



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0095480
(43) 공개일자 2012년08월28일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 210/18 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7019212</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년12월21일
심사청구일자 2012년07월20일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년07월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/070344</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/076775
국제공개일자 2011년06월30일</p> <p>(30) 우선권주장
09180137.3 2009년12월21일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
란세스 엘라스토머즈 비.브이.
네덜란드 6167 에이씨 켈린 메인바이 1</p> <p>(72) 발명자
도레마엘레, 반, 헤라르뒤스, 헨리퀴스, 요세퀴스
네덜란드 엔엘-6132 하엔 시타르트 오프 데 회프 6
취데벨트, 마르틴, 알렉산더르
네덜란드 엔엘-6229 헤데이 마스트리흐트 에라스 뒤스도메인 102아
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
위혜숙, 양영준, 양영환</p> |
|---|--|

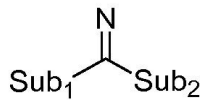
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **치환된 시클로펜타디에닐, 아미딘 및 디엔 리간드를 포함하는 티타늄 촉매 시스템**

(57) 요약

본 발명은 화학식 CyLMD의 금속 착물, 및 활성화 조촉매를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 시스템에 관한 것이며, 상기 화학식에서, M은 티타늄이고, Cy는 시클로펜타디에닐형 리간드이며, D는 디엔이고, L은 하기 화학식 1의 아미디네이트 함유 리간드이고,

<화학식 1>



여기서, 상기 아미디네이트 함유 리간드는 이민 질소 원자를 통해서 티타늄에 공유 결합되고, Sub₁은 14족 원자를 포함하는 치환기이고, 이 원자를 통해서 Sub₁이 이민 탄소 원자에 결합되고, Sub₂는 질소 원자를 포함하는 치환기이고, 이 질소 원자를 통해서 Sub₂가 이민 탄소 원자에 결합되고, Cy는 일치환 또는 다치환된 시클로펜타디에닐형 리간드이며, 여기서 Cy의 하나 이상의 치환기는 하나 이상의 할로젠, 아미도, 포스피도, 알콕시 또는 아릴옥시 잔기에 의해 임의로 치환된 할로젠, 히드로카르빌, 실릴 및 게르밀 잔기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 본 발명은 1종 이상의 지방족 또는 방향족 올레핀을 본 발명의 촉매 시스템과 접촉시키는, 1종 이상의 지방족 또는 방향족 히드로카르빌 C₂₋₂₀ 올레핀을 포함하는 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

마운트포드, 필립

영국 오엑스3 9제이더블유 옥스퍼드 헤딩턴 바튼
레인 33

히스, 알렉스

영국 에스티11 9엘더블유 스톡-온-트렌트 블라
이드 브릿지 그라인들리 레인 260

스콧, 리처드, 티., 더블유.

영국 티디1 2알제이 갈라 쉘즈 스토크우 크레이겐드
로드 커크랜즈

특허청구의 범위

청구항 1

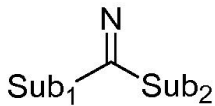
(a) 화학식 CyLMD의 금속 착물(상기 화학식에서, M은 티타늄이고, Cy는 시클로펜타디에닐형 리간드이며, L은 이민 리간드이고, D는 공액 디엔이다), 및

(b) 활성화 조촉매

를 포함하며, 상기 금속 착물이 하기를 특징으로 하는 것인 올레핀 중합용 촉매 시스템:

L이 하기 화학식 1의 아미디네이트 함유 리간드이며,

<화학식 1>



여기서, 상기 아미디네이트 함유 리간드는 이민 질소 원자를 통해서 티타늄에 공유 결합되고, Sub₁은 14족 원자를 포함하는 치환기이고, 이 원자를 통해서 Sub₁이 이민 탄소 원자에 결합되고, Sub₂는 질소 원자를 포함하는 치환기이고, 이 질소 원자를 통해서 Sub₂가 이민 탄소 원자에 결합되고,

Cy는 일치환 또는 다치환된 시클로펜타디에닐형 리간드이며, 여기서 Cy의 하나 이상의 치환기는 하나 이상의 할로겐, 아미도, 포스피도, 알콕시 또는 아릴옥시 잔기에 의해 임의로 치환된 할로겐, 히드로카르빌, 실릴 및 게르밀 잔기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 디엔이 히드로카르빌, 실릴 및 할로겐화된 카르빌로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 기에 의해 임의로 치환된 C₄₋₄₀ 디엔인 촉매 시스템.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 활성화 조촉매가 보레이트, 보란 또는 알킬알루미늄녹산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매 시스템.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 활성화 조촉매가 화학식 BR¹R²R³으로 표시되는 보란이고, 여기서 B는 3가의 원자가 상태로 존재하는 붕소 원자이고, R¹, R² 및 R³은 각각 할로겐 원자, 히드로카르빌, 할로겐화된 히드로카르빌, 치환된 실릴, 알콕시 또는 이치환된 아미노 잔기로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매 시스템.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 이민 탄소 원자에 대한 Sub₁의 결합의 매개체가 되는 14족 원자가 방향족 탄소 원자인 촉매 시스템.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 이민 탄소 원자에 대한 Sub₁의 결합의 매개체가 되는 14족 원자가 지방족 탄소 원자인 촉매 시스템.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, Sub₂가 화학식 -NR⁴R⁵이고, 여기서 R⁴ 및 R⁵는 각각 지방족 히드로

카르보닐, 또는 할로젠화된 지방족 히드록아르보닐, 또는 방향족 히드록아르보닐, 또는 할로젠화된 또는 방향족 히드록아르보닐 잔기로부터 선택되고, R⁴는 임의로 R⁵ 또는 Sub₁과 함께 헤테로시클릭 구조를 형성하는 것인 촉매 시스템.

청구항 8

1종 이상의 지방족 또는 방향족 올레핀을 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 특징으로 하는, 1종 이상의 지방족 또는 방향족 히드록아르비닐 C₂₋₂₀ 올레핀을 포함하는 중합체의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 중합체가 EPDM인 방법.

명세서

기술분야

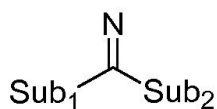
- [0001] 본 발명은 화학식 CyLMD의 금속 착물 및 활성화 조촉매를 포함하는 올레핀 중합용 신규 촉매 시스템에 관한 것이며, 상기 식에서, M은 티타늄이고, Cy는 시클로펜타디에닐형 리간드이며, L은 이민 리간드이고, D는 디엔이다.
- [0002] 또한, 본 발명은 1종 이상의 지방족 또는 방향족 히드록아르비닐 C₂₋₂₀ 올레핀을 포함하는 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0003] 이와 같은 금속 착물 및 방법이 US 6,528,671 B1을 통해 알려져 있다. 상기 특허는 부가 중합 촉매로서 적합한 전이 금속 화합물 및 4족 금속의 유기금속 착물(포스핀이미드 리간드를 함유하는 유기금속 착물)인 촉매를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0004] US 6,528,671 B1에 개시된 방법의 단점은 포스핀이미드 리간드를 함유하는 유기금속 착물의 비교적 낮은 활성이다.

발명의 내용

- [0005] 본 발명의 목적은 올레핀 중합용 고효율 촉매 시스템을 제공하는 이민형 리간드를 포함하는 새로운 부류의 촉매 시스템을 제공하는 것이다.
- [0006] 상기 목적은 화학식 CyLMD의 금속 착물을 포함하는 촉매 시스템에 의해 달성되며, 상기 식에서, L은 하기 화학식 1의 아미디네이트 함유 리간드이고:
- [0007] <화학식 1>

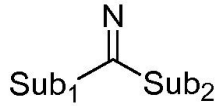


- [0008]
- [0009] 여기서, 상기 아미디네이트 함유 리간드는 이민 질소 원자를 통해서 티타늄에 공유 결합되고, Sub₁은 14족 원자를 포함하는 치환기이고, 이 원자를 통해서 Sub₁이 이민 탄소 원자에 결합되고, Sub₂는 질소 원자를 포함하는 치환기이고, 이 질소 원자를 통해서 Sub₂가 이민 탄소 원자에 결합되고,
- [0010] Cy는 일치환 또는 다치환된 시클로펜타디에닐형 리간드이며, 여기서 Cy의 하나 이상의 치환기는 하나 이상의 할로젠, 아미도, 포스피도, 알콕시 또는 아릴옥시 잔기에 의해 임의로 치환된 할로젠, 히드록아르비닐, 실릴 및 게르밀 잔기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0011] 놀랍게도, 본 발명에 의한 촉매 시스템에 의하면, 올레핀 중합용 고효성 촉매 시스템이 얻어진다. 본 발명에 의한 촉매 시스템의 다른 장점은 활성화 조촉매와 조합시 그것의 즉각적인 촉매 활성화이다.

[0012] 본 발명은 화학식 CyLMD의 금속 착물 및 활성화 조촉매를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 시스템에 관한 것이며, 상기 식에서, M은 티타늄이고, Cy는 시클로펜타디에닐형 리간드이며, D는 디엔이고, L은 하기 화학식 1의 아미디네이트 함유 리간드이고:

[0013] <화학식 1>



[0014]

[0015] 여기서, 상기 아미디네이트 함유 리간드는 이민 질소 원자를 통해서 티타늄에 공유 결합되고, Sub₁은 14족 원자를 포함하는 치환기이고, 이 원자를 통해서 Sub₁이 이민 탄소 원자에 결합되고, Sub₂는 질소 원자를 포함하는 치환기이고, 이 질소 원자를 통해서 Sub₂가 이민 탄소 원자에 결합되고,

[0016] Cy는 일치환 또는 다치환된 시클로펜타디에닐형 리간드이고, 여기서 Cy의 하나 이상의 치환기는 하나 이상의 할로젠, 아미도, 포스피도, 알콕시 또는 아릴옥시 잔기에 의해 임의로 치환된 할로젠, 히드록카르빌, 실릴 및 게르밀 잔기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0017] 본 명세서에서, 치환된 시클로펜타디에닐형 리간드는 넓은 의미에서 그것의 통상적인 의미, 즉, π형 결합을 통해서 금속에 결합된 5원 탄소 고리를 갖는 치환된 리간드를 의미한다. 따라서, 시클로펜타디에닐형이라는 용어는 시클로펜타디에닐, 인데닐 및 플루오레닐을 포함한다. 일치환 또는 다치환된이란 용어는 시클로펜타디에닐 구조의 하나 이상의 방향족 수소 원자가 하나 이상의 다른 잔기에 의해 치환되어 있다는 사실을 언급한 것이다. 치환기의 수는 시클로펜타디에닐 리간드의 경우 1 내지 5개이고, 인데닐 리간드의 경우 1 내지 7개이며, 플루오레닐 리간드의 경우 1 내지 9개이다. 시클로펜타디에닐 리간드에 대한 치환기의 예의 목록은 C₁₋₁₀ 히드록카르빌 라디칼(이 히드록카르빌 치환기는 비치환되거나 추가로 치환됨), 할로젠 원자, C₁₋₈ 알콕시 라디칼, C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼; 비치환되거나 2개 이하의 C₁₋₈ 알킬 라디칼에 의해 치환된 아미도 라디칼, 비치환되거나 2개 이하의 C₁₋₈ 알킬 라디칼에 의해 치환된 포스피도 라디칼, 화학식 -Si-(R⁶)₃의 실릴 라디칼(여기서 각각의 R⁶은 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 알콕시 라디칼, C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택됨) 및 화학식 -Ge-(R⁷)₃의 게르마닐 라디칼(여기서 각각의 R⁷은 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 알콕시 라디칼, C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택됨)로 이루어진 군을 포함한다.

[0018] 이와 같은 본 발명에 의한 시클로펜타디에닐형 리간드는 방향족 π-전자를 통해서 티타늄 원자에 연결된 일음 이온성 리간드 시스템이다. 일부의 경우에는, 이러한 일음이온성 시클로펜타디에닐 배위결합을 η⁵-결합으로 설명한다.

[0019] 바람직한 실시양태에서, 시클로펜타디에닐 리간드는 메틸기에 의해 5치환되며, 그 결과 Cy는 1,2,3,4,5-펜타 메틸시클로펜타디에닐, 즉, C₅Me₅ (통상 Cp*로 언급함)이다.

[0020] 이민 리간드의 특징은 이중 결합된 질소 원자를 함유하는 기로서 정의된다. 이민 리간드의 예로서는 케티민, 구아니딘, 포스핀이민, 이미노이미다졸리딘, (헤테로)아릴옥시이민, 피롤이민, 인돌이민, 이미다졸이민 또는 (헤테로)아릴옥시드, (치환된)피리딘-2-일-메톡시, (치환된) 퀴놀린-2-일-메톡시, 8-히드록시퀴놀린, 8-아미노퀴놀린, 8-포스피노퀴놀린, 8-티오퀴놀린, 8-히드록시퀴날딘, 8-아미노퀴날딘, 8-포스피노퀴날딘, 8-티오퀴날딘 및 7-아자인돌 또는 인다졸 등을 들 수 있으나 이들에 제한되는 것은 아니다. 이민 리간드의 다른 예로는, 화학식 1로 표시되는 아미딘 리간드(여기서, Sub₁은 14족 원자를 포함하고 이 원자를 통해서 Sub₁이 이민 탄소 원자에 결합되며, Sub₂는 질소 원자를 포함하고 이 질소 원자를 통해서 Sub₂가 이민 탄소 원자에 결합됨)가 있다.

- [0021] 본 발명의 바람직한 실시양태는 아미디네이트 함유 리간드 L을 함유하고, 여기서 이민 탄소 원자에 대한 Sub₁의 결합의 매개체가 되는 14족 원자가 방향족 탄소 원자인 촉매 시스템에 관한 것이다. 다시 말해서, Sub₁은 아릴 잔기이다. 이와 같은 바람직한 아미디네이트 함유 리간드에 대한 대표적인 예들은 Sub₁이 페닐 또는 치환된 페닐 잔기, 예컨대 나프틸, 2,6-디메틸페닐, 2,6-디클로로페닐 및 2,6-디플루오로페닐인 화학식 1로 표시된다.
- [0022] 본 발명의 다른 실시양태는 아미디네이트 함유 리간드 L을 함유하고, 여기서 이민 탄소 원자에 대한 Sub₁의 결합의 매개체가 되는 14족 원자가 지방족 탄소 원자인 촉매 시스템에 관한 것이다. 다시 말해서, Sub₁은 알킬 잔기이다. 이와 같은 바람직한 아미디네이트 함유 리간드에 대한 대표적인 예들은 Sub₁이 탄소 원자 수가 1 내지 20개이고, 할로젠, 아미도, 실릴 또는 아릴 라디칼에 의해 임의로 치환되는 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 잔기인 화학식 1로 표시된다. Sub₁에 대한 예로서는 메틸, 헥실, 시클로헥실, 이소프로필, tert-부틸, 벤질, 트리플루오로메틸, 2,6-디메틸벤질, 2,6-디플루오로벤질 및 2,6-디플루오로페닐을 들 수 있다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태는 Sub₂가 화학식 -NR⁴R⁵이고, 여기서 R⁴ 및 R⁵는 각각 지방족 히드록아르빌, 할로겐화된 지방족 히드록아르빌, 방향족 히드록아르빌, 할로겐화된 방향족 히드록아르보닐 잔기의 군으로부터 선택되고, R⁴는 임의로 R⁵ 또는 Sub₁과 함께 헤테로시클릭 구조를 형성하는 것인 화학식 1의 아미디네이트 함유 리간드를 함유하는 촉매 시스템에 관한 것이다. Sub₂에 대한 예로서는 디메틸아미드, 디이소프로필아미드, 비스시클로헥실 아미드 및 N-디메틸페닐 N-에틸 아미드를 들 수 있다.
- [0024] 화학식 1로 표시되는 아미디네이트 함유 리간드의 가장 바람직한 예들은 EP 1730205에 개시된 바와 같은 합성법에 의해 편리하게 제조될 수 있는 아미딘계 리간드이다. 여기에 개시된 메틸마그네슘 브로마이드 (MeMgBr)과 방향족 니트릴 (Ar-CN)을 2급 알킬 아민 (R₂NH)에 후속적으로 첨가하는 반응은 상업적으로 입수가능한 성분들을 기준으로 하여 높은 수율의 아미딘 리간드를 제공한다. 이와 같은 아미딘은 Sub₁이 아릴 잔기이고 Sub₂가 화학식 -NR₂ (각각의 R은 서로 또는 Sub₁과 함께 헤테로시클릭 구조를 임의로 형성하는 히드록아르빌 잔기의 군으로부터 선택됨)인 화학식 1로 표시된다.
- [0025] 공액 디엔 리간드 D는 s-트랜스 배위 (π -결합됨)로 또는 s-시스 배위 (π -결합 또는 σ -결합됨)로 금속과 결합될 수 있다. 본 발명에 사용된 금속 착물에서, 디엔 리간드 기, D는 π -결합되는 것이 바람직하다. 이러한 결합의 형태는 [Yasuda, et al., Organometallics, 1, 338 (1982)], [Yasuda, et al., Acc. Chem. Res., 18, 120 (1985)] 및 [Erker, et al., Adv. Organomet. Chem., 24, 1 (1985)] 및 여기에 인용된 참고문헌들에 따라서 X선 결정분석 또는 NMR 스펙트럼 특성분석에 의해 쉽게 확인된다. " π -착물"이란 용어는 리간드 π -궤도를 사용하여 이루어지는 리간드에 의한 전자 밀도의 공여 및 채수여를 의미한다.
- [0026] 디엔 함유 금속 착물에서 π -착물의 존재를 결정하는 적당한 방법은 통상의 X선 결정 분석 기법을 사용한 디엔의 탄소에 대한 금속-탄소 원자 간격의 측정이다. 금속 M과 C1, C2, C3, C4 사이의 원자 간격 (각각 M-C1, M-C2, M-C3, M-C4) (여기서 C1 및 C4는 4탄소 공액 디엔기의 말단 탄소이고, C2 및 C3은 4탄소 공액 디엔기의 내부 탄소임)을 측정할 수 있다. 이러한 결합 간격들 사이의 차이 Δd (하기 식을 사용해서 나타냄)가 -0.15 Å보다 크거나 같을 경우, 당해 디엔은 M과 π -착물을 형성하는 것으로 간주된다:
- [0027]
$$\Delta d = [(M-C1 + M-C4) - (M-C2 + M-C3)]/2$$
- [0028] 이와 같은 π -결합된 디엔은 전자적으로 중성인 리간드로 간주되며 당해 티타늄 원자는 +2의 형식적 산화 상태로 존재한다.
- [0029] Δd 가 -0.15 Å보다 작을 경우, 당해 디엔은 M과 σ -착물을 형성하는 것으로 간주되며 형식상 메탈로시클로펜텐 구조로 나타낼 수 있으며, 이때 티타늄 원자는 +4의 형식적 산화 상태로 존재한다.
- [0030] 본 발명에 의한 착물은 π -결합된 디엔 착물과 σ -결합된 디엔 착물의 혼합물로서 형성되고 이용될 수 있다.
- [0031] 상기 착물이 최대 1개의 시클로펜타디에닐형 리간드 (Cy)를 함유할 수 있음을 고려하면, 디엔 리간드 D는 시클로펜타디에닐기 또는 다른 음이온성 방향족 π -결합된 기를 포함할 수 없다는 결과가 뒤따른다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 실시양태는 상기 공액 디엔이 히드록아르빌, 실릴 및 할로겐화된 카르빌로 이루어진 군으

로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 기에 의해 임의로 치환된 C₄₋₄₀ 디엔인 촉매 시스템으로 이루어진다. 적당한 D 모이어티의 예로서는 다음을 들 수 있다: 부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,4-디페닐-1,3-부타디엔; 2,3-디페닐-1,3-부타디엔; 3-메틸-1,3-펜타디엔; 1,4-디벤질-1,3-부타디엔; 2,4-헥사디엔; 2,4,5,7-테트라메틸-3,5-옥타디엔; 2,2,7,7-테트라메틸-3,5-옥타디엔; 1,4-디톨릴-1,3-부타디엔; 1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔; 2,3-디메틸부타디엔.

- [0033] 배위결합 디엔의 바람직한 π-결합의 결과는, 리간드 Cy와 L이 둘다 일음이온성 리간드이기 때문에 화학식 CyLMD로 표시되는 본 발명의 착물의 티타늄 원자가 2+의 형식적 원자가를 갖는다는 것이다.
- [0034] 본 발명에 의한 바람직한 촉매 시스템은 보레이트, 보란 또는 알킬알루미늄옥산으로 이루어진 균으로부터 선택된 활성화 조촉매를 포함한다.
- [0035] 알루미늄옥산은 활성화제로서 및/또는 촉매독 스캐빈저로서 및/또는 알킬화제로서 사용될 수 있다. 가장 흔한 경우에, 알루미늄옥산은 상이한 유기알루미늄 화합물들의 혼합물이다.
- [0036] 상기 알루미늄옥산은 전체적으로 화학식 (R⁸)₂AlO(R⁸AlO)_mAl(R⁸)₂의 화합물일 수 있으며, 여기서 각각의 R⁸은 독립적으로 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 라디칼들로 이루어진 균으로부터 선택되고, m은 0 내지 50이며, 바람직하게는 R⁸은 C₁₋₄ 라디칼이고 m은 5 내지 30이다. 혼합물의 화합물내의 R⁸ 기들의 대부분이 메틸인 메틸알루미늄옥산(MAO)이 바람직한 알루미늄옥산이다.
- [0037] 알루미늄옥산은 일반적으로 탄화수소 용매 중의 용액으로서 시판 제품으로 용이하게 입수할 수 있다.
- [0038] 알루미늄옥산을 사용할 경우, 알루미늄옥산은 10:1 내지 5000:1의 알루미늄 대 전이 금속 (촉매내) 몰비율로 첨가되는 것이 바람직하다. 바람직한 비율은 20:1 내지 1000:1이다. 가장 바람직한 비율은 50:1 내지 250:1이다.
- [0039] 보레이트 활성화 조촉매는 화학식 [R⁹]⁺[B(R¹⁰)₄]⁻의 붕소 함유 화합물로 설명될 수 있으며, 여기서 B는 붕소 원자이고, R⁹는 시클릭 C₅₋₇ 방향족 양이온 또는 트리페닐 메틸 양이온이며, 각각의 R¹⁰은 독립적으로 플루오린 원자, C₁₋₄ 알킬 또는 알콕시 라디칼(플루오린 원자에 의해 치환되거나 비치환됨), 및 화학식 -Si-(R¹²)₃의 실릴 라디칼(각각의 R¹²는 독립적으로 수소 원자 및 C₁₋₄ 알킬 라디칼로 이루어진 균으로부터 선택됨)로 이루어진 균으로부터 선택된 1 내지 5개의 치환기에 의해 치환되거나 비치환된 페닐 라디칼로 이루어진 균으로부터 선택된다.
- [0040] 다른 보레이트 활성화 조촉매는 화학식 [(R¹¹)_tAH]⁺[B(R¹⁰)₄]⁻의 붕소 함유 화합물로 설명될 수 있으며, 여기서 B는 붕소 원자이고, H는 수소 원자이며, A는 질소 원자 또는 인 원자이고, t는 2 또는 3이며, R¹¹은 C₁₋₈ 알킬 라디칼, 비치환되거나 3개 이하의 C₁₋₄ 알킬 라디칼에 의해 치환된 페닐 라디칼이거나, 또는 하나의 R¹¹은 질소 원자와 함께 아닐리늄 라디칼을 형성할 수 있고 R¹⁰은 앞에서 정의한 바와 같다.
- [0041] 보란 활성화 조촉매는 화학식 B(R¹⁰)₃의 화합물이며, 여기서 R¹⁰은 앞에서 정의한 바와 같다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 실시양태는 상기 활성화 조촉매가 화학식 BR¹R²R³ (식중 B는 3개의 원자가 상태로 존재하는 붕소 원자이고, R¹, R² 및 R³은 각각 할로젠 원자, 히드로카르빌, 할로젠화된 히드로카르빌, 치환된 실릴, 알콕시 또는 이치환된 아미노 잔기로 이루어진 균으로부터 선택됨)로 표시되는 보란인 촉매 시스템이다. 가장 바람직한 활성화 조촉매는 트리스 펜타플루오로페닐 보란이다.
- [0043] 상기 티타늄 착물을 활성화할 수 있는 용이하게 상업적으로 입수가 가능한 보레이트 및 보란 화합물로서는 다음을 들 수 있다: N,N-디메틸아닐륨 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트, 트리페닐메틸륨 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트, 및 트리스펜타플루오로페닐 보란.

- [0044] 상기 티타늄 금속 착물 및 활성화 조촉매는 본 발명에 의해 설명되는 고효성 중합 반응에 필요한 필수적인 화합물을 대표한다. 당업자라면 추가의 첨가제들이 중합 공정으로부터 배제되지 않음을 잘 알 것이다. 이와 같은 첨가제의 예로서는 스캐빈저, 안정화제 및 담체 물질을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본 명세서에 사용된 스캐빈저라는 용어는 반응 용매로부터 극성 불순물을 제거하는데 유효한 화합물을 포함하는 의미를 갖는다. 이와 같은 불순물은 임의의 중합 반응 성분들과 함께, 특히 용매, 단량체 및 촉매 공급원과 함께 의도치 않게 도입될 수 있으며, 촉매 활성화와 안정성에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 이로 말미암아 특히 티타늄 금속 착물을 이온화할 수 있는 활성화제도 존재할 때는 촉매 활성을 감소시키거나 심지어 제거할 수도 있다. 알루미늄 알킬 및 알루미늄산이 적당한 스캐빈저이다. 대표적인 예로서는, 트리에틸알루미늄 (Et_3Al), 트리오ct알루미늄 (Oct_3Al), 트리이소부틸알루미늄 ($i\text{-Bu}_3\text{Al}$), $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{O}$, $(\text{Oct}_2\text{Al})_2\text{O}$, $(i\text{-Bu}_2\text{Al})_2\text{O}$ 및 그들의 올리고머, 예컨대 $[(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{O}]_n$, $[(\text{Oct}_2\text{Al})_2\text{O}]_n$ 및 $[(i\text{-Bu}_2\text{Al})_2\text{O}]_n$ (여기서, $n > 1$)을 들 수 있다. 임의로, 트리알킬 알루미늄 스캐빈저를 폐놀 화합물 또는 다른 양성자성 헤테로원자 함유 화합물로 변형시킬 수도 있다.
- [0046] 담체 (담체 물질 또는 지지체 물질로도 명명함)의 예로서는 금속 산화물(실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 티타니아 및 지르코니아); 금속 염화물(예: 염화마그네슘); 점토, 중합체 또는 활석을 들 수 있다.
- [0047] 바람직한 지지체 물질은 실리카이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 실리카는 티타늄 금속 착물의 부착에 앞서 알루미늄산 (특히 메틸알루미늄산 또는 MAO)으로 처리된 것이다. 당업자라면 실리카가 입자 크기, 공극 부피 및 잔류 실란올 농도와 같은 파라미터를 특징으로 할 수 있음을 잘 알 것이다. 공극 크기 및 실란올 농도는 열처리 또는 하소에 의해서 변화시킬 수 있다. 잔류 실란올 기는 알루미늄산과 실리카 사이의 잠재적인 반응 부위를 제공한다. 이 반응은 알루미늄산을 실리카에 "고정"시키는데 도움을 줄 수 있다.
- [0048] 일반적인 지침으로서, 상업적으로 입수가 가능한 실리카, 예를 들면 W.R. 그레이스(Grace)에서 등록상표 데이비슨(Davidson) 948 또는 데이비슨 955로 상업적으로 입수가 가능한 것들을 사용하는 것이 적당하다.
- [0049] 또한, 본 발명은 1종 이상의 지방족 또는 방향족 히드로카르빌 C_{2-20} 올레핀을 포함하는 중합체의 제조 방법에 관한 것이며, 본 발명의 방법에서는 상기 1종 이상의 지방족 또는 방향족 올레핀을 본 발명의 촉매 시스템과 접촉시킨다.
- [0050] 본 발명에 의한 중합 방법은 "기체상", "슬러리", "고압" 및 "용액"으로서 알려진 것들을 비롯한 주지의 올레핀 중합 방법으로 수행할 수 있다.
- [0051] 기체상 및 슬러리 방법의 경우 지지된 촉매를 사용하는 것이 바람직한 반면에, 용액 방법의 경우에는 지지되지 않은 촉매가 바람직하다.
- [0052] 본 발명에 의한 중합 방법은 올레핀, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌을 사용하며 이것과 공중합 가능한 다른 단량체 (예: 기타 올레핀, 바람직하게는 프로필렌, 부텐, 헥센 또는 옥텐, 및 임의로 디엔, 예컨대 헥사디엔 이성질체, 비닐 방향족 단량체, 예컨대 스티렌 또는 시클릭 올레핀 단량체, 예컨대 노르보르넨)을 포함할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 의해 제조될 수 있는 폴리에틸렌 중합체는 일반적으로 60 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상의 에틸렌 및 잔여량의, 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 C_{4-10} 알파 올레핀을 포함한다. 본 발명에 의해 제조되는 폴리에틸렌은 밀도가 약 0.910 내지 0.935 g/mL인 선형 저밀도 폴리에틸렌일 수 있다. 본 발명의 방법은 0.910 g/mL 미만의 밀도를 갖는 폴리에틸렌, 소위 극저밀도 및 초저밀도 폴리에틸렌을 제조하는데 바람직하게 사용된다.
- [0054] 본 발명의 바람직한 실시양태는, 제조되는 중합체가 EPDM인 방법이다. EPDM은 에틸렌, 프로필렌 및 임의로 1종 이상의 디올레핀 단량체 (디엔)의 엘라스토머 공중합체 및 삼원공중합체를 설명하는 공통 용어이다. 일반적으로, 이와 같은 엘라스토머 중합체는 에틸렌 약 40 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 에틸렌 약 50 내지 75 중량%, 및 이에 대응하여 각각 프로필렌 60 내지 20 중량%, 바람직하게는 50 내지 25 중량%를 함유할 것이다. 단량체, 일반적으로 프로필렌 단량체의 일부는 비공액 디올레핀으로 치환될 수 있다. 상기 디올레핀은 일반적으로 약 3 내지 5 중량%의 양으로 존재하지만, 중합체의 10 중량%에 이르는 양으로 존재할 수도 있다. 형성되는 중합체는 에틸렌 40 내지 80 중량%, 프로필렌 60 내지 20 중량% 및 하나 이상의 디엔 단량체 10 중량% 이하를 포함하여 중합체 100 중량%를 제공하는 조성을 가질 수 있다. 디엔의 바람직한 예로서는, 디시클로펜타디엔 (DCPD), 1,4-헥사디엔 (HD), 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-에틸리텐-2-노르보르넨 (ENB) 및 5-비닐-

2-노르보르넨 (VNB)을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. ENB 와 VNB가 특히 바람직하다.

- [0055] 본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체의 중량 평균 분자량은 10,000 내지 5,000,000 g/몰일 수 있다. 중합체의 중량 평균 분자량이 20,000 내지 1,000,000 g/몰인 것이 바람직하고, 50,000 내지 300,000 g/몰인 것이 더욱 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 바람직한 중합 방법은 중간 압력 용액 방법에서 신규 촉매 시스템을 사용하는 것을 포함한다. 본 명세서에서 사용한 "중간 압력 용액 방법"이라는 용어는 20 내지 150℃ (특히 40 내지 120℃)의 작업 온도 및 3 내지 35 bar의 총 압력하에 중합체용 용매 중에서 수행되는 중합 방법을 일컫는다. 이 방법에 수소를 사용해서 분자량을 조절할 수 있다. 최적의 촉매 성분 농도는 온도 및 단량체 농도와 같은 변수에 의해 영향을 받지만, 본 발명의 범위가 아닌 시험에 의해 신속하게 최적화될 수 있다.
- [0057] 본 발명의 가장 바람직한 방법은 에틸렌 프로필렌 디엔 엘라스토머 (EPDM)의 중합을 위한 용액 방법이다. 이 방법은 C₁₋₄ 알킬기에 의해 치환 또는 비치환될 수 있는 C₅₋₁₂ 탄화수소, 예를 들면 펜탄, 메틸펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 수소첨가된 나프타와 같은 비활성 탄화수소 용매의 존재하에 수행한다.
- [0058] 본 발명에 의한 방법에서 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체는 반응기에 공급하기 전에 용매에 용해/분산시킬 수 있다. 기체상 단량체의 경우에, 단량체가 반응 혼합물에 용해되도록 반응기에 공급할 수 있다. 혼합하기에 앞서, 용매와 단량체를 정제해서 물 또는 산소와 같은 잠재적인 촉매독을 제거하는 것이 바람직하다. 공급원료 정제는 당분야의 표준 시행법, 예컨대 분자체를 사용하는 방법을 따르며, 알루미늄나충 및 산소 제거 촉매를 단량체의 정제에 사용한다. 용매 자체 (예: 메틸펜탄, 시클로헥산, 헥산 또는 톨루엔)를 유사한 방식으로 처리하는 것이 바람직하다.
- [0059] 공급원료는 중합 반응기에 공급하기 전에 가열 또는 냉각시킬 수 있다. 추가의 단량체 및 용매를 제2의 반응기에 첨가하고 반응기(들)을 가열 또는 냉각시킬 수 있다.
- [0060] 일반적으로, 촉매 성분 및 스캐빈저 및 활성화제와 같은 구성성분들을 별도의 용액으로서 반응기에 첨가하거나 반응기에 첨가하기에 앞서 사전 혼합할 수 있다.
- [0061] 중합 반응기내의 체류 시간은 반응기의 설계 및 용량에 좌우될 것이다. 일반적으로, 반응기는 반응물들을 잘 혼합하는 조건하에 작동시켜야 한다. 직렬로 된 두 반응기를 사용할 경우에는, 최종 중합체의 50 내지 95 중량%가 제1 반응기에서 중합되는 한편 나머지가 제2 반응기에서 중합되는 것이 바람직하다. 이중 병렬 반응기 설비를 사용할 수도 있다. 반응기로부터 배출될 때 용매를 제거하고 형성된 중합체를 통상의 방식으로 마무리처리한다.
- [0062] 2개 초과인 반응기를 사용하는 것도 본 발명의 범위내에 있다.
- [0063] 또한, 본 발명은 본 발명에 의한 방법에 의해 얻을 수 있는 중합체에 관한 것이다.
- [0064] 본 발명에 의한 중합 시스템의 다른 장점은 활성화 조촉매의 첨가시 티타늄 디엔 착물의 활성화 속도이다. 종래 기술에 의한 대부분의 촉매 시스템이 촉매-조촉매 시스템의 사전 혼합을 필요로 하는 반면에, 본 발명의 촉매 시스템은 티타늄 착물 및 조촉매를 촉매 시스템의 활성의 실질적인 손실없이 반응기에 즉각적으로 공급할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

- [0065] 도 1은 Cp^{*}Ti{NC(Ph)NⁱPr₂}₂(η -1,4-C₄H₄Ph₂)의 X선 구조를 나타낸다.
- 도 2는 Cp^{*}Ti{NC(Ph)NⁱPr₂}₂(η -2,3-C₄H₄Me₂)의 X선 구조를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0066] 이하의 실시예 및 비교 실험을 근거로 하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하나, 본 발명이 이들에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 시험 방법

- [0068] 굴절율 (RI) 및 차등 점도측정 (DV) 검출기가 결합된 크기 배제 크로마토그래피 (SEC). (SEC-DV)
- [0069] 장비: PL220 DRI를 구비한 PL220 (폴리머 레보러토리즈(Polymer
- [0070] Laboratories)) SEC
- [0071] 농도 검출기 및
- [0072] 비스코텍(Viscotek) 220R 점도측정 검출기.
- [0073] 검출기들은 병렬 형태로 작동함,
- [0074] Erma 용매 탈기장치 ERC-3522
- [0075] 데이터 처리: 비스코텍 데이터 처리 소프트웨어, TriSEC 2.7 또는 상급 버전
- [0076] 칼럼: 토요 소다(Toyo Soda) (TSK) GMHHR-H(S) HT 혼합층(4x)
- [0077] 보정: 선형 폴리에틸렌 (PE) (분자량 0.4-4000 kg/몰)를 표준물질로 하는 범용 보정
- [0078] 온도: 145°C
- [0079] 유량: 1.0 ml/분
- [0080] 주입 부피: 0.300 ml
- [0081] 용매/용리액: 약 1 g/l의 이오놀(Ionol) 안정화제를 함유하는 증류된 1,2,4-트리클로로벤젠
- [0082] 샘플 조제: 대략 150°C에서 4시간 동안 용해
- [0083] 1.2 마이크로미터 Ag 필터를 통해 여과
- [0084] 샘플 농도 약 1.0 mg/ml
- [0085] SEC-MALLS는 와이어트 다운(Wyatt DAWN) EOS; 2 PL 20u 혼합 A
- [0086] 칼럼; 소프트웨어: 와이어트 아스트라(Wyatt Astra) 4.90; 용리
- [0087] 액: 160°C의 1,2,4-트리클로로벤젠을 구비한 PL-GPC210을 사용
- [0088] 해서 측정함
- [0088] 고유 점도 (IV)는 용매로서 데카히드로나프탈렌 중에서 135°C 하
- [0089] 에 측정함.
- [0090] NMR (^1H , 300 MHz, ^{13}C 75.7 MHz 및 ^{19}F 282 MHz) 스펙트럼은
- [0091] 브루커 어밴스(Bruker Avance) 300 분광측정기 상에서 기록함.
- [0092] 푸리에 변환 적외선 분광분석법(FT-IR)을 사용해서 당분야에 알려진 방법에 따라 공중합체의 조성을 확인하였
- [0093] 다. FT-IR 측정치는 전체 조성에 대한 중량%로서 다양한 단량체의 조성을 제공한다.
- [0093] 무니(Mooney) 점도 (ML(1+4) 125°C) 및 무니 응력 이완 (MSR)은 몬산토 쿠니(Monsanto Mooney) MV2000E상에서
- [0094] ISO 289에 따라 측정하였다.
- [0094] **파트 I: 리간드 및 화합물의 합성**
- [0095] **개론**
- [0096] 모든 실험은 슈렌크(Schlenk) 라인 기법을 사용하여 질소하에 수행하였다. 디에틸에테르와 n-헥산은 벤조페
- [0096] 논 케틸을 지시자로 하여 나트륨 칼륨 합금으로부터 증류에 의해 건조시켰다. 톨루엔은 벤조페논 케틸을 지
- [0096] 시자로 하여 나트륨으로부터 증류에 의해 건조시켰다. 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 및 1,4-디메틸-1,3-부타디엔
- [0096] 을 CaH_2 상에서 건조시키고 감압하에 증류시킨 후에 제이. 영(J. Young) 테플론 밸브 앰플내에 이질소 하에 보
- [0096] 관하였다. 다른 모든 시약은 시판 제품으로 입수하여 입수한 그대로 사용하고 제이. 영 테플론 밸브 앰플내
- [0096] 에 아르곤 대기하에 보관하거나 드라이박스 내에 이질소하에 보관하였다. 다른 모든 시약은 더 이상의 정제
- [0096] 없이 입수한 그대로 사용하였다.

[0097] $\text{Cp}^* \text{Ti}\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}^i\text{Pr}_2\}\text{Cl}_2$

[0098] Et_3N (2.5 mL, 1.83 g, 18.1 mmol)을 톨루엔 (50 mL) 중의 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ (1.45 g, 5.0 mmol) 및 N,N -디이소프로필벤즈아미딘 (1.00 g, 4.9 mmol)의 현탁액에 첨가하였다. 혼합물을 16시간 동안 교반하였다. $^1\text{H-NMR}$ 로 확인한 결과 검출가능한 양의 부산물이 없이 목적하는 생성물로 100% 전환되었음을 확인하였다. 혼합물을 여과하고 잔류물을 n -헥산으로 세정하고 생성물을 상기 용액으로부터 -20°C 에서 결정화하여 1.20g (54%)의 결정을 수득하였다. 생성물의 특성 분석 결과는 다음과 같다. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz)(CDCl_3) δ (ppm): 7.3 (m, 5H), 3.7 (bs, 2H), 1.8 (s, 15H), 1.5 (bs, 6H), 1.1 (bs, 6H) 및 $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz) (CDCl_3) δ (ppm) 165.5, 138.1, 129.0, 128.7, 127.2, 52.5 (bs), 48.3 (bs), 21.1 (bs), 12.9.

[0099] $\text{Cp}^* \text{Ti}\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}^i\text{Pr}_2\}(\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2)$ (화합물 1)

[0100] 0°C 에서 톨루엔 (30 mL) 중의 $\text{Cp}^* \text{Ti}\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}^i\text{Pr}_2\}\text{Cl}_2$ (0.50 g, 1.09 mmol) 및 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 (0.27 g, 3.28 mmol)의 교반 용액에 2 당량의 $^n\text{BuLi}$ (1.4 mL, 헥산 중 1.6 M, 2.18 mmol)을 적가하여, 오렌지/적색에서 녹색으로 변색하는 용액을 얻었다. 반응 혼합물을 서서히 실온으로 가온시키고 20시간 동안 교반하였다. 휘발성 물질을 진공중에서 제거하여 녹색/청색 고체를 수득하였으며, 이를 펜탄 (3x 20 mL)으로 추출하였다. 여과한 후에, 펜탄 용액을 20 mL로 농축하고 -80°C 로 냉각시켜서 결정화를 일으켰다. 물질을 단리시키고 매우 차가운 펜탄 (5 mL)으로 세척하여 표제 화합물을 녹색 고체 (0.27 g, 53%)로서 수득하였다. $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 299.9 MHz, 293 K): 7.06-6.95 (5H, 중첩하는 일련의 다중선들, C_6H_5), 3.96 (2H, m, CHMe_2 , $^3\text{J} = 9$ Hz), 2.45 (1H, d, $\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2$, $^2\text{J} = 6$ Hz), 2.33 (1H, d, $\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2$, $^2\text{J} = 9$ Hz), 2.19 (3H, s, $\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2$), 2.02 (3H, s, $\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2$), 1.87 (15H, s, C_5Me_5), 1.05 (6H, d, CHMe_2 , $^3\text{J} = 6$ Hz), 1.00 (6H, d, CHMe_2 , $^3\text{J} = 6$ Hz), 0.70 (1H, d, $\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2$, $^2\text{J} = 6$ Hz), 0.58 (1H, d, $\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2$, $^2\text{J} = 9$ Hz) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 293 K): 164.6 ($\text{NC}(\text{Ph})\text{N}^i\text{Pr}_2$), 142.6 ($i\text{-C}_6\text{H}_5$), 128.9 (o - 또는 $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 127.9 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$), 127.6 (m - 또는 $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 126.6 ($\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2$ (Ti에 인접)), 117.6 (C_5Me_5), 69.6 (CHMe_2), 67.7 (CHMe_2), 46.8 ($\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2$ (비닐)), 25.2 ($\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2$), 24.8 ($\eta\text{-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2$), 24.4 (CHMe_2), 22.8 (CHMe_2), 12.4 (C_5Me_5) ppm. IR (NaCl 플레이트, 누줄법(Nujol mull), cm^{-1}): 1653 (m), 1589 (s), 1541 (w), 1272 (s), 1026 (w), 1157 (m), 800 (w), 783 (m), 702 (s), 653 (w). 원소분석 실측치($\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Ti}$ 에 대한 계산치): C, 74.3 (74.3); H, 9.4 (9.5); N, 6.0 (6.0)%. EI-MS m/z : 468 (5%, $[\text{M}]^+$), 386 (35 %, $[\text{M-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2]^+$), 223 (10%, $[\text{M-}2,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2\text{-Ph-}2^i\text{Pr}]^+$), 100 (80%, $[\text{N}^i\text{Pr}_2]^+$). X선 회절 분석에 적합한 단결정을 실온에서 펜탄 용액으로부터 성장시켰다.

[0101] $\text{Cp}^* \text{Ti}\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}^i\text{Pr}_2\}(\eta\text{-}1,4\text{-C}_4\text{H}_4\text{Ph}_2)$ (화합물 2)

[0102] 0°C 에서 톨루엔 (30 mL) 중의 $\text{Cp}^* \text{Ti}\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}^i\text{Pr}_2\}\text{Cl}_2$ (1.00 g, 2.19 mmol) 및 1,4-디페닐-1,3-부타디엔 (0.45 g, 2.19 mmol)의 교반 용액에 2 당량의 $^n\text{BuLi}$ (2.7 mL, 헥산 중 1.6 M, 4.37 mmol)을 적가하여, 오렌지/적색에서 암갈색으로 변색하는 용액을 얻었다. 반응 혼합물을 서서히 실온으로 가온시키고 20시간 동안 교반하자, 불투명한 용액이 암녹색 색조를 띠게 되었다. 휘발성 물질을 진공중에서 제거하여 암녹색/갈색 고체를 수득하였으며, 이것을 펜탄 (3x20 mL)으로 추출하였다. 여과한 후에, 용매를 진공중에서 제거하고, 수득한 암녹색 고체를 단리시켰다. 착물을 형성하지 않은 디엔을 목적하는 착물로부터 승화에 의해 제거하여 (100°C , 10^{-1} mBar, 드라이아이스/아세톤 콜드 핑거, 8시간) 4를 암녹색 고체로서 수득하였다. 수율= 0.41 g (39%). $^1\text{H NMR}$ (톨루엔- d_8 , 299.9 MHz, 253 K): 7.54-6.85 (15H, 중첩하는 일련의 다중선들, C_6H_5), 6.28

(1H, m, η -1,4-C₄H₄Ph₂ (비닐)), 5.90 (1H, m, η -1,4-C₄H₄Ph₂ (비닐)), 3.70 (2H, br s, CHMe₂), 2.20 (1H, m, η -1,4-C₄H₄Ph₂ (Ti에 인접)), 1.98 (1H, m, η -1,4-C₄H₄Ph₂ (Ti에 인접)), 1.68 (15H, s, C₅Me₅), 0.93 (12H, br s, CHMe₂) ppm. ¹³C NMR (톨루엔-d₈, 253 K): 156.8 (NC(Ph)NⁱPr₂), 145.6 (i-C₆H₅ (η -1,4-C₄H₄Ph₂)), 145.3 (i-C₆H₅ (η -1,4-C₄H₄Ph₂)), 140.6 (i-C₆H₅(NC(Ph)NⁱPr₂)), 127.8 (o- 또는 m-C₆H₅ (η -1,4-C₄H₄Ph₂)), 127.7 (o- 또는 m-C₆H₅(NC(Ph)NⁱPr₂)), 127.1 (p-C₆H₅ (η -1,4-C₄H₄Ph₂)), 126.7 (p-C₆H₅ (NC(Ph)NⁱPr₂)), 125.9 (m- 또는 o-C₆H₅(η -1,4-C₄H₄Ph₂)), 124.8 (m- 또는 o-C₆H₅ (NC(Ph)NⁱPr₂)), 122.6 (η -1,4-C₄H₄Ph₂ (Ti에 인접)), 122.3 (η -1,4-C₄H₄Ph₂ (Ti에 인접)), 118.2 (C₅Me₅), 81.6 (η -1,4-C₄H₄Ph₂ (비닐)), 80.3 (η -1,4-C₄H₄Ph₂ (비닐)), 45.1 (CHMe₂), 22.3 (CHMe₂), 11.1 (C₅Me₅) ppm. IR (NaCl 플레이트, 누출법, cm⁻¹): 3583 (w), 1568 (s), 1297 (m), 1087 (m), 790 (s), 741 (w), 698 (m). 원소분석 실측치 (C₃₉H₄₈N₂Ti에 대한 계산치): C, 79.1 (79.0); H, 8.1 (8.2); N, 4.8 (4.7) %. EI-MS m/z: 592 (5%, [M]⁺), 386 (20%, [M-1,4-C₄H₄Ph₂]⁺), 223 (65%, [M-1,4-C₄H₄Ph₂-Ph-2ⁱPr]⁺), 100 (30%, [NⁱPr₂]⁺). X선 회절 분석에 적합한 단결정을 -30°C에서 펜탄 용액으로부터 성장시켰다.

[0103] Cp*Ti{NC(Ph)NⁱPr₂}(η -1,4-C₄H₄Me₂)(화합물 3)

[0104] 0°C에서 톨루엔 (30 mL) 중의 Cp*Ti{NC(Ph)NⁱPr₂}Cl₂ (0.80 g, 1.75 mmol) 및 1,4-디메틸-1,3-부타디엔 (0.57 g, 7.00 mmol)의 교반 용액에 2 당량의 ⁿBuLi (2.2 mL, 헥산 중 1.6 M, 3.50 mmol)을 적가하여, 적색에서 암자색으로 변색하는 용액을 얻었다. 반응 혼합물을 서서히 실온으로 가온시키고 90°C에서 8시간 동안 환류시키자, 반응 혼합물이 암녹색으로 변색되었다. 휘발성 물질을 진공중에서 제거하여녹색 고체를 수득하였으며, 이것을 펜탄 (3x20 mL)으로 추출하였다. 여과한 후에, 펜탄 용액을 20 mL로 농축하고 -80°C로 냉각시켜서 녹색 결정을 수득하였으며, 이를 분리시키고 매우 차가운 펜탄 (5 mL)으로 세척하여 6을 수득하였다(0.31 g, 38%). ¹H NMR (톨루엔-d₈, 299.9 MHz, 253 K): 7.18-6.85 (5H, 중첩하는 일련의 다중선들, C₆H₅), 5.84 (1H, m, η -1,4-C₄H₄Me₂ (비닐)), 5.55 (1H, m, η -1,4-C₄H₄Me₂ (비닐)), 3.42 (2 H, br s, CHMe₂), 1.99 (3H, d, η -1,4-C₄H₄Me₂), 1.68 (15H, s, C₅Me₅), 1.70 (3H, d, η -1,4-C₄H₄Me₂), 0.97 (12H, br s, CHMe₂) 0.60 (1H, m, η -1,4-C₄H₄Me₂ (Ti에 인접)), 0.38 (1H, m, η -1,4-C₄H₄Me₂ (Ti에 인접)) ppm. (소수 이성질체에 해당하는 피크: 1.78 (s, C₅Me₅), 1.26 (br s, CHMe₂) ppm) ¹³C NMR (톨루엔-d₈, 233 K): 161.2 (NC(Ph)NⁱPr₂), 143.6 (i-C₆H₅), 130.0 (o- 또는 m-C₆H₅), 129.4 (p-C₆H₅), 127.2 (m- 또는 o-C₆H₅), 125.8 (η -1,4-C₄H₄Me₂ (Ti에 인접)), 117.0 (C₅Me₅), 51.8 (CHMe₂), 46.3 (CHMe₂), 35.6 (η -1,4-C₄H₄Me₂ (비닐)), 23.1 (η -1,4-C₄H₄Me₂), 19.7 (CHMe₂), 11.1 (C₅Me₅) ppm. IR (NaCl 플레이트, 누출법, cm⁻¹): 3583 (w), 1593 (s), 1302 (m), 1282 (m), 1208 (w), 1158 (m), 1084 (w), 917 (w), 881 (w), 814 (m), 841 (w), 783 (m), 701 (m), 657 (w). 원소분석 실측치 (C₂₉H₄₄N₂Ti에 대한 계산치): C, 74.4 (74.3); H, 9.3 (9.5); N, 5.8 (6.0)%. EI-MS m/z: 468 (5%, [M]⁺), 386 (20%, [M-1,4-C₄H₄Me₂]⁺), 223 (35%, [M-1,4-C₄H₄Me₂-Ph-2ⁱPr]⁺), 100 (60%, [NⁱPr₂]⁺).

[0105] **파트 II: 중합 반응**

[0106] **일반적인 중합 절차**

[0107] 메틸알루미늄옥산을 크롬톤(Crompton)으로부터 톨루엔 중의 10 중량% 알루미늄 용액으로서 구입하여 톨루엔 중의 0.1 M 알루미늄 용액으로서 투입하였다. 이소부틸알루미늄옥산 (IBAO-65, 13 중량% 헥산 용액)을 악조 노벨 (Akzo Nobel)로부터 입수하여 톨루엔 중의 0.1 M 알루미늄 용액으로서 반응기에 투입하였다. 4-메틸-2,6-디-tert-부틸페놀 (BHT, +99.0%)을 시그마-알드리치로부터 구매하여 헥산 중의 0.2 M 용액으로서 투입하였다. 하기 표 1, 2 및 3에 제시한 바와 같은 촉매 전구체 용액을 톨루엔 중의 1.0 mM 용액으로서 투입하였다.

TBF20 (트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트) 또는 BF15 (트리스(펜타플루오로페닐)보란)을 톨루엔 중의 2.0 mM 용액으로서 투입하였다. 공급원료 스트림 (에틸렌, 프로필렌, 헥산, 2,2,4,6,6-펜타메틸헥탄 (PMH), 수소)를 다양한 흡수 매질과 접촉시킴으로써 정제하여 물, 산소 및 극성 화합물과 같은 촉매를 불활성 화시키는 불순물을 제거하였다(분자체 4Å (메르크(Merck), 질소, 에틸렌, 수소), 몰시브(Molsieves) 13-X (메르크, 프로펜, PMH), Cu-촉매 BTS R311 (바스프(BASF), 질소, 에틸렌, 프로필렌)). 또한, 용매를 질소로 스트리핑하였다. 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB) 및 5-비닐-2-노르보르넨 (VNB)을 이네오스(Ineos)로부터 구매하여 질소로 스트리핑한 후 반응기에 투입하였다. 반응기 내의 총 알루미늄 농도를 대략 450 μmol/L로 유지시켜서 효율적인 스캐빈징을 확보하였다.

[0108]

에틸렌 프로필렌 ENB VNB 회분식 쿼터중합(quarterpolymerization) 반응을 이중 인터믹(intermit) 교반기 및 배플을 구비한 2리터 오토클레이브에서 수행하였다. 반응 온도를 90℃로 설정하고 라우다(Lauda) 항온장치에 의해 조절하였다. 중합하는 동안에 에틸렌과 프로필렌 단량체 및 0.35 NL/h의 수소를 연속적으로 반응기의 가스 캡에 공급하였다. 반응기의 압력은 역압 밸브에 의해 일정하게 유지시켰다. 질소 비활성 대기 (1.8 bar) 중에서, 반응기에 PMH 용매 950 ml, 및 임의로 ENB 0.7 mL와 VNB 0.7 mL를 채웠다. 메틸알루미늄옥산과 BHT, 또는 이소부틸알루미늄옥산을 스캐빈저 성분으로서 첨가하였다. 반응기를 1350 rpm으로 교반하면서 90℃로 가열하였다. 반응기에 에틸렌, 프로필렌을 공급함으로써 반응기를 8 bar까지 가압하였다. 반응기에 15분 동안 고정된 비율의 에틸렌 및 프로필렌을 가하여 상태를 조정하였다. 이어서, 촉매 화합물을 반응기에 첨가하고 촉매 용기를 추가량의 50 mL PMH로 세정하였다. TBF20 또는 BF15를 사용할 경우, 이를 촉매 전구체 바로 뒤에 첨가하였다. 10분간의 중합 기간 후에, 단량체 유동을 중단하고, 용액을 이소프로판올 중의 이르가녹스(Irganox)-1076을 함유하는 2L 엘렌마이어 플라스크에 주의깊게 부어준 후에, 100℃에서 감압 (<20 mbar)하에 밤새 건조시켰다. 중합체를 고유 점도 (IV), 분자량 분포 (SEC-DV) 및 조성 (FT-IR)에 대해 분석하였다.

표 1

MAO 활성화, MAO/BHT 스캐빈저

실시에 번호	촉매 성분	촉매 하중량 (μmol)	Al/Ti (몰비율)	BHT/Al (몰비율)	수율 (g)	C2 (중량%)	ENB (중량%)	VNB (중량%)	생산성 (ppm Ti)
1	화합물 1	0.14	3214	2	9.4	51	1.1	0.8	0.7
2	화합물 2	0.14	3214	2	4.6	51	1.1	0.8	1.5
3	화합물 3	0.14	3214	2	8.7	51	1.2	0.8	0.8

[0109]

표 2

TBF20 활성화, IBAO-65 스캐빈저

실시에 번호	촉매 성분	촉매 하중량 (μmol)	B/Ti (몰비율)	수율 (g)	C2 (중량%)	ENB (중량%)	VNB (중량%)	생산성 (ppm Ti)
4	화합물 1	0.14	2	8.6	54	1.1	0.7	0.8
5	화합물 2	0.14	2	6.1	54	1.1	0.7	1.1
6	화합물 3	0.14	2	10.0	54	1.0	0.7	0.7

[0110]

도면2

