され得、(C₁ - C₂₀)アルコキシは、メトキシ基、エトキシ基、n プロポキシ基、イソプロポキシ基、n ブトキシ基、sec ブトキシ基、tert ブトキシ基、n ペントキシ基、ネオペントキシ基、n ヘキソキシ基、n オクトキシ基、n ドデソキシ基、n ペンタデソキシ基またはn イコソキシ基で例示され得、(C₆ - C₃₀)アリールオキシは、フェノキシ基、4-tert ブチルフェノキシ基または4-メトキシフェノキシ基で例示され得、前記 OSiR^aR^bR^cの例としては、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、トリ n プロピルシロキシ基、トリイプロピルシロキシ基、トリ n ブチルシロキシ基、トリ sec ブチルシロキシ基、トリ tert ブチルシロキシ基、トリ イソブチルシロキシ基、tert ブチルジメチルシロキシ基、トリ n ペンチルシロキシ基、トリ n ヘキシルシロキシ基またはトリシクロヘキシルシロキシ基が挙げられ、NR^eR^fの例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ n プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ n ブチルアミノ基、ジ sec ブチルアミノ基、ジ tert ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、tert ブチルイソプロピルアミノ基、ジ n ヘキシルアミノ基、ジ n オクチルアミノ基、ジ n デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、ベンジルヘキシルアミノ基、ピストリメチルシリルアミノ基またはピスト tert ブチルジメチルシリルアミノ基が挙げられ、PR^gR^hの例としては、ジメチルホスフィン基、ジエチルホスフィン基、ジ n プロピルホスフィン基、ジイソプロピルホスフィン基、ジ n ブチルホスフィン基、ジ sec ブチルホスフィン基、ジ tert ブチルホスフィン基、ジイソブチルホスフィン基、tert ブチルイソプロピルホスフィン基、ジ n ヘキシルホスフィン基、ジ n オクチルホスフィン基、ジ n デシルホスフィン基、ジフェニルホスフィン基、ジベンジルホスフィン基、メチルエチルホスフィン基、メチルフェニルホスフィン基、ベンジルヘキシルホスフィン基、ピストリメチルシリルホスフィン基または

10

20

30

40

50

ビス tert ブチルジメチルシリルホスフィン基が挙げられ、SR^dの例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、1 ブチルチオ基またはイソペンチルチオ基が挙げられる。

【0041】

本発明の一実施形態において、X₁およびX₂は、互いに独立して、ハロゲン、(C₁ C₂0)アルキル、(C₃ C₂0)シクロアルキル、(C₆ C₃0)アリール、(C₆ C₃0)アル(C₁ C₂0)アルキル、(C₁ C₂0)アルコキシ、(C₆ C₃0)アリーロキシ、(C₁ C₂0)アルキル(C₆ C₃0)アリーロキシ、OSiR^aR^bR^c、SR^d、NR^eR^fまたはPR^gR^hであり、R^a~R^hは、互いに独立して、(C₁ C₂0)アルキルまたは(C₆ C₂0)アリールであってもよい。

10

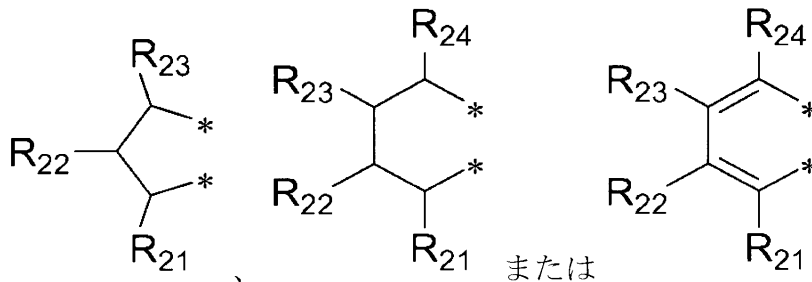
【0042】

本発明の一実施形態において、より具体的には、前記X₁およびX₂は、互いに独立して、フッ素、塩素、臭素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、アミル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert ブトキシ基、フェノキシ基、4 tert ブチルフェノキシ基、トリメチルシロキシ基、tert ブチルジメチルシロキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジメチルホスフィン基、ジエチルホスフィン基、ジフェニルホスフィン基、エチルチオ基またはイソプロピルチオ基であってもよい。

【0043】

本発明の一実施形態において、前記化学式2中、より一層好ましくは、Mは、4価のチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、R₁は、(C₁ C₂0)アルキルであり、R₁₁~R₁₅は、互いに独立して、水素または(C₁ C₂0)アルキルであり、R₂~R₅は、互いに独立して、水素または(C₁ C₂0)アルキルであってもよく、前記R₂~R₅は、隣接した置換基と、

20

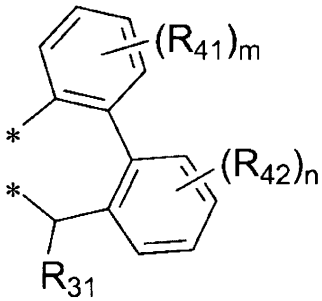
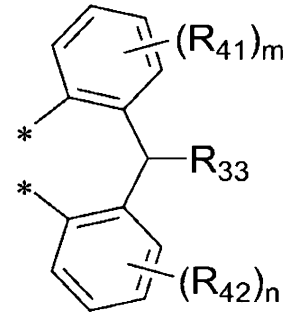
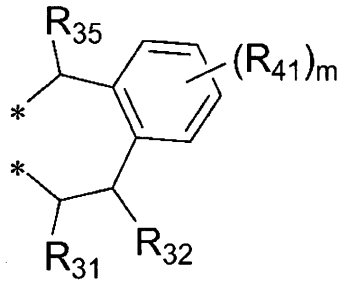
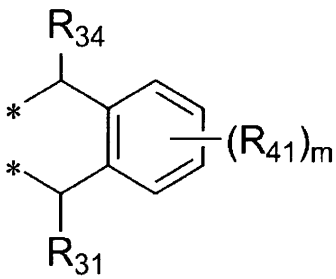
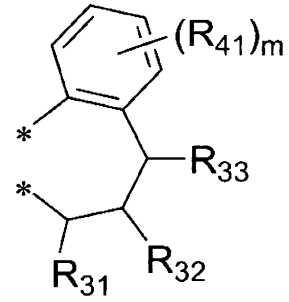
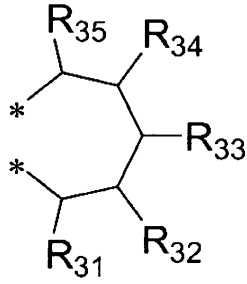
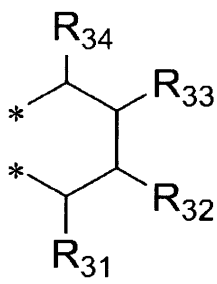


30

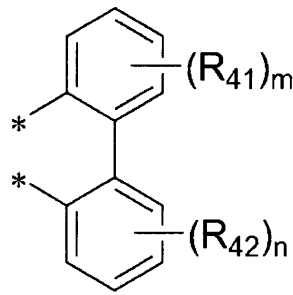
で連結されて縮合環を形成してもよく、R₂₁~R₂₄は、互いに独立して、水素または(C₁ C₂0)アルキルであり、R₆およびR₇は、互いに独立して、(C₁ C₂0)アルキルであってもよく、前記R₆とR₇は、

40

50



または



10

20

30

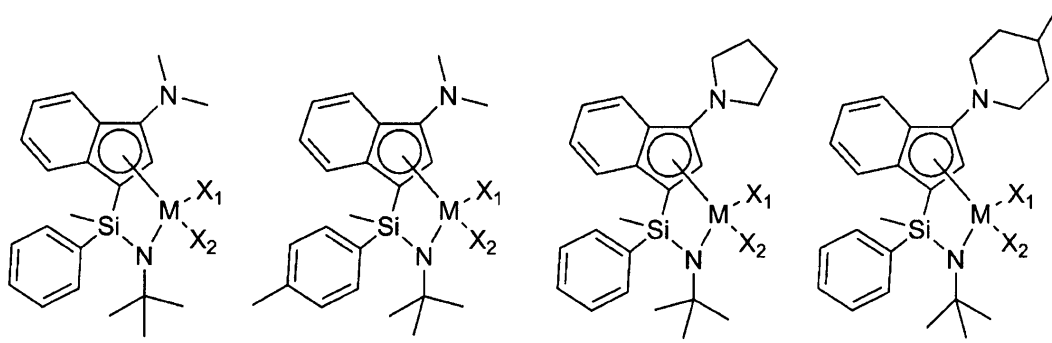
で連結されて環を形成してもよく、 $R_{31} \sim R_{35}$ 、 R_{41} および R_{42} は、互いに独立して、水素または(C1-C20)アルキルであり、 m および n は、それぞれ独立して、1~4の整数であり、 R_9 は、(C1-C20)アルキルまたは(C3-C20)シクロアルキルであり、 X_1 および X_2 は、互いに独立して、ハロゲン、(C1-C20)アルキル、(C3-C20)シクロアルキル、(C6-C30)アリーール、(C6-C30)アル(C1-C20)アルキル、(C1-C20)アルコキシ、(C6-C30)アリーールオキシ、(C1-C20)アルキル(C6-C30)アリーールオキシ、 $OSiR^aR^bR^c$ 、 SR^d 、 NR^eR^f または PR^gR^h であり、 $R^a \sim R^h$ は、互いに独立して、(C1-C20)アルキルまたは(C6-C20)アリーールであってもよい。

【0044】

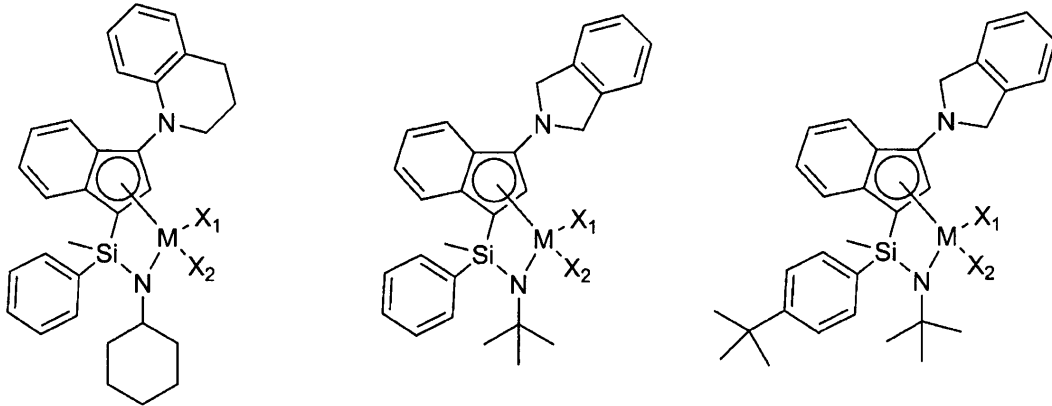
本発明の一実施形態において、前記遷移金属化合物は、下記構造の化合物から選択されてもよいが、これに限定されるものではない。

40

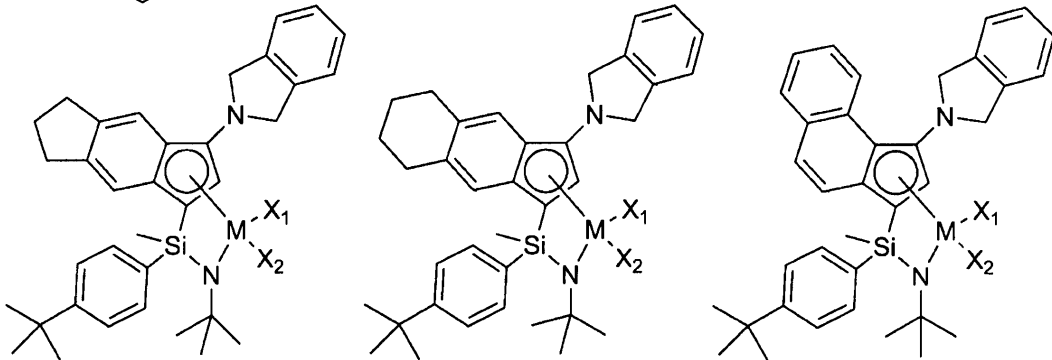
50



10



20



30

【0045】

(前記Mは、4価のチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

X_1 および X_2 は、それぞれ独立して、ハロゲン、(C1-C20)アルキル、(C3-C20)シクロアルキル、(C6-C30)アリール、(C6-C30)アル(C1-C20)アルキル、(C1-C20)アルコキシ、(C6-C30)アリーロキシ、(C1-C20)アルキル(C6-C30)アリーロキシ、 $OSiR^aR^bR^c$ 、 SR^d 、 NR^eR^f または PR^gR^h であり、

$R^a \sim R^h$ は、互いに独立して、(C1-C20)アルキルまたは(C6-C20)アリールである。)

40

【0046】

一方、本発明による遷移金属化合物は、エチレン単独重合体およびエチレンとオレフィンとの共重合体から選択されるエチレン系重合体の製造に使用される活性触媒成分になるために、好ましくは、遷移金属錯体中の X_1 あるいは X_2 リガンドを抽出して中心金属をカチオン化し弱い結合力を有する対イオン、すなわちアニオンとして作用できるアルミニウム化合物、ホウ素化合物、またはこれらの混合物が助触媒としてともに作用することができ、上述の遷移金属化合物と助触媒を含む触媒組成物も本発明の範囲内である。

【0047】

前記目的を達成するための本発明の他の一態様は、前記遷移金属化合物、およびアルミニ

50

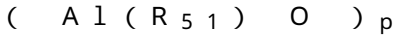
ウム化合物、ホウ素化合物またはこれらの混合物から選択される助触媒を含む遷移金属触媒組成物に関する。

【0048】

本発明の一実施形態による触媒組成物において、助触媒として使用され得るアルミニウム化合物は、化学式3または4のアルミノキサン化合物、化学式5の有機アルミニウム化合物または化学式6または化学式7の有機アルミニウムオキシド化合物から選択される一つまたは二つ以上であってもよい。

【0049】

〔化3〕



10

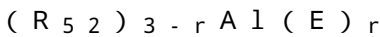
【0050】

〔化4〕



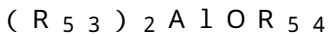
【0051】

〔化5〕



【0052】

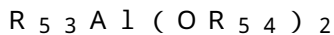
〔化6〕



【0053】

20

〔化7〕



【0054】

[前記化学式3～7中、 R_{51} は、(C1～C20)アルキルであり、好ましくはメチル基またはイソブチル基であり、 p は、5～20の整数であり、 R_{52} および R_{53} は、それぞれ(C1～C20)アルキルであり、 E は、水素またはハロゲンであり、 r は、0～3の整数であり、 R_{54} は、(C1～C20)アルキルまたは(C6～C30)アリールである。]

【0055】

前記アルミニウム化合物として使用可能なものの具体例として、アルミノキサン化合物としては、メチルアルミノキサン、修飾メチルアルミノキサン、テトライソブチルアルミノキサンがあり、有機アルミニウム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、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリヘキシルアルミニウムを含むトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリドおよびジヘキシルアルミニウムクロリドを含むジアルキルアルミニウムクロリド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリドおよびヘキシルアルミニウムジクロリドを含むアルキルアルミニウムジクロリド；ジメチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジプロピルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドおよびジヘキシルアルミニウムヒドリドを含むジアルキルアルミニウムヒドリドが挙げられる。

30

40

【0056】

本発明の一実施形態において、前記アルミニウム化合物は、好ましくは、アルキルアルミノキサン化合物またはトリアルキルアルミニウムから選択される一つまたは二つ以上の混合物、より好ましくは、メチルアルミノキサン、修飾メチルアルミノキサン、テトライソブチルアルミノキサン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムから選択される単独または二つ以上の混合物であってもよい。

【0057】

50

本発明の一実施形態による触媒組成物において、助触媒として使用され得るホウ素化合物は、米国特許第 5, 198, 401 号に開示されており、下記の化学式 8 ~ 10 で表される化合物から選択されてもよい。

【0058】

〔化 8〕

$B(R_{61})_3$

【0059】

〔化 9〕

$[R_{62}]^+ [B(R_{61})_4]^-$

【0060】

〔化 10〕

$[(R_{63})_2 Ar_2 ZH]^+ [B(R_{61})_4]^-$

【0061】

前記化学式 8 ~ 10 中、B は、ホウ素原子であり、 R_{61} は、フェニル基であり、前記フェニル基は、フルオロ、フルオロで置換または非置換の (C1 - C20) アルキル、およびフルオロで置換または非置換の (C1 - C20) アルコキシから選択される 3 ~ 5 個の置換基でさらに置換されてもよく、 R_{62} は、(C5 - C7) 芳香族ラジカルまたは (C1 - C20) アルキル (C6 - C20) アリールラジカル、(C6 - C30) アリール (C1 - C20) アルキルラジカル、例えば、トリフェニルメチリウム (triphenylmethylium) ラジカルであり、Z は、窒素またはイン原子であり、 R_{63} は、(C1 - C20) アルキルラジカルであり、 Ar_2 は、フェニルあるいは (C1 - C20) アルキル基が置換された (C5 - C7) 芳香族ラジカルである。

【0062】

前記ホウ素系助触媒の好ましい例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5 - トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4 - トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 4, 5, 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 2, 4 - トリフルオロフェニル) ボレート、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボレートまたはテトラキス (3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートが挙げられる。また、それらの特定の配合の例としては、フェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、1, 1' - ジメチルフェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチリウムテトラキス (3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス (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 (n - ブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、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 - ジテトラデシ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 - ジヘキサデシ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 - ジオクタデシ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 - 2, 4, 6 - ペンタメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、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、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、またはトリ (ジメチルフェニル)

10

20

30

40

50

ル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが含まれ、このうち、最も好ましいものは、N,Nジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,Nジテトラデシ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ジヘキサデシ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ジオクタデシ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、またはトリス(ペンタフルオロ)ボランである。

【0063】

一方、前記助触媒は、反応物のうち触媒に毒として作用する不純物を除去する捕捉剤(scavenger)の役割を果たすことができる。

10

【0064】

本発明による一実施形態において、前記アルミニウム化合物を助触媒として使用する場合、本発明の遷移金属化合物と助触媒との比率の好ましい範囲は、遷移金属(M):アルミニウム原子(Al)の比率がモル比基準で1:1~2,000であってもよい。

【0065】

本発明による一実施形態において、前記アルミニウム化合物およびホウ素化合物を同時に助触媒として使用する場合、本発明の遷移金属化合物と助触媒との比率の好ましい範囲は、中心金属(M):ホウ素原子(B):アルミニウム原子(Al)のモル比基準で1:0.1~100:1~2,000の範囲であってもよく、好ましくは1:0.5~30:10~1,000の範囲であってもよく、より好ましくは1:0.5~5:10~500の範囲であってもよい。

20

【0066】

本発明の遷移金属化合物と助触媒との比率が前記範囲から離脱する場合、助触媒の量が相対的に少なくして遷移金属化合物の活性化が完全に行われず、遷移金属化合物の触媒活性度が十分でない可能性があるか、必要以上の助触媒が使用されて生産費用が大幅に増加するという問題が生じ得る。前記範囲内であるときにエチレン単独重合体またはエチレンとオレフィンとの共重合体を製造するための優れた触媒活性を示し、反応の純度に応じて比率の範囲が変化する。

【0067】

前記目的を達成するための本発明のさらに他の一態様は、前記遷移金属化合物または前記遷移金属触媒組成物を用いたエチレン単独重合体およびエチレンとオレフィンとの共重合体から選択されるエチレン系重合体の製造方法に関する。

30

【0068】

前記目的を達成するための本発明のさらに他の一態様は、前記遷移金属化合物または前記遷移金属触媒組成物を用いて、エチレン、プロピレンおよび選択的に非共役ジエンを共重合する共重合方法に関する。

【0069】

前記遷移金属触媒組成物を用いたエチレン系重合体の製造方法は、適切な有機溶媒の存在下で、前記の遷移金属触媒、助触媒、およびエチレンまたはオレフィン共単量体を接触させて行われ得る。この際、遷移金属触媒と助触媒の成分は、別に反応器内に投入するか、または各成分を予め混合して反応器に投入してもよく、投入順序、温度または濃度などの混合条件は、特に制限されない。

40

【0070】

前記製造方法に使用可能な好ましい有機溶媒は、(C3-C20)炭化水素であり、その具体例としては、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

【0071】

具体的には、エチレン単独重合体の製造時には、単量体としてエチレンを単独で使用し、この際、適したエチレンの圧力は、1~1000気圧であり、さらに好ましくは6~15

50

0気圧であってもよい。また、重合反応温度は、25 ~ 220 であり、好ましくは70 ~ 220、より好ましくは100 ~ 220 で行われることが効果的である。

【0072】

また、エチレンと オレフィンとの共重合体を製造する場合には、エチレンとともに共単量体として、C3 ~ C18の オレフィン、C4 ~ C20のジオレフィン(Diolefin)、C5 ~ C20のシクロオレフィンまたはシクロジオレフィンまたはスチレンおよびその誘導体を使用することができ、C3 ~ C18の オレフィンの好ましい例としては、プロピレン、1 ブテン、1 ペンテン、4 メチル 1 ペンテン、1 ヘキセン、1 オクテン、1 デセン、1 ドデセン、1 ヘキサデセンおよび1 オクタデセンからなる群から選択されてもよく、C4 ~ C20のジオレフィン(Diolefin)の好ましい例としては、1,3 ブタジエン、1,4 ペンタジエンおよび2 メチル 1,3 ブタジエンからなる群から選択されてもよく、C5 ~ C20のシクロオレフィンまたはシクロジオレフィンの好ましい例としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルネン(Norbornene)、5 ビニリデン 2 ノルボルネン(VNB)、5 メチレン 2 ノルボルネン(MNB)および5 エチリデン 2 ノルボルネン(ENB)からなる群から選択されてもよい。本発明では、上述のオレフィンを単独重合してもよく、2種類以上のオレフィンを共重合してもよい。この場合、好ましいエチレンの圧力および重合反応温度は、前記エチレン単独重合体の製造の場合と同様であってもよく、本発明の方法によって製造された共重合体は、通常、エチレン30重量%以上を含有し、好ましくは60重量%以上のエチレンを含有し、さらに好ましくは60 ~ 99重量%の範囲でエチレンを含有する。

10

20

【0073】

上述のとおり、本発明の触媒を使用すると、エチレンと共単量体としてC3 ~ C10の オレフィンを適切に使用して、0.850 g/cc ~ 0.960 g/ccの密度を有し、0.001 ~ 2000 dg/分の溶融流量を有するエラストマから高密度ポリエチレン(HDPE)領域まで容易且つ経済的に製造することができる。

【0074】

また、本発明の触媒を使用してエチレン/プロピレン(EP)エラストマとエチレン/プロピレン/ジエン(EPRM)エラストマを上手に製造することができる。特に、高価のジエンの注入が容易で、経済的な方法でムーニー粘度(ASTM D1646 94, ML1+4@125)が1 ~ 250、好ましくは10 ~ 200に調節されたEPRM製品を容易に製造できるという特徴を有している。

30

【0075】

また、本発明によるエチレン単独重合体または共重合体の製造時に分子量を調節するために、水素を分子量調節剤として使用することができ、通常、5,000 ~ 1,000,000 g/mol範囲の重量平均分子量(Mw)を有する。

【0076】

本発明で開示されている触媒組成物は、重合反応器内で均一な形態で存在するため、当該重合体の融点以上の温度で実施する溶液重合工程に適用することが好ましい。しかし、米国特許第4,752,597号に開示されているように、多孔性金属オキサイド支持体に前記遷移金属化合物および助触媒を支持させて、不均一触媒系としてスラリー重合や気相重合工程に用いられることもある。

40

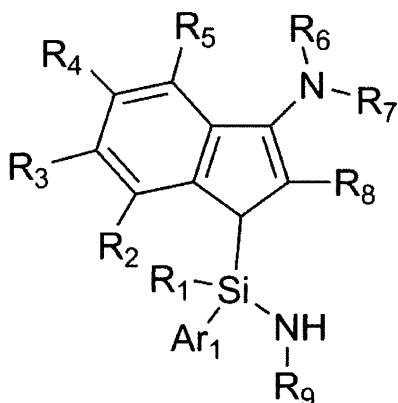
【0077】

また、本発明は、前記化学式1の遷移金属化合物を製造するための中間体として、下記の化学式Int 1で表される化合物も含む。

【0078】

50

【化 I n t - 1】



10

前記化学式 I n t 1 中、R₁ ~ R₉ および A r₁ は、前記化学式 1 で定義したとおりである。

【0079】

また、本発明は、単峰の G P C グラフを有するエチレンと オレフィンとの共重合体の製造に使用するための前記化学式 1 の遷移金属化合物およびこれを用いて T G I C で分析した結果、化学組成分布が単峰または双峰のグラフで示されるエチレンと オレフィンとの共重合体を製造する方法に関する。

20

【0080】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、下記の実施例によって本発明の範疇が本発明を限定するものではない。

【0081】

特に断らない場合以外は、すべてのリガンドおよび触媒合成の実験は、窒素雰囲気下で標準シュレンク (Schlenk) またはグローブボックス技術を用いて行われ、反応に使用される有機溶媒は、ナトリウム金属とベンゾフェノン下で還流させて水分を除去し、使用直前に蒸留して使用した。合成されたりガンドおよび触媒の ¹H N M R 分析は、常温で B r u c k e r 5 0 0 M H z を用いて行った。

【0082】

重合溶媒であるシクロヘキサンは、分子体 5 A と活性アルミナが充填された管を通し、高純度の窒素でバブリングさせて水分、酸素およびその他の触媒毒物質を十分に除去してから使用した。重合された重合体は、後述の方法により分析された。

30

【0083】

1. メルトフローインデックス (M I)

A S T M D 2 8 3 9 に準じて測定した。

【0084】

2. 密度

A S T M D 1 5 0 5 に準じて、密度勾配管を使用して測定した。

【0085】

3. C 2 転換率 (%) の分析

未反応のエチレンと標準物質である窒素の含量比をガスクロマトグラフィ (G C) を使用して測定した。

40

【0086】

4. 分子量および分子量分布

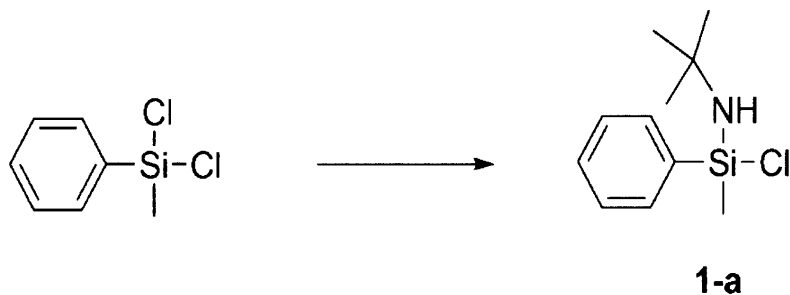
P L M i x e d B X 2 + p r e C o l が取り付けられた P L 2 1 0 G P C を用いて、1 3 5 で 1 . 0 m L / m i n の速度で、1, 2, 3 トリクロロベンゼン溶媒下で測定し、P L ポリスチレン標準物質を使用して分子量を補正した。

【0087】

[製造例 1] 錯体 1 の製造

50

化合物 1 a の製造



10

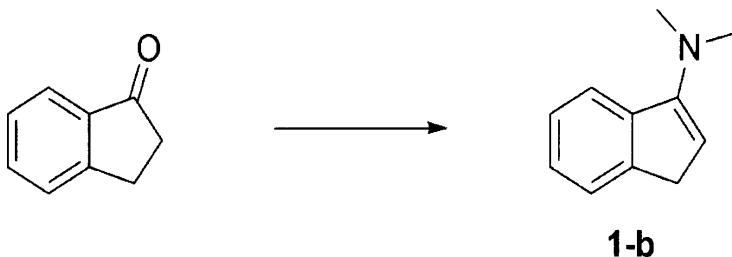
窒素雰囲気下で500 mL 丸底フラスコにてジクロロ(メチル)(フェニル)シラン(dichloro(methyl)(phenyl)silane、30 g、157.0 mmol)をノルマルヘキサン(400 mL)に溶解した。tertブチルアミン(tert butylamine、23.0 g、314.0 mmol)を強く攪拌しながらゆっくり入れて12時間攪拌した。乾燥したセライト(celite)で満たされたフィルタで固形分を除去した。溶媒を真空で除去し、無色の液体である化合物1 aを取得した(5.0 g、収率94.2%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, C_6D_6 , ppm): 0.483(s, 3H), 1.040(s, 10H), 7.038-7.291(m, 3H), 7.713-7.879(m, 2H)

【0088】

20

化合物 1 b の製造



30

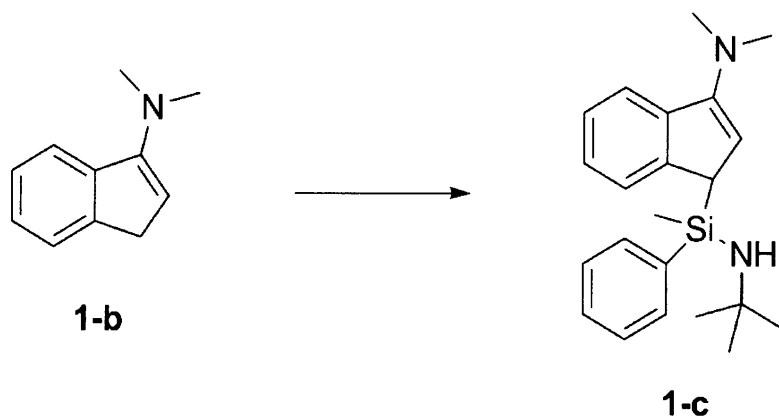
窒素雰囲気下で250 mL 丸底フラスコにて2,3ジヒドロ1Hインデン1オン(2,3 dihydro 1H inden 1 one、5 g、37.8 mmol)を無水ノルマルヘキサン(150 mL)に溶解した後、攪拌しながらテトラキス(ジメチルアミノ)チタン(tetrakis(dimethylamino)titanium、4.7 g、20.8 mmol)を入れて12時間攪拌すると、黄色の固形分が生成された。乾燥したセライト(celite)で満たされたフィルタで固形分を除去した。溶媒を真空で除去し、液状の化合物1 bを取得した(5.0 g、収率83.0%)。

【0089】

化合物 1 c の製造

40

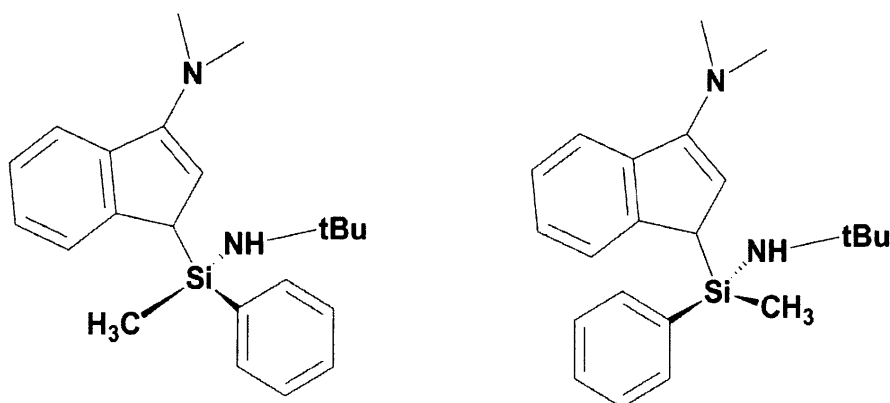
50



10

窒素雰囲気下で250 mL丸底フラスコにて化合物1 b (5.0 g、31.4 mmol) を無水ノルマルヘキサン150 mLに溶解した後、1.6 Mノルマルブチルリチウム(19.6 mL、31.4 mmol)を入れて12時間撹拌した後、溶液を濾過して除去し、固形分をテトラヒドロフラン(THF)(100 mL)に溶解した後、250 mL丸底フラスコにて入れて撹拌した。N tert ブチル 1 クロロ 1 メチル 1 フェニルシランアミン(7.16 g、31.4 mmol)をテトラヒドロフラン(THF)(50 mL)に溶解して添加した後、常温で12時間撹拌した。溶媒を真空で除去し、ノルマルヘキサン(150 mL)を添加して溶解した後、乾燥したセライト(celite)で満たされたフィルタで固形分を除去した。溶媒をすべて除去し、粘性のオイルである化合物1 cを取得した(10.0 g、収率90.8%、ジアステレオマー比1:1)。

20



30

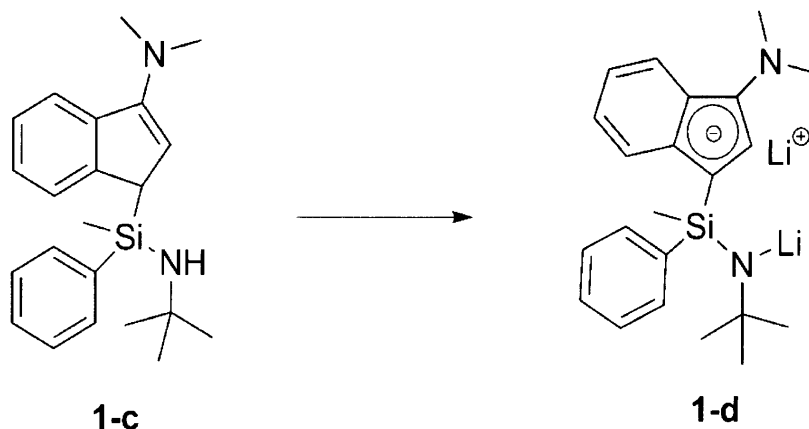
$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, C_6D_6 , ppm): 0.076(d, 3H), 0.953(d, 9H), 2.532(m, 6H), 3.076(s, 1H), 3.475-3.531(m, 1H), 5.499(d, 1H), 7.098-7.569(m, 9H)

【0090】

化合物1 dの製造

40

50



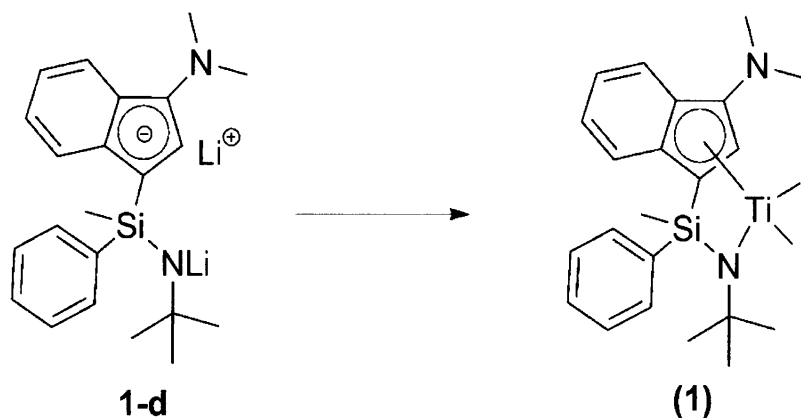
10

窒素雰囲気下で250 mL丸底フラスコにて化合物1 c (5.1 g、14.6 mmol)をノルマルヘキサン(150 mL)に溶解した。常温で1.6 Mノルマルブチルリチウム(19.1 mL、30.6 mmol)を入れて12時間攪拌した後、濾過して固形分を分離した後、真空で乾燥し、化合物1 dを得(5 g、収率: 94.8%)、すぐ次の反応に使用した。

【0091】

20

錯体1の製造



30

窒素雰囲気下で250 mL三口丸底フラスコにて化合物1 d (4.0 g、11.0 mmol)をジエチルエーテル(50 mL)で溶解した後、-78℃に温度を下げてから1.5 Mメチルリチウム(14.7 mL、22.1 mmol)を徐々に注入した後、テトラクロロチタン(TiCl₄)(2.1 g、11.0 mmol)を無水ノルマルヘキサン(30 mL)に希釈した溶液を-78℃で徐々に添加した。常温で3時間攪拌した後、溶媒を真空で除去した。再度ノルマルヘキサン(100 mL)に溶解した後、乾燥したセライト(celite)で満たされたフィルタで固形分を除去した。溶媒をすべて除去し、赤色の錯体1を得た(4.2 g、収率: 89.2%、ジアステロマー比1:1)。

40

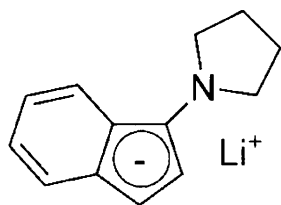
¹H-NMR (500MHz, C₆D₆, ppm): 0.055(d, 3H), 0.730-1.391(m, 6H), 1.474(d, 9H), 2.573(d, 6H) 5.499(d, 1H), 6.631-7.837(m, 9H)

【0092】

[製造例2] 錯体2の製造

化合物2 aの製造

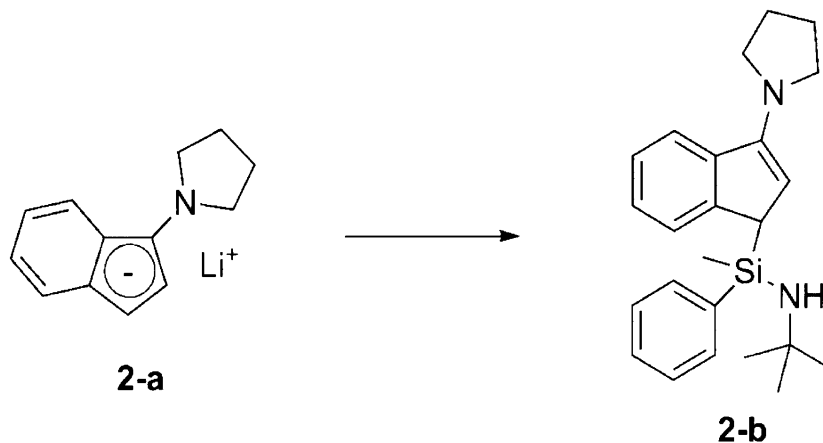
50

**2-a**

US 6 2 6 8 4 4 B 1 の製造方法で化合物 2 a を製造した。

【 0 0 9 3 】

化合物 2 b の製造

**2-a****2-b**

窒素雰囲気下で 250 mL 丸底フラスコにて化合物 2 a (6.00 g、31.4 mmol) を入れ、無水 THF 150 mL を入れて攪拌する。N tert ブチル 1 クロロ 1 メチル 1 フェニルシランアミン (7.16 g、31.4 mmol) をテトラヒドロフラン (THF) (50 mL) に溶解して添加した後、常温で 12 時間攪拌した。溶媒を真空で除去し、ノルマルヘキサン (150 mL) を添加して溶解した後、乾燥したセライト (celite) で満たされたフィルタで固形分を除去した。溶媒をすべて除去し、粘性のオイルである化合物 2 b を取得した (10.8 g、収率 91.0%、ジアステレオマー比 1:1)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , ppm): 0.156(d, 3H), 0.703-0.830(m, 1H), 0.976(d, 9H), 1.501-1.528(m, 4H), 3.089-3.217(m, 4H), 3.501-3.604(m, 1H), 5.259(d, 1H), 7.034-7.652(m, 9H)

【 0 0 9 4 】

錯体 2 の製造

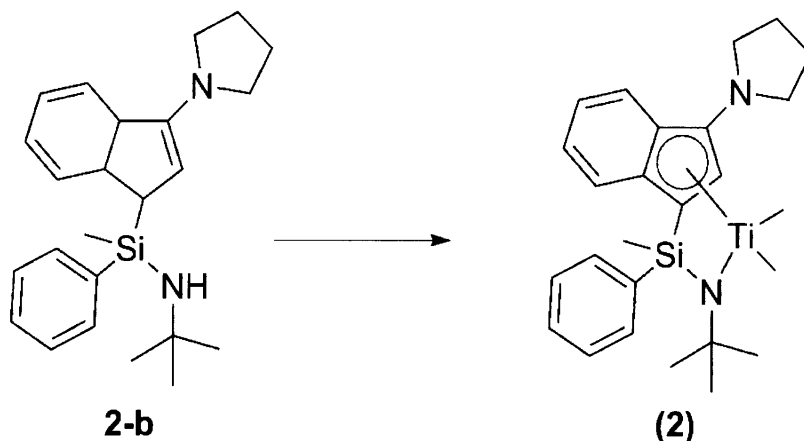
10

20

30

40

50



10

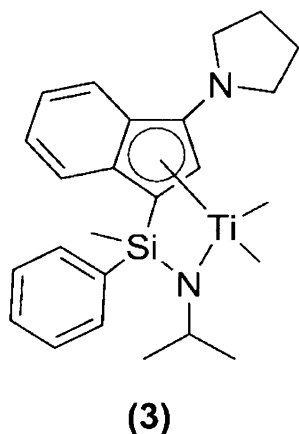
窒素雰囲気下で250 mL三口丸底フラスコにて化合物2-b (4.14 g、11.0 mmol) をジエチルエーテル(50 mL)で溶解した後、 -78°C に温度を下げてから1.5 Mメチルリチウム(29.4 mL、44.2 mmol)を徐々に注入した後、常温に温度を上げて6時間攪拌する。また、反応物の温度を -78°C に下げてからテトラクロロチタン(TiCl_4)(2.1 g、11.0 mmol)を無水ノルマルヘキサン(30 mL)に希釈した溶液を -78°C で徐々に添加した。常温で3時間攪拌した後、溶媒を真空で除去した。また、ノルマルヘキサン(100 mL)に溶解した後、乾燥したセライト(celite)で満たされたフィルタで固形分を除去した。溶媒をすべて除去し、赤色の錯体2を得た(4.14 g、収率: 83.2%; ジアステレオマー比1:3)。

20

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, C_6D_6 , ppm): 0.153(d, 3H), 0.702-0.950(m, 6H), 1.490(d, 9H), 2.951-3.442(m, 8H), 5.360(d, 1H), 6.698-7.890(m, 9H)

【0095】

[製造例3] 錯体3の製造



30

N tert-ブチル 1-クロロ 1-メチル 1-フェニルシランアミン(7.16 g、31.4 mmol)の代わりにN イソプロピル 1-クロロ 1-メチル 1-フェニルシランアミン(31.4 mmol)を使用した以外は、前記製造例2の錯体2の製造方法と同じ方法で反応させて錯体3を製造した(3.54 g、収率: 75.3%; ジアステレオマー比1:2)。

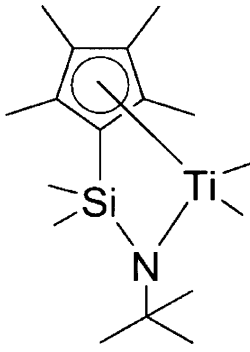
$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, C_6D_6 , ppm): 0.071(d, 3H), 0.660-0.851(m, 6H), 1.196-1.604(m, 10H), 2.843-3.422(m, 4H), 4.133-4.668(m, 1H), 5.380(d, 1H), 6.635-7.813(m, 9H)

【0096】

40

50

[比較製造例 1] (t - ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチルの製造



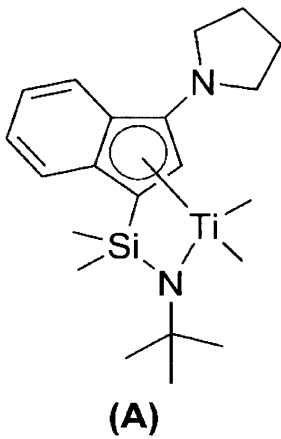
10

(t - ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル化合物は、米国のBoulder Scientific社から購入した (t - ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジクロリドをジエチルエーテルに溶解し、 - 7 8 ℃ に温度を下げてから 2 当量のメチルリチウムと反応させて製造した。

【 0 0 9 7 】

20

[比較製造例 2] 錯体 A の製造



30

【 0 0 9 8 】

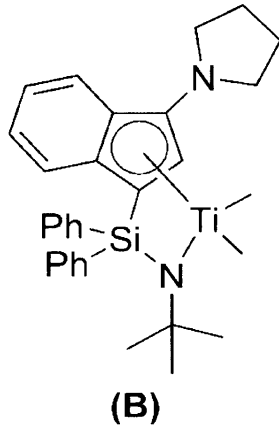
US 6 2 6 8 4 4 4 B 1 の製造方法で錯体 A を製造した。

【 0 0 9 9 】

[比較製造例 3] 錯体 B の製造

40

50



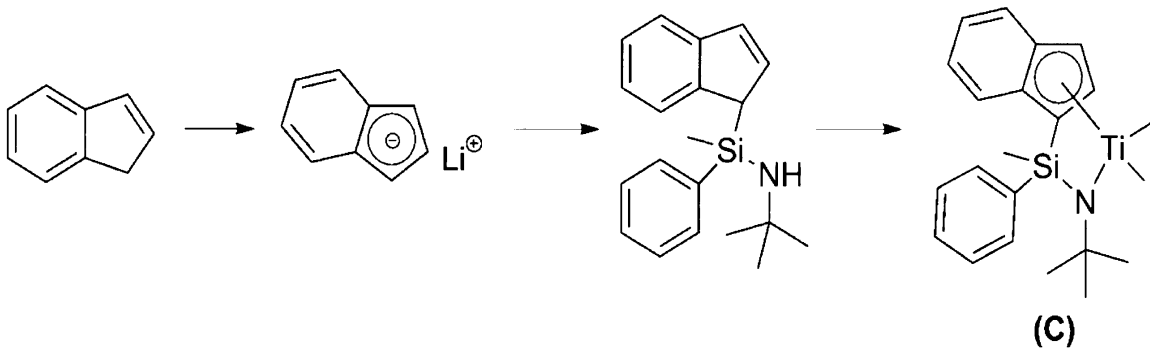
10

【 0 1 0 0 】

WO 0 1 / 4 2 3 1 5 A 1 の製造方法で錯体 B を製造した。

【 0 1 0 1 】

[比較製造例 4] 錯体 C の製造



20

【 0 1 0 2 】

1 H indene から前記製造例 2 の錯体 2 の製造方法で錯体 C を製造した。

【 0 1 0 3 】

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, C_6D_6 , ppm): $-0.131(\text{d}, 3\text{H})$, $0.404(\text{d}, 3\text{H})$, $0.825(\text{d}, 3\text{H})$, $1.455(\text{d}, 9\text{H})$, $6.101\text{-}6.126(\text{m}, 1\text{H})$, $7.010\text{-}7.531(\text{m}, 10\text{H})$

【 0 1 0 4 】

エチレンと 1 オクテンの共重合

[実施例 1 7 および比較例 1 2] 連続溶液工程によるエチレンと 1 オクテン共重合連続式重合装置を使用して、以下のように、エチレンと 1 オクテンとの共重合を行った。

【 0 1 0 5 】

単一活性点触媒として、製造例 1 3 および比較製造例 1 で合成された触媒を使用し、溶媒としてはシクロヘキサンを使用し、触媒使容量は下記表 1 に記載のとおりである。Ti は触媒、A 1 はトリイソブチルアルミニウム、B は助触媒である N, N ジオクタデルシリアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを示す。触媒は、トルエンに 0.1 g/L の濃度で溶解して注入し、共単量体として 1 オクテンを使用して合成を実施した。反応器の転換率は、それぞれの反応条件で一つの重合体に重合するときの反応条件および反応器内の温度勾配により推測することができた。分子量は、反応器の温度および 1 オクテン含量の関数で制御し、下記表 1 および表 2 にその条件と結果を記載した。

40

【 0 1 0 6 】

50

【表 1】

製造例 1 と製造例 2 で製造された錯体を重合触媒として用いた連続重合反応の結果

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
重合条件	触媒	製造例 1	製造例 1	製造例 2	製造例 2
	総溶液流量 (kg/h)	5	5	5	5
	エチレン投入量 (wt%)	10	12	8	10
	1-オクテンとエチレンの投入モル比 (1-C8/C2)	0.5	0.4	0.5	0.3
	Ti 投入量 ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)	7.5	6.0	6.0	4.8
	Al/Ti 比	27	33	40	40
	B/Ti 比	3	3	3	4
	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	160	150	150	181
重合結果	C2 転換率 (%)	97	77	80	75
	MI	4.7	0.07	1.08	0.66
	密度 (g/cc)	0.853	0.882	0.868	0.893

10

20

【 0 1 0 7 】

【表 2】

製造例 2、製造例 3 および比較製造例 1 で製造された錯体を重合触媒として用いた連続重合反応の結果

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
重合条件	触媒	製造例 2	製造例 3	製造例 2	比較製造例 1	比較製造例 1
	総溶液流量 (kg/h)	3.2	3.2	5	5	5
	エチレン投入量 (wt%)	8	8	10	8	10
	1-オクテンとエチレンの投入モル比 (1-C8/C2)	0.5	0.5	0.4	0.19	0.2
	Ti 投入量 ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)	9.8	10	4.1	1.5	6.0
	Al/Ti 比	30	30	73	200	30
	B/Ti 比	4	3	5	3	8
	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	150	150	150	104	150
重合結果	C2 転換率 (%)	99	99	99	92	96
	MI	6.88	2.58	0.08	5.0	測定不可 (high MI)
	密度 (g/cc)	0.865	0.865	0.879	0.878	-
	Mw ($\times 10^{-3}$)	99	119	-	-	-
	MWD	2.33	2.20	-	-	-

30

40

50

T_i : 触媒中の T_i を意味する。

A_1 : 助触媒のトリイソブチルアルミニウムを示す。

B : 助触媒の N, N ジオクタデシルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを示す。

【0108】

前記表1および表2に示されているように、本発明で開発した触媒で重合した実施例1～実施例7は、比較例1と比較例2と比較して、高温(150以上)の条件でもエチレンの高い転換率と低密度と高い分子量を意味する低いMI値を有する重合体を容易に得ることができた。

【0109】

特に、実施例7の場合、比較例2に比べて少量の触媒を使用したにもかかわらず、高いエチレン転換率を示し、本発明の触媒が触媒活性に優れていることを知ることができた。また、実施例4の場合、重合温度181度でも低密度であるとともに高い分子量の共重合体を容易に製造した。

【0110】

すなわち、本発明の錯体を重合触媒として用いる場合、150以上の高温重合の際、77%以上の高いエチレン転換率、0.893g/cc以下の低密度および5未満のMI値を有する共重合体を製造することができる。

【0111】

一方、実施例5および6で製造された共重合体のGPCグラフを図2に図示しており、下記の表3に、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)および分子量分布指数(MWD)を記載した。

【0112】

【表3】

	触媒	M_n ($\times 10^{-3}$)	M_w ($\times 10^{-3}$)	MWD
実施例5	製造例2	42	99	2.33
実施例6	製造例3	54	119	2.20

【0113】

一般的に、ジアステレオマー(diastereomers)を触媒として製造した共重合体のGPCグラフの場合、広い2ピークのグラフの形状に分子量分布が広いことを特徴とするが、本発明の製造例2の錯体および製造例3の錯体を重合触媒として使用した実施例5および実施例6で製造された共重合体は、珍しいことに、GPCグラフ上に単峰の狭い分子量分布を示した。実施例5の共重合体(ポリマー2)は、2.33の分子量分布、実施例6の共重合体(ポリマー3)は、2.2の分子量分布を示し、これらは、いずれも単峰の狭い分子量分布を示した。

【0114】

また、図3に、実施例5および6で製造された共重合体の化学組成分布(CCD: Chemical Composition Distribution)を確認するためのTGC(Thermal Gradient Interaction Chromatography)グラフを図示した。図3から、実施例5で製造例2の錯体2を重合触媒として用いて製造された共重合体(ポリマー2)は、典型的な単一活性点触媒の特性であるシングルピークの狭い分布を示していることが分かり、実施例6で製造例3の錯体3を重合触媒として用いて製造された共重合体(ポリマー3)は、典型的な単一活性点触媒からは得ることが難しいダブルピークの広い化学組成分布を示していることが分かる。

【0115】

[実施例8 10および比較例3 6] 回分式重合装置を使用したエチレンと1 オクテ

10

20

30

40

50

ン共重合

回分式重合装置を使用して、以下のように、エチレンと1 オクテンとの共重合を行った。

【0116】

十分に乾燥した後、窒素で置換した1500 mL容量のステンレス鋼の反応器にメチルシクロヘキサン600 mLと1 オクテン50~100 mLを入れた後、トリイソブチルアルミニウム1.0 Mヘキサン溶液1 mLを反応器に投入した。次に、反応器の温度を上げた後、製造例1~2および比較製造例2~4で合成したチタン(IV)化合物(1.0 wt%トルエン溶液)0.1 mLと0.6 mLのトリフェニルメチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(99%、Boulder Scientific)10 mMトルエン溶液を順に投入した後、エチレンで反応器内の圧力を20 kg/cm²まで満たした後、連続的に供給して重合されるようにした。5分間反応を行った後、回収された反応生成物を40の真空オープンで8時間乾燥した。下記の表4に、反応温度、 ΔT 、触媒活性度、密度および分子量を記載した。

10

【0117】

【表4】

製造例1、製造例2および比較製造例2-4で製造された錯体を重合触媒として用いて回分式重合装置を用いた重合の結果

	触媒	触媒 使用量 (μmol)	反応 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	触媒活性度 (重合体(kg)/ 触媒使用量 (mmol))	密度 (g/cc)	Mw ($\times 10^{-3}$)	PDI
実施例8	製造例1	2	79.0	48.5	14.3	-	-	-
実施例9	製造例2	2	75.5	47.3	14.9	-	-	-
実施例10	製造例2	2	99.0	38.4	18.6	0.901	-	-
比較例3	比較製造例2	2	98.9	20.5	10.0	0.905	550	3.83
比較例4	比較製造例3	2	99.1	20.0	9.3	0.903	715	2.56
比較例5	比較製造例3	3	99.2	32.7	9.3	-	-	-
比較例6	比較製造例4	2	99.2	30.6	13.6	0.900	274	5.97

20

30

* 触媒：B化合物：A1化合物のモル比 = 1 : 20 : 1000

【0118】

前記表4の重合結果から、重合触媒の構造によって触媒活性が著しく変化することを確認することができる。

【0119】

具体的には、ピロリジノ基が置換されたインデンとt ブチルアミド基を連結するシリル基にメチル基とフェニル基が導入された製造例2の錯体2を重合触媒として使用する場合、ピロリジノ基が置換されたインデンとt ブチルアミド基を連結するシリル基にジメチル基が置換された構造の比較製造例2の錯体Bおよびピロリジノ基が置換されたインデンとt ブチルアミド基を連結するシリル基にジフェニル基が置換された構造の比較製造例3の錯体Cを使用した場合に比べ、相当高くなった触媒活性を示した。

40

【0120】

また、ジメチルアミノ基が置換されたインデンとt ブチルアミド基を連結するシリル基にメチル基とフェニル基が導入された製造例1の錯体1およびピロリジノ基が置換されたインデンとt ブチルアミド基を連結するシリル基にメチル基とフェニル基が導入された製造例2の錯体2を重合触媒として使用する場合、インデンに窒素含有置換基が導入され

50

ていない比較製造例 4 の錯体 C を使用した場合に比べ、相当高くなった触媒活性を示した。

【 0 1 2 1 】

すなわち、窒素含有置換基が導入されたインデンとアミド基をアルキル基とアリール基が置換されたシリル基で連結した構造の錯体を重合触媒として使用する場合、アルキル基とアリール基で置換されたシリル連結基の最適化した立体的 / 電気的特性によって示される独特の特性により、そうでない錯体に比べ、はるかに向上した触媒活性が示されることが分かる。

【 0 1 2 2 】

一方、比較例 3、比較例 4 および比較例 6 で回分式重合反応器を使用して製造された高分子の GPC グラフを図 4 に図示し、下記の表 5 に、数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw) および分子量分布指数 (MWD) を記載した。

10

【 0 1 2 3 】

【表 5】

	触媒	Mn ($\times 10^{-3}$)	Mw ($\times 10^{-3}$)	MWD
比較例 3	比較製造例 2	144	550	3.83
比較例 4	比較製造例 3	279	715	2.56
比較例 6	比較製造例 4	46	274	5.97

20

【 0 1 2 4 】

窒素含有置換基としてピロリジノ基が置換されたインデンとアミド基を連結するシリル基にジメチル基が置換された比較製造例 2 の錯体 A および窒素含有置換基としてピロリジノ基が置換されたインデンとアミド基を連結するシリル基にジフェニル基が置換された比較製造例 3 の錯体 B を重合触媒として使用して製造された高分子は、ジアステレオマーである比較製造例 4 の錯体 C を重合触媒として使用して製造された高分子に比べ、分子量が大きいにもかかわらず、分子量分布が相当狭く示されている。

30

【 0 1 2 5 】

以上の GPC および T G I C の結果から、本発明による錯体、窒素含有置換基が導入されたインデンとアミド基をアルキル基とアリール基が置換されたシリル基で連結した構造の錯体は、ジアステレオマーが存在するにもかかわらず、置換基の調節によって分子量分布と化学組成分布がいずれも狭い共重合体を製造することができるか、または新規製品の開発に有用な分子量分布は狭く、且つ化学組成分布は広い共重合体を製造することができる高温高活性のジアステレオマー触媒として適用可能であることが分かる。

【 0 1 2 6 】

したがって、本発明による錯体、窒素含有置換基が導入されたインデンとアミド基をアルキル基またはアルケニル基とアリール基が置換されたシリル基で連結した構造の錯体は、製造が容易であり、高温重合のときに触媒活性に優れることで触媒費用を節約することができ、分子量分布が狭いととも組成分布を狭い共重合体および分子量分布が狭いととも化学組成分布が広い共重合体を、単に置換基のみを変更して容易に製造することができ、商業的な期待効果が非常に大きいと言える。

40

【 0 1 2 7 】

以上、本発明の実施例について詳細に記述しているが、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者であれば、添付の請求の範囲に定義された本発明の思想および範囲から逸脱しなくても本発明を様々に変形して実施することができる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 8 】

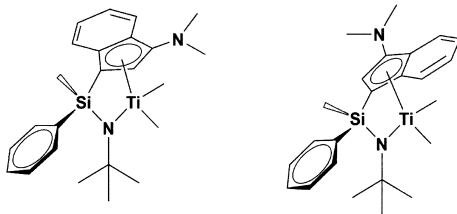
50

本発明による遷移金属化合物または前記遷移金属化合物を含む触媒組成物は、合成収率が
 高く、経済的な方法で容易に製造することができ、また、触媒の熱安定性に優れることで
 、高温でも高い触媒活性を維持しながら他のオレフィン類との共重合反応性が良く、高分
 子量の重合体を高い収率で製造できることから、周知のメタロセンおよび非メタロセン系
 の単一活性点触媒に比べて、商業的な実用性が高い。本発明は、リガンドの調節によっ
 て、ジアステレオマー触媒であるにもかかわらず、単一活性点触媒のような狭い分子量分
 布特性を示す触媒を開発した。すなわち、本発明による遷移金属化合物を高温高活性の触媒
 として製造した共重合体は、狭い分子量分布と狭い化学組成分布 [Chemical Compositi
 on Distribution (C C D)] を有する共重合体を容易に製造することができ、分子量分
 布は狭く、化学組成分布は広い (2 ピーク) 製品も製造できるという独特の利点を有する
 。したがって、本発明による遷移金属触媒組成物は、様々な物性を有するエチレンと
 オレフィンとの共重合体から選択されるエチレン系重合体の製造に有用に使用され得る。

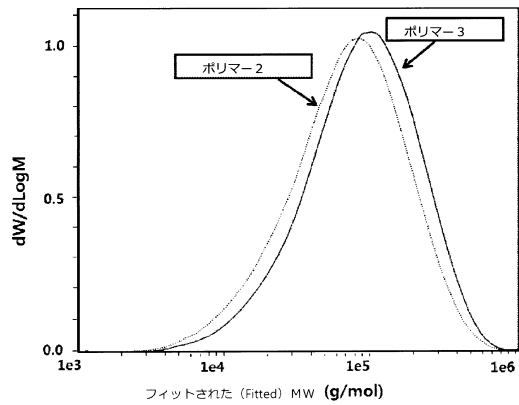
10

【 図 面 】

【 図 1 】

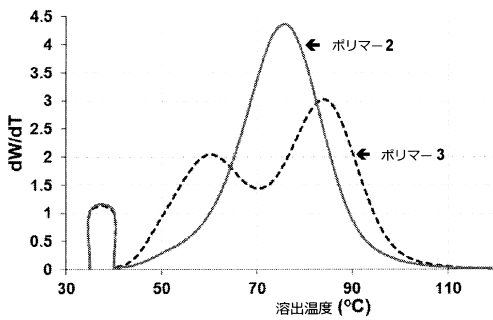


【 図 2 】

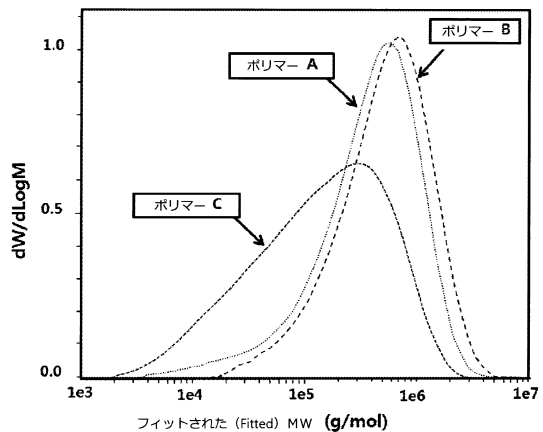


20

【 図 3 】



【 図 4 】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 F 7/28 (2006.01)

F I

C 0 7 F 7/28

F

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(74)代理人 100096482

弁理士 東海 裕作

(74)代理人 100113860

弁理士 松橋 泰典

(74)代理人 100131093

弁理士 堀内 真

(74)代理人 100150902

弁理士 山内 正子

(74)代理人 100141391

弁理士 園元 修一

(74)代理人 100198074

弁理士 山村 昭裕

(74)代理人 100096013

富田 博行

(72)発明者 シン ドンチョル

大韓民国 3 4 0 4 9 テジヨン ユソン - グ エキスポ - ロ 4 4 8 ナンバー 5 0 1 - 1 3 0 3

(72)発明者 オー ヨノック

大韓民国 1 3 9 7 9 キョンギ - ド アニョン - シ マナン - グ パクタル - ロ 4 5 3 ナンバー 1
0 2 - 7 0 2

審査官 堀内 建吾

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 0 0 4 2 8 6 (U S , A 1)

特表 2 0 0 2 - 5 4 4 2 8 2 (J P , A)

特表 2 0 0 0 - 5 1 6 2 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F 4 / 6 5 9 2

C 0 8 F 1 0 / 0 2

C 0 8 F 2 1 0 / 1 2

C 0 7 F 7 / 1 0

C 0 7 F 1 9 / 0 0

C 0 7 F 7 / 2 8

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)