



등록특허 10-2534541



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월18일
(11) 등록번호 10-2534541
(24) 등록일자 2023년05월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 2/04* (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01) *C08F 210/14* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 2/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7020143
- (22) 출원일자(국제) 2017년12월12일
심사청구일자 2020년12월07일
- (85) 번역문제출일자 2019년07월11일
- (65) 공개번호 10-2019-0087636
- (43) 공개일자 2019년07월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/082434
- (87) 국제공개번호 WO 2018/108918
국제공개일자 2018년06월21일
- (30) 우선권주장
16204328.5 2016년12월15일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2004168744 A*
JP2015137352 A*
KR1020140138966 A
KR1020160101062 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
보레알리스 아게
오스트리아 1020 비엔나 트라브렌스트라쎄 6-8

(72) 발명자
아젤랄 누레딘
핀란드 00970 헬싱키 오우나스바란쿠자 4에이 3
파이트 안나
오스트리아 4501 노이호펜 안 데르 크램스 흐렌베크 2
레스코니 루이지
오스트리아 4501 노이호펜 안 데르 크램스 흐렌베크 2

(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 11 항

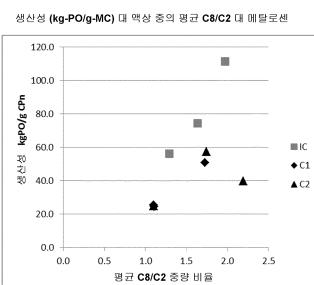
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 고온 용액 중합 공정으로 폴리에틸렌 공중합체를 제조하기 위한 촉매 시스템

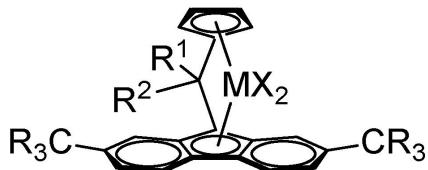
(57) 요약

고온 용액 공정으로 에틸렌 공중합체를 제조하기 위한 촉매 시스템으로서,

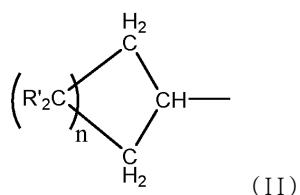
(뒷면에 계속)

대 표 도

(i) 하기 화학식 (I)의 메탈로센 촉매:



[여기서, M은 Hf이거나 또는 Zr과의 혼합물이며, 단 화학식 (I)의 촉매의 50 몰% 초과가 M = Hf이며, X는 시그마리간드이고, R은 서로 동일하거나 상이하며, 2 개 이하의 헤테로 원자 또는 규소 원자를 임의적으로 함유할 수 있는, 포화된 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, C₄-C₁₀ 헤테로아릴, C₆-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₆-C₂₀ 아릴알킬기일 수 있고, R¹은, 2 개 이하의 헤테로 원자 또는 규소 원자를 임의적으로 함유하는 C₆-C₁₀ 아릴 또는 C₆-C₂₀ 알킬아릴 기, 또는 C₄-C₁₀ 헤테로아릴 기이고, R²는, 베타-위치에 알킬 치환체를 임의적으로 함유하는, 하기 화학식 (II)의 C₄-C₂₀ 사이클로알킬기이고:]



여기서, R'는 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 수소일 수 있거나 R로 정의되고, n은 1 내지 17임]; 및 (ii) 봉소 함유 조죽매를 포함하는 죽매 시스템.

(52) CPC특허분류

C08F 210/02 (2013.01)

C08F 210/14 (2013.01)

C08F 4/65908 (2013.01)

C08F 4/65927 (2013.01)

C08F 2500/02 (2021.01)

C08F 2500/03 (2021.01)

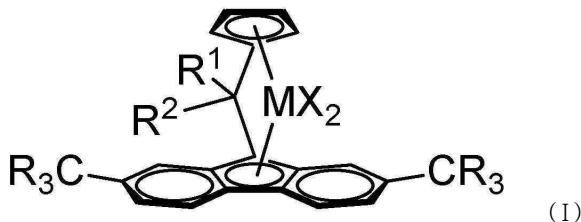
명세서

청구범위

청구항 1

고온 용액 공정으로 에틸렌 공중합체를 제조하기 위한 촉매 시스템으로서,

(i) 하기 화학식 (I)의 메탈로센 착체:



[여기서,

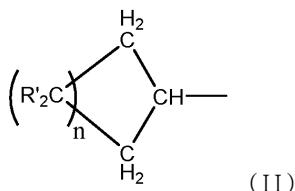
M은 Hf이거나 또는 이와 Zr의 혼합물이며, 단 화학식 (I)의 착체의 50 몰% 초과가 M = Hf이며,

X는 시그마 리간드이고,

R은 서로 동일하거나 상이하며, 2 개 이하의 헤테로 원자 또는 규소 원자를 임의적으로 함유할 수 있는, 포화된 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, C₄-C₁₀ 헤테로아릴, C₆-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₆-C₂₀ 아릴알킬기일 수 있고,

R¹은, 2 개 이하의 헤테로 원자 또는 규소 원자를 임의적으로 함유하는 C₆-C₁₀ 아릴 또는 C₆-C₂₀ 알킬아릴 기, 또는 C₄-C₁₀ 헤�테로아릴 기이고,

R²는, 베타-위치에 알킬 치환체를 임의적으로 함유하는, 하기 화학식 (II)의 C₄-C₂₀ 사이클로알킬기이고:



여기서, R'는 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 수소일 수 있거나 R로 정의되고, n은 1 내지 17임], 및

(ii) 봉소 함유 조촉매

를 포함하는 촉매 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

화학식 (I)에서,

M은 Hf이고,

X는 수소 원자, 할로겐 원자, R³, OR³, OSO₂CF₃, OCOR³, SR³, NR₂³ 또는 PR₂³ 기이고, 이때 R³은 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형, C₁-C₂₀-알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-알킬아릴 또는 C₇-C₂₀-아릴알킬 라디칼 (임의적으로, 14-16 족에 속하는 헤테로 원자를 임의적으로 함유함)이거나 또는 SiR₃³, SiHR₂³

또는 SiH_2R^3 이며,

R 은 서로 동일하거나 상이하며, 헤테로 원자 또는 규소 원자를 포함하지 않는 포화된 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 아릴, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{20}$ 알킬아릴 또는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{20}$ 아릴알킬기일 수 있고,

R^1 은, 헤테로 원자 또는 규소 원자를 함유하지 않는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 아릴 또는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬아릴 기, 또는 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_8$ 헤테로아릴 기이고,

R^2 는 식 (II)의 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{10}$ 사이클로알킬기이고, 이때 R' 는 동일하거나 서로 상이할 수 있으며 수소이거나 또는 포화된 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 또는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 아릴이고, n 은 1 내지 7인, 촉매 시스템.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

화학식 (I)에서,

M 은 Hf 이고,

X 는 독립적으로 할로겐 원자 또는 R^3 또는 OR^3 기이고, 여기서 R^3 은 $\text{C}_{1\text{-}6}$ -알킬, 폐닐 또는 벤질 기이고,

R 은 동일하고 포화된 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 또는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 아릴이고,

R^1 은 비치환된 폐닐 또는 1 내지 2 개의 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬기로 치환된 폐닐이고,

R^2 는 식 (II)의 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{10}$ 사이클로알킬기이고, 이때 R' 는 동일하거나 서로 상이할 수 있으며 수소이거나 또는 포화된 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 기이고, n 은 1 내지 7인, 촉매 시스템.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

화학식 (I)에서,

M 은 Hf 이고,

X 는 독립적으로 메틸, 벤질 또는 염소 기이고,

R 은 동일하고 모두 C_1 알킬기이고,

R^1 은 폐닐, 파라-톨릴 또는 파라-이소프로필페닐이고,

R^2 는 식 (II)의 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_8$ 사이클로알킬기이고, 이때 모든 R' 는 수소이고, n 은 1 내지 5인, 촉매 시스템.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

화학식 (I)의 메탈로센 학체가

(폐닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이- t -부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드,

(폐닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이- t -부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸,

(폐닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이- t -부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이벤질,

(폐닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이- t -부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드,

(폐닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이- t -부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸,

(페닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이벤질,
 (페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드,
 (페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸,
 (4-이소프로필페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드,
 (4-이소프로필페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸,
 (4-이소프로필페닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드,
 (4-이소프로필페닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸,
 (4-이소프로필페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드,
 (4-이소프로필페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸,
 (3,5-다이-이소프로필페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드,
 (3,5-다이-이소프로필페닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸,
 (3,5-다이-이소프로필페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸,
 (3,5-다이-이소프로필페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸, 또는
 이들의 상응하는 다이벤질 치체
 인, 촉매 시스템.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

촉매 시스템이 균질 또는 비-지지된 촉매 시스템이며, 이는, 고체 또는 용액으로서의 화학식 (I)의 메탈로센 치체를 탄화수소 희석제 중의 조촉매 또는 미리 방향족 용매에 용해된 조촉매와 접촉시킴으로써 용액 상태로 제조될 수 있거나, 또는 중합 반응기에 직접적으로 상기 촉매 성분들을 순차적으로 첨가함으로써 형성될 수 있는, 촉매 시스템.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 봉소 함유 조촉매가,

하기 화학식 (III)의 음이온:



[상기 식에서, Z는 임의적으로 치환된 페닐 유도체이고, 상기 치환체는 할로-C₁₋₆-알킬 또는 할로 기임],

를 포함하는, 촉매 시스템.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 봉소 함유 조촉매가 트라이페닐카베늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸사이클로헥실암모늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸벤질암모늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는 N,N-다이메틸아닐리늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트인, 촉매 시스템.

청구항 9

촉매의 존재하에 100°C 초과의 온도에서 고온 용액 공정으로 에틸렌 및 C₄₋₁₀ 알파-올레핀 공단량체를 중합하는 것을 포함하는 에틸렌 공중합체의 제조 방법으로서, 상기 촉매가

- (i) 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 정의된 화학식 (I)의 메탈로센 핵체, 및
- (ii) 봉소 함유 조촉매

를 포함하는, 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 중합이

- a) 적어도 110°C의 중합 온도에서,
- b) 10 내지 100 bar 범위의 압력 하에, 및
- c) 비치환되거나 또는 C₁₋₄ 알킬기로 치환될 수 있는 C₅₋₁₂ 탄화수소 군으로부터 선택된 액체 탄화수소 용매 중에서

수행되는, 방법.

청구항 11

제 9 항에 따른 중합 방법에 의해 수득된 에틸렌 공중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온 용액 중합 공정으로 폴리에틸렌 공중합체를 제조할 수 있는 새로운 촉매 시스템에 관한 것이다. 상기 새로운 촉매 시스템은, 사이클로펜타디에닐 (Cp) 리간드, 플루오레닐 (Flu) 리간드 및 두 리간드를 연결하는 특이적으로 공유 결합성 브릿지를 포함하는 특이적으로 치환된 가교결합된 하프노센 촉매 핵체를 봉소계 조촉매와 함께 포함한다. 이러한 조합은 뚜렷하게, 고 용해도, 분자량 성능 및 공단량체 혼입 능력과 함께 고 생산성을 갖는 촉매 시스템을 제공한다.

배경 기술

[0002] 메탈로센 촉매는 수년 동안 폴리올레핀을 제조하는데 사용되어 왔다. 무수한 학술 문헌 및 특히 공보들은 올레핀 중합에서의 이를 촉매의 용도를 기술하고 있다. 메탈로센은 현재 산업적으로 사용되며, 상이한 치환 패턴을 갖는 사이클로펜타디에닐-기반 촉매 시스템을 사용하여 종종 폴리에틸렌뿐만 아니라 폴리프로필렌이 생산된다.

[0003] 이들 메탈로센 촉매 중 몇몇은 폴리에틸렌 단독 또는 공중합체를 제조하기 위한 용액 중합에 사용되는 것으로 기재되어 있다.

[0004] 예를 들어, WO 2000024792는 A) i) 하나 이상의 비치환된 사이클로펜타디에닐 리간드 또는 방향족 용합-환 치환된 사이클로펜타디에닐 리간드 (상기 리간드 상에 추가적인 치환체는 갖지 않음), ii) 하나의 치환된 또는 비치환된, 방향족 용합-환 치환된 사이클로펜타디에닐 리간드, 및 iii) 두 개의 사이클로펜타디에닐 리간드를 연결

하는 공유결합(covalent) 브릿지를 갖는 비스사이클로펜타디에닐 하프늄 유기금속 화합물 (A)로부터 유도된 하프노센 촉매 착체를 포함하는 촉매 시스템을 기술하고 있다. 이 브릿지는 2 개의 아릴기로 치환된 단일 탄소일 수 있고, 이를 아릴기 각각은 C₁-C₂₀ 하이드로카빌 또는 하이드로카빌실릴기로 치환되고, 이를 치환체 중 하나 이상은 선형의 C₃ 이상의 치환체이다. 또한, 상기 촉매 시스템은 활성화 조촉매를 포함하며, 이는, 바람직하게는 할로겐화 테트라아릴-치환된 13족 음이온을 포함하는 전구체 이온성 화합물이다.

[0005] 또한, EP 2511305는 가교된 Cp-Flu 메탈로센 착체에 관한 것이다. 실시예에 기재된 C-기반 브릿지는 치환된 메틸렌 브릿지이며, 이때 치환체들은 동일하거나 (예를 들면, 다이메틸, 다이페닐, 다이벤질 등), 또는 서로 연결되어 고리 (예를 들면, 사이클로헥실리덴)를 형성한다.

[0006] 야노(Yano)와 공동 연구자들은 하기 문헌 1 내지 4에서 다양한 Cp-Flu 메탈로센에 의한 고온 에틸렌 단독 중합 및 공중합에 미치는 리간드 구조의 영향을 연구했다:

문헌 1 [A. Yano, M. Sone, S. Hasegawa, M. Sato, A. Akimoto, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 933],

문헌 2 [A. Yano, S. Hasegawa, T. Kaneko, M. Sone, M. Sato, A. Akimoto, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1542],

문헌 3 [A. Yano, M. Sone, S. Yamada, S. Hasegawa, M. Sato, A. Akimoto, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *156*, 133], 및

문헌 4 [S. Hasegawa, M. Sone, M. Tanabiki, M. Sato, A. Yano, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 4641].

[0011] 이 연구의 주된 교시 내용은 다음과 같다:

[0012] i) Zr 및 유사체 Hf 착체 둘다의 경우, C₂ 단독 중합 및 C₂/C₆ 공중합에서, Ph₂C 브릿지는 MePhC 또는 Me₂C 브릿지에 비해 더 높은 활성 및 더 큰 M_w를 제공한다.

[0013] ii) Cp 리간드상의 치환체의 부가는 촉매 성능을 유의적으로 변화시키지는 않는다.

[0014] iii) 금속으로서 Zr을 사용하면, C₂/C₆ 공중합에서, Flu 리간드의 2,7-위치에 메틸 또는 t-부틸 치환체를 첨가하는 것은 공중합체의 분자량을 증가시키지만 공단량체 반응성이나 촉매 생산성에는 영향을 미치지 않는다.

[0015] iv) 금속으로서 Hf를 사용하면, C₂/C₆ 공중합에서, Flu 리간드의 2,7-위치에 t-부틸 치환체를 첨가하는 것은 촉매 생산성은 약간 증가시키지만 공중합체의 분자량 및 공단량체 반응성에는 거의 영향을 미치지 않는다.

[0016] v) Zr 착체는 Hf 착체보다 더 활성이지만, Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ 착체는 그의 Hf 유사체에 비해 더 작은 공중합체 M_w를 제공한다.

[0017] 상기 인용된 문헌 및 특허 어디에도 촉매 시스템의 고 용해도, 분자량 성능 및 공단량체 혼입 능력과 고 생산성의 조합은 언급되어 있지 않다.

[0018] 또한, 상기 언급된 문헌 및 특허는, 아릴기로 치환되지만 제 2 치환체가 비-아릴 치환체인 C-원자로 구성된 브릿지의 입체 장애가 하프늄 착체의 촉매 성능에 미치는 영향을 다루고 있지 않다.

[0019] 그러나, 에틸렌 공중합체를 제조하는 방법이 효율적이기 위해서는, 사용되는 촉매 시스템이 매우 엄격한 요건을 충족시키는 것이 중요하다. 더 고분자량 공단량체에 대한 공단량체 반응성 (공단량체 혼입), 촉매 분자량 능력 (주어진 중합체 밀도, 단량체 농도 및 중합 온도에 대한 최저의 달성가능한 용융 지수) 및 촉매 열안정성은 약 0.850 g/cm³ 까지의 밀도 및 약 0.3g/10 분까지의 용융 지수 MI₂ (190°C, 2.16kg)를 가진 공중합체를 (가능한 한 적은 양의 촉매로 최대 폴리에틸렌을 생산할 수 있도록 하기 위해) 높은 생산성으로 제조할 수 있게 한다. 지방족 탄화수소 중의 전이 금속 착체의 용해도 또한, 용액 공정에서 착체의 최적 사용을 보장하는 데 중요하다.

[0020] 메탈로센 촉매 분야에서 많은 연구가 이루어졌지만, 원하는 특성을 갖는 중합체를 제조할 수 있고 고 용해도, 분자량 성능 및 공단량체 혼입 능력과 함께 높은 생산성을 갖는, 에틸렌 공중합을 위한 새로운 촉매 시스템을 찾을 필요가 여전히 남아있다.

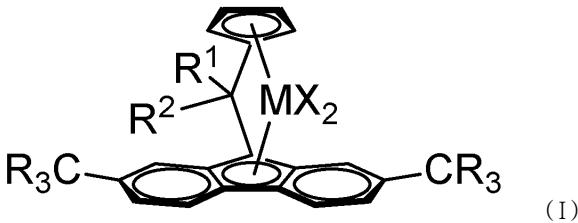
[0021] 결과적으로, 본 발명자들은 생산성, 용해도, 분자량 성능 및 공단량체 혼입 능력과 관련하여 상기 언급된 중합 촉매 시스템보다 더 우수한 중합 거동을 갖는 새로운 촉매 시스템을 개발하고자 하였다.

발명의 내용

[0022] 본 발명자들은 이제 상기 개시된 문제점을 해결할 수 있는 새로운 부류의 올레핀 중합 촉매 시스템을 발견하였다. 특히, 본 발명은 특수 메탈로센 착체를 봉소 조촉매와 함께 사용한다.

[0023] 따라서, 한 양태에서 볼 때, 본 발명은 고온 용액 공정으로 에틸렌 공중합체를 제조하기 위한 촉매 시스템에 관한 것으로, 이 촉매 시스템은

[0024] (i) 하기 화학식 (I)의 메탈로센 착체:



[0025]

[여기서,

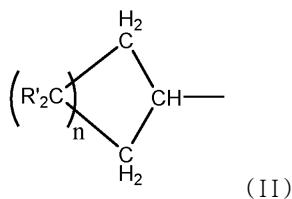
[0027] M은 Hf이거나 또는 Zr과의 혼합물이며, 단 화학식 (I)의 착체의 50 몰% 초과가 M = Hf이며,

[0028] X는 시그마 리간드이고,

[0029] R은 서로 동일하거나 상이하며, 2 개 이하의 헤테로 원자 또는 규소 원자를 임의적으로 함유할 수 있는, 포화된 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, C₄-C₁₀ 헤테로아릴, C₆-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₆-C₂₀ 아릴알킬기일 수 있고,

[0030] R¹은, 2 개 이하의 헤테로 원자 또는 규소 원자를 임의적으로 함유하는 C₆-C₁₀ 아릴 또는 C₆-C₂₀ 알킬아릴 기, 또는 C₄-C₁₀ 헤테로아릴 기이고,

[0031] R²는, 베타-위치에 알킬 치환체를 임의적으로 함유하는, 하기 화학식 (II)의 C₄-C₂₀ 사이클로알킬기이고:



[0032]

[여기서, R'는 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 수소일 수 있거나 R로 정의되고, n은 1 내지 17임], 및

[0034] (ii) 봉소 함유 조촉매

[0035] 를 포함한다.

[0036] 또 다른 양태에서, 본 발명은, 에틸렌 및 C₄₋₁₀ 알파-올레핀 공단량체를

[0037] (i) 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I)의 메탈로센 착체, 및

[0038] (ii) 봉소 함유 조촉매

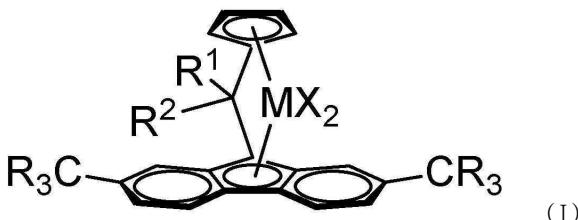
[0039] 를 포함하는 촉매의 존재 하에서, 100°C 초과의 온도에서 고온 용액 공정으로 중합시키는 것을 포함하는, 에틸렌 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0040] 추가의 양태에서, 본 발명은 앞에서 정의된 방법으로 제조된 에틸렌 공중합체를 제공한다.

메탈로센 착체

[0042] 에틸렌 공중합체의 제조에 사용되는 단일 사이트 메탈로센 착체, 특히 본 발명에서 특정된 화학식 (I)의 착체는 비대칭성이며, 이는 메탈로센 착체를 형성하는 두 개의 리간드가 서로 다름을 의미한다.

[0043] 본 발명은 하기 화학식 (I)의 메탈로센 착체로 수행될 수 있다:



[0044]

상기 식에서,

[0046]

M은 Hf이거나 또는 Zr과의 혼합물이며, 단 화학식 (I)의 착체의 50 몰% 초과가 M = Hf이며,

[0047]

X는 시그마 리간드이고,

[0048]

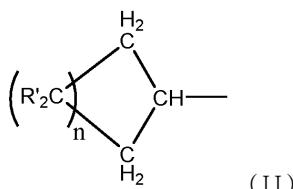
R은 서로 동일하거나 상이하며, 2 개 이하의 헤테로 원자 또는 규소 원자를 임의적으로 함유할 수 있는, 포화된 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬, C₅-C₁₀ 아릴, C₆-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₆-C₂₀ 아릴알킬기일 수 있고,

[0049]

R¹은, 2 개 이하의 헤테로 원자 또는 규소 원자를 임의적으로 함유하는 C₆-C₁₀ 아릴 또는 C₆-C₂₀ 알킬아릴 기, 또는 C₄-C₁₀ 헤테로아릴 기이고,

[0050]

R²는, 베타-위치에 알킬 치환체를 임의적으로 함유하는, 하기 화학식 (II)의 C₄-C₂₀ 사이클로알킬기이고:



[0051]

여기서, R'는 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 수소일 수 있거나 R로 정의되고, n은 1 내지 17이다.

[0053]

화학식 (I)에서, 각각의 X는 동일하거나 상이할 수 있고, 시그마 리간드, 바람직하게는 수소 원자, 할로겐 원자, R³, OR³, OSO₂CF₃, OCOR³, SR³, NR³₂ 또는 PR³₂ 기이고, 이때 R³은 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형, C₁-C₂₀-알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-알킬아릴 또는 C₇-C₂₀-아릴알킬 라디칼 (임의적으로, 14-16 족에 속하는 헤테로 원자를 임의적으로 함유함)이거나 또는 SiR³₃, SiHR³₂ 또는 SiH₂R³이다. R³은 바람직하게는 C₁₋₆-알킬, 폐닐 또는 벤질 기이다.

[0054]

용어 "할로겐"은 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도 기, 바람직하게는 클로로기를 포함한다.

[0055]

보다 바람직하게는, 각각의 X는 독립적으로 할로겐 원자 또는 R³ 또는 OR³ 기이고, 여기서 R³은 C₁₋₆-알킬, 폐닐 또는 벤질 기이다.

[0056]

가장 바람직하게는, X는 메틸, 벤질 또는 염소 기이다. 바람직하게는 두 개의 X 기가 동일하다.

[0057]

M은 바람직하게는 Hf이다.

[0058]

R은 서로 동일하거나 상이하며, 2 개 이하의 헤테로 원자 또는 규소 원자를 임의적으로 함유할 수 있는 포화된 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬, C₅-C₁₀ 아릴, C₆-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₆-C₂₀ 아릴알킬기일 수 있다.

[0059]

바람직하게는 R은 서로 동일하거나 상이하며, 헤테로 원자 또는 규소 원자를 포함하지 않는 포화된 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬, C₅-C₁₀ 아릴, C₆-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₆-C₂₀ 아릴알킬기일 수 있다.

[0060]

더욱 바람직하게 모든 R은 동일하고 포화된 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이고, 더욱 더 바람직하게는 모두 R은 동일하고 포화된 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬이다.

[0061] 가장 바람직하게는 모든 R은 동일하고 모두 C₁ 알킬기이다.

[0062] R¹은, 임의적으로 2 개 이하의 헤테로 원자 또는 규소 원자를 임의적으로 함유하는 C₆-C₁₀ 아릴 또는 C₆-C₂₀ 알킬아릴 기, 또는 C₄-C₁₀ 헤테로아릴 기이다. C₆-C₂₀ 알킬아릴기는, 동일하거나 상이할 수 있는 1 개 이상의 알킬기로 치환된 C₅-C₁₀의 아릴기이고, 알킬기 치환체 중의 C 원자의 수는, C₆-C₂₀의 알킬아릴기를 제공하는 범위 내의 수이다.

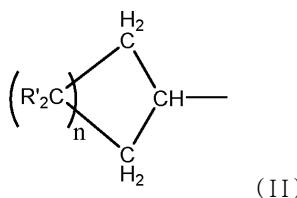
[0063] 비제한적인 R¹의 예는 폐닐, 파라-톨릴, 파라-이소프로필페닐, 3,5-다이메틸페닐, 베타-나프틸, 4-(N,N-다이메틸아미노)페닐, 4-파리딜, 베타-티오페닐, 4-메틸-티오페닐 등이다.

[0064] 바람직하게는, R¹은, 헤테로 원자 또는 규소 원자를 함유하지 않는 C₆-C₁₀ 아릴 또는 C₆-C₁₂ 알킬아릴 기, 또는 C₄-C₈ 헤테로아릴 기이다.

[0065] 더욱 바람직하게는, R¹은 비치환된 폐닐 (즉, C₆ 아릴) 또는 1 내지 2 개의 C₁-C₆ 알킬기로 치환된 폐닐 (즉, C₇-C₁₈ 알킬아릴 기)이다.

[0066] 보다 더 바람직하게는 R¹은 폐닐, 파라-톨릴, 또는 파라-이소프로필페닐이다. 가장 바람직하게는, R¹은 폐닐, 또는 파라-이소프로필페닐이다.

[0067] R²는, 베타-위치에 알킬 치환체를 임의적으로 함유하는, 하기 화학식 (II)의 C₄-C₂₀ 사이클로알킬기이다:



[0068]

[0069] 상기 식에서, R'는 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 수소일 수 있거나 R로 정의되고, n은 1 내지 17이다.

[0070] 바람직하게는, R²는 식 (II)의 C₄-C₁₀ 사이클로알킬기이고, 이때 n은 1 내지 7이고, R'는 동일하거나 서로 상이할 수 있으며 수소이거나 또는 포화된 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴일 수 있다.

[0071] 보다 바람직하게는, R²는 식 (II)의 C₄-C₁₀ 사이클로알킬기이되, 이때 n은 1 내지 7이고, R'는 동일하거나 서로 상이할 수 있으며 수소이거나 또는 포화된 선형 또는 분지형 C₁-C₄ 알킬 기일 수 있다.

[0072] R²에 대한 비-제한적인 예는 사이클로부틸, 3,3-다이메틸사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 3,3,5,5-테트라메틸사이클로헥실 등이다.

[0073] 가장 바람직하게는, R²는 화학식 (II)의 C₄-C₈ 사이클로알킬기이되, 여기서 n은 1 내지 5이고, 모든 R'는 수소이다.

[0074] 화학식 (I)의 착체의 비-제한적인 예는 하기와 같다:

[0075] 1. (폐닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드

[0076] 2. (폐닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸

[0077] 3. (폐닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이벤질

[0078] 4. (폐닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드

[0079] 5. (폐닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸

- [0080] 6. (페닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이벤질
- [0081] 7. (페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드
- [0082] 8. (페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸
- [0083] 9. (4-이소프로필페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드
- [0084] 10. (4-이소프로필페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸
- [0085] 11. (4-이소프로필페닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드
- [0086] 12. (4-이소프로필페닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸
- [0087] 13. (4-이소프로필페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드
- [0088] 14. (4-이소프로필페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸
- [0089] 15. (3,5-다이-이소프로필페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드
- [0090] 16. (3,5-다이-이소프로필페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸
- [0091] 17. (3,5-다이-이소프로필페닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드
- [0092] 18. (3,5-다이-이소프로필페닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸
- [0093] 19. (3,5-다이-이소프로필페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드
- [0094] 20. (3,5-다이-이소프로필페닐)(사이클로부틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸.
- [0095] 추가의 바람직한 예는 X 치환체로서 다이메틸 또는 다이클로라이드 대신에 다이벤질을 갖는 상기 착체이다.
- [0096] 다이메틸 및 다이벤질 착체가 더욱 바람직하다.
- [0097] **조촉매**
- [0098] 활성 촉매 종을 형성하기 위해서는, 당업계에 공지된 바와 같이 조촉매를 사용하는 것이 일반적으로 필요하다. 본 발명은 봉소-함유 조촉매의 사용을 필요로 한다.
- [0099] 관심있는 봉소계 조촉매는 보레이트 3^+ 이온을 함유하는 봉소 화합물, 즉 보레이트 화합물을 포함한다. 이들 화합물은 일반적으로 하기 화학식 (III)의 음이온을 함유한다:
- [0100] $(Z)_4B^-$ (III)
- [0101] 상기 식에서, Z는 임의적으로 치환된 페닐 유도체이고, 이때 치환체는 할로- C_{1-6} -알킬 또는 할로 기이다. 바람직 한 옵션은 플루오로 또는 트라이플루오로메틸이다. 가장 바람직하게는, 페닐기는 퍼플루오르화된다.
- [0102] 이러한 이온성 조촉매는 바람직하게는 테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트와 같은 비-배위 음이온을 함유한다.
- [0103] 적합한 반대 이온(counterion)은 양성자화된 아민 또는 아닐린 유도체 또는 포스포늄 이온이다. 이들은 하기 화

학식 (IV) 또는 (V)를 가질 수 있다:

[0104] NQ_4^+ (IV)

[0105] PQ_4^+ (V)

[0106] 상기 식에서, Q는 독립적으로 H, C₁₋₆-알킬, C₃₋₈ 사이클로알킬, 페닐C₁₋₆-알킬렌 또는 임의적으로 치환된 Ph이다. 임의적인 치환체는 C₁₋₆-알킬, 할로 또는 니트로일 수 있다. 이러한 치환체는 하나 또는 하나 초과로 존재할 수 있다. 따라서, 바람직한 치환된 Ph기는, 파라-치환된 페닐, 바람직하게는 톨일 또는 다이메틸페닐을 포함한다.

[0107] 하나 이상의 Q기가 H인 것이 바람직하며, 따라서 바람직한 화합물은 하기 화학식 (VI) 또는 (VII)의 화합물이다:

[0108] NHQ_3^+ (VI)

[0109] PHQ_3^+ (VII)

[0110] 바람직한 페닐C₁₋₆-알킬기는 벤질을 포함한다.

[0111] 따라서, 적합한 반대 이온은 메틸암모늄, 아닐리늄, 다이메틸암모늄, 다이에틸암모늄, N-메틸아닐리늄, 다이페닐암모늄, N,N-다이메틸아닐리늄, 트라이메틸암모늄, 트라이에틸암모늄, 트라이-n-부틸암모늄, 메틸다이페닐암모늄, p-브로모-N,N-다이메틸아닐리늄 또는 p-니트로-N,N-다이메틸아닐리늄, 특히 다이메틸암모늄 또는 N,N-다이메틸아닐리늄이다. 이온으로서의 피리디늄의 사용이 추가의 옵션이다.

[0112] 관심있는 포스포늄 이온은 트라이페닐포스포늄, 트라이에틸포스포늄, 다이페닐포스포늄, 트라이(메틸페닐)포스포늄 및 트라이(다이메틸페닐)포스포늄을 포함한다.

[0113] 보다 바람직한 반대 이온은 트라이틸 (CPh_3^+) 또는 이의 유사체이며, 여기서 Ph기는 하나 이상의 알킬기를 갖도록 작용성화된다. 따라서, 본 발명에 사용하기에 매우 바람직한 보레이트는 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 이온을 포함한다.

[0114] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 바람직한 이온성 화합물은 다음 화합물을 포함한다:

[0115] 트라이부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0116] 트라이부틸암모늄테트라(트라이플루오로메틸페닐)보레이트,

[0117] 트라이부틸암모늄테트라(4-플루오로페닐)보레이트,

[0118] N,N-다이메틸사이클로헥실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0119] N,N-다이메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0120] N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0121] N,N-다이(프로필)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0122] 다이(사이클로헥실)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0123] 트라이페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0124] 폐로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트.

[0125] 바람직한 것은, 트라이페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0126] N,N-다이메틸사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0127] N,N-다이메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는

[0128] N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

[0129] 보다 바람직한 보레이트는 트라이페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 N,N-다이메틸아닐리늄 테

트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

[0130] N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 가장 바람직하다.

[0131] 알루미늄 알킬 화합물을 첨가하는 것이 또한 가능하다. 적합한 알루미늄 알킬 화합물은 화학식 AlR₃ (VIII)의 화합물이며, 여기서 R은 선형 또는 분지형 C₂-C₈-알킬 기이다. 바람직한 알루미늄 알킬 화합물은 트라이에틸알루미늄, 트라이이소부틸알루미늄, 트라이이소헥실 알루미늄, 트라이-n-옥틸알루미늄 및 트라이-이소옥틸알루미늄이다.

[0132] 조촉매의 적절한 양은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0133] 봉소 대 (메탈로센의 금속 이온)의 몰비는 0.5:1 내지 10:1 몰/몰, 바람직하게는 1:1 내지 10:1, 특히 1:1 내지 5:1 몰/몰 범위일 수 있다. 1:1 내지 2:1 몰/몰 미만, 예를 들어 1:1 내지 1.8:1 또는 1:1 내지 1.5:1의 봉소 대 (메탈로센의 금속 이온)의 몰비가 더욱 바람직하다.

촉매 제조

[0135] 본 발명의 메탈로센 착체는 조촉매(들)과 조합되어, 고온 용액 중합 공정에서의 에틸렌 및 C₄₋₁₀ 알파-올레핀 공단량체의 중합을 위한 촉매 시스템으로서 사용된다.

[0136] 본 발명의 촉매 시스템은 균질 촉매 또는 비균질 촉매, 바람직하게는 균질 촉매 시스템으로서 사용될 수 있다.

[0137] 본 발명에 적합한 균질 또는 비-지지된 촉매 시스템은, 용액 중에서, 예를 들어 헥산, 사이클로헥산, 햄탄, 경질 나프타 또는 툴루엔과 같은 탄화수소 용매 중에서, 메탈로센 (고체 또는 용액으로서)을, 탄화수소 희석제 중 슬러리로서 또는 방향족 용매에 미리 용해된 조촉매(들), 예를 들어 보란 또는 보레이트 염과 접촉시킴으로써 제조될 수 있거나, 또는 바람직하게는, 촉매 성분들을 직접 중합 반응기에 연속적으로 첨가함으로써 형성될 수 있다.

중합체

[0139] 본 발명의 촉매 시스템을 사용하여 제조되는 중합체는 에틸렌과 C₄₋₁₀ 알파-올레핀 공단량체, 예컨대 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥тен 등의 공중합체이다. 바람직하게는 부텐, 헥센 또는 옥텐, 더욱 바람직하게는 옥텐이 공단량체로서 사용된다. 이러한 중합체 중의 공단량체 함량은 45 몰% 이하, 바람직하게는 1 내지 40 몰%, 보다 바람직하게는 1.5 내지 35 몰%, 더욱 바람직하게는 2 내지 25 몰%일 수 있다.

[0140] 중합체의 밀도 (ISO 1183-187에 따라 측정)는 0.850 g/cm³ 내지 0.930 g/cm³ 의 범위, 바람직하게는 0.850 g/cm³ 내지 0.920 g/cm³ 의 범위, 보다 바람직하게는 0.850 g/cm³ 내지 0.910 g/cm³ 의 범위이다.

[0141] 본 발명의 중합체의 M_w/M_n 값은 5 미만, 예를 들어 2.0 내지 4.5의 범위이다.

[0142] 제조될 중합체의 융점 (ISO 11357-3:1999에 따라 DSC로 측정)은 130°C 미만, 바람직하게는 120°C 미만, 보다 바람직하게는 110°C 미만 및 가장 바람직하게는 100°C 미만이다.

중합

[0144] 본 발명의 촉매 시스템은 100°C 초과의 온도에서 고온 용액 중합 공정으로 상기 정의된 에틸렌 공중합체를 제조하는데 사용된다.

[0145] 본 발명의 견지에서, 상기 공정은 본질적으로, 단량체 및 적합한 공단량체를 생성 중합체가 용해될 수 있는 액체 탄화수소 용매 중에서 중합시키는 것에 기초한다. 상기 중합은 중합체의 융점 초과의 온도에서 수행되고, 그 결과 중합체 용액이 얻어진다. 이 용액은, 중합체를 미반응 단량체 및 용매로부터 분리하기 위해 플래쉬된다. 그런 다음 용매를 회수하고 상기 공정에 재활용한다.

[0146] 용액 중합 공정은 (가스상 또는 슬러리 공정에 비해) 짧은 반응기 체류 시간을 가지며, 이에 따라 짧은 생산 주기로 넓은 범위의 제품을 생산할 수 있는 매우 빠른 등급 전이 및 상당한 유연성을 허용하는 것으로 공지되어 있다.

[0147] 본 발명에 따르면, 사용된 용액 중합 공정은 100°C보다 높은 중합 온도를 사용하는 고온 용액 중합 공정이다. 바람직하게는 중합 온도는 적어도 110°C, 보다 바람직하게는 적어도 150°C이다. 중합 온도는 250°C까지일 수 있다.

[0148] 본 발명에 따라 사용된 용액 중합 공정에서 압력은 바람직하게는 10 내지 100 bar, 바람직하게는 15 내지 100 bar, 보다 바람직하게는 20 내지 100 bar의 범위이다.

[0149] 사용되는 액체 탄화수소 용매는 바람직하게는 C₁₋₄ 알킬기로 치환되거나 비치환될 수 있는 C₅₋₁₂ 탄화수소, 예컨대 펜탄, 메틸펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산 및 수소화된 나프타이다. 더욱 바람직하게는 비치환된 C₆₋₁₀ 탄화수소 용매가 사용된다.

[0150] 이점

[0151] 성분 (i) 및 (ii)를 포함하는 상기 새로운 촉매 시스템은 고온 용액 중합 공정에서의 에틸렌 공중합에 유리하게 사용될 수 있다.

[0152] 본 발명에 따른 촉매 시스템은 고온 용액 중합 공정에서 에틸렌 공중합에 사용되는 경우 고 용해도, 분자량 성능 및 공단량체 혼입 능력과 함께 고 생산성을 나타낸다.

[0153] 응용

[0154] 본 발명의 촉매 시스템에 의해 제조된 중합체는 모든 종류의 최종 제품, 예컨대 파이프, 필름 (주조 또는 취입 필름), 섬유, 성형 제품 (예를 들면, 사출 성형, 취입 성형, 회전성형 제품), 압출 코팅 등에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0155] 도 1 내지 도 4는, 실시예에서 제조된 착체들을 사용한 에틸렌/1-옥텐 용액의 공중합의 생산성, 분자량 성능, 반응성 등의 결과를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0156] 본 발명은 하기의 비제한적인 실시예를 참조하여 설명될 것이다.

[0157] 실시예:

[0158] 방법

[0159] DSC

[0160] 온도 조절된 DSC 실험을, ISO 11357-1에 따라 변조 모드에서 작동하고 인듐, 주석 및 아연으로 보정된 TA 인스트루먼츠(Instruments) Q2000 DSC에서 수행하였다. 샘플 약 5mg을 알루미늄 팬에 넣었다. 온도는 초기에 180°C로 상승시킨 후 표준 DSC에서와 같이 10°C/분으로 -88°C로 낮추었다. 그 후, 60 초마다 0.32°C로 조절하면서, 2°C/분의 가열 속도로 온도 조절된 스캔으로 온도를 상승시켰다. 가역적 열 흐름 써모그램(thermogram)으로부터 전이시 역전 점(inversion point)으로서 유리 전이 온도를 측정하였다.

[0161] 중합체 조성물이 Tg (DSC)에 의해 평가되는 경우, 하기 식의 내부 상관 관계가 사용되었다:

$$C_8 (\text{wt\%}) = (Tg (\text{ }^{\circ}\text{C}) + 19.16) / -1.059.$$

[0163] Zr 및 Hf 결정 (ICP-방법)

[0164] 드라이아이스 위에서 냉각되는 질량 M의 고체 샘플을 취하여 촉매의 원소 분석을 수행하였다. 샘플을, 질산 (HNO₃, 65%, V의 5%) 및 새로 탈이온된 DI 수 (V의 5%)에 용해시킴으로써 공지 부피 V 이하로 희석시켰다. 그 후, 용액을 불화수소산 (HF, 40%, V의 3%)에 첨가하고, DI 수로 최종 부피 V로 희석하고 안정화되도록 2 시간 동안 방치하였다.

[0165] 분석은 써모 엘리멘탈(Thermo Elemental) iCAP 6300 유도 결합 플라스마-광학 방출 분광계 (ICP-OES)를 사용하여 실온에서 수행되었으며, 이는, 블랭크 (DI 수 중의 5% HNO₃, 3% HF 용액), 및 DI 수 중의 5% HNO₃, 3% HF의 용액 중의 0.5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm 및 300 ppm의 Al과 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm 및 100 ppm의 Hf 및 Zr의, 6 개의 표준 물질을 사용하여 보정되었다.

[0166] 분석 직전에 상기 블랭크와 100ppm Al, 50ppm Hf, Zr 표준 물질을 사용하여 보정 곡선을 재조정하고, 품질 관리 (QC) 샘플 (DI 수 중의 5% HNO₃, 3% HF의 용액 중의 20ppm Al, 5ppm Hf, Zr)을 분석하여 재조정 곡선을 확인한다. QC 샘플은 또한 매 5 번째 샘플 이후 및 계획된 분석 세트의 종결 시에도 분석된다.

- [0167] 하프늄의 함량은 282.022 nm 및 339.980 nm 라인을 사용하여, 지르코늄의 함량은 339.198 nm 라인을 사용하여 모니터링하였다. 알루미늄의 함량은, ICP 샘플의 Al 농도가 0-10ppm (100ppm으로만 보정됨) 사이에 있을 때는 167.079nm 라인을 통해 모니터링되고, 10ppm을 초과하는 Al 농도의 경우는 396.152nm 라인을 통해 모니터링되었다.
- [0168] 보고된 값은 동일한 샘플로부터 취한 세 개의 연속적인 분취량의 평균 값이며, 샘플의 원래 질량 및 희석량을 소프트웨어에 입력함으로써 원래의 촉매에 대해 역으로 연관시킨 값이다.
- [0169] **NMR 분광법에 의한 공단량체 함량의 정량화**
- [0170] 정량적 핵자기 공명 (NMR) 분광법을 사용하여 중합체의 공단량체 함량을 정량화하였다.
- [0171] ^1H 및 ^{13}C 에 대해 각각 500.13 MHz 및 125.76 MHz에서 작동하는 브루커 어드밴스(Bruker Advance) III 500 NMR 분광계를 사용하여 용융 상태에서 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 기록하였다. 모든 스펙트럼은, 모든 기력학 (pneumatics)을 위해 질소 가스를 사용하여 150°C에서 ^{13}C 최적화된 7mm 매직-각도(magic-angle) 회전(MAS) 프로우브-헤드를 사용하여 기록했다. 약 200mg의 물질을 외경 7mm의 지르코니아 MAS 로터에 채우고 4kHz에서 회전 시켰다. 이 셋업은, 기본적으로 신속한 식별과 정확한 정량화에 필요한 높은 감도를 위해 선택되었다 (하기 문헌 [1], [2], [3], [4] 참조). 3초의 짧은 리사이클 지연에서 과도(transient) NOE (하기 문헌 [5], [1] 참조) 및 RS-HEPT 디커플링(decoupling) 기법 (하기 문헌 [6], [7] 참조)을 사용하여 표준 단일 펄스 여기를 사용하였다. 스펙트럼당 총 1024 (1k)의 과도 값을 얻었다. 이 셋업은, 낮은 공단량체 함량에 대한 높은 민감도 때문에 선택되었다.
- [0172] 주문된 스펙트럼 분석 자동화 프로그램을 사용하여 정량적인 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 처리하고, 적분하고, 정량적 특성을 결정했다. 모든 화학적 이동은 30.00 ppm에서 벌크 메틸렌 신호 ($\delta+$)를 내부 기준으로 한다 (하기 문헌 [8] 참조).
- [0173] 1-옥텐의 혼입에 상응하는 특성 신호가 관찰되었고 (하기 문헌 [8], [9], [10], [11], [12] 참조), 모든 공단량체 함량은 중합체에 존재하는 모든 다른 단량체에 대해 계산되었다:
- [0174] 문헌 [1]: Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006;207:382.
- [0175] 문헌 [2]: Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007;208:2128.
- [0176] 문헌 [3]: Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50 (2009) 2373.
- [0177] 문헌 [4]: NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex Macromolecules, Chapter 24, 401 (2011).
- [0178] 문헌 [5]: Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004;37:813.
- [0179] 문헌 [6]: Filip, X., Tripone, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239.
- [0180] 문헌 [7]: Griffin, J.M., Tripone, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 2007 45, S1, S198.
- [0181] 문헌 [8]: J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.
- [0182] 문헌 [9]: Liu, W., Rinaldi, P., McIntosh, L., Quirk, P., Macromolecules 2001, 34, 4757.
- [0183] 문헌 [10]: Qiu, X., Redwine, D., Gobbi, G., Nuamthanom, A., Rinaldi, P., Macromolecules 2007, 40, 6879.
- [0184] 문헌 [11]: Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128.
- [0185] 문헌 [12]: Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B.,

J. Mag. Reson. 187 (2007) 225.

[0186] 분리된 1-옥텐 혼입, 즉 EEOEE 공단량체 시퀀스로부터 생성된 특성 신호를 관찰하였다. 분리된 1-옥텐 혼입은 38.32 ppm에서의 신호의 적분을 사용하여 정량화되었다. 이 적분은, 각각, 분리된 (EEOEE) 및 분리된 이중 비-연속 (EEOEEOEE) 1-옥텐 시퀀스의 $_{\alpha}B_6$ 및 $_{\beta}B_6B_6$ 사이트 둘다에 해당하는 미분리된 신호로 할당된다. 두 $_{\beta}B_6B_6$ 사이트의 영향을 보상하기 위해 24.7 ppm에서 $\beta\beta B_6B_6$ 사이트의 적분이 사용된다:

$$O = I_{^{*}B_6+_{\beta}B_6B_6} - 2 * I_{\beta\beta B_6B_6}.$$

[0188] 분리된 연속적인 1-옥텐 혼입, 즉 EEOOEE 공단량체 시퀀스로부터 생성된 특성 신호도 관찰하였다. 이러한 연속적인 1-옥텐 혼입은, 공단량체당 보고 사이트의 개수를 설명하는, $\alpha\alpha B_6B_6$ 사이트로 할당된 40.48 ppm에서의 신호의 적분을 사용하여 정량화되었다:

$$OO = 2 * I_{\alpha\alpha B_6B_6}.$$

[0190] 분리된 비연속적인 1-옥텐 혼입, 즉 EEOEOEE 공단량체 시퀀스로부터 생성된 특성 신호도 관찰하였다. 이러한 분리된 비연속적인 1-옥텐 혼입은 공단량체당 보고 사이트의 수를 설명하는 $\beta\beta B_6B_6$ 사이트로 할당된 24.7 ppm에서의 신호의 적분을 사용하여 정량화되었다:

$$OEO = 2 * I_{\beta\beta B_6B_6}.$$

[0192] 분리된 3 연속 1-옥텐 혼입, 즉 EEOOOEE 공단량체 시퀀스로부터 유래된 특성 신호도 관찰하였다. 이러한 분리된 3 연속 1-옥텐 혼입은 공단량체당 보고 사이트의 수를 설명하는 $\alpha\alpha\gamma B_6B_6B_6$ 사이트로 할당된 41.2 ppm에서의 신호의 적분을 사용하여 정량화되었다:

$$OOO = 3/2 * I_{\alpha\alpha\gamma B_6B_6B_6}.$$

[0194] 관찰된 다른 공단량체 시퀀스를 나타내는 다른 신호가 없다면, 단지 분리된 (EEOEE), 분리된 이중 연속 (EEOEEOEE), 분리된 비연속 (EEOEEOEE) 및 분리된 3 연속 (EEOOOEE) 1-옥텐 공단량체 시퀀스의 양에만 기초하여 총 1-옥텐 공단량체 함량을 계산하였다:

$$O_{\text{total}} = O + OO + OEO + OOO.$$

[0196] 포화된 말단기에 기인한 특성 신호를 관찰하였다. 이러한 포화된 말단기는 22.84 ppm 및 32.23 ppm에서의 2 개의 분리된 신호의 평균 적분을 사용하여 정량화되었다. 22.84 ppm의 적분은, 각각 1-옥텐 및 포화된 사슬 말단의 2B6 및 2S 사이트에 상응하는 미분리된 신호로 할당된다. 32.23 ppm의 적분은, 각각 1-옥텐 및 포화된 사슬 말단의 3B6 및 3S 부위에 상응하는 미분리된 신호로 할당된다. 2B6 및 3B6 1-옥텐 사이트의 영향을 보상하기 위해 총 1 옥탄 함량이 사용된다:

$$S = (1/2) * (I_{2S+2B6} + I_{3S+3B6} - 2 * O_{\text{total}}).$$

[0198] 에틸렌 공단량체 함량은 30.00 ppm에서의 벌크 메틸렌 (벌크) 신호의 적분을 사용하여 정량화되었다. 이 적분은 δ^+ 사이트뿐만 아니라 1-옥탄으로부터의 γ 및 4B6 사이트를 포함하였다. 전체 에틸렌 공단량체 함량은 상기 벌크 적분에 기초하여 계산되었고, 관찰된 1-옥텐 시퀀스 및 말단 기에 대해 보상되었다:

$$E_{\text{total}} = (1/2) * [I_{\text{bulk}} + 2 * O + 1 * OO + 3 * OEO + 0 * OOO + 3 * S].$$

[0200] 부족- 및 과다-량의 에틸렌 단위의 수가 동등할 때는 분리된 3 중-혼입 (EEOOOEE) 1-옥텐 시퀀스의 존재에 대한 벌크 적분의 보상이 필요하지 않음을 주지하여야 한다.

[0201] 이어서, 중합체 중의 1-옥텐의 총 몰 분율을 다음 식과 같이 계산되었다:

$$fO = (O_{\text{total}}) / (E_{\text{total}} + O_{\text{total}}).$$

[0203] 상기 몰 분율로부터 중량% 단위의 1-옥텐의 전체 공단량체 혼입을 표준 방식으로 하기 식과 같이 계산하였다:

$$O [\text{wt\%}] = 100 * (fO * 112.21) / ((fO * 112.21) + ((1-fO) * 28.05)).$$

[0205] GPC: 분자량 평균, 분자량 분포 및 다분산 지수 (M_n , M_w , M_w/M_n)

[0206] 중합체의 분자량 평균 (M_w , M_n), 분자량 분포 (MWD) 및 다분산 지수에 의해 기술된 그의 폭 ($PDI = M_w/M_n$, 이때, M_n 은 수 평균 분자량, M_w 는 중량 평균 분자량임)을, 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories) PLXT-20 고속 GPC 중합체 분석 시스템 (펌프, 굴절률 검출기 및 점도 검출기 포함) 상에서 160°C에서 3 PLgel Olexis (300 × 7.5 mm, 폴리머 래보러토리즈) 컬럼을 직렬로 연결하여 고온 크기 배제 크로마토그래피 (HT-SEC)에 의해 결정되었다. 용리제로서, 부틸화된 하이드록시톨루엔 (0.5g/L) 및 이가노스 (Irganox) 1010 (20mg/L)을 함유하는 1,2,4-트리클로로벤젠을 1.0mL/분의 유속으로 사용하였다. 분자량은 폴리에틸렌 표준물질 (폴리머 래보러토리즈, $M_p = 5.310$ 내지 $M_p = 1.510.000$ g/mol)에 대해 계산되었다. 폴리머 래보러토리즈 PL XT-220 로봇 샘플 퀼 시스템을 자동 샘플러로 사용했다. 샘플의 농도는 2 내지 4 mg 폴리머/mL TCB 였다.

[0207] 상대적 공단량체 반응성 비율 R의 결정

[0208] 중합 중에 에틸렌을 공급함으로써 전체 압력이 일정하게 유지되기 때문에 액상의 에틸렌 농도는 일정한 것으로 간주될 수 있다. 중합 종결시의 용액 중의 C_8/C_2 비율은, 측정된 후자의 조성로부터 중합체에 혼입된 옥텐의 양을 빼서 계산된다 (중량% 1-옥텐).

[0209] 각 촉매에 대한 반응성 비율 R은 다음과 같이 계산된다:

$$R = [(C_8/C_2)_{pol}] / [(C_8/C_2)_{액상중의 평균}]$$

[0210] 여기서, $(C_8/C_2)_{액상중의 평균}$ 은 $((C_8/C_2)_{최종} + (C_8/C_2)_{공급})/2$ 로서 계산된다.

[0211] 헥산 중의 하프늄 착체의 용해도

[0212] 용해도 시험 절차:

[0213] 모든 실험은 격막(septum) 병에서 불활성 분위기 하에서 수행되었다.

[0214] 1. 글로브 박스 내에서 10.5mg의 착체를 격막 병에 넣는다.

[0215] 2. 1g의 헥산을 상기 고체 착체에 첨가한다.

[0216] 3. 실온에서 20 시간 동안 교반한 후, 용액을 검사한다.

[0217] 4. 불용성 물질이 관찰되지 않으면, 포화 상태에 도달하고 불용성 물질이 관찰될 때까지 1 단계와 3 단계를 반복한다.

[0218] 화학물질

[0219] N,N-다이메틸아닐리늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트(AB)(CAS 118612-00-3)는 보울더(Boulder)에서 구입하였다.

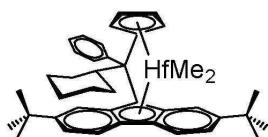
[0220] 공단량체로서의 1-옥텐(99%, 시그마 알드리치(Sigma Aldrich))은 분자체 상에서 건조시키고 사용하기 전에 질소로 탈기시켰다.

[0221] 헵탄 및 테칸 (99.9%, 시그마 알드리치)은 분자체 상에서 건조시키고 사용하기 전에 질소로 탈기시켰다.

[0222] 촉매 제조예

[0223] a) 착체 제조:

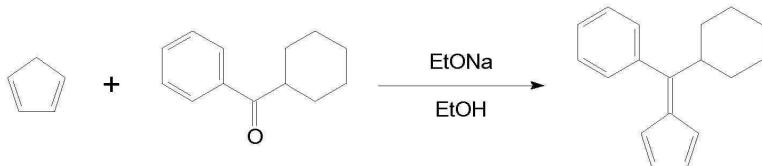
[0224] 본 발명 착체(IC):



[0225] [0226] (페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오レン-9-일)하프늄 다이메틸

[0228]

단계 1: 6-페닐-6-사이클로헥실풀벤



[0229]

[0230]

6.11g (267.7mmol)의 나트륨 금속 및 160ml의 무수 에탄올로부터 수득된 나트륨 에톡사이드 용액에 22.0g (332.8mmol)의 사이클로펜타디엔을 10 분에 걸쳐 적가하고, 생성된 적색 용액을 실온에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 페닐사이클로헥실 케톤 25.0g (132.8mmol)을 첨가하고, 생성된 암적색 혼합물을 실온에서 22 시간 동안 교반하였다. 이어서, 이를 1000 ml의 물에 부었다. 2M HCl로 pH를 약 6.5로 산성화한 후, 생성물을 500 ml의 다이클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 분리하고, Na_2SO_4 상에서 건조시키고 감압하에 농축시켰다. 생성물을 실리카겔 60 (40-63 μm , 800ml; 용리제: 헥산) 상에서 플래시-크로마토그래피로 단리하였다. 이 절차는 밝은 적색 오일로서 22.09g (70%)의 6-페닐-6-사이클로헥실풀벤을 제공하며, 이는 -30°C에서 저장시 완전히 고화되었다.

[0231]

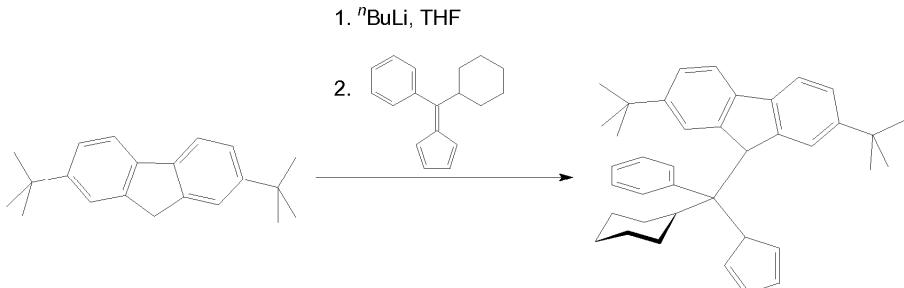
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ 에 대한 분석, 계산치: C, 91.47; H, 8.53. 실패치: C, 91.79; H, 8.72.

[0232]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.35-7.29 (m, 3H), 7.19-7.14 (m, 2H), 6.71 (dt, J = 5.4 Hz, J = 1.6 Hz, 1H), 6.54 (dt, J = 5.4 Hz, J = 1.6 Hz, 1H), 6.36 (dt, J = 5.3 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 5.74 (dt, J = 5.3 Hz, J = 1.7 Hz, 1H), 3.10 (tt, J = 11.8 Hz, J = 3.2 Hz, 1H), 1.85-1.73 (m, 4H), 1.66 (dm, J = 13.2 Hz, 1H), 1.37 (qt, J = 12.9 Hz, 3.2 Hz, 2H), 1.30 (qd, J = 12.4 Hz, 3.2 Hz, 2H), 1.06 (qt, J = 12.9 Hz, 3.7 Hz, 1H).

[0233]

단계 2: 페닐-사이클로헥실-사이클로펜타디에닐-(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)메탄



[0234]

[0235]

-50°C로 냉각된 THF 250ml 중의 2,7-다이-t-부틸플루오렌 26.0g (93.38mmol)의 용액에 헥산 중 2.43M $n\text{-BuLi}$ 38.4ml (93.31mmol)를 한 번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 생성된 오렌지색 용액에 THF 200ml 중의 6-페닐-6-사이클로헥실풀벤 22.09g (93.46mmol)의 용액을 실온에서 한 번에 첨가하였다. 실온에서 밤새 교반한 후, 암적색 반응 혼합물을 빙욕에서 냉각시킨 다음 물 100ml 중의 12M HCl 8.8ml의 용액으로 켄칭시켰다. 생성된 오렌지색 혼합물을 물 1000ml로 희석하고 에테르 500ml로 추출하였다. 유기층을 분리하고 Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 진공 하에 용매를 제거하여 오렌지색 오일을 얻었으며, 이를 n-헥산 250 ml에 용해시키고, 생성된 용액을 부피 약 50 ml가 되도록 진공 하에 천천히 증발시켰다. 얻어진 혼탁액을 n-헥산 200ml로 희석하고, 여과 제거하여 (G3), 33.17 g (69%)의 1-페닐-1-사이클로헥실-1-사이클로펜타디에닐-1-(2,7-다이-t-부틸플루오레닐)메탄을 백색 분말로서 수득하였다.

[0236]

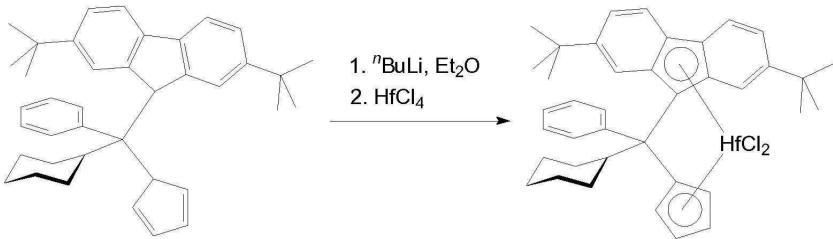
$\text{C}_{39}\text{H}_{46}$ 에 대한 분석, 계산치: C, 90.99; H, 9.01. 실패치: C, 91.34; H, 9.38.

[0237]

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.18-6.16 (다중선 세트, 합 12H), 6.02-4.86 (단일선 세트, 합 3H), 3.57-0.13 (단일선과 다중선 세트, 합 31H).

[0238]

단계 3: (페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디아클로라이드



[0239]

[0240]

-78°C로 냉각된 에테르 250 mL 중의 10.17 g (19.76 mmol)의 1-페닐-1-사이클로헥실-1-사이클로펜타디에닐-(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)메탄의 용액에, 헥산 중 2.5 M ⁿBuLi 15.8 mL (39.5 mmol)를 한 번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 오렌지색 침전물을 갖는 생성된 밝은 오렌지색 용액을 -50°C로 냉각시키고, 6.33g (19.76 mmol)의 HfCl₄를 첨가하였다. 형성된 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반한 다음 증발 건고시켰다. 잔류물을 따뜻한 톨루エン 100mL와 함께 교반하고, 형성된 혼탁액을 유리 프릿 (G4)을 통해 여과하고, 여액을 약 35 mL로 증발시켰다. 밤새 실온에서 침전된 백색 고체를 여과해내고 (G4), 버렸다. 모액을 약 20 mL로 증발시키고, 잔류물에 20 mL의 n-헥산을 첨가하였다. -30°C에서 밤새 침전시킨 황색 고체를 여과하고 (G3), 진공 건조하여 (페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드 3.20 g을 얻었다. 모액을 증발 건고시켰고, 잔류물을 n-헥산 25mL에 용해시켰다. 이 용액으로부터 -30°C에서 밤새 침전시킨 고체를 수집하고 진공에서 건조시켰다. 이 과정에 의해 0.60g의 목표로 하는 착체를 추가로 얻었다. 따라서, 이 합성에서 분리된 (페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드의 총 수율은 3.80g (25%)이었다.

[0241]

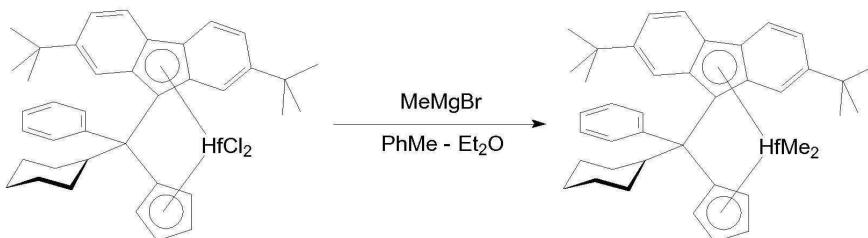
C₃₉H₄₄Cl₂Hf에 대한 분석, 계산치: C, 61.46; H, 5.82. 실측치: C, 61.37; H, 6.10.

[0242]

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.02 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.95 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.63 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.2 Hz, 1H), 7.57-7.51 (m, 2H), 7.48 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.6 Hz, 1H), 7.45-7.41 (m, 1H), 7.39 (ddd, J = 7.5 Hz, J = 7.5 Hz, J = 1.0 Hz, 1H), 6.36-6.31 (m, 1H), 6.21-6.16 (m, 1H), 5.96 (s, 1H), 5.76-5.71 (m, 1H), 5.55-5.50 (m, 1H), 3.26 (t, J = 11.5 Hz, 1H), 2.33 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 2.14 (d, J = 12.3 Hz, 1H), 1.94-1.83 (m, 2H), 1.16 (d, J = 13.2 Hz, 1H), 1.66-1.56 (m, 1H), 1.53-1.40 (m, 1H), 1.41 (s, 9H), 1.40-1.30 (m, 1H), 1.12-1.01 (m, 1H), 0.96 (s, 9H), 0.91-0.79 (m, 1H).

[0243]

단계 4: (페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸



[0244]

[0245]

톨루엔 50 mL와 에테르 50 mL의 혼합물 중의 3.80 g (4.99 mmol)의 (페닐)(사이클로펜틸)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드의 용액에 에테르 중 2.11 M MeMgBr 7.0 mL (14.77 mmol)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 30 분 동안 환류시킨 후, 약 25 mL로 증발시켰다. 수득된 혼합물을 80-90°C로 가열하고 고온인 상태로 유리 프릿 (G4)을 통해 여과하여 불용성 마그네슘 염을 제거하였다. 필터 케이크를 5 x 20 mL의 따뜻한 n-헥산으로 추가로 세척하였다. 합한 여액을 증발시켜 거의 건고시킨 후, 잔류물에 n-헥산 20mL를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 유리 프릿 (G4)을 통해 다시 한번 여과하였다. 모액을 건조증발시키고, 잔류물을 7 mL의 n-헥산에 용해시켰다. 이 용액으로부터 -30°C에서 밤새 침전시킨 황색 분말을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 절차는 순수한 (페닐)(사이클로헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸 3.05g (88%)을 제공하였다.

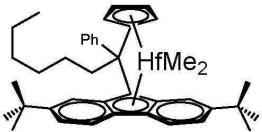
[0246]

C₄₁H₅₀Hf에 대한 분석, 계산치: C, 68.27; H, 6.99. 실측치: C, 68.49; H, 7.22.

[0247] ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.08 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.58–7.48 (m, 3H), 7.45 (td, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.38–7.28 (m, 3H), 6.28–6.21 (m, 1H), 6.12–6.06 (m, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.62–5.55 (m, 1H), 5.33–5.27 (m, 1H), 3.06 (t, $J = 11.5$ Hz, 1H), 2.28 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 2.10 (d, $J = 12.3$ Hz, 1H), 1.90–1.75 (m, 2H), 1.70 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H), 1.65–1.20 (m, 1H), 1.48–1.33 (m, 1H), 1.40 (s, 9H), 1.31–1.16 (m, 1H), 1.08–0.92 (m, 1H), 0.95 (s, 9H), 0.77–0.62 (m, 1H), -1.79 (s, 3H), -1.93 (s, 3H).

[0248] $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 150.30, 147.62, 140.00, 132.05, 129.17, 127.31, 126.95, 126.75, 124.03, 123.70, 122.93, 122.79, 120.91, 120.54, 119.29, 117.90, 116.35, 115.93, 112.41, 111.17, 109.62, 101.41, 99.72, 76.78, 57.85, 43.58, 38.06, 37.13, 35.47, 34.72, 31.56, 30.72, 29.02, 28.27, 27.36, 26.91, 26.70.

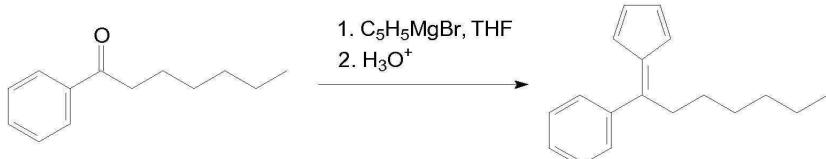
[0249] 비교 쟉체 1 (CC1):



[0250]

[0251] (페닐)(1-헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오レン-9-일)하프늄 다이메틸

[0252] 단계 1: 6-페닐-6-헥실플벤



[0253]

[0254] 빙욕 중에서 냉각된 THF 50ml 중의 1-페닐헵탄-1-온 23.8g (125.1mmol)의 용액에, 150ml의 THF 중 25.4g (150mmol, 1.2 당량)의 사이클로펜타디에닐마그네슘 브로마이드의 용액을 적가하였다. 생성된 혼합물을 3 시간 동안 환류시키고, 이어서 실온에서 밤새 교반한 다음, 빙욕에서 냉각시킨 후, 10% HCl로 pH 약 5–6까지 켄칭시켰다. 이 혼합물을 3 x 150 ml의 헥산으로 추출하고, 유기 추출물을 합하여 Na_2SO_4 상에서 건조시킨 다음 증발 건고시켜 암적색의 오일을 얻었다. 생성물을 실리카겔 60 (40–63 μm ; 용리제: 헥산-에틸 아세테이트 = 100:1, 부피) 상에서 플래시-크로마토그래피로 단리하였다. 이 절차에 의해 6-페닐-6-헥실플벤 14.25 g (48%)을 적색을 띠는 오일로서 수득하였다.

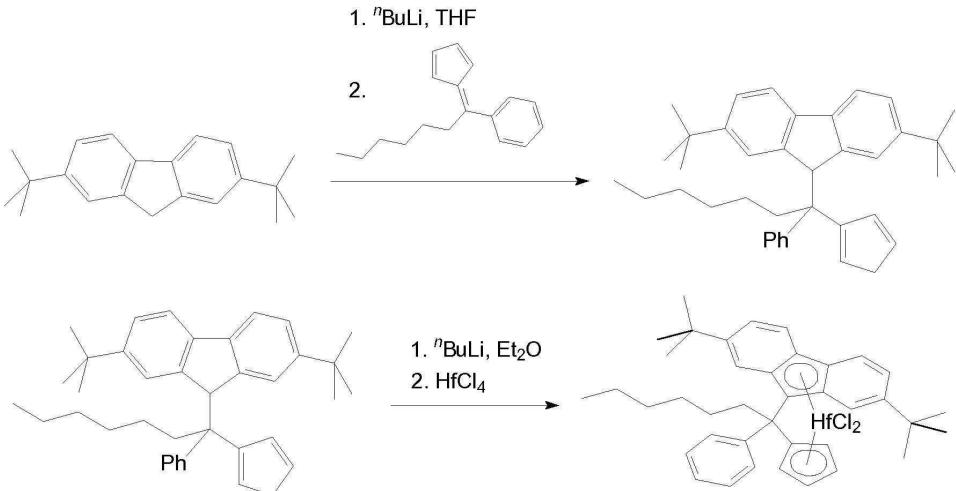
[0255] $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ 에 대한 분석, 계산치: C, 90.70; H, 9.30. 실태치: C, 90.87; H, 9.27.

[0256] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.37–7.30 (m, 5H), 6.63 (ddd, $J = 5.3$ Hz, $J = 2.0$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H), 6.55 (ddd, $J = 5.3$ Hz, $J = 2.0$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H), 6.46 (ddd, $J = 5.3$ Hz, $J = 2.0$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H), 6.10 (ddd, $J = 5.3$ Hz, $J = 2.0$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H), 2.90 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.47–1.36 (m, 2H), 1.34–1.15 (m, 6H), 0.83 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

[0257] $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 154.81, 143.31, 140.87, 131.71, 131.32, 129.42, 127.97, 127.73, 123.86, 120.90, 36.25, 31.51, 29.54, 29.13, 22.46, 13.97.

[0258]

단계 2: (페닐)(1-헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드



[0259]

[0260]

-50°C로 냉각된 THF 200ml 중의 2,7-다이-t-부틸플루오렌 14.88g (53.44mmol)의 용액에, 헥산 중 2.5M $n\text{BuLi}$ 21.4ml (53.5mmol)을 한 번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 생성된 적색을 띤 용액을 -50°C로 냉각시키고, THF 200ml 중 6-페닐-6-헥실풀벤 14.25g (59.78mmol)의 용액을 한 번에 가하였다. 실온에서 밤새 교반한 후, 암적색 반응 혼합물을 빙욕에서 냉각시킨 다음, 물 200 ml 중의 12 M HCl 5 ml의 용액으로 켄칭시켰다. 생성된 황색 혼합물을 400 ml의 다이클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 150 ml의 다이클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고 실리카겔 60 (40-63 μm) 패드를 통해 여과하고, 추가로 2 x 50 ml의 다이클로로메탄으로 세척하였다. 합친 유기 추출물을 증발 건고시켜 29.1 g의 페닐-(1-헥실)-사이클로펜타디에닐-(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)메탄을 얻었으며, 이를 추가 정제 없이 사용하였다. 약 -78°C로 냉각된 에테르 250ml 중 페닐-(1-헥실)-사이클로펜타디에닐-(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)메탄 (상기에서 제조한 것) 16.2g (31.35mmol)의 용액에, 헥산 중 2.5 M $n\text{BuLi}$ 25.0 ml (62.5 mmol)를 한 번에 첨가하였다. 형성된 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 다음, -50°C로 냉각시키고, 10.04g (31.35mmol)의 HfCl_4 를 첨가하였다. 수득된 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반한 다음 증발 건고시켰다. 잔류물을 따뜻한 틀루엔 200ml와 함께 교반하고, 형성된 혼합물을 유리 프릿 (G4)을 통해 여과하였다. 여액을 약 40 ml로 증발시켰다. 이 혼합물로부터 -30°C에서 1 주일 동안 걸쳐 침전된 황색 결정질 물질을 분리하고, 틀루엔과 헥산 (1: 3, 부피)의 혼합물 3 x 15ml로 세척하고 진공 건조시켰다. 이 절차는 (페닐)(1-헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)-]하프늄 다이클로라이드 14.2g (59%)을 제공하였다.

[0261]

$\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{Hf}$ 에 대한 분석, 계산치: C, 61.30; H, 6.07. 실측치: C, 61.53; H, 6.26.

[0262]

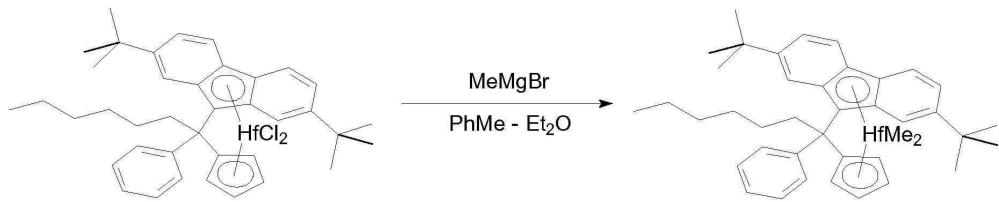
^1H NMR (CDCl_3): δ 8.01 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.82 (dm, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.66-7.58 (m, 2H), 7.58-7.52 (m, 1H), 7.52-7.46 (m, 1H), 7.44-7.36 (m, 2H), 6.36-6.30 (m, 1H), 6.23-6.17 (m, 1H), 6.13 (s, 1H), 5.80-5.74 (m, 1H), 5.55-5.49 (m, 1H), 3.13-2.97 (m, 1H), 2.80-2.65 (m, 1H), 1.64-1.44 (m, 3H), 1.40 (s, 9H), 1.36-1.18 (m, 5H), 0.99 (s, 9H), 0.85 (t, $J = 7.9$ Hz, 3H).

[0263]

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 152.11, 149.53, 143.32, 130.53, 128.46, 128.26, 127.17, 127.05, 124.17, 124.14, 123.97, 123.49, 122.63, 120.25, 119.84, 119.65, 118.84, 118.79, 117.87, 116.58, 114.58, 99.64 (two resonances), 77.83, 53.68, 41.28, 35.42, 34.84, 31.88, 31.11, 30.51, 29.75, 24.03, 22.63, 14.05.

[0264]

단계 3: (페닐)(1-헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸



[0265]

[0266] 50 ml의 툴루엔 및 50 ml의 에테르의 혼합물 중의 3.82 g (5.0 mmol)의 (페닐)(1-헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드의 용액에, 에테르 중의 2.11 M MeMgBr 7.0 ml (14.77 mmol)를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 30 분 동안 환류시킨 후, 약 25 ml로 증발시켰다. 수득된 용액을 80-90°C로 가열하고 고온인 상태로 유리 프럿 (G3)을 통해 여과하여 불용성 마그네슘 염을 제거하였다. 필터 케이크를 2 x 20 ml의 툴루エン으로 추가로 세척하였다. 합한 여액을 증발 건고시키고, 헥산 20 ml를 잔류물에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 유리 프럿 (G4)을 통해 다시 한번 여과하였다. 여액을 건조 증발시키고, 잔류물을 헥산 7ml에 용해시켰다. 이 용액으로부터 -40°C에서 밤새 침전된 황색 분말을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 절차는 순수 (페닐)(1-헥실)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸 2.55g (71%)을 제공하였다.

[0267]

$C_{41}H_{52}Hf$ 에 대한 분석, 계산치: C, 68.08; H, 7.25. 실측치: C, 68.11; H, 7.46.

[0268]

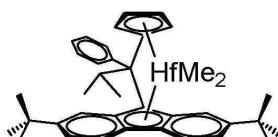
1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.07 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.81 (dm, J = 7.9 Hz, 1H), 7.63-7.56 (m, 2H), 7.53-7.43 (m, 2H), 7.38-7.30 (m, 3H), 6.28-6.21 (m, 1H), 6.14-6.08 (m, 1H), 6.03 (s, 1H), 5.65-5.59 (m, 1H), 5.34-5.28 (m, 1H), 2.92-2.81 (m, 1H), 2.59-2.48 (m, 1H), 1.52-1.40 (m, 3H), 1.38 (s, 9H), 1.34-1.17 (m, 5H), 0.97 (s, 9H), 0.84 (t, J = 7.0 Hz, 3H), -1.76 (s, 3H), -1.90 (s, 3H).

[0269]

$^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 150.18, 147.73, 144.31, 130.72, 128.04, 127.90, 127.20, 126.59, 124.49, 123.74, 122.90, 122.73, 121.01, 120.61, 119.11, 117.56, 116.32, 115.83, 112.85, 111.08, 109.58, 100.94, 100.57, 76.51, 53.50, 41.19, 38.16, 37.39, 35.32, 34.75, 31.93, 31.35, 30.75, 29.86, 24.12, 22.68, 14.08.

[0270]

비교 측체 2 (CC2):

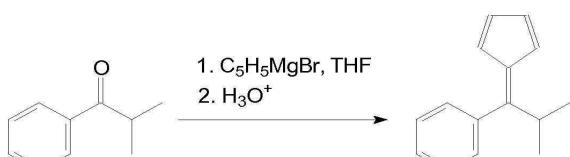


[0271]

(페닐)(이소프로필)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸

[0273]

단계 1: 6-이소프로필-6-페닐풀벤



[0274]

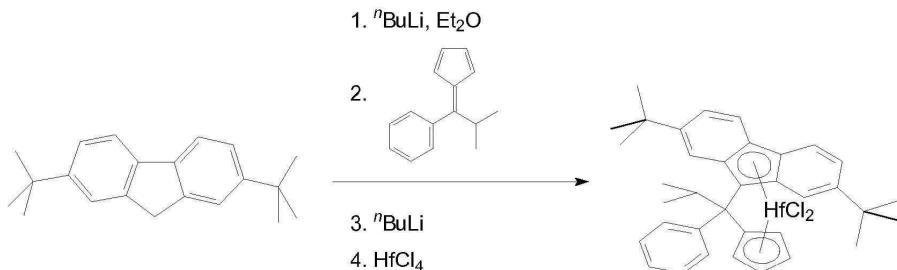
[0275] 냉욕에서 냉각시킨 THF 40ml 중의 이소프로필페닐 케톤 14.82g (100mmol)의 용액에 THF 120ml 중 사이클로펜타디에닐마그네슘 브로마이드 20.3g (120mmol, 1.2 당량)의 용액을 적가하였다. 생성된 혼합물을 3 시간 동안 환류시킨 다음, 실온에서 밤새 교반하고, 마지막으로 냉욕에서 냉각시키고 10% HCl로 pH 약 5-6까지 켄칭시켰다. 이 혼합물을 헥산 3 x 150ml로 추출하고, 합한 유기 추출물을 Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 진공 하에서 용매를 제거하여 암적색 오일을 얻었다. 생성물을 실리카겔 60 (40-63 μ m; 용리제: 헥산) 상에서 플래시-크로마토그래피로 단리하였다. 상기 절차는 8.32 g (42%)의 6-이소프로필-6-페닐 풀벤을 밝은 오렌지색 오일로서 제공하였으며, 이는 -30°C에서 저장하는 동안 완전히 결정화되었다.

[0276] $C_{15}H_{16}$ 에 대한 분석, 계산치: C, 91.78; H, 8.22. 실태치: C, 92.00; H, 8.41.

[0277] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.36–7.30 (m, 3H), 7.21–7.15 (m, 2H), 6.70 (ddd, J = 5.3 Hz, J = 1.9 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 6.54 (ddd, J = 5.3 Hz, J = 1.9 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 6.37 (ddd, J = 5.3 Hz, J = 1.9 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 5.77 (ddd, J = 5.3 Hz, J = 1.9 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 3.50 (sept, J = 7.0 Hz, 1H), 1.14 (d, J = 7.0 Hz, 6H).

[0278] $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 159.82, 143.03, 138.92, 132.14, 130.72, 129.20, 127.19, 126.98, 124.36, 120.22, 33.72, 22.13.

[0279] 단계 2: (페닐)(이소프로필)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드



[0280]

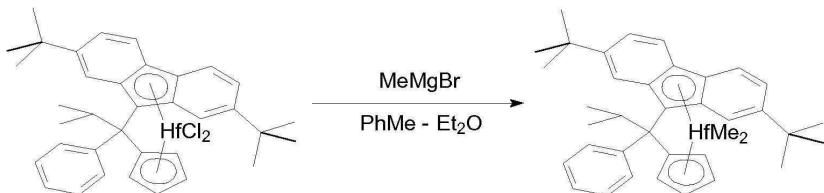
[0281] $-50^\circ C$ 로 냉각된 에테르 250 mL 중 2,7-다이-t-부틸플루오렌 11.77 g (42.27 mmol)의 용액에 헥산 중 2.43 M $nBuLi$ 17.4 mL (42.28 mmol)을 한 번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 생성된 오렌지색 용액을 $-50^\circ C$ 로 냉각시키고, 에테르 150mL 중의 6-이소프로필-6-페닐풀벤 8.30g (42.29mmol)의 용액을 한 번에 첨가하였다. 실온에서 밤새 교반한 후, 암적색 반응 혼합물을 $50^\circ C$ 로 냉각시키고, 헥산 중 2.43 M $nBuLi$ 17.4 mL (42.28 mmol)를 한 번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 생성된 암적색 용액을 $-50^\circ C$ 로 냉각시키고, $HfCl_4$ 13.55g (42.3mmol)을 첨가하였다. 형성된 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반한 다음, 이를 증발 건고시키고, 잔류물을 따뜻한 톨루엔 150mL로 처리하였다. 이 혼합물을 고온 상태로 유리 프릿 (G4)을 통해 여과하고, 여액을 약 50 mL로 증발시키고 잔류물을 n-헥산 80 mL를 첨가하였다. 침전된 고체를 여과하고 버렸다. 모액을 증발시켜 거의 건고시키고, 잔류물을 70 mL의 n-헥산과 함께 연마하였다. 오렌지-황색 침전물을 여과하여, 약 90% 순도를 가진 (페닐)(이소프로필)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드 5.80 g (약 19%)을 얻었다. 조절 생성물을 톨루엔으로부터 재결정화하여 분석적으로 순수한 샘플 (2.51 g, 8%)을 수득하였다.

[0282] $C_{36}H_{40}Cl_2Hf$ 에 대한 분석, 계산치: C, 59.88; H, 5.58. 실태치: C, 60.07; H, 5.73.

[0283] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.01 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.95 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.78 (dm, J = 7.8 Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.62 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.59–7.51 (m, 2H), 7.49 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.2 Hz, 1H), 7.47–7.36 (m, 2H), 6.37–6.30 (m, 1H), 6.22–6.16 (m, 1H), 5.99 (br.s, 1H), 5.75–5.69 (m, 1H), 5.57–5.51 (m, 1H), 3.69 (sept, J = 6.7 Hz, 1H), 1.39 (s, 9H), 1.31 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 1.05 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.97 (s, 9H).

[0284] $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 152.22, 149.49, 137.95, 131.85, 129.31, 127.77, 127.42, 124.11, 124.06, 123.96, 123.43, 122.28, 120.46, 119.93, 119.81, 118.99, 118.56, 118.52, 116.70, 115.03, 100.10, 99.06, 78.64, 58.17, 35.40, 34.84, 32.74, 31.11, 30.51, 18.34, 17.89.

[0285] 단계 3: (페닐)(이소프로필)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸



[0286]

[0287] 조질 (페닐)(이소프로필)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드 (톨루엔으로부터의 재결정 후의 잔류물) 3.3g (약 4.6 mmol)의, 30 mL의 톨루엔 및 15 mL의 에테르의 혼합물을 중의 용액에, 에테르 중 2.7 M MeMgBr 6.5 mL (17.55 mmol)를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 대부분의 에테르를 증류 제거하고, 생성된 혼합물을 유리 프럿 (G4)을 통해 여과하여 불용성 마그네슘 염을 제거하였다. 여액을 약 15 mL로 증발시키고, 유리 프럿 (G4)을 통해 다시 여과하였다. 모액을 약 5 mL로 증발시키고, 15 mL의 n-헥산을 첨가하고, 생성된 약간 탁한 용액을 유리 프럿 (G4)으로 여과하였다. 여액으로부터 -30 °C에서 밤새 침전시킨 황색 분말을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 절차는 (페닐)(이소프로필)메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸 1.46 g (약 47%)을 제공하였다.

[0288]

$C_{38}H_{46}Hf$ 에 대한 분석, 계산치: C, 66.99; H, 6.81. 실측치: C, 67.14; H, 7.02.

[0289]

1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.09 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.75 (dm, J = 7.9 Hz, 1H), 7.57 (br.s, 1H), 7.56–7.44 (m, 3H), 7.39–7.29 (m, 3H), 6.27–6.23 (m, 1H), 6.13–6.08 (m, 1H), 5.88 (br.d, J = 1.0 Hz, 1H), 5.59–5.55 (m, 1H), 5.33–5.29 (m, 1H), 3.55–3.43 (m, 1H), 1.38 (s, 9H), 1.22 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.97–0.93 (s and d, sum 12H), -1.79 (s, 3H), -1.92 (s, 3H).

[0290]

착체 원소 분석(ICP 방법)

착체	Hf (%) 순도	Zr (%) 불순물
CC1	99.61	0.39
IC	99.51	0.49

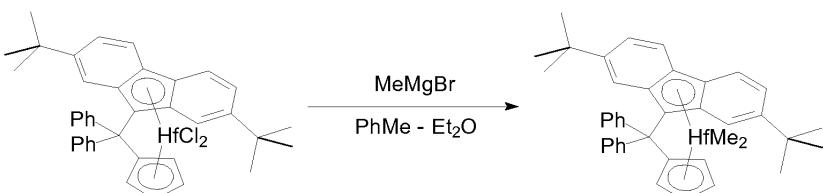
[0291]

비교예 C0

다이페닐메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸

[0294]

문헌 [Hopf, A, Kaminsky, W., Catalysis Communications 2002, 3: 459]에 따라 다이페닐메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드를 합성하였다.



[0295]

톨루엔 50 mL와 에테르 50 mL의 혼합물 중의 다이페닐메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이클로라이드 3.78 g (5.0 mmol)의 용액에, 에테르 중의 2.11 M MeMgBr 7.0 mL (14.77 mmol)를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 30 분 동안 환류시킨 후, 약 25 mL로 증발시켰다. 수득된 혼합물을 80 내지 90°C로 가열하고 고온을 유지하면서 유리 프럿 (G4)을 통해 여과하여 불용성 마그네슘 염을 제거하였다. 필터 케이크를 5 x 20 mL의 따뜻한 헥산으로 추가로 세척하였다. 합친 여액을 약 25 mL로 증발시킨 다음, 잔류물에 헥산 20 mL를 첨가하였다. 이 용액으로부터 침전된 황색 분말을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 과정에 의해 순수 다이페닐메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-다이-t-부틸플루오렌-9-일)하프늄 다이메틸 3.14 g (88%)을 얻었다.

[0297]

$C_{41}H_{44}Hf$ 에 대한 분석, 계산치: C, 68.85; H, 6.20. 실측치: C, 69.10; H, 6.37.

[0298]

1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.07 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.95 (br.d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.85 (br.d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.44 (dd, J = 8.9 Hz, J = 1.5 Hz, 2H), 7.37 (td, J = 7.6 Hz, J = 1.2 Hz, 2H), 7.28 (td, J = 7.6 Hz, J

= 1.2 Hz, 2H), 7.24–7.17 (m, 2H), 6.26 (s, 2H), 6.20 (t, J = 2.7 Hz, 2H), 5.45 (t, J = 2.7 Hz, 2H), 1.03 (s, 18H), -1.90 (s, 6H).

[0299] $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 148.46, 145.75, 129.69, 128.63, 128.46, 126.73, 126.54, 123.29, 122.62, 120.97, 118.79, 116.09, 111.68, 107.76, 101.56, 76.47, 57.91, 37.61, 34.88, 30.84.

b) 중합 절차

[0300] 중합 시험은 하부 밸브가 구비된 125 mL 반응기에서 160°C 및 30 barg의 총 압력에서 수행되었다. 액상 중의 상이한 C8/C2 중량비 및 상이한 촉매 담지량을 시험하여 중합 10 분 동안 거의 일정한 온도 및 압력을 보장하는 최적의 양을 발견하였다.

활성화 절차

[0303] N,N-다이메틸아닐리늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트가 모든 실험에 사용되었다. TEA (이소파(Isopar) E 중의 7×10^{-2} mol/kg)가 모든 실험에서 스캐빈저로서 사용되었으며, 그 양은 특정 실험 설계 (DoE)를 기반으로 B/Hf 비와 함께 최적화되었다.

[0304] 활성화는 상기 착체 및 상기 활성화제를 별도로 톨루엔 4 mL에 용해시켜 수행한다. 그 후 상기 보레이트 용액을 반응기 공급 라인에 주입한 다음 상기 착체 용액을 주입하고 이들 둘을 수 초 동안 접촉시킨 다음 질소 과압 (overpressure)에 의해 상기 반응기에 주입한다.

중합 절차

[0306] 반응기를 원하는 양의 용매 (이소파 E), 스캐빈저 (최적화된 양 0.035 밀리몰 TEA) 및 1-옥텐으로 채운다. 용매 및 단량체 양은 80 mL의 중합 조건에서 초기 액체 부피를 갖도록 선택된다.

[0307] 그런 다음 반응기를 가열하고 에틸렌 (25–28 bar-g)으로 조심스럽게 가압한다. 조건이 안정되면, 에틸렌 압력을 30 bar-g로 조절하고, 잔류 에틸렌 흡수량을 측정하기 위해, 혼합물을 750 rpm에서 10 분 동안 교반한다.

[0308] 이 후, 촉매 (4 mL의 톤루엔으로 용해됨) 및 조촉매 (또한 4 mL의 톤루엔으로 용해됨)를 주입 라인에서 합치고 즉시 질소 과압에 의해 반응기에 주입한다. 에틸렌을 공급함으로써 압력을 일정하게 유지하고, 10 분 후에 킬링 제 (EtOH 또는 CO_2)를 첨가하여 중합을 켐칭시킨다. 이어서, 반응기를 배기시키고 온도를 낮추고 용기를 개방한다. 용액을, 이가녹스(Irganox) 1076 몇 밀리그램 (생성된 공중합체에 대해 약 500ppm)을 함유한 알루미늄 팬에 배출시킨다. 휘발성 물질이 증발될 때까지 상기 팬을 환기가 잘되는 증기 후드 아래에 둔다. 수집된 잔류물을, 중합체 특성분석 단락에 보고된 방법에 따라 HT-SEC 및 DSC로 분석한다.

표 1: 에틸렌/1-옥텐 용액의 공중합 생산성 결과 (본 발명 실시예 IE1 내지 IE3 및 비교예 CE1 내지 CE6)

실시예	착체	생산성	용액 중의 평균 C8/C2 비율	중합체 중의 C8 (NMR)	반응성 비율 C8/C2	GPC	
						Mw kDa	PDI
		kgpolymer/gComplex (10 분)	wt/wt	%wt			
IE1	IC	56.0	1.3	21.7	0.21	153	3.2
IE2	IC	74.4	1.6	28.1	0.24	121	3.3
IE3	IC	111.2	2.0	33.1	0.25	76	2.8
CE1	CC1	24.3	1.1	18.8	0.21	187	3.3
CE2	CC1	25.3	1.1	20.0	0.23	185	3.4
CE3	CC1	50.6	1.7	26.9	0.21	120	3.1
CE4	CC2	24.7	1.1	17.6	0.19	202	3.8
CE5	CC2	57.2	1.7	25.3	0.19	148	3.3
CE6	CC2	39.7	2.2	29.3	0.19	132	3.0

[0311] 표 1은, 상기 생산성 결과를 바탕으로 볼 때, 보레이트 AB를 조촉매로 사용하여 활성화된 경우, 브릿지 내 치환기로서의 사이클로헥실 (IC)이 브릿지 내 치환기로서의 헥실 (CC1) 또는 이소프로필 (CC2)에 비해 더 높은 생산성을 나타냄을 보여준다 (도 1 참조). 촉매 시스템 IC/AB는 0.07 mg의 촉매 담지량 및 10 분의 체류 시간의 경우 111 kg-P0/g-cat으로 가장 높은 생산성을 보였다.

[0312] 동일 C8 함량 (또는 동일 평균 C8/C2)에 있어서, 3 가지 착체 간에 분자량 성능 및 반응성에 대한 유의적인 명백한 차이는 관찰되지 않을 수 있다 (도 2 내지 4).

[0313] IC/AB 촉매 시스템의 성능은 실험 설계 (DoE) 방법론에 따라 일련의 실험을 수행함으로써 더 조사되었다. TEA 양과 B/Hf 비율의 두 가지 인자가 사용되었다 (표 2 참조). 이러한 일련의 실험에서 생산성 및 중합체 특성 (Mw 및 C8 혼입)에 대한 영향이 평가되었다. 중합 온도는 160 °C이고 총 압력은 30 barg였다. 그 결과를 표 2에 나타내었고, 35 μmol TEA 및 1.5 B/Hf 몰비의 경우에 최고의 생산성이 얻어졌다.

표 2: IC/AB 시스템 IE2 및 IE4 내지 IE12에 대한 에틸렌/1-옥тен 용액의 공중합의 중합 결과

실시예	TEA 양	B/Hf	생성된 중합체	생산성	중합체 중 의 C8	반응성 비율 C8/C2	GPC	
					(Tg 또는 NMR)		Mw kDa	PDI
	μmol	몰비	g	kg PE/g _{cat} (10 분)	%wt			
IE4	20	1.00	2.71	54.2	26.0 (Tg)	0.21	133	3.1
IE5	20	1.25	3.09	61.8	nm	nm	nm	nm
IE6	20	1.49	3.68	73.6	nm	nm	96	3.3
IE7	35	1.00	3.74	74.8	28.6 (Tg)	0.25	121	3.0
IE2	35	1.25	3.72	74.4	28.1	0.24	121	3.3
IE8	35	1.50	4.61	92.2	28.9 (Tg)	0.26	108	3.5
IE9	50	1.00	0.90	18.0	nm	nm	151	3.3
IE10	50	1.25	1.01	20.2	nm	nm	164	3.3
IE11	50	1.50	1.36	27.2	nm	nm	156	3.4
IE12	50	1.50	1.25	25.0	26.0 (Tg)	0.20	154	2.8

[0315]

[0316] 지방족 탄화수소 중의 착체의 용해도 또한 중요한 특성인데, 그 이유는 착체가 상기 용매 중의 용액으로서 반응기에 공급되는 것이 바람직하기 때문이다. 이 공급 모드는 반응기의 촉매 농도의 더 높은 정확성 및 더 우수한 활성화 효율을 보장한다.

[0317]

헥산 중 본 발명의 착체의 용해도를 표 3에 나타내었다.

[0318]

표 3: 헥산 중의 하프늄 착물의 용해도

착체	25°C에서의 용해도	-20°C에서의 용해도
	[wt%]	[wt%]
C0	2	<1
IC	5.2	2.3

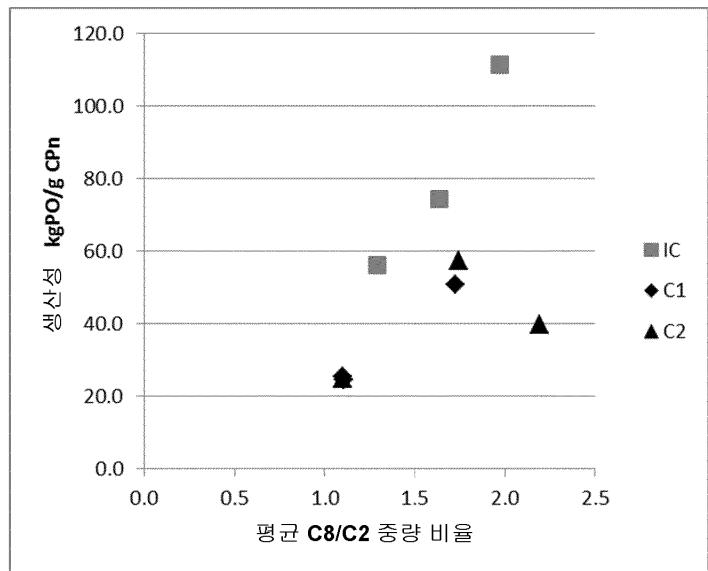
[0319]

표 3에서 볼 수 있듯이 착체 IC는 착체 C0에 비해 용해도가 높다.

도면

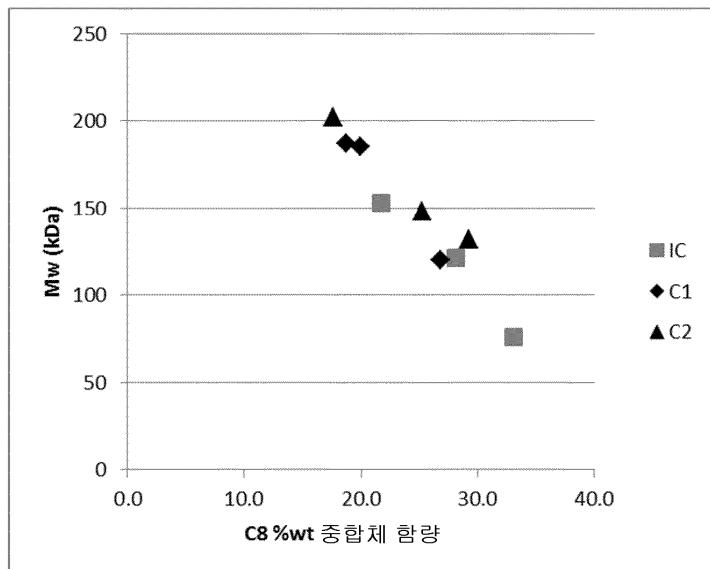
도면1

생산성 (kg-PO/g-MC) 대 액상 중의 평균 C8/C2 대 메탈로센



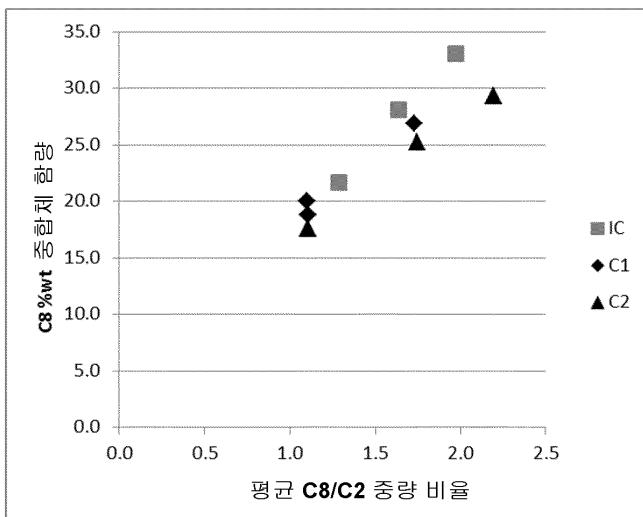
도면2

Mw (kDa) 대 C8 함량 중량% 대 메탈로센



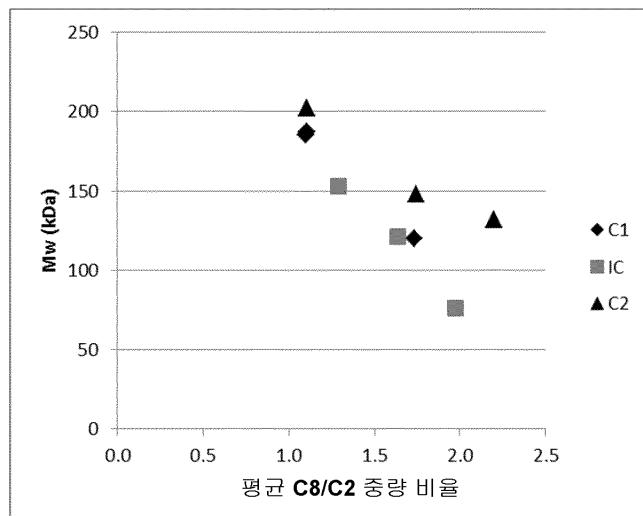
도면3

종합체 중 C8 (wt%) 대 액상 중의 평균 C8/C2 대 메탈로센



도면4

Mw (kDa) 대 액상 중의 평균 C8/C2 대 메탈로센



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

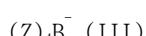
【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

제 1 항에 있어서,

상기 봉소 함유 조족매가,

하기 화학식 (III)의 음이온:



[상기 식에서, Z는 임의적으로 치환된 페닐 유도체이고, 상기 치환체는 할로-C₁₋₆-알킬 또는 할로 기임], 바람직하게는

를 포함하는, 촉매 시스템.

【변경후】

제 1 항에 있어서,

상기 봉소 함유 조촉매가,

하기 화학식 (III)의 음이온:



[상기 식에서, Z는 임의적으로 치환된 페닐 유도체이고, 상기 치환체는 할로-C₁₋₆-알킬 또는 할로 기임],

를 포함하는, 촉매 시스템.