

(72) 발명자

전성해

경기도 수원시 영통구 삼성로 308 (원천동 신미주 아파트) 102동 510호

김동욱

서울 서초구 신반포로19길 10, 32동 702호 (반포동, 신반포한신아파트)

박혜란

경북 김천시 금감로 2141, 403호 (지좌동, 동양2차 강변타운)

이인준

경기 수원시 팔달구 정자천로32번길 20, 162동 706호 (화서동, 꽃피버들마을엘지아파트)

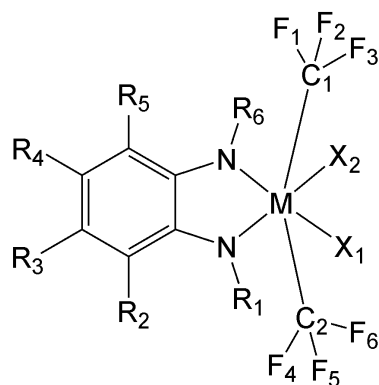
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 4족 전이금속 화합물:

[화학식 1]



상기 식에서,

M은 Ti, Zr, Hf 또는 Rf인 4족 전이금속;

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이며;

R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알키닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 알킬아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 아릴알킬 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이거나,

R₁과 R₂, R₂와 R₃, R₄와 R₅ 또는 R₅와 R₆이 함께 연결되어 치환 또는 비치환된 C₅₋₁₄ 고리를 형성하며,

상기 치환기는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이며;

C₁ 및 C₂는 각각 독립적으로 주기율표 5족 또는 6족의 원소이고; 및

F₁ 내지 F₆은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알키닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 알킬아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 아릴알킬 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이거나,

F₁ 내지 F₃ 중 어느 둘 또는 F₄ 내지 F₆ 중 어느 둘은 함께 연결되어 헤테로 원소를 포함 또는 불포함하는 치환 또는 비치환된 C₅₋₁₄ 고리를 형성하며,

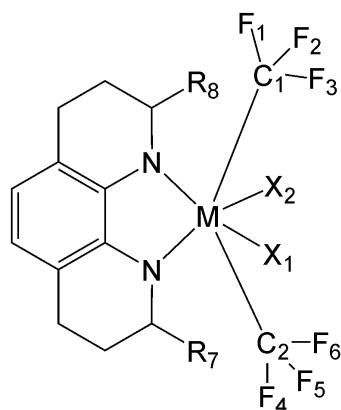
상기 치환기는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 4족 전이금속 화합물:

[화학식 2]



상기 식에서,

M, X₁ 및 X₂, C₁, C₂ 및 F₁ 내지 F₆은 제1항에 정의된 바와 같고,

R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠인 것인 4족 전이금속 화합물.

청구항 4

제3항에 있어서,

X₁ 및 X₂는 모두 염소인 것인 4족 전이금속 화합물.

청구항 5

제2항에 있어서,

R₇ 및 R₈은 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸 및 페닐로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 4족 전이금속 화합물.

청구항 6

제2항에 있어서,

C₁ 및 C₂는 모두 질소 또는 모두 산소인 것인 4족 전이금속 화합물.

청구항 7

제2항에 있어서,

F₁ 내지 F₆은 각각 독립적으로 부존재하거나, 수소 또는 메틸인 것인 4족 전이금속 화합물.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,

i) C₁ 및 C₂는 모두 질소인 경우,

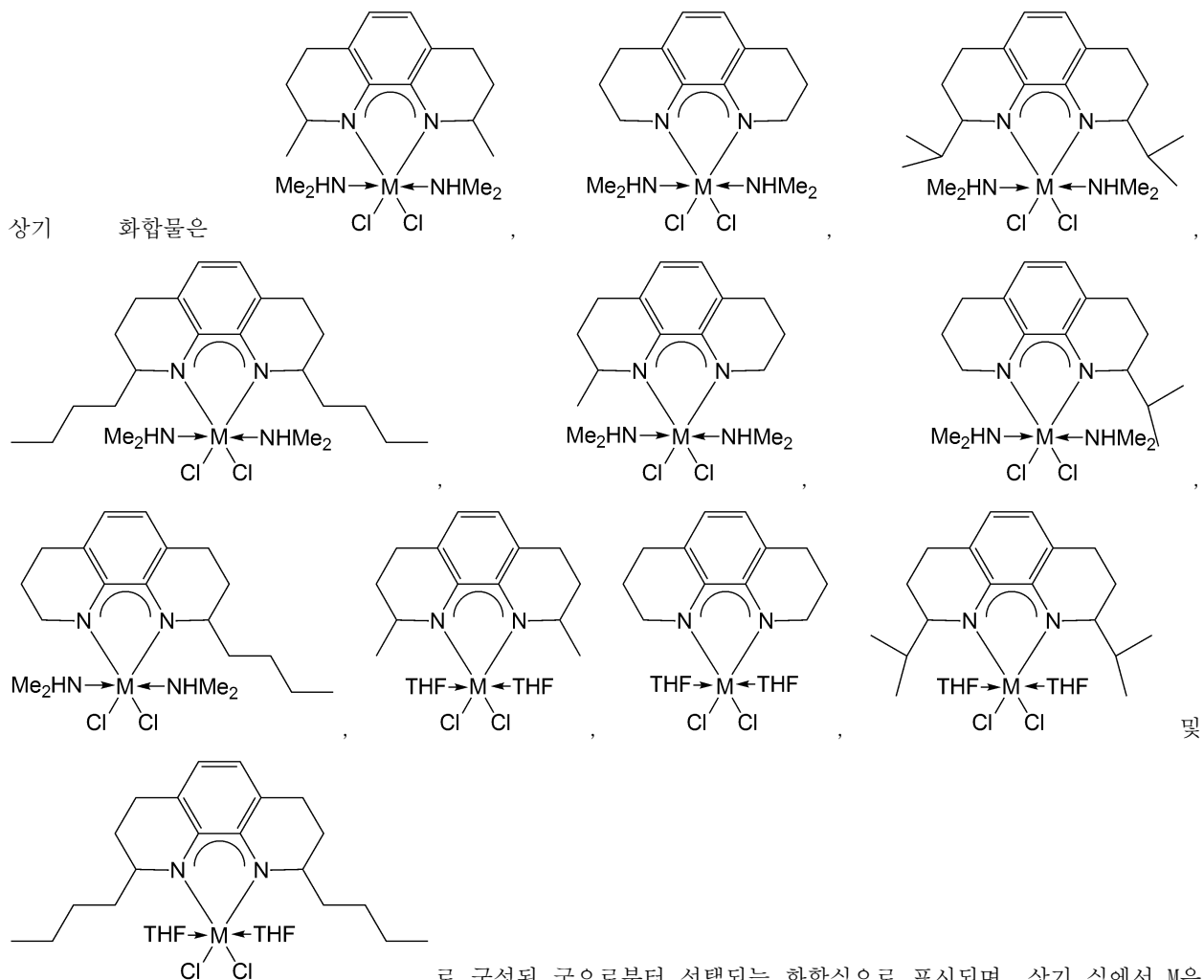
F₁ 내지 F₃ 중 어느 하나 및 F₄ 내지 F₆ 중 어느 하나가 수소인 경우 각각 나머지 둘은 모두 메틸이며,

ii) C₁ 및 C₂는 모두 산소인 경우,

F₁ 내지 F₃ 중 어느 하나 및 F₄ 내지 F₆ 중 어느 하나는 부존재하며 각각 나머지 둘이 함께 연결되어 상기 산소를 포함하여 테트라하이드로퓨란고리를 형성하는 것인 4족 전이금속 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서,

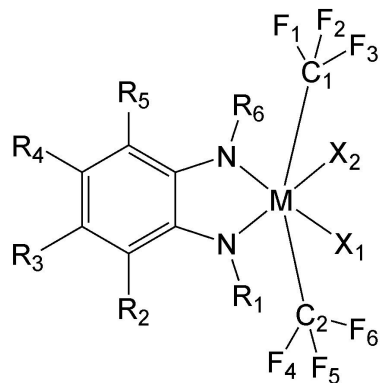


로 구성된 군으로부터 선택되는 화학식으로 표시되며, 상기 식에서 M은 Ti, Zr, Hf 또는 Rf인 4족 전이금속이고, A는 알루미늄 또는 보론이고, Me는 메틸, THF는 테트라하이드로퓨란인 것인 4족 전이금속 화합물.

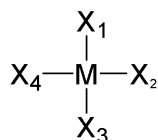
청구항 10

하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

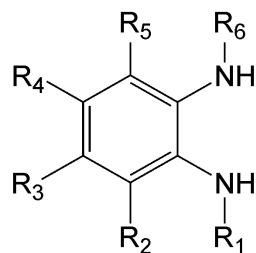
[화학식 1]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 식에서,

M, R₁ 내지 R₆, X₁ 내지 X₃, C₁, C₂ 및 F₁ 내지 F₆은 제1항에서 정의한 바와 같으며,

X₄는 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 유도체인 것인 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물을 1:0.9 내지 1:1.5의 당량비로 반응시키는 것인 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 반응은 C₅₋₁₀ 지방족 또는 방향족 탄화수소, 비치환 또는 할로겐 원자로 치환된 C₁₋₁₀ 포화 또는 불포화 탄화수소, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 탄화수소 용매에서 수행되는 것인 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 탄화수소 용매는 톨루엔, 펜탄, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 벤젠, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 또는 이들의 혼합물인 것인 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 탄화수소 용매는 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물의 합 100 중량부에 대해 100 내지 1000 중량부로 사용하는 것인 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 반응은 0 내지 100℃에서 수행하는 것인 제조방법.

청구항 17

제10항에 있어서,

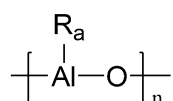
상기 반응은 30분 내지 30시간 동안 수행하는 것인 제조방법.

청구항 18

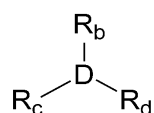
제1항에 기재된 4족 전이금속 화합물; 및

하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것인 촉매 조성물:

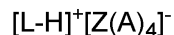
[화학식 5]



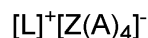
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



상기 식에서,

R_a 는 수소, 할로젠, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴 또는 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 알킬아릴이며;

n 은 2 이상의 정수이며;

D 는 알루미늄 또는 보론이며;

R_b 내지 R_d 는 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬, C_{1-20} 알콕시, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴, C_{6-40} 알킬아릴 또는 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴알킬이며;

L 은 중성 또는 양이온성 루이스 산이며;

Z 는 13족 원소이고; 및

A 는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬이다.

청구항 19

제18항에 있어서,

화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 촉매 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서,

화학식 1로 표시되는 화합물; 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물을 1 : 1 내지 5 : 20 내지 500의 몰비로 포함하는 것인 촉매 조성물.

청구항 21

제18항에 따른 촉매 조성물 존재하에, 올레핀 단량체의 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물인 것인 폴리올레핀의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 4족 전이금속 화합물, 상기 화합물의 제조방법, 상기 화합물을 포함하는 촉매 조성물 및 상기 촉매 조성물 존재하에, 올레핀 단량체의 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리올레핀은 실생활에 사용되는 여러 가지 물건 예컨대, 쇼핑백, 비닐하우스, 어망, 담배포장지, 라면봉지, 요구르트병, 배터리 케이스, 자동차 범퍼, 내장재, 신발 밑창, 세탁기 등의 소재로 사용된다.

[0003] 종래 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체 및 에틸렌-알파올레핀 공중합체와 같은 올레핀 중합체 및 공중합체는 티타늄 화합물과 알킬알루미늄 화합물로 이루어진 불균일계 촉매에 의하여 제조되었다. 최근에는 촉매활성이 극히 높은 균일계 촉매인 메탈로센 촉매가 개발되어, 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀의 제조방법이 연구되고 있다.

[0004] 메탈로센 촉매는 50년대 이미 보고되기는 하였으나, 당시에는 활성이 낮아서 이에 대한 활발한 연구가 이루어지지지는 못하였다. 1976년 독일의 카민스키 교수가 메틸알루미늄옥산을 조촉매로 사용하여 높은 활성을 나타낼 수 있다는 것을 최초로 보고한 이후 메탈로센 촉매에 대한 연구가 가속화되었다. 초기의 단일 활성점 균일계 촉매는 메틸알루미늄옥산(MAO)에 의하여 활성화된 2개의 사이클로펜타디에닐 리간드에 의해 배워진 4족 금속의 메탈로센 화합물 형태였다. 이후, 다우(Dow) 사의 CGC(constrained geometry catalyst)로 대표되는 "하프-메탈로센" 촉매 형태로 확대되었으며, 이러한 형태의 촉매는 초기 메탈로센 촉매보다 공중합에 있어서 우수한 특성을 나타내었다. 2000년도 들어서는 사이클로펜타디에닐 리간드를 포함하지 않는 "포스트-메탈로센" 촉매 형태로 확대되고 있다. 대부분의 단일 활성점 균일계 촉매는 'LMX₂'의 구조적 공통점을 가지고 있다. 여기서, M은 중심 금속이고, L은 스펙테이터 리간드(spectator ligand)로 항상 금속에 배워져 있으며, X는 할로젠 원자, 알킬기 등으로 구성된 액팅 리간드(acting ligand)로, 둘 중 하나는 조촉매에 의하여 음이온으로 탈착되어 중심 금속을 양이온이 되도록 하고, 나머지 하나의 X로부터는 고분자 사슬이 성장하게 된다.

[0005] 2000년대 초반 다우사와 시믹스(Symyx) 사는 공동으로 HTS(high-throughput-screening) 기술을 활용하여 새로운 유형의 촉매를 발효하였다(*Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 4306). 상기 촉매는 'LMX₃' 구조를 갖는 것으로 종래에 공지된 'LMX₂' 구조의 촉매와는 구별된다. 상기 다우사와 시믹스사의 촉매는 스펙테이트 리간드 L이 에테르-아미도 킬레이트 형태인 것이 특징이다. 이후, 스펙테이터 리간드 L을 이민-아미도, 이민-엔아미도, 아미노트로폰이미네이트 등으로 다양화시킨 'LMX₃' 구조의 촉매가 추가로 개발되었다.

[0006] 그러나, 상기 개발된 촉매들 중 상업적으로 적용되고 있는 것이 소수이며, 100℃ 이상의 고온에서도 높은 활성을 나타내며, 열 안정성을 가지고, 중심 금속 및 리간드 구조를 변화시킴으로써 다양한 그레이드의 폴리올레핀을 제조할 수 있는 보다 향상된 중합 성능을 나타내는 촉매의 발굴이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 하나의 목적은 신규한 4족 전이금속 화합물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 4족 전이금속 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

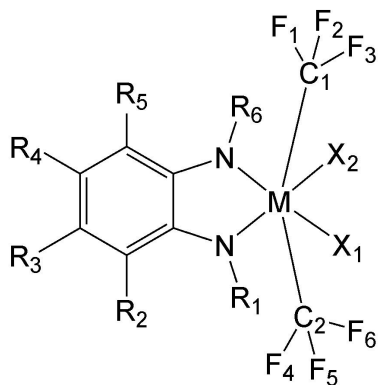
[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 4족 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 4족 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물 존재하에, 올레핀 단량체의 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 4족 전이금속 화합물을 제공하는 것이다:

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 식에서,

[0015] M은 Ti, Zr, Hf 또는 Rf인 4족 전이금속;

[0016] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이며;

[0017] R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알키닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 알킬아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 아릴알킬 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이거나,

[0018] R₁과 R₂, R₂와 R₃, R₄와 R₅ 또는 R₅와 R₆이 함께 연결되어 치환 또는 비치환된 C₅₋₁₄ 고리를 형성하며,

[0019] 상기 치환기는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이며;

[0020] C₁ 및 C₂는 각각 독립적으로 주기율표 5족 또는 6족의 원소이고; 및

[0021] F₁ 내지 F₆은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알키닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 알킬아릴, 치환 또는 비치환된 C₇₋₄₀ 아릴알킬 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이거나,

[0022] F₁ 내지 F₃ 중 어느 둘 또는 F₄ 내지 F₆ 중 어느 둘은 함께 연결되어 헤테로 원소를 포함 또는 불포함하는 치환 또는 비치환된 C₅₋₁₄ 고리를 형성하며,

[0023] 상기 치환기는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이다.

[0024] 본 발명에서 "치환"은 특별한 언급이 없는 한, 수소 원자가 다른 원자 또는 원자단 등의 작용기로 대체된 것을 의미할 수 있다.

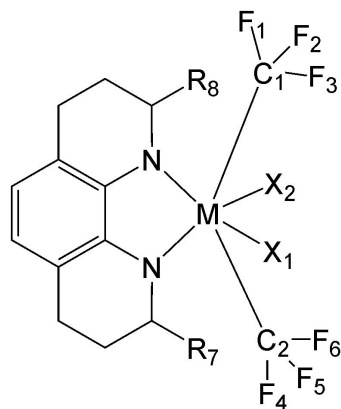
[0025] 본 발명에서 알킬, 알케닐 및 알키닐은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있다.

[0026] 본 발명은 페난트롤린 유사 킬레이트 형태의 리간드가 배워진 신규한 구조의 4족 전이금속 화합물을 제공하는 것이 특징이다. 전술한 바와 같이, 종래 단일 활성점 균일계 촉매는 사이클로펜타디에닐, 아미도, 펜옥소, 아민, 이민, 에테르 등과 같이 탄소, 질소 및 산소 원자를 근간으로 한 리간드의 배위체가 주로 개발되어 왔다. 최근 퀴놀린을 근간으로한 리간드의 배위체가 보고된 바 있으나, 그 구조는 본 발명의 화합물의 것과는 상이하

며, 페난트롤린을 기초로 한 바이덴테이트 배위체는 보고된 바 없다.

[0027] 바람직하게, 상기 4족 전이금속 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 4족 전이금속 화합물일 수 있다:

[0028] [화학식 2]



[0029]

[0030] 상기 식에서,

[0031] M, X₁ 및 X₂, C₁, C₂ 및 F₁ 내지 F₆은 제1항에 정의된 바와 같고,

[0032] R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬이다.

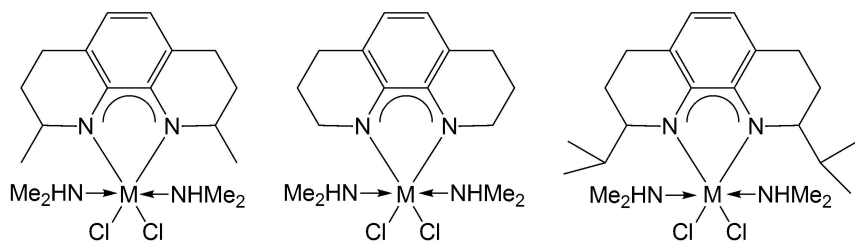
[0033] 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠일 수 있다. 바람직하게, X₁ 및 X₂는 모두 염소일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다

[0034] 바람직하게, R₇ 및 R₈은 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸 또는 페닐일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

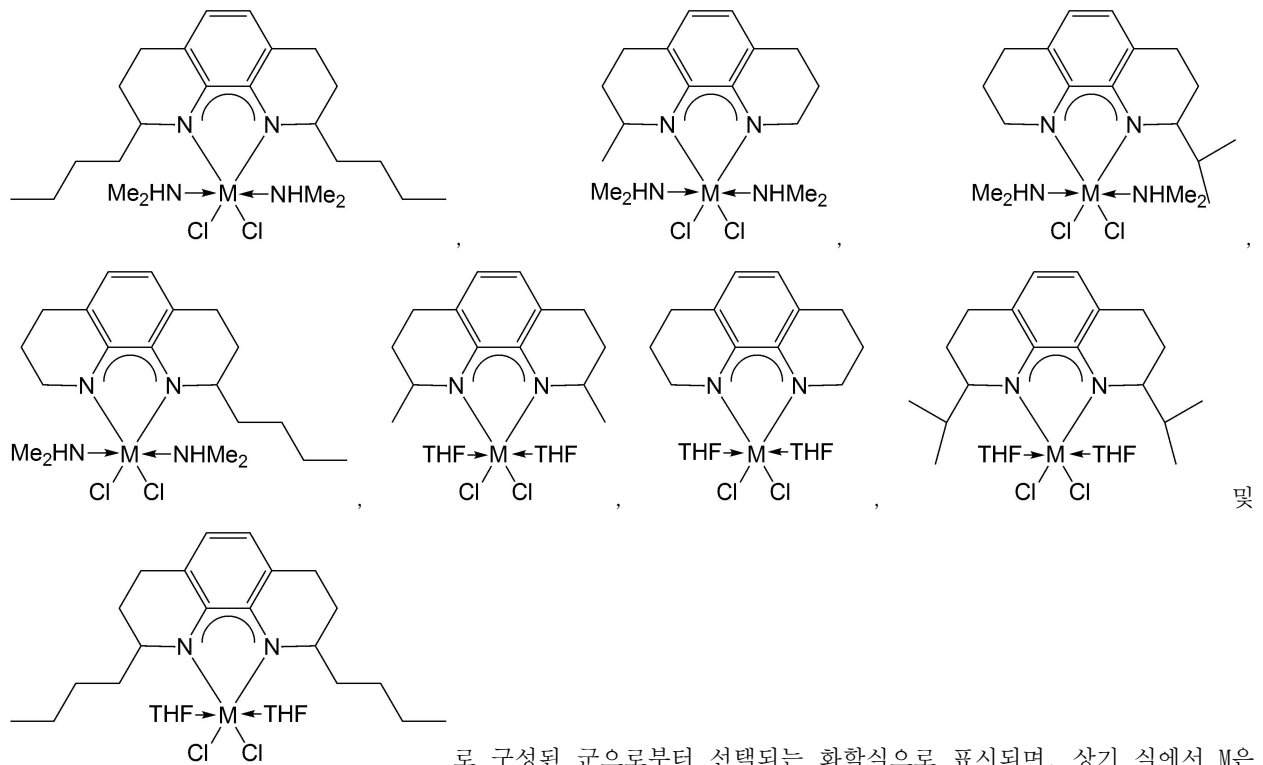
[0035] 또한, 바람직하게, C₁ 및 C₂는 모두 질소 또는 모두 산소일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0036] 이때, F₁ 내지 F₆은 각각 독립적으로 부존재하거나, 수소 또는 메틸일 수 있다.

[0037] 보다 바람직하게, i) C₁ 및 C₂는 모두 질소인 경우, F₁ 내지 F₃ 중 어느 하나 및 F₄ 내지 F₆ 중 어느 하나가 수소인 경우 각각 나머지 둘은 모두 메틸일 수 있고, ii) C₁ 및 C₂는 모두 산소인 경우, F₁ 내지 F₃ 중 어느 하나 및 F₄ 내지 F₆ 중 어느 하나는 부존재하며 각각 나머지 둘이 함께 연결되어 상기 산소를 포함하여 테트라하이드로퓨란고리를 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.



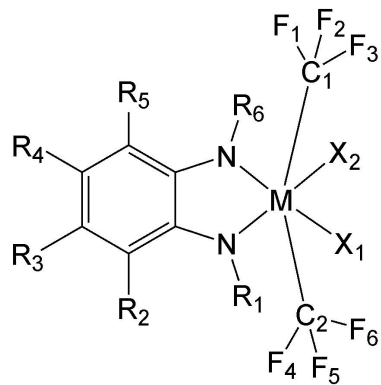
[0038] 상기 화합물의 비제한적인 예는



로 구성된 군으로부터 선택되는 화학식으로 표시되며, 상기 식에서 M은 Ti, Zr, Hf 또는 Rf인 4족 전이금속이고, A는 알루미늄 또는 보론이고, Me는 메틸, THF는 테트라하이드로퓨란인 4족 전이금속 화합물을 포함한다.

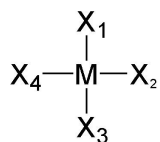
[0039] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

[0040] [화학식 1]



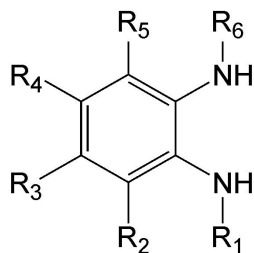
[0041]

[0042] [화학식 3]



[0043]

[0044] [화학식 4]



[0045]

[0046] 상기 식에서,

[0047] M, R₁ 내지 R₆, X₁ 내지 X₃, C₁, C₂ 및 F₁ 내지 F₆은 상기 정의한 바와 같으며,

[0048] X₄는 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이다.

[0049] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 페난트롤린 유도체일 수 있다. 상기 페난트롤린 유도체는 상용화된 것을 구입하여 사용하거나, 당업계에서 공지된 합성 방법에 따라 제조하여 사용할 수 있다. 예컨대, Qing-Hua Fan 박사(Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52: 7172-7176), Liang-jie Yuan 박사(CrystEngComm, 2013, 15: 1414), Francesco Vizza 박사(Inorganica Chimica Acta, 2008, 361: 3677) 등에 의해 공지된 합성법을 참고하여 합성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 4족 전이금속 화합물 제조에 사용할 수 있는 화학식 4로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2,9-디이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2,9-디부틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-부틸-2-에틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2,9-디페닐-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-부틸-2-메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-부틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-부틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-페닐-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 9-페닐-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-부틸-9-메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-부틸-9-이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린, 2-부틸-9-에틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린이 있다. 바람직하게, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 유도체일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0050] 상기 반응에 있어서, 바람직하게, 화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물을 1:0.9 내지 1:1.5의 당량비로 반응시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0051] 또한, 바람직하게, 상기 반응은 C₅₋₁₀ 지방족 또는 방향족 탄화수소, 비치환 또는 할로젠 원자로 치환된 C₁₋₁₀ 포화 또는 불포화 탄화수소, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 탄화수소 용매에서 수행할 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 탄화수소 용매는 톨루엔, 펜탄, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 벤젠, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0052] 이때, 상기 탄화수소 용매는 반응에 사용한 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물의 합 100 중량부에 대해 100 내지 1000 중량부로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

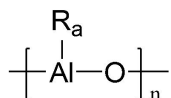
[0053] 바람직하게, 상기 반응은 0 내지 100℃에서 수행할 수 있으며, 30분 내지 30시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0054] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 반응기에 화학식 3으로 표시되는 화합물로서 $M(NMe_2)_2Cl_2(dme)$ 또는 $Zr(CH_2Ph)_2Cl_2(Et_2O)_{0.2}$ 등의 4족 전이금속 유기화합물($M=Ti, Zr, Hf$ 또는 Rf)과 화학식 4로 표시되는 화합물로서 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 유도체를 톨루엔 등의 탄화수소 용매와 함께 투입하고 소량의 테트라하이드로퓨란을 추가로 포함 또는 불포함하여 0 내지 100℃, 예컨대, 20 내지 30℃에서 30분 내지 30시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 상기 조건에서 반응을 수행함으로써 보다 높은 수율로 전이금속 화합물을 수득할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 반응 조건은 2종 반응물의 종류 및/또는 용매와의 조합에 따라 적절히 조절할 수 있다.

[0055] 나아가, 상기 제조방법은 반응을 완료한 이후에 통상적인 후처리 공정 예컨대, 용매 및 반응하지 않은 화합물의 제거, 및 생성물의 세척 및 건조와 같은 과정을 추가로 실시할 수 있다. 상기 용매의 제거는 진공 펌프 등을 이용한 감압 증발에 의해 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

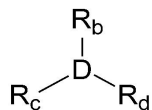
[0056] 또 다른 양태로서, 본 발명은 상기 4족 전이금속 화합물; 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것인 촉매 조성물을 제공한다:

[0057] [화학식 5]



[0058]

[0059] [화학식 6]



[0060]

[0061] [화학식 7]

[0062] $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$

[0063] [화학식 8]

[0064] $[L]^+[Z(A)_4]^-$

[0065] 상기 식에서,

[0066] R_a 는 수소, 할로젠, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴 또는 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 알킬아릴이며;

[0067] n 은 2 이상의 정수이며;

[0068] D 는 알루미늄 또는 보론이며;

[0069] R_b 내지 R_d 는 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬, C_{1-20} 알콕시, 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴, C_{6-40} 알킬아릴 또는 비치환 또는 할로젠으로 치환된 C_{6-40} 아릴알킬이며;

- [0070] L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이며;
- [0071] Z는 13족 원소이고; 및
- [0072] A는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬이다.
- [0073] 바람직하게, 본 발명의 촉매 조성물은 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0074] 바람직하게, 본 발명의 촉매 조성물은 화학식 1로 표시되는 화합물; 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물을 1 : 1 내지 5 : 20 내지 500의 몰비로 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 알루미늄옥산으로, 바람직하게는 알킬알루미늄옥산일 수 있다. 상기 알킬알루미늄옥산의 비제한적인 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등이 있으며, 바람직하게는 메틸알루미늄옥산을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 알킬알루미늄옥산은 트리알킬알루미늄에 적당량의 물을 첨가하거나 물을 포함하는 탄화수소 화합물 또는 무기 수화물 염과 트리알킬알루미늄을 반응시키는 등의 당업계에 공지된 방법으로 제조된 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 시판되는 알킬알루미늄옥산을 구입하여 사용할 수 있다. 통상의 제조방법에 의해 알킬알루미늄옥산을 제조하는 경우, 일반적으로 선상 및 환상의 알루미늄옥산이 혼합된 형태로 얻어질 수 있다.
- [0076] 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은, 바람직하게, 13족 금속 예컨대, 알루미늄 또는 보론을 함유하는 유기 화합물일 수 있다. 상기 화학식 7에서 3개의 치환기는 서로 같거나 상이하다. 상기 화학식 7로 표시되는 화합물의 비제한적인 예는 트리메틸알루미늄, 디메틸알루미늄 클로라이드, 메톡시디메틸알루미늄, 메틸알루미늄 디클로라이드, 트리에틸알루미늄, 디에틸알루미늄 클로라이드, 메톡시디에틸알루미늄, 에틸알루미늄 디클로라이드, 트리프로필알루미늄, 디프로필알루미늄 클로라이드, 프로필알루미늄 디클로라이드, 트리아이소프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, 트리스클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 디에틸(메틸)알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 에톡시디메틸알루미늄, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론, 트리헥타플루오로페닐보론 등을 포함한다.
- [0077] 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물로는 메틸다옥타데실암모늄 테트라키스(헥사플루오로페닐)보레이트 ($[HNMe(C_{18}H_{37})_2]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$), 트리메틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-톨릴)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(p-톨릴)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(헥사플루오로페닐)보레이트, 디에틸암모늄 테트라키스(헥사플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리메틸포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(헥사플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(헥사플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(헥사플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-톨릴)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(p-톨릴)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄에이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(헥사플루오로페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(헥사플루오로페닐)알루미늄에이트, 디에틸암모늄 테

트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리메틸포스포늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게, 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 사용할 수 있다.

[0078] 본 발명의 촉매 조성물은 상기 본 발명의 4족 전이금속 화합물 및 상기 예시한 조촉매 화합물을 혼합하여 접촉 시킴으로써 제조할 수 있다. 상기 혼합은 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기 하에서 용매 없이 또는 탄화수소 용매 존재 하에 수행될 수 있다. 예컨대, 상기 혼합은 0 내지 100℃, 바람직하게는 10 내지 30℃에서 수행할 수 있다. 탄화수소 용매 등에서 제조한 후, 균일하게 용해된 용액 상태의 촉매 조성물을 그대로 사용하거나, 용매를 제거하여 고체 분말 상태로 만든 후 사용할 수 있다. 상기 고체 분말 상태의 촉매 조성물은 용액 상태의 촉매 조성물을 침전화한 후, 침전물을 고체화하여 수득할 수도 있다. 또한, 본 발명의 촉매 조성물은 4족 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물이 실리카, 알루미늄 또는 이들의 혼합물과 같은 담체에 담지된 형태나 담체의 불용성 입자 형태 등으로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0079] 본 발명의 구체적인 실시예에서, 상기 조촉매 화합물은 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물, 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물, 또는 이들로부터 선택되는 2종 이상의 화합물을 함께 포함할 수 있다. 예컨대, 화학식 5로 표시되는 화합물인 메틸알루미늄옥산과 화학식 7로 표시되는 화합물인 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$)를 혼합하여 사용하였다. 이때, 촉매 조성물은 탄화수소 용매에 용해시킨 전이금속 화합물 용액에 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물과 화학식 5로 표시되는 화합물 및/또는 화학식 6으로 표시되는 화합물을 차례로 투입하여 혼합함으로써 제조할 수 있다. 폴리올레핀 합성에 있어서 높은 활성을 나타내는 촉매 조성물을 제공하기 위하여, 사용되는 전이금속 화합물, 화학식 5로 표시되는 화합물 및/또는 화학식 6으로 표시되는 화합물, 및 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물은 전술한 비율, 즉, 1 : 1 내지 5 : 20 내지 500의 몰비로 사용할 수 있다. 보다 바람직하게, 1 : 1 내지 2 : 100 내지 200의 몰비로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0080] 또 다른 양태로서, 본 발명은 상기 촉매 조성물 존재하에, 올레핀 단량체의 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.

[0081] 상기 본 발명에 따른 폴리올레핀의 제조방법은 상기 촉매 조성물을 2분자 이상의 올레핀 단량체와 접촉시키는 단계를 통하여 달성될 수 있다.

[0082] 또한, 전술한 바와 같이, 본 발명의 촉매 조성물은 균일 용액 상태뿐만 아니라, 담체에 담지된 형태나 담체의 불용성 입자 형태 등으로 존재할 수 있으므로, 본 발명에 따른 폴리올레핀의 제조는 액상, 슬러리상, 피상(bulk phase) 또는 기상 중합 반응에 의해 달성될 수 있다. 또한, 각각의 중합 반응을 위한 조건은 사용되는 촉매 조성물의 상태(균일상 또는 담지형과 같은 불균일상), 중합 방법(용액 중합, 슬러리 중합 또는 기상 중합) 및/또는 목적하는 중합 결과 또는 중합체의 형태에 따라 다양하게 변형될 수 있다. 상기 변형의 정도는 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 예컨대, 상기 중합이 액상 또는 슬러리상에서 실시되는 경우, 별도의 용매를 사용하거나 올레핀 자체를 매질로 사용할 수 있다. 상기 용매로는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 등을 단독으로 또는 2종 이상을 일정한 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.

[0083] 본 발명에 따른 제조방법에서 사용가능한 올레핀 단량체의 예로는, 에틸렌, 알파올레핀, 사이클로올레핀 등이 있으며, 디엔류, 트리엔류 및 스티렌류 올레핀도 사용 가능하다. 상기 알파올레핀은 C₃₋₁₂ 예컨대, C₃₋₈의 지방족 올레핀을 포함하며, 구체적으로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센, 3,4-디메틸-1-헥센 등을 포함한다. 상기 사이클로올레핀은 C₃₋₂₄ 예를 들어, C₄₋₁₈의 환상형 올레핀을 포함하며, 구체적으로 비닐시클로헥산, 비닐시클로헵탄, 시클로펜텐, 시클로헵텐, 시클로부

텐, 시클로헥센, 3-메틸시클로헥센, 시클로옥텐, 테트라시클로데센, 옥타시클로데센, 디시클로펜타디엔, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-이소부틸-2-노르보르넨, 5,6-디메틸-2-노르보르넨, 5,5,6-트리메틸-2-노르보르넨, 에틸렌노르보르넨테트라시클로데센 등을 포함한다. 상기 디엔류 및 트리엔류 올레핀은 2개 또는 3개의 이중결합을 포함하는 C_{4-26} 의 폴리엔을 포함하며, 구체적으로 이소프렌, 1,3-부타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,9-데카디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 사이클로펜타디엔 등을 포함한다. 상기 스티렌류 올레핀은 스티렌 또는 C_{1-10} 알킬, 알콕시 또는 할로겐화알킬, 할로젠, 아민, 실릴 등으로 치환된 스티렌을 포함하며, 구체적으로 스티렌, p-메틸스티렌, 알릴벤젠, 디비닐벤젠 등을 포함한다.

[0084] 올레핀 단량체로서 에틸렌 또는 프로필렌과 다른 알파올레핀의 공중합에 있어서, 에틸렌 또는 프로필렌 이외의 알파올레핀의 양은 전체 단량체의 90 몰% 이하일 수 있다. 통상적으로 에틸렌과의 공중합체의 경우에는 40 몰% 이하, 예컨대, 30 몰% 이하, 바람직하게는 20 몰% 이하일 수 있고, 프로필렌과의 공중합체의 경우에는 1 내지 90 몰%, 바람직하게는 5 내지 90 몰%, 보다 바람직하게는 10 내지 70 몰%일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 알파올레핀류를 사이클로올레핀류와 공중합시킬 수 있으며, 이때 사이클로올레핀류의 양은 전체 공중합체에 대해 1 내지 50 몰%, 예컨대 2 내지 50%일 수 있다.

[0085] 본 발명에 따른 폴리올레핀 제조방법에서는 상기 올레핀 단량체를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0086] 또한, 상기 올레핀 단량체는 단독 중합되거나, 2종 이상의 올레핀 단량체 또는 이의 중합체가 교대(alternating), 랜덤(random) 또는 블록(block) 공중합될 수 있다.

[0087] 본 발명에 따른 폴리올레핀 제조방법에 있어서, 상기 촉매 조성물의 사용량은 특별히 제한되지 않으나, 예컨대, 중합되는 반응계 내에서 본 발명의 4족 전이금속 화합물의 중심 금속 농도가 1×10^{-5} 내지 9×10^{-5} mol/L가 되도록 사용할 수 있다. 또한, 중합반응시 온도 및 압력은 반응물의 종류 및 반응 조건 등에 따라 가변적이므로 특별히 한정되지 않으나, 0 내지 200℃의 온도에서 수행할 수 있다. 예컨대, 100 내지 180℃의 온도에서 수행할 수 있으며, 슬러리 또는 기상 중합의 경우 0 내지 120℃의 온도에서, 보다 바람직하게 60 내지 100℃의 온도에서 수행할 수 있다. 한편 중합 압력은 1 내지 150 bar 예컨대, 30 내지 90 bar일 수 있으며, 상기 범위의 압력 조절은 반응에 사용하는 올레핀 단량체 가스의 주입에 의해 조절할 수 있다.

[0088] 예컨대, 상기 중합 반응은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 상기 중합 반응은 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계를 통해서도 수행될 수 있으며, 최종 수득하는 중합체의 분자량은 중합 온도를 변화시키거나 반응기 내에 수소를 주입하는 등의 방법으로 조절할 수 있다.

발명의 효과

[0089] 본 발명의 4족 전이금속 화합물은 폴리올레핀 합성 반응에 있어서 우수한 촉매 활성을 나타낼 뿐만 아니라 열적 안정성이 뛰어나므로, 고온에서의 폴리올레핀 합성 반응에도 사용가능하며, 중심 금속 및 리간드의 종류를 변화시킴으로써 합성된 폴리올레핀의 중량평균분자량 및 상기 중합체 중 옥텐 함량을 조절할 수 있으므로, 그레이드가 조절된 폴리올레핀 합성 공정에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

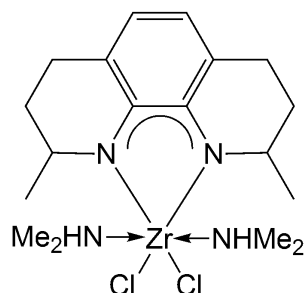
[0090] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄을 중심 금속으로 포함하고 화학식 1-9로 표시되는 화합물의 X선 회절 결정구조를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0091] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0092] 제조예 1: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-1로 표시되는 화합물의 합성

[0093] [화학식 1-1]



[0094]

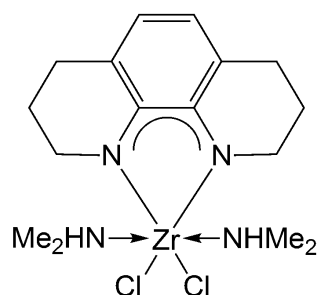
[0095] 각각 톨루엔 0.5 ml에 용해시킨 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.046 g, 0.21 mmol)과 $Zr(NMe_2)_2Cl_2(dme)$ (0.073 mg, 0.21 mmol)을 혼합하였다. 30분 동안 교반한 후, 진공 펌프를 이용하여 용매를 제거하고 표제화합물을 수득하였다.

[0096] 1H NMR (C_6D_6): δ = 6.49 (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 5.02-4.94 (m, 2H, NCH), 3.00-2.85 (m, 2H, NH), 2.80-2.68 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.52-2.39 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.32 (dd, J = 2.0, 6.4 Hz, 12H, $NH(CH_3)_2$), 1.58-1.50 (m, 4H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 1.24 (d, J = 6.4 Hz, 6H, CH_3);

[0097] $^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6): δ = 141.60, 119.94, 116.95, 54.30, 41.80, 41.36, 28.97, 22.58, 22.11 ppm.

[0098] 제조예 2: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-2로 표시되는 화합물의 합성

[0099] [화학식 1-2]



[0100]

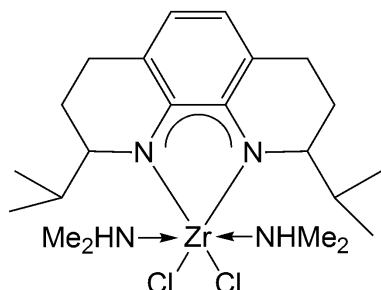
[0101] 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 대신에 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.043 g, 0.23 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 조건 및 방법으로 표제화합물을 수득하였다.

[0102] 1H NMR (C_6D_6): δ = 6.42 (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 4.34-4.24 (m, 4H, 2-phenanthroline, 9-phenanthroline), 2.72-2.61 (m, 2H, NH), 2.56 (t, J = 6.4 Hz, 4H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.29 (d, J = 6.4 Hz, 12H, $NH(CH_3)_2$), 1.68-1.58 (m, 4H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline);

[0103] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 142.19, 120.36, 118.10, 52.74, 41.13, 28.02, 24.62$ ppm.

[0104] **제조예 3: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-3으로 표시되는 화합물의 합성**

[0105] [화학식 1-3]



[0106]

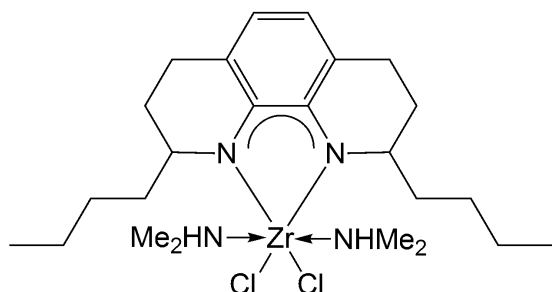
[0107] 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 대신에 2,9-디이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.068 g, 0.25 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 조건 및 방법으로 표제화합물을 수득하였다.

[0108] ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 6.44$ (s, 2H, 5-phenanthrolin, 6-phenanthrolin), 4.72-4.60 (m, 2H, NCH), 3.18-3.00 (m, 2H, NH), 2.78-2.62 (m, 2H, 4-phenanthrolin, 7-phenanthrolin), 2.53-2.41 (m, 4H, 3-phenanthrolin, 4-phenanthrolin, 7-phenanthrolin, 8-phenanthrolin), 2.44 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 2.42 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 2.10-1.93 (m, 2H, 3-phenanthrolin, 8-phenanthrolin), 1.58-1.45 (m, 2H, CH), 1.13 (d, $J = 6.2$ Hz, 6H, CH_3), 0.91 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H, CH_3);

[0109] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 142.39, 120.04, 117.18, 62.94, 41.97, 35.79, 24.65, 23.60, 20.87, 19.22$ ppm.

[0110] **제조예 4: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-4로 표시되는 화합물의 합성**

[0111] [화학식 1-4]



[0112]

[0113] 2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 대신에 2,9-디-n-부틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.053 g, 0.18 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 조건 및 방법으로 표제화합물을 수득하였다. 반응은 12시간 동안 진행하였다.

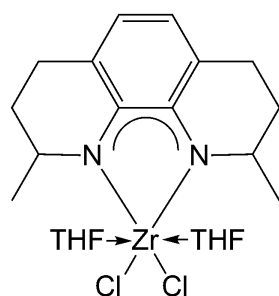
[0114] ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 6.51$ (s, 2H, 5-phenanthrolin, 6-phenanthrolin), 4.88-4.75 (m, 2H, NCH), 3.05-2.89

(m, 2H, NH), 2.75-2.62 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.52-2.42 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.36 (dd, $J = 6.2, 15$ Hz, 12H, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 1.92-1.80 (m, 4H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 1.62-1.28 (m, 12H, CH_2), 1.00 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 141.92, 119.81, 117.03, 58.81, 41.93, 41.40, 35.01, 28.92, 24.47, 23.60, 22.44, 14.85$ ppm.

제조예 5: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-8로 표시되는 화합물의 합성

[화학식 1-8]



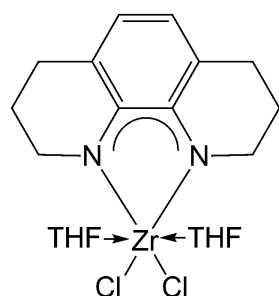
2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.044 g, 0.21 mmol)와 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})_{0.2}$ (0.074 mg, 0.21 mmol)를 1.0 ml 톨루엔에 용해시키고 소량의 THF를 첨가하여 용해시켰다. 1시간 동안 교반한 후, 진공 펌프를 이용하여 용매를 제거하고 표제화합물을 수득하였다.

^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 1.65$ (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 5.50-5.40 (m, 2H, NCH), 4.32-4.16 (br, 8H, THF), 3.02-2.88 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.72-2.60 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 1.82-1.70 (m, 4H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 1.42 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.34-1.20 (br, 8H, THF);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 141.32, 119.52, 116.81, 76.31, 54.10, 29.23, 25.55, 22.66, 22.23$ ppm.

제조예 6: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-9로 표시되는 화합물의 합성

[화학식 1-9]



2,9-디메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 대신에 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난

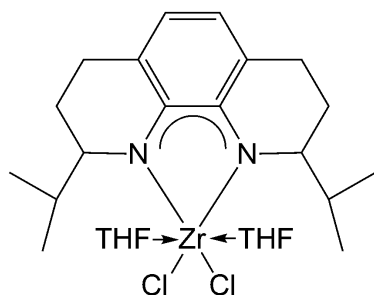
트롤린(0.042 g, 0.22 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 5와 동일한 조건 및 방법으로 표제화합물을 수득하였다.

[0126] ^1H NMR (C_6D_6): δ = 6.49 (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 4.68-4.50 (m, 4H, NCH), 4.17 (br, 8H, THF), 2.75-2.60 (m, 4H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 1.80-1.70 (m, 4H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 1.18 (br, 8H, THF);

[0127] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): δ = 142.60, 119.76, 117.95, 75.91, 52.74, 28.15, 25.69, 25.19 ppm.

[0128] **제조예 7: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-10으로 표시되는 화합물의 합성**

[0129] [화학식 1-10]



[0130]

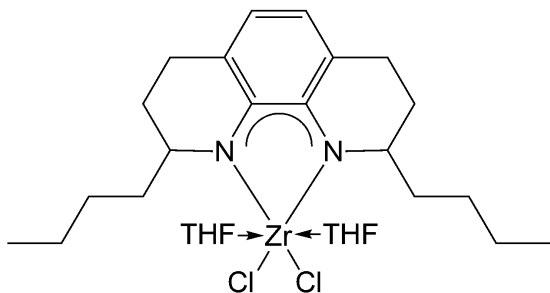
[0131] 2,9-디이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.047 g, 0.17 mmol)과 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})_{0.2}$ (0.080 mg, 0.22 mmol)를 1.0 ml 톨루엔에 용해시키고 소량의 THF를 첨가하여 용해시켰다. $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})_{0.2}$ 는 상온에서 불안정하므로 1.3당량 과량으로 사용하였다. 1시간 동안 교반한 후, 진공 펌프를 이용하여 용매를 제거하고 다시 톨루엔에 용해시킨 후 여분의 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})_{0.2}$ 를 여과하였다. 이후 진공 펌프를 이용하여 용매를 제거하고 표제화합물을 수득하였다.

[0132] ^1H NMR (C_6D_6): δ = 6.56 (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 5.22-5.10 (m, 2H, NCH), 4.31-4.12 (br, 8H, THF), 2.87-2.74 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.61-2.50 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.01-1.91 (m, 2H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 1.91-1.80 (m, 2H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 1.69-1.54 (m, 4H, CH_2), 1.54-1.34 (m, 8H, CH_2), 1.34-1.18 (br, 8H, THF), 0.99 (t, J = 7.0 Hz, 6H, CH_3);

[0133] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): δ = 141.54, 119.48, 116.94, 76.36, 58.66, 35.21, 28.88, 25.65, 25.13, 23.84, 22.51, 14.79 ppm.

[0134] **제조예 8: 지르코늄을 중심금속으로 포함하고 화학식 1-11로 표시되는 화합물의 합성**

[0135] [화학식 1-11]



[0136]

[0137] 2,9-디이소프로필-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린 대신에 2,9-디-n-부틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로-1,10-페난트롤린(0.050 g, 0.17 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 조건 및 방법으로 표제화합물을 수득하였다.

[0138] ^1H NMR (C_6D_6): δ = 6.52 (s, 2H, 5-phenanthroline, 6-phenanthroline), 4.92-2.82 (m, 2H, NCH), 4.39-4.08 (br, 8H, THF), 2.89 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.60-2.50 (m, 2H, 4-phenanthroline, 7-phenanthroline), 2.40-2.28 (m, 2H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 2.12-2.02 (m, 2H, 3-phenanthroline, 8-phenanthroline), 1.67-1.55 (m, 2H, CH), 1.33-1.18 (br, 8H, THF), 1.22 (d, J = 6.8 Hz, 6H, CH_3), 1.02 (d, J = 6.8 Hz, 6H, CH_3);

[0139] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): δ = 141.96, 119.63, 116.98, 76.49, 63.29, 34.54, 25.62, 24.45, 24.15, 21.42, 19.94 ppm.

[0140] 실시예 1 내지 8: 에틸렌 및 1-옥텐 공중합체의 합성

[0141] 드라이 박스 내에서 고압 중합 반응기에 공단량체로서 1-옥텐을 메틸사이클로헥산에 용해시킨 용액(1.0 M, 1-옥텐 4.0 g, 30 ml)과 물과 산소를 제거하기 위한 조촉매로서 메틸알루미늄옥산 용액(scavenger, 7% Al 톨루엔 용액, 29 mg, 75 mmol Al)을 투입하고, 드라이 박스 밖에서 고압 중합 반응기의 온도를 100°C로 올렸다. 각각 상기 실시예 1 내지 8로부터 제조한 전이금속 화합물(1.0 mmol)을 톨루엔에 용해시키고 메틸디옥타데실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, 1.2 mmol)와 메틸알루미늄옥산 용액(7% Al 톨루엔 용액, 19 mg, 50 mmol Al, Al/Hf or Zr = 125)을 차례로 투입하였다. 상기 반응 혼합물에 톨루엔을 추가로 첨가하여 전체 용액이 3 ml가 되도록 하여 활성화된 촉매 조성물을 제조하였다. 상기 촉매 조성물을 주사기를 이용하여 상기 고압 중합 반응기에 주입하고, 하기 표 1의 온도 범위에서, 435 psig의 압력으로 에틸렌을 주입하여, 에틸렌 및 1-옥텐을 3분 동안 중합하였다. 에틸렌 가스를 배출하고(vent) 0°C에서 메탄올 10 ml를 첨가하여 반응을 종결하였다. 형성된 흰색 고체 화합물을 여과한 후, 이를 150°C 진공 오븐에서 수 시간 동안 건조하여 폴리올레핀 즉, 에틸렌 및 1-옥텐 공중합체를 제조하였다. 각 실험 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0142]

실시예	촉매	온도 (°C)	수득량 (g)	활성	[1-옥텐] (몰%)	M_w $\times 10^{-3}$	M_w/M_n	T_m (°C)
1	제조예 1	100-112	1.70	34	2.89	16,360	3.39	115
2	제조예 2	100-112	1.52	30	3.41	69,587	17.30	109/121
3	제조예 3	100-111	0.97	19	-	333,100	30.47	135
4	제조예 4	100-105	0.84	8	-	109,096	19.72	124/108
5	제조예 5	100-131-129	3.65	73	3.05	10,408	1.99	116
6	제조예 6	100-120	2.77	55	3.07	55,926	11.56	123/108
7	제조예 7	100-113	0.71	14	3.53	375,864	21.45	133

8	제조예 8	100-105-102	0.58	12	-	19,932	5.84	113/124
---	-------	-------------	------	----	---	--------	------	---------

[0143] 물성평가

[0144] (1) 활성 단위: Kg(폴리올레핀)/mmol(촉매 중심 금속) · hr

[0145] (2) 1-옥텐 함량(단위: 몰%): ^1H NMR 스펙트럼 분석을 통해 얻어진 폴리올레핀 속의 1-옥텐 함량

[0146] (3) 중량평균분자량(M_w , 단위: g/mol): 폴리스티렌을 기준으로 GPC(겔투과크로마토그래피)를 이용하여 측정

[0147] (4) 용융온도(T_m , 단위: $^{\circ}\text{C}$): TA사에서 제조한 시차주사열량계(DSC; Differential Scanning Calorimeter 2920)를 이용하여 측정. 구체적으로, 온도를 200°C 까지 상승시킨 후, 5분 동안 해당 온도를 유지하고, 30°C 까지 내리고, 다시 온도를 상승시켜 DSC 곡선의 최대 피크를 용융온도로 하였음. 이때, 온도의 상승 및 내림 속도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이며, 용융온도는 두 번째 온도가 상승하는 동안 결정.

[0148] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용하여 폴리올레핀을 제조하는 경우, 100°C 이상의 고온에서도 높은 활성을 나타냄을 확인하였다. 특히, 제조예 5에 따라 준비한 전이금속 화합물이 우수한 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다(실시예 5). 한편 제조예 7에 따라 제조한 전이금속 화합물을 촉매로 사용하여 합성한 폴리올레핀은 상대적으로 높은 중량평균분자량을 나타내며, 1-옥텐 함량 역시 높았다. 상기 결과로부터 생성되는 폴리올레핀의 분자량은 사용한 촉매 조성물 중에 함유된 전이금속 화합물의 배위결합된 리간드의 구조 및 중심 금속의 종류에 따라 조절(중량평균분자량 10,000 내지 400,000 범위) 가능함을 확인하였으며, 1-옥텐 함량 또한 일정 수준의 범위(2.89 내지 3.53 몰%)에서 변화함을 확인하였다.

[0149] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 범주에 포함되는 것으로 간주할 수 있다.

도면

도면1

