



등록특허 10-2505086



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월28일
(11) 등록번호 10-2505086
(24) 등록일자 2023년02월24일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C07F 17/00 (2006.01) *C08F 10/06* (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01) *C08F 2/22* (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 17/00 (2013.01)
C08F 10/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7017336
- (22) 출원일자(국제) 2017년11월17일
심사청구일자 2020년11월03일
- (85) 번역문제출일자 2019년06월17일
- (65) 공개번호 10-2019-0085534
- (43) 공개일자 2019년07월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/079662
- (87) 국제공개번호 WO 2018/091684
국제공개일자 2018년05월24일
- (30) 우선권주장
16199646.7 2016년11월18일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020140007360 A*
JP2016506402 A
WO2015009473 A1
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
보레알리스 아게
오스트리아 1020 비엔나 트라브렌스트라쎄 6-8
- (72) 발명자
아젤랄 노레딘
핀란드 00970 헬싱키 3 오우나스바란쿠자 4에이
레스코니 루이지
오스트리아 4501 노이호펜 안 데어 크램스 희렌베
크 2
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

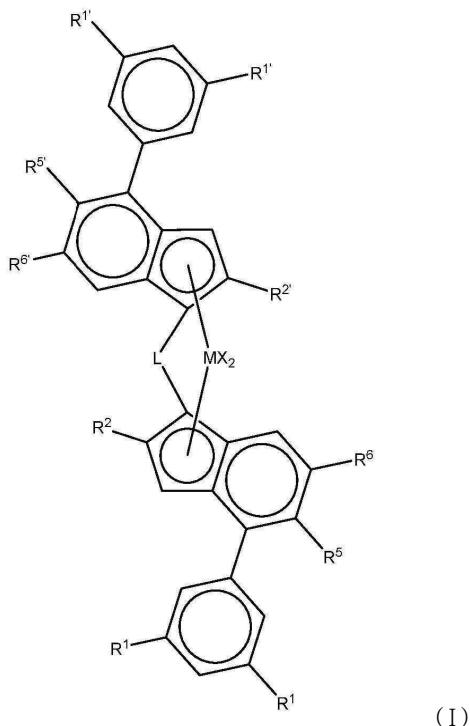
전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 정상우

(54) 발명의 명칭 **촉매**

(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 (I)의 촉체에 관한 것이다:



상기 식에서,

(뒷면에 계속)

M은 지르코늄 또는 하프늄이고;

각각의 X는 독립적으로 시그마 리간드이고;

L은 $-R'^2C-$, $-R'^2C-CR'^2-$, $-R'^2Si-$, $-R'^2Si-SiR'^2-$, 및 $-R'^2Ge-$ 로부터 선택된 2가 가교(bridge)이고, 이때 각각의 R' 는 독립적으로 수소 원자, 또는 하나 이상의 규소 원자 또는 주기율표 제 14-16 족 중의 헤테로원자 또는 불소 원자를 임의적으로 함유하는 C_{1-20} 하이드로카빌 기이고, 임의적으로 함께 취해진 2 개의 R' 기는 고리를 형성할 수 있고;

R^2 및 $R^{2'}$ 는 각각 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카빌 기, $-OC_{1-20}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{1-20}$ 하이드로카빌 기이고;

R^5 는 $-OC_{1-20}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{1-20}$ 하이드로카빌 기이고, 상기 R^5 기는 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되고;

$R^{5'}$ 는 수소 또는 C_{1-20} 하이드로카빌 기; $-OC_{1-20}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{1-20}$ 하이드로카빌 기이고; 상기 C_{1-20} 하이드로카빌 기는 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되고;

R^6 및 $R^{6'}$ 은 각각 독립적으로 C_{1-20} 하이드로카빌 기; $-OC_{1-20}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{1-20}$ 하이드로카빌 기이고;

각각의 R^1 및 $R^{1'}$ 는 독립적으로 $-CH_2R^x$ 이고, 여기서 R^x 는 각각 독립적으로 H 또는, 임의적으로 헤테로원자를 함유하는, C_{1-20} 하이드로카빌 기이다.

(52) CPC특허분류

C08F 110/06 (2013.01)

C08F 2/22 (2013.01)

C08F 210/06 (2013.01)

C08F 4/65908 (2013.01)

C08F 4/65912 (2013.01)

C08F 4/65916 (2013.01)

C08F 4/65927 (2013.01)

(72) 발명자

이즈메르 브야체슬라브 브이

러시아 117186 모스크바 레메조바 스트리트 2/19

아파트먼트 248

코노노비치 드미트리 에스

러시아 119234 모스크바 보로보비 고리 아파트먼트

브이-1016

보스코보이니코브 알렉산더 젯

러시아 129515 모스크바 코로레브 스트리트 비엘디
아파트먼트 93

비르쿠넨 빌례

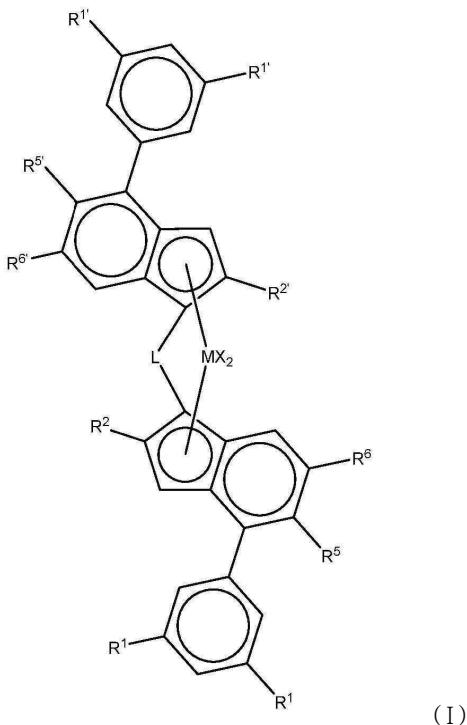
핀란드 00790 헬싱키 바이올로진카투 8 지 31

명세서

청구범위

청구항 1

하기] 화학식 (I)의 촉체:



상기 식에서,

M은 지르코늄 또는 하프늄이고;

각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 기 또는 벤질 기이고,

L은 -R'₂C-, -R'₂C-*CR'*₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, 및 -R'₂Ge-로부터 선택된 2가 가교이고, 이때 각각의 R'은 독립적으로 수소 원자, 또는 하나 이상의 규소 원자 또는 주기율표 제 14-16 족 중의 혼테로원자 또는 불소 원자를 임의적으로 함유하는 C_{1-C₂₀} 하이드로카빌 기이고, 임의적으로 함께 취해진 2 개의 R' 기는 고리를 형성할 수 있고;

R² 및 R^{2'}는 각각 독립적으로 C_{1-C₂₀} 하이드로카빌 기, -OC₁₋₂₀ 하이드로카빌 기 또는 -SC₁₋₂₀ 하이드로카빌 기이고;

R⁵는 -OC₁₋₂₀ 하이드로카빌 기 또는 -SC₁₋₂₀ 하이드로카빌 기이고, 상기 R⁵ 기는 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되고;

R^{5'}는 수소 또는 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기; -OC₁₋₂₀ 하이드로카빌 기 또는 -SC₁₋₂₀ 하이드로카빌 기이고; 상기 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기는 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되고;

R⁶ 및 R^{6'}은 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기; -OC₁₋₂₀ 하이드로카빌 기 또는 -SC₁₋₂₀ 하이드로카빌 기이고;

각각의 R¹ 및 R^{1'}는 독립적으로 -CH₂R^x이고, 여기서 R^x는 각각 독립적으로 H 또는, 임의적으로 혼테로원자를 함유하는 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

L^6 이 디메틸실릴, 메틸사이클로헥실실릴(즉, Me-Si-사이클로헥실), 에틸렌 또는 메틸렌인, 삭제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

R^2 및 $R^{2'}$ 가 독립적으로 선형 또는 분지형 C_{1-6} 알킬 기인, 삭제.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

R^6 및 $R^{6'}$ 가 독립적으로 선형 또는 분지형 C_{1-10} 알킬 기인, 삭제.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

R^6 이 분지형 C_{3-8} 알킬 기이고, $R^{6'}$ 이 선형 C_{1-8} 알킬 기 또는 분지형 C_{3-8} 알킬 기인, 삭제.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

R^5 가 ZR^3 이고, $R^{5'}$ 가 H 또는 $Z'R^{3'}$ 이며, 이때,

Z 및 Z' 는 각각 O 또는 S이고;

R^3 은 C_{1-6} 알킬 기이고;

$R^{3'}$ 는 C_{1-6} 알킬 기인, 삭제.

청구항 8

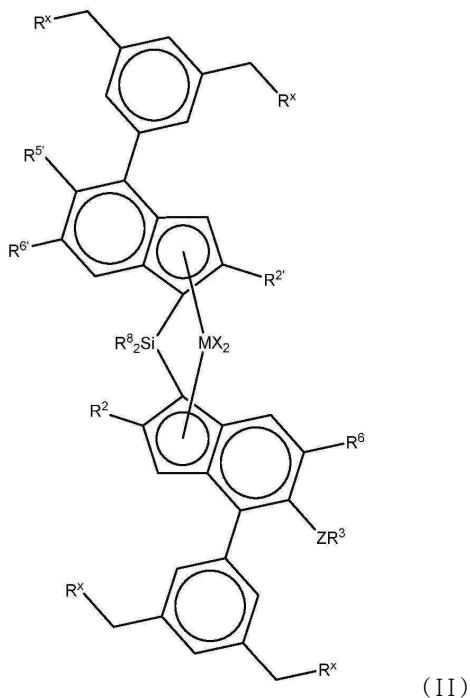
제 1 항에 있어서,

각각의 Rx가 H 또는 C_{1-6} 알킬인, 삭제.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 삭제가 하기 화학식 (II)을 갖는, 삭제:



상기 식에서,

M은 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고;

각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 폐닐 기 또는 벤질 기이고;

각각의 R⁸은 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기이거나 또는 함께 취해진 2 개의 R⁸ 기가 고리를 형성할 수 있고;

R² 또는 R^{2'}는 C₁₋₁₀ 알킬 기이고;

R⁶은 C₁₋₁₀ 알킬 기 또는 C₆₋₁₀ 아릴 기이고;

R^{6'}는 C₁₋₁₀ 알킬 기 또는 C₆₋₁₀ 아릴 기이고;

R^{5'}는 수소 또는 ZR^{3'}이고;

Z는 O 또는 S이고;

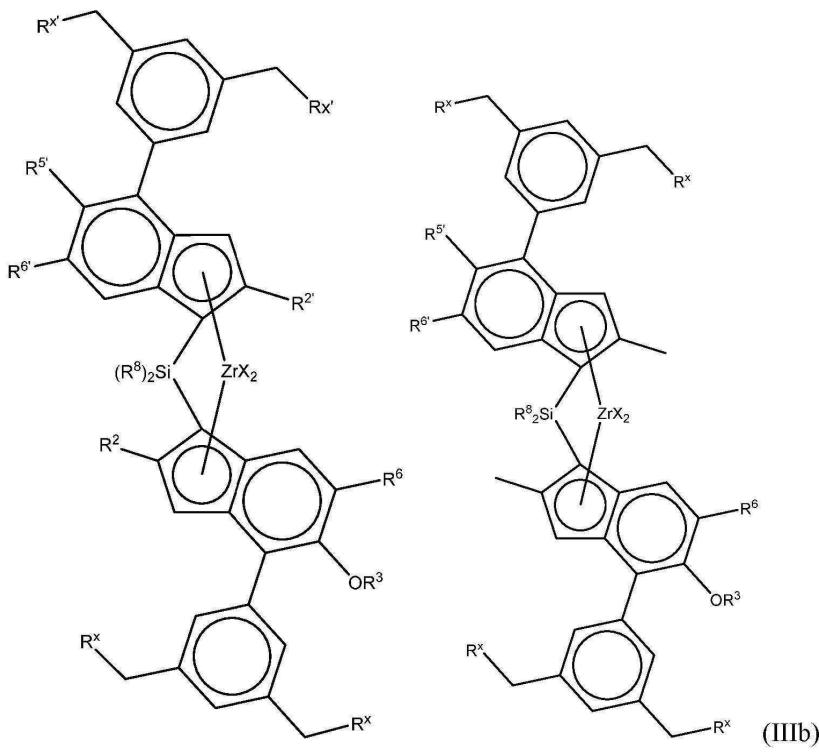
동일하거나 상이할 수 있는 R³ 및 R^{3'}는, 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되는, C₁₋₁₀ 하이드로카빌 기이고;

각각의 R^x는 독립적으로 H 또는 C₁₋₁₂ 하이드로카빌 기이다.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 착체가 하기 화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)를 갖는, 착체.



(IIIa)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6} 알콕시 기, C_{1-6} 알킬 기, 페닐 기 또는 벤질 기이고;

R^8 은 C_{1-6} 알킬 기 또는 C_{3-7} 사이클로알킬 기이고;

R^6 은 C_{1-10} 알킬 기이고;

$R^{6'}$ 은 C_{1-10} 알킬 기이고;

$R^{5'}$ 은 수소 또는 OR^3 이고;

동일하거나 상이할 수 있는 R^2 및 $R^{2'}$ 는 C_{1-6} 알킬이고;

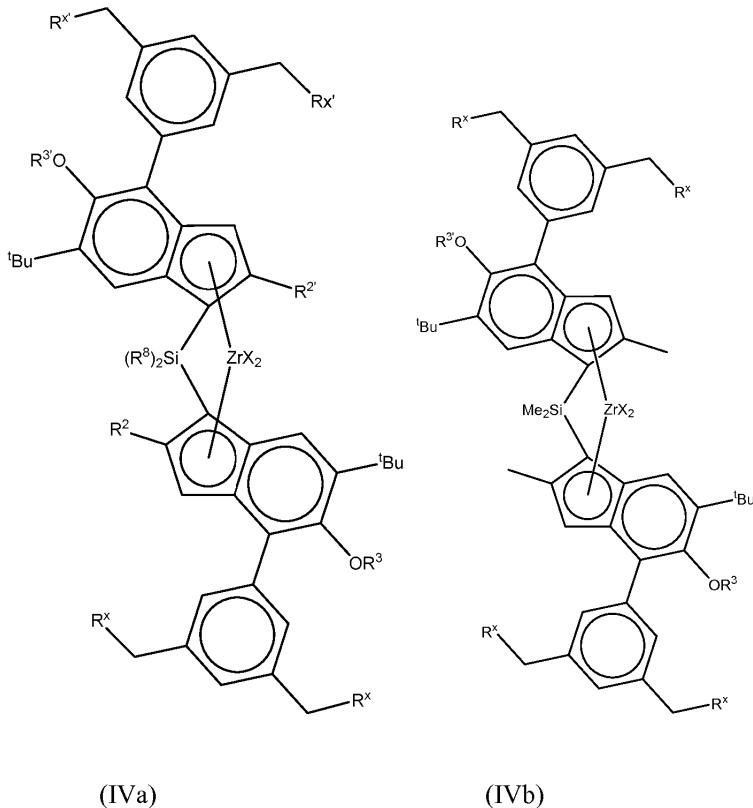
동일하거나 상이할 수 있는 R^3 및 $R^{3'}$ 는, 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되는, C_{1-10} 하이드로카빌 기이고;

각 R^x 는 독립적으로 H 또는 C_{1-10} 알킬 기이다.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 착체가 하기 화학식 (IVa) 또는 (IVb)를 갖는, 착체:



상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6} 알콕시 기, C_{1-6} 알킬 기, 페닐 기 또는 벤질 기이고;

R^x 는 H 또는 C_{1-4} 알킬 기이고;

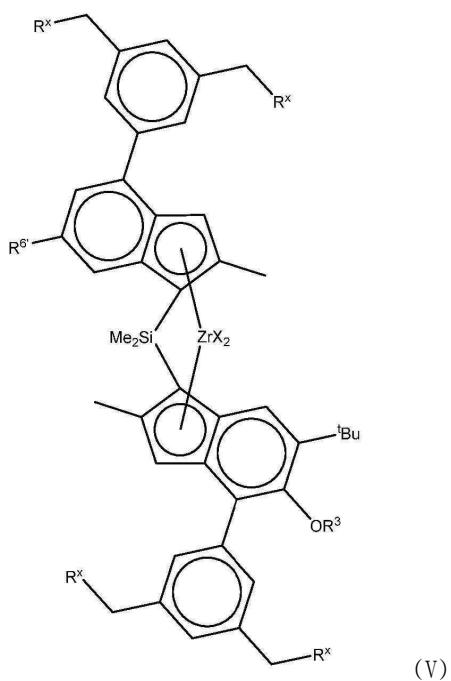
동일하거나 상이할 수 있는 R^3 및 $R^{3'}$ 는, 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되는, C_{1-10} 하이드로카빌기이고;

동일하거나 상이할 수 있는 R^2 및 $R^{2'}$ 는 C_{1-6} 알킬이다.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 착체가 하기 화학식 (V)를 갖는, 착체:



상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 폐닐 기 또는 벤질 기이고;

R^x는 H 또는 메틸이고;

R³은, 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되는, C₁₋₁₀ 탄화수소 기이고;

R^{6'}은 C₁₋₄ 선형 또는 분지형 하이드로카빌이다.

청구항 13

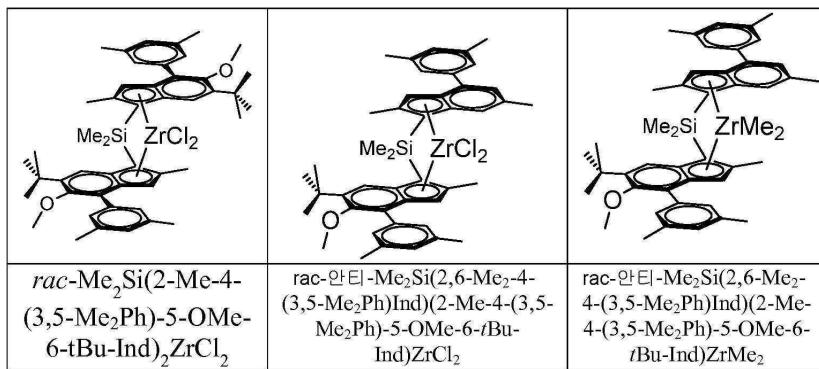
제 1 항에 있어서,

대칭형인, 쪽체.

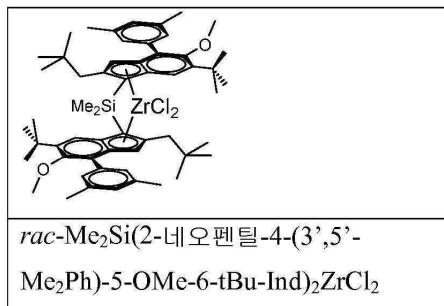
청구항 14

제 1 항에 있어서,

하기 화학식을 갖는, 쪽체:



또는



청구항 15

- (i) 제 1 항, 및 제 3 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 촉매; 및
 (ii) 13 족 금속의 화합물을 포함하는 조 촉매
 를 포함하는 촉매.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

- (a) 분산된 액적(droplet)을 형성하도록 용매에 분산된 촉매 성분 (i) 및 (ii)의 용액을 포함하는 액체/액체에
 멀접 시스템을 형성하고;
 (b) 상기 분산된 액적을 고형화시킴으로써 고체 입자를 형성하는
 방법에 의해 수득가능한 고체 촉매인, 촉매.

청구항 17

제 15 항에 따른 촉매의 제조 방법으로서,

- 제 15 항에 따른 촉매 및 13 족 금속의 화합물을 포함하는 조 촉매를 수득하는 단계; 및
 분산된 액적을 형성하도록 용매에 분산된 촉매 성분 (i) 및 (ii)의 용액을 포함하는 액체/액체에 멀접 시스템을
 형성하고, 상기 분산된 액적을 고형화하여 고체 입자를 형성하는 단계
 를 포함하는, 방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 촉매가 실리카 상에 지지된, 촉매.

청구항 19

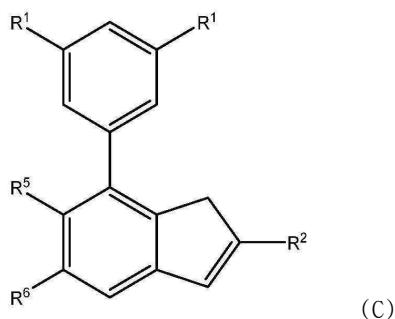
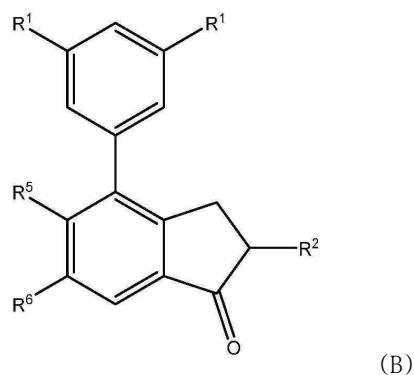
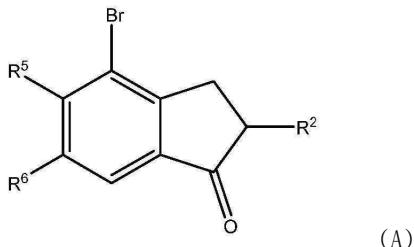
하나 이상의 올레핀을 제 15 항에 기재된 촉매와 반응시키는 것을 포함하는, 1 종 이상의 올레핀의 중합 방법.

청구항 20

하기 화학식 (A)의 화합물을 촉매 및 2-메틸테트라하이드로푸란의 존재하에 3,5-디- R^1 -페닐 봉소산과 반응시켜 하기 화합물 (B)를 형성하는 단계; 및

화합물 (B)를 2-메틸테트라하이드로푸란의 존재하에 환원시켜 하기 화합물 (C)를 형성하는 단계

를 포함하는 1 포트(one pot) 방법:



상기 식에서,

R^2 는 C_{1-20} 하이드로카빌 기, $-OC_{1-20}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{1-20}$ 하이드로카빌 기이고;

R^5 는 $-OC_{1-20}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{1-20}$ 하이드로카빌 기이고, 이때 상기 R^5 기는 하나 이상의 할로 기로 임의 적으로 치환되고;

R^6 은 C_{1-20} 하이드로카빌 기, $-OC_{1-20}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{1-20}$ 하이드로카빌 기이고;

각각의 R^1 은 $-CH_2R^x$ 이고, 이때 R^x 는 각각 독립적으로 H, 또는, 임의적으로 혼테로원자를 함유하는 C_{1-20} 하이드로 카빌 기이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 비스인데닐 리간드, 이의 착체 및 이를 착체를 포함하는 촉매에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 높은 활성 수준, 고 분자량, 특히 낮은 MFR 및 이상적인 용점을 갖는 폴리프로필렌 단독중합체 또는 공중합체의 제조를 위한 새로운 비스인데닐 메탈로센 촉매의 용도에 관한 것이다. 상기 촉매는 폴리프로필렌 공중합체의 제조에 특히 유용한데, 그러한 중합에서 주목할만한 촉매 활성을 나타내기 때문이다.

배경 기술

[0002] 메탈로센 촉매는 수년간 폴리올레핀의 제조를 위해 사용되어 왔다. 무수한 학문적 및 특히 발행물은 올레핀 중합에서 이를 촉매의 용도를 기재한다. 메탈로센은 현재 산업적으로 사용되고, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 다양한 치환 패턴으로 사이클로펜타디에닐계 촉매 시스템을 사용하여 주로 제조된다.

[0003] 본 발명자들은 특히 프로필렌과 에틸렌 또는 4 내지 8 개의 C 원자의 α -올레핀 간의 공중합의 경우 프로필렌 공중합체를 형성하는 높은 활성을 제공하는 새로운 메탈로센을 찾았다. 목적하는 촉매는 또한 고 분자량 폴리프로필렌 단독중합체 및 공중합체의 제조에서 개선된 성능을 가져야 한다. 다양한 선행 기술 참고문헌은 이를 특징 중 하나 이상을 목표로 한다.

[0004] 본 발명과 유사한 C_2 -대칭 메탈로센은 예를 들어 WO2007/116034에 개시되어 있다. 이 문헌은, 메탈로센 $rac\text{-}Me_2Si(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd})_2ZrCl_2$ 의 합성 및 특성 규명과 프로필렌의 단독중합 및 및 용액 중합에서의 프로필렌과 에틸렌 및 고급 알파-올레핀의 공중합에서 MAO로 활성화한 후의 중합 촉매로서의 이의 용도를 보고한다.

[0005] WO02/02576에는 특히, $rac\text{-}Me_2Si[2\text{-Me-4-(3,5-tBu_2Ph)Ind}]_2ZrCl_2$ 및 $rac\text{-}Me_2Si[2\text{-Me-4-(3,5-tBu_2Ph)Ind}]_2ZrCl_2$ (또한 WO2014/096171 참조) 및 고 M_w 및 고 용점 폴리프로필렌의 제조에서의 이의 용도를 기술한다.

[0006] 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌을 제조할 수 있는 비대칭 메탈로센이 문헌에 기재되어 있다. WO2013/007650에는, 디메틸실릴렌(n^5 -6-tert-부틸-5-메톡시-2-메틸-4-페닐-1H-인덴-1-일)-(n^5 -6-tert-부틸-2-메틸-4-페닐-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드와 같은 고리들 중 하나의 5번 위치에서 알콕시 기를 포함하는 특정의 비대칭 촉매를 기술한다. 이의 좋은 성능에도 불구하고, 이 문헌에 근거한 촉매는, 폴리프로필렌 단독중합체의 용융온도, 낮은 MFR에서의 생산성 측면에서 제한적이다. 또한, 촉매의 전체 생산성은 여전히 개선될 필요가 있다.

[0007] 본 발명의 촉매는, 이상적으로 용액 형태 또는 통상적인 고체 지지체 형태(예를 들면, 실리카 또는 알루미나 지지체를 사용함)로 사용하기에 적합해야 하거나, 외부 지지체 또는 담체 없이 고체 형태로 사용할 수 있어야 한다.

[0008] 본 출원인은 통상적인 무기 지지체에 대한 대안을 개발하였다. WO 03/051934에서, 발명자들은, 고체 형태로 제공되나 실리카와 같은 통상적인 외부 담체를 필요로 하지 않는 다른 형태의 촉매를 제안하였다. 이 발명은, 제어된 방법으로, 먼저 분산 상(dispersed phase)으로서 균질한 촉매 시스템의 용액을 포함하고 연속 상으로서 이와 혼합되지 않는 용매를 포함하는 액체/액체 에멀젼 시스템을 형성한 후, 상기 분산된 액적을 고형화하여 상기 촉매를 포함하는 고체 입자를 형성하는 것에 의해, 전이 금속의 유기금속 화합물을 포함하는 균질한 촉매 시스템이 균일한 고체 촉매 입자로 전환될 수 있음을 발견한 것에 근거한다.

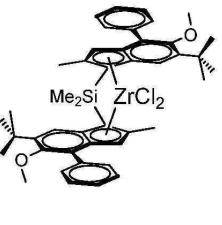
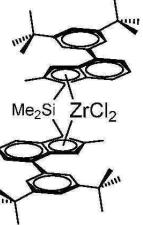
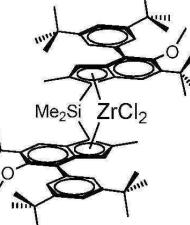
[0009] WO 03/051934에 기재된 발명은 예를 들어, 해당 기술 분야에 일반적으로 필요한 실리카와 같은 외부 다공성 담체 입자를 사용하지 않고 상기 유기전이 금속 촉매의 구형의 고체 촉매 입자의 형성을 가능하게 하였다. 그러므로, 촉매 실리카 잔여물에 관한 문제는 상기 촉매의 유형에 의해 해결될 수 있다. 또한, 개선된 형태(morphology)를 갖는 촉매 입자는 레플리카 효과(replica effect)로 인해 개선된 형태를 갖는 중합체 입자를 제공할 수 있는 것으로 보여진다. 본 발명의 촉매는 이 방법을 이용할 수 있어야 한다.

[0010] 본 발명자들은, 합성하기 쉽고 저렴한 새로운 메탈로센 촉매가 중합 반응 거동, 촉매 생산성 증가, 고 분자량 폴리프로필렌 단독중합체의 제조에서의 개선된 성능 및 공중합체의 생성을 가능케 하는 에틸렌으로의 사슬 전달 감소를 합성적으로 실현함을 발견하였다. 공중합체 제조 동안, 에틸렌으로의 감소된 사슬 이동은 고 분자량 공중합체의 생산을 가능하게 한다.

[0011] 선행 기술의 메탈로센 구조는 하나의 구조에서 이를 주요 중합체 성질을 제공하지 않는다.

[0012] 개선된 메탈로센 구조를 설계할 때, 하나의 가능성은 상기 선행 기술에서 치환 패턴을 조합하는 것일 수 있다. 예를 들어, MC-CE2 및 MC-CE3으로서 여기에서 확인된 메탈로센을 조합하여 메탈로센 MC-CE4를 제조하였다. 그러

나, 이 메탈로센은 우리가 원하는 특성을 제공하지 못했다.

		
MC-CE2	MC-CE3	MC-CE4
<i>rac</i> -Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> BuInd) ₂ ZrCl ₂	<i>rac</i> -Me ₂ Si[2-Me-4-(3,5- <i>t</i> Bu ₂ Ph)Ind] ₂ ZrCl ₂	<i>rac</i> -Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5- <i>t</i> Bu ₂ Ph)-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind) ₂ ZrCl ₂
WO 2007/116034	WO2002/002576	Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 412 (2016) 39–46.

[0013]

[0014]

구조체 *rac*-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-*t*Bu₂Ph)-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)₂ZrCl₂(MC-CE4)는, 단순한 치환 패턴의 합이 원하는 성능, 즉 MC-CE2의 높은 분자량과 높은 활성과 MC-CE3의 높은 단독중합체 폴리프로필렌 용점의 조합을 제공하지 않음이 증명되었다.

[0015]

본 발명자들은 이제, 본 발명의 메탈로센상의 4-위치 페닐 고리상의 특정 치환 패턴이 우리가 원하는 유리한 성질을 유도한다는 것을 알게 되었다. 3,5-치환기가 3 굽이 아닌 3,5-이치환된 페닐기의 사용은 프로필렌 중합체의 제조에서 현저한 특성을 유도하는 것으로 밝혀졌다.

[0016]

특히, 본 발명의 측매는

- 프로필렌 단독중합에서의 매우 높은 활성;

- 매우 높은 분자량 능력;

- 매우 높은 C2/C3 공중합 활성;

- C2/C3 공중합체에 대한 고 분자량;

- 프로필렌 공중합체 내의 개선된 공단량체 혼입;

- 낮은 MFR(높은 M_w)의 중합체 생성물에 대한 높은 활성; 및

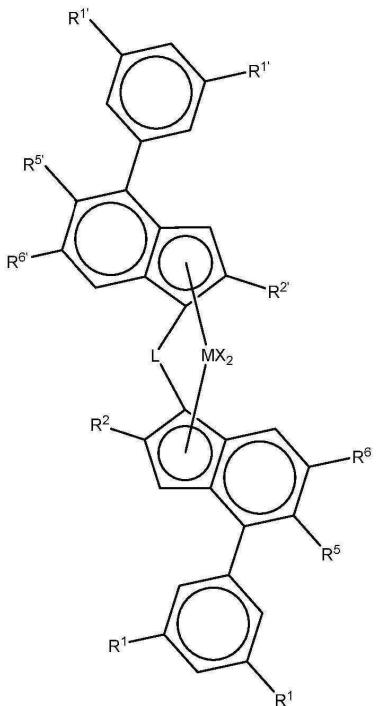
- 바람직한 용점

을 가능케 한다.

발명의 내용

[0025]

따라서, 한 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 (I)의 촉매를 제공한다:



(I)

[0026]

상기 식에서,

[0027]

M은 지르코늄 또는 하프늄이고;

[0028]

각각의 X는 독립적으로 시그마 리간드이고;

[0029]

L은 $-R'_{\text{2}}C-$, $-R'_{\text{2}}C-CH'_{\text{2}}-$, $-R'_{\text{2}}Si-$, $-R'_{\text{2}}Si-SiR'_{\text{2}}-$, 및 $-R'_{\text{2}}Ge-$ 로부터 선택된 2가 가교이고, 이때 각각의 R'는 독립적으로 수소 원자, 또는 하나 이상의 규소 원자 또는 주기율표 제 14-16 족 중의 헤테로원자 또는 불소 원자를 임의적으로 함유하는 $C_{\text{1}}-C_{\text{20}}$ 하이드로카빌 기이고, 임의적으로 함께 취해진 2 개의 R' 기는 고리를 형성할 수 있고;

[0030]

R² 및 R^{2'}는 각각 독립적으로 $C_{\text{1}}-C_{\text{20}}$ 하이드로카빌 기, $-OC_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기이고;

[0031]

R⁵는 $-OC_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기이고, 상기 R⁵ 기는 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되고;

[0032]

R^{5'}는 수소 또는 $C_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기; $-OC_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기이고; 상기 $C_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기는 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되고;

[0033]

R⁶ 및 R^{6'}은 각각 독립적으로 $C_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기; $-OC_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기 또는 $-SC_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기이고;

[0034]

각각의 R¹ 및 R^{1'}는 독립적으로 $-CH_2R^x$ 이고, 여기서 R^x는 각각 독립적으로 H 또는, 임의적으로 헤테로원자를 함유하는, $C_{\text{1-20}}$ 하이드로카빌 기이다.

[0035]

다른 측면에서, 본 발명은

[0036]

(i) 상기 정의된 화학식 (I)의 착체; 및

[0037]

(ii) 13 족 금속의 화합물, 예를 들면 알루미늄 또는 봉소의 화합물을 포함하는 조촉매

[0038]

를 포함하는 촉매를 제공한다.

[0039]

본 발명의 촉매는, 비-지지된 형태 또는 고체 형태로 사용될 수 있다. 본 발명의 촉매는 균질 촉매 또는 불균질 (heterogeneous) 촉매로서 사용될 수 있다.

- [0041] 고체 형태, 바람직하게는 고체 미립자 형태의 본 발명의 촉매는 실리카 또는 알루미나와 같은 외부 담체 물질 상에 지지될 수 있거나, 특히 바람직한 실시양태에서는 외부 담체가 없지만 여전히 고체 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어, 고체 촉매는
- [0042] (a) 분산된 액적을 형성하기 위해 용매에 분산된 촉매 성분 (i) 및 (ii)의 용액을 포함하는 액체/액체 에멀젼 시스템을 형성하고;
- [0043] (b) 상기 분산된 액적을 고형화시켜 고체 입자를 형성하는
- [0044] 공정에 의해 수득할 수 있다.
- [0045] 다른 측면에서, 본 발명은,
- [0046] 상기 정의된 화학식 (I)의 착체 및 조촉매를 수득하는 단계;
- [0047] 용매에 분산된 촉매 성분 (i) 및 (ii)의 용액을 포함하는 액체/액체 에멀젼 시스템을 형성하는 단계; 및
- [0048] 상기 분산된 액적을 고형화시켜 고체 입자를 형성하는 단계
- [0049] 를 포함하는, 상기 정의된 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0050] 다른 측면에서, 본 발명은, 특히 폴리프로필렌 단독중합체, 또는 공중합체, 더욱 특히 에틸렌 또는 4 내지 8개의 탄소 원자의 α -올레핀, 특히 헥센파의 공중합체의 형성을 위한 올레핀 중합, 특히 프로필렌 중합에서의 상기 정의된 촉매의 용도를 제공한다.
- [0051] 또 다른 측면에서, 본 발명은, 특히 프로필렌 단독중합체, 또는 에틸렌 또는 4 내지 8개의 탄소 원자의 α -올레핀, 특히 헥센파의 공중합체의 형성을 위해 하나 이상의 올레핀을 전술한 촉매와 반응시키는 것을 포함하는, 하나 이상의 올레핀의 중합 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 정의
- [0053] 명세서 전반에 걸쳐 하기 정의가 사용되었다.
- [0054] "외부 담체가 없는(free from an external carrier)"은 촉매가 무기 지지체, 예를 들어, 실리카 또는 알루미나와 같은 외부 지지체, 또는 유기 중합체 지지체 물질을 포함하지 않는 것을 의미한다.
- [0055] 용어 "C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기"는 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알케닐, C₆₋₂₀ 아릴 기, C₇₋₂₀ 알킬아릴 기 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬 기, 또는 상기 기들의 혼합물, 예를 들어 알킬에 의해 치환된 사이클로알킬을 포함한다. 선형 및 분지형 하이드로카빌 기은 환형 유닛을 함유할 수 없다. 지방족 하이드로카빌 기는 아릴 고리를 함유할 수 없다.
- [0056] 다른 언급이 없는 한, 바람직한 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기는 C₁₋₂₀ 알킬, C₄₋₂₀ 사이클로알킬, C₅₋₂₀ 사이클로알킬-알킬 기, C₇₋₂₀ 알킬아릴 기, C₇₋₂₀ 아릴알킬 기 또는 C₆₋₂₀ 아릴 기, 특히 C₁₋₁₀ 알킬 기, C₆₋₁₀ 아릴 기, 또는 C₇₋₁₂ 아릴 알킬 기, 예를 들어, C₁₋₈ 알킬 기이다. 가장 바람직한 하이드로카빌 기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸, 이소부틸, C₅₋₆-사이클로알킬, 사이클로헥실메틸, 페닐 또는 벤질이다. 또한, 바람직한 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기는 이소펜틸 또는 네오펜틸이다.
- [0057] 용어 "할로"는 착체 정의에 관한 것인 경우, 플루오르, 클로로, 브로모 및 요오도 기, 특히 클로로 또는 플루오로 기를 포함한다.
- [0058] 하이드로카빌 기가 하나 이상의 혜테로원자를 포함하는 경우, 이 혜테로원자는 하이드로카빌 기의 중간 또는 그의 말단에 있을 수 있다. 따라서, 혜테로원자를 포함하는 C₁₋₆ 알킬은 알콕시 기 -OMe 또는 에테르 유형 기 -CH₂-O-CH₃일 수 있다.
- [0059] 금속 이온의 산화 상태는 주로 해당 금속 이온의 특성 및 각각의 금속 이온의 개개의 산화 상태의 안정성에 의해 좌우된다.
- [0060] 본 발명의 착체에서, 상기 금속 이온 M은, 금속 이온의 원자가를 충족시키고 이의 이용가능한 배위 사이트를 채

우도록, 리간드 X에 의해 배위결합됨은 자명할 것이다. 상기 σ -리간드의 특성은 매우 다양할 수 있다.

[0061] 본 발명은 4-위치 페닐 고리의 메타-위치상의 펜던트 탄소 원자가 2 또는 3 개의 수소 원자에 결합되어야 한다는 것을 요구한다.

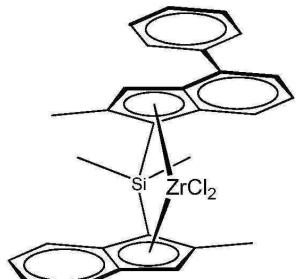
[0062] 본 원에서 촉매 활성은 생성된 중합체의 양/g 촉매/h로 정의된다. 본원에서 촉매 금속 활성은 생성된 중합체의 양/g 금속/h로 정의된다. 본원에서 용어 "생산성"은, 촉매의 단위 중량당 생성된 중합체의 양을 표시하지만, 때때로 촉매 활성을 나타내기 위해 사용된다.

[0063] 용어 "분자량"은 달리 언급하지 않는 한 중량 평균 분자량 M_w 를 의미하기 위해 본원에서 사용된다.

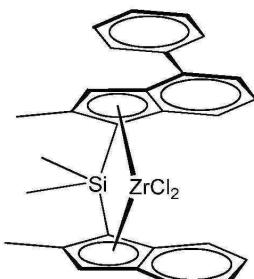
본 발명의 상세한 설명

[0065] 본 발명의 착체는 비대칭 또는 대칭일 수 있다. 비대칭이라는 것은, 단순히 메탈로센을 형성하는 두 개의 인데닐 리간드가 다르다는 것을 의미한다. 즉, 각각의 인데닐 리간드는 화학적으로 상이하거나 다른 인데닐 리간드에 대해 상이한 위치에 위치하는 치환기 세트를 갖는다. 대칭 착체는 2 개의 동일한 인데닐 리간드를 기본으로 한다.

[0066] 본 발명의 착체는 키랄성, 라세미 가교형 비스인데닐 메탈로센이다. 본 발명의 메탈로센은 C2-대칭 또는 C1-대칭이다. 이들이 C1-대칭일 때 그들은 리간드 주변부가 아니더라도 금속 중심에 근접하여 C2-대칭을 유지하기 때문에 여전히 의사(pseudo)-C₂-대칭을 유지한다. 그들의 화학적 성질 상, 착체의 합성 동안 meso 형태 및 라세미 거울상 이성질체 쌍(C2-대칭 착체의 경우) 또는 안티(anti) 및 신(syn) 거울상 이성질체 쌍(C1-대칭 착체의 경우)이 형성된다. 본 발명의 목적 상, 아래의 그림과 같이, 라세미-안티란 두 개의 인데닐 리간드가 사이클로펜타디에닐-금속-사이클로펜타디에닐 평면에 대해 반대 방향으로 배향되는 것을 의미하고, 라세미-신은 두 개의 인데닐 리간드가, 사이클로펜타디에닐-금속-사이클로펜타디에닐 평면에 대해 동일한 방향으로 배향된다는 것을 의미한다.



라세미 안티



라세미 신

[0067]

화학식 (I)은 신- 및 안티-배열, 바람직하게는 안티 배열을 모두 포함하고자 한다.

[0069]

본 발명의 메탈로센은 라세미 또는 라세미-안티 이성질체로서 사용되는 것이 바람직하다. 이상적으로, 적어도 95 몰%, 예컨대 98 몰% 이상, 특히 99 몰% 이상의 메탈로센은 라세미 또는 라세미-안티 이성질체 형태이다.

[0070]

본 발명의 촉매에서 다음과 같은 선호도가 적용된다.

[0071]

M은 바람직하게는 Zr 또는 Hf이다.

[0072]

동일 또는 상이할 수 있는 각각의 X는 바람직하게는 수소 원자, 할로겐 원자, R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ 또는 PR₂ 기이고, 여기서 R은 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬 라디칼이고; 14-16 족에 속하는 헤테로원자를 임의적으로 함유한다. R은 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬, 페닐 또는 벤질 기이다.

[0073]

가장 바람직하게는 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기 또는 R 기, 예컨대 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬, 페닐 또는 벤질 기이다. 가장 바람직하게는 X는 염소, 벤질 또는 메틸 기이다. 바람직하게는 두 개의 X기가 동일하다. 가장 바람직한 옵션은 2 개의 클로라이드, 2 개의 메틸 또는 2 개의 벤질 기이다.

[0074]

L은 바람직하게는 알킬렌 연결기, 또는 헤테로원자, 예를 들어 규소 또는 게르마늄을 포함하는 가교, 예컨대

$-SiR_2^8$ -이고, 이때 각각의 R^8 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{3-10} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴 또는 트리(C_{1-20} 알킬) 실릴, 예컨대 트리메틸실릴이다. 따라서, R^8 은 환형 기를 나타낼 수 있다. 또한, 함께 취해진 2 개의 R^8 기는 또한 고리를 형성할 수 있다.

[0075] 보다 바람직하게는, R^8 은 C_{1-6} 알킬, 특히 메틸 또는 C_{3-7} 사이클로알킬, 예컨대 사이클로헥실이거나, 2 개의 R^8 기는 또한 고리의 일부일 수 있다. 가장 바람직하게는, L은 디메틸실릴 또는 메틸사이클로헥실실릴 가교(즉, $Me-Si-사이클로헥실$), 에틸렌 또는 메틸렌이다.

[0076] R^2 및 $R^{2'}$ 는 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 동일할 수 있다. R^2 및 $R^{2'}$ 는 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_{1-10} 알킬 기이다. 더욱 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_{1-6} 알킬 기, 특히 메틸 또는 에틸과 같은 선형 C_{1-6} 알킬 기이다. 분지형의 경우, 이들은 알파 탄소에서 분지하지 않으며, 즉 인텐에 결합된 R^2 또는 $R^{2'}$ 의 탄소 원자에서는 분지하지 않는다. 가장 특하는, R^2 및 $R^{2'}$ 는 메틸, 에틸, 이소부틸 또는 네오펜틸이다. 한 실시양태에서, 둘다 메틸 또는 네오펜틸이다.

[0077] R^6 및 $R^{6'}$ 은 동일하거나 상이할 수 있다. 각각의 R^6 및 $R^{6'}$ 가 C_{1-20} 하이드로카빌 기, 예컨대 C_{1-20} 알킬 기 또는 C_{6-10} 아릴 기인 경우가 바람직하다. 보다 바람직하게는, R^6 및 $R^{6'}$ 은 선형 또는 분지형 C_{3-8} 알킬 기와 같은 선형 또는 분지형 C_{1-10} 알킬 기이다. 가장 바람직하게는 R^6 은 분지형 C_{3-8} 알킬, 예컨대 tert-부틸 기이다. 가장 바람직하게는 $R^{6'}$ 은 선형 C_{1-8} 알킬 기 또는 분지형 C_{3-8} 알킬 기, 예를 들어 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸 기이다. 분지는 인데닐 고리에 대해 알파 또는 베타일 수 있다.

[0078] R^5 는 바람직하게는 ZR^3 기이다. $R^{5'}$ 는 바람직하게는 수소 또는 $Z'R^{3'}$ 기이다.

[0079] Z 및 Z' 는 각각 0 또는 S이고, 바람직하게는 0이다.

[0080] R^3 및 $R^{3'}$ 는 각각 독립적으로 바람직하게는, 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되는, C_{1-10} 하이드로카빌 기, 특히 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-10} 사이클로알킬 또는 C_{3-10} 사이클로알케닐 기, 또는 C_{6-10} 아릴, C_{7-10} 알킬아릴 또는 C_{7-10} 아릴알킬 기이다. 가장 특히 R^3 및 $R^{3'}$ 는 C_{1-6} 알킬 기, 예를 들어 선형 C_{1-6} 알킬 기, 예를 들면, C_{1-6} 알킬 기, 예컨대 메틸 또는 에틸이거나, 페닐 또는 C_6F_5 와 같은, 하나 이상의 할로 기로 임의적으로 치환되는 페닐계 기이다. 바람직하게는, R^3 및 $R^{3'}$ 은 선형 C_{1-3} 알킬 기, 특히 메틸이다. R^5 는 바람직하게는 메톡시와 같은 OC_{1-6} 알킬 기이다.

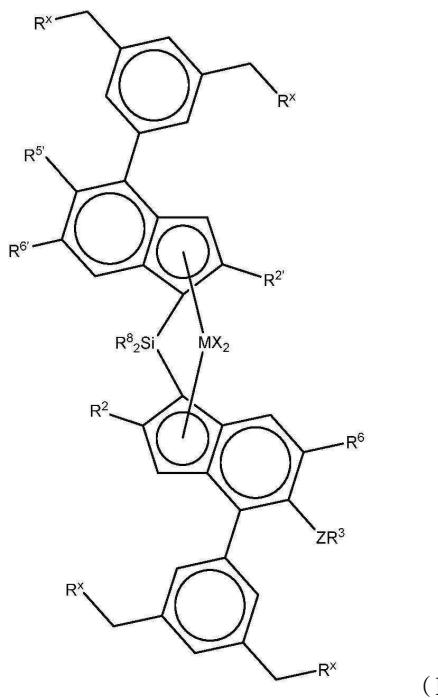
[0081] R^1 기는 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 더 바람직하다. R^1 기는 바람직하게는 H 또는 C_{1-10} 알킬, 보다 바람직하게는 H 또는 C_{1-6} 알킬이다. R^1 기는 더욱 바람직하게는 H 또는 C_{1-2} 알킬 기이다. 따라서, R^1 및 $R^{1'}$ 기는 독립적으로 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 프로필 기이다.

[0082] 가장 바람직한 실시양태에서, 모든 R^1 및 모든 $R^{1'}$ 기는 메틸 또는 에틸이다. 가장 바람직한 실시양태에서, 모든 R^1 및 모든 $R^{1'}$ 기는 메틸이다.

[0083] 2 개의 4-아릴 기가 상이하거나(예를 들어, 하나의 인덴상에는 3,5-디메틸페닐 및 다른 하나에서는 3,5-디에틸페닐) 또는 동일한 것은 본 발명의 범위 내에 있다. 다르게는, 각각의 아릴 기상의 2 개의 3,5-치환기는 상이하거나(예컨대, 3-메틸-5-프로필) 또는 동일할 수 있다.

[0084] 각각의 아릴 기상의 2 개의 3,5-치환기가 동일한 것이 바람직하다. 2 개의 4-위치 아릴 기가 동일한 경우가 바람직하다. 가장 특히, 4-위치 아릴 기는 두 리간드 모두 동일하고, 3,5-치환기가 모두 동일한 것이 바람직하다.

[0085] 따라서, 본 발명의 바람직한 착체는 하기 화학식 (II)를 갖는 것이다:



[0086]

상기 식에서,

[0087]

M은 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고;

[0088]

각각의 X는 시그마 리간드이고, 바람직하게는 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0089]

각각의 R⁸은 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기이거나 또는 함께 취해진 2 개의 R⁸ 기가 고리를 형성할 수 있고;

[0090]

각각의 R² 또는 R^{2'}는 C₁₋₁₀ 알킬 기이고;

[0091]

R⁶은 C₁₋₁₀ 알킬 기 또는 C₆₋₁₀ 아릴 기이고;

[0092]

R^{6'}은 C₁₋₁₀ 알킬 기 또는 C₆₋₁₀ 아릴 기이고;

[0093]

R^{5'}는 수소 또는 ZR^{3'}이고;

[0094]

Z는 O 또는 S이고;

[0095]

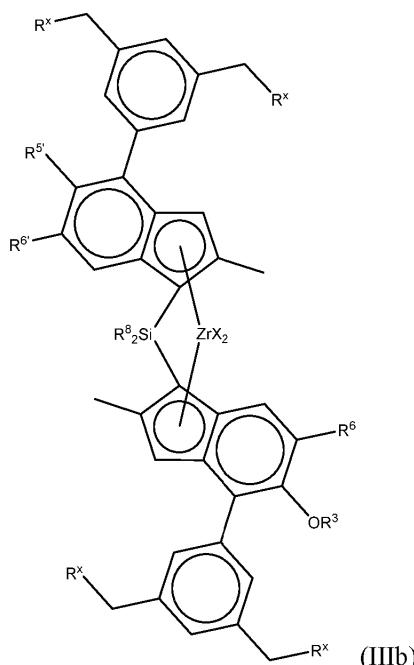
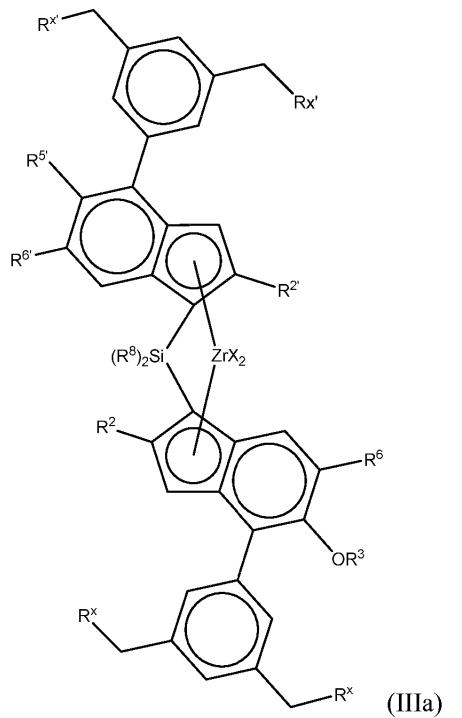
동일하거나 상이할 수 있는 R³ 및 R^{3'}는, 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되는, C₁₋₁₀ 탄화수소 기, 예컨대 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₁₀ 사이클로알킬 또는 C₃₋₁₀ 사이클로알케닐 기, 또는 C₆₋₁₀ 아릴, C₇₋₁₀ 알킬아릴 또는 C₇₋₁₀ 아릴알킬 기이고;

[0096]

각각의 R^x는 독립적으로 H 또는 C₁₋₁₂ 하이드로카빌 기, 예를 들어 C₁₋₁₀ 알킬 기이다.

[0098]

다른 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)의 착체를 제공한다:



[0099]

상기 식에서,

[0100]

각각의 X는 시그마 리간드이고, 바람직하게는 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0102]

R⁸은 C₁₋₆ 알킬 기 또는 C₃₋₇ 사이클로알킬 기이고;

[0103]

R⁶은 C₁₋₁₀ 알킬 기이고;

[0104]

R^{6'}은 C₁₋₁₀ 알킬 기이고;

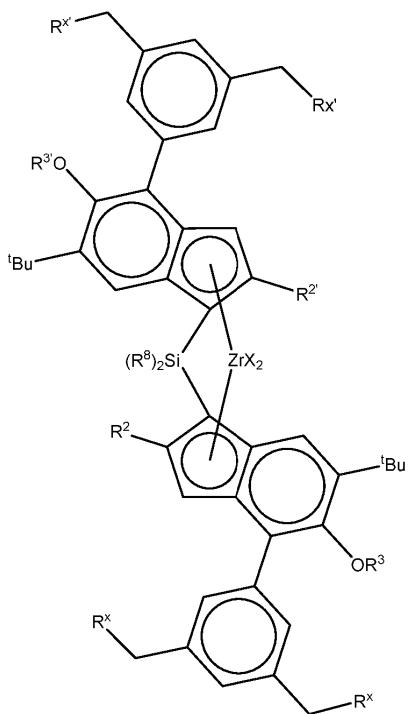
[0105] $R^{5'}$ 는 수소 또는 OR^3 이고;

[0106] 동일하거나 상이할 수 있는 R^3 및 $R^{3'}$ 는, 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되는, C_{1-10} 탄화수소 기, 예컨대 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-10} 사이클로알킬 또는 C_{3-10} 사이클로알케닐 기, 또는 C_{6-10} 아릴, C_{7-10} 알킬아릴 또는 C_{7-10} 아릴알킬 기이고;

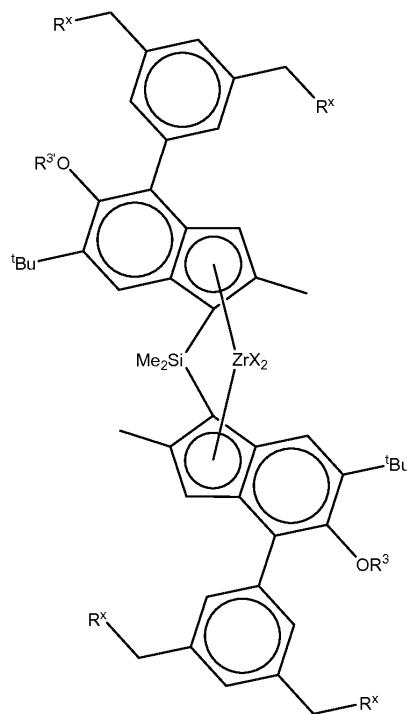
[0107] 동일하거나 상이할 수 있는 R^2 및 $R^{2'}$ 는 C_{1-6} 알킬이고;

[0108] 각 R^x 는 독립적으로 H 또는 C_{1-10} 알킬 기이다.

[0109] 바람직한 측면에서, 본 발명의 착체는 하기 화학식 (IVa) 또는 (IVb)를 갖는 것이다:



(IVa)



(IVb)

[0110]

상기 식에서,

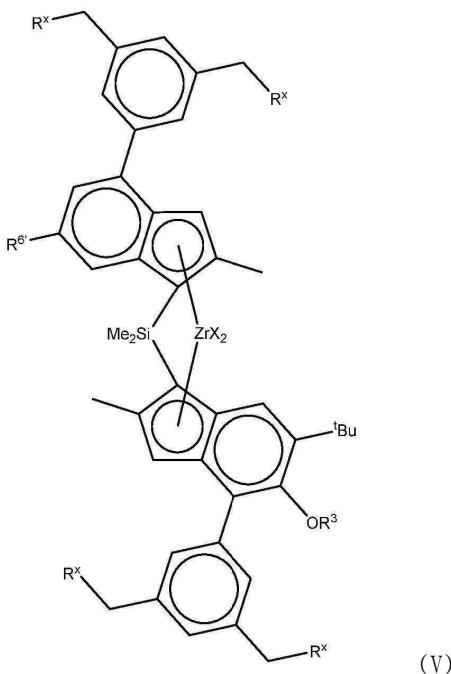
[0111] 각각의 X는 시그마 리간드이고, 바람직하게는 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_{1-6} 알콕시 기, C_{1-6} 알킬, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0113] R^x 는 H 또는 C_{1-4} 알킬 기이고;

[0114] 동일하거나 상이할 수 있는 R^3 및 $R^{3'}$ 는, 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되는, C_{1-10} 탄화수소 기, 예컨대 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-10} 사이클로알킬 또는 C_{3-10} 사이클로알케닐 기, 또는 C_{6-10} 아릴, C_{7-10} 알킬아릴 또는 C_{7-10} 아릴알킬 기이고;

[0115] 동일하거나 상이할 수 있는 R^2 및 $R^{2'}$ 는 C_{1-6} 알킬이다.

[0116] 또 다른 바람직한 측면에서, 본 발명의 착체는 하기 화학식 (V)를 갖는 것이다:



[0117]

상기 식에서,

[0118]

각각의 X는 시그마 리간드이고, 바람직하게는 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0120]

R^x는 H 또는 C₁₋₄ 알킬 기이고;

[0121]

R³은, 하나 이상의 할로 기에 의해 임의적으로 치환되는, C₁₋₁₀ 탄화수소 기, 예컨대 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₁₀ 사이클로알킬 또는 C₃₋₁₀ 사이클로알케닐 기, 또는 C₆₋₁₀ 아릴, C₇₋₁₀ 알킬아릴 또는 C₇₋₁₀ 아릴알킬 기이고;

[0122]

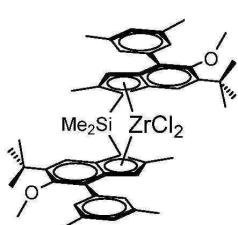
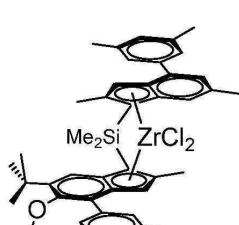
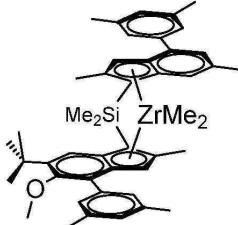
R^{6'}는 C₁₋₄ 선형 또는 분지형 하이드로카빌, 예컨대 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 이소부틸이다.

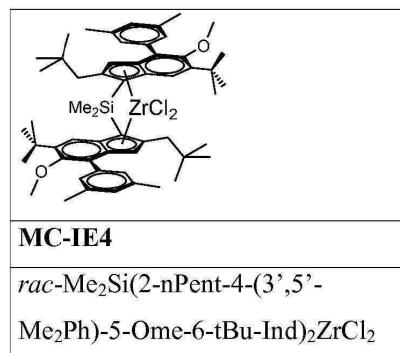
[0123]

화학식 (II) 내지 (V)에서, R³은 바람직하게는 C₁₋₆ 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 C₆₋₁₀ 아릴, 예컨대 선형 C₁₋₄ 알킬 기이다.

[0124]

본 발명의 특정 화합물은 다음을 포함한다.

		
MC-IE1	MC-IE2	MC-IE3
<i>rac</i> - <i>Me</i> ₂ <i>Si</i> (2-Me-4-(3,5-Me ₂ Ph)-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind) ₂ <i>ZrCl</i> ₂	<i>rac</i> - <i>Me</i> ₂ <i>Si</i> (2,6-Me ₂ -4-(3,5-Me ₂ Ph)Ind)(2-Me-4-(3,5-Me ₂ Ph)-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind) <i>ZrCl</i> ₂	<i>rac</i> - <i>Me</i> ₂ <i>Si</i> (2,6-Me ₂ -4-(3,5-Me ₂ Ph)Ind)(2-Me-4-(3,5-Me ₂ Ph)-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind) <i>ZrMe</i> ₂



[0125]

의심의 여지를 피하기 위해, 위에서 제공된 치환기의 임의의 더 좁은 정의는 임의의 다른 치환기의 임의의 다른 광범위하거나 좁은 정의와 조합될 수 있다.

[0126]

치환기의 더 좁은 정의가 제시되는 상기 개시 내용 전반에 걸쳐, 보다 좁은 정의는 본 출원의 다른 치환기의 모든 더 넓고 좁은 정의와 관련하여 개시된 것으로 간주된다.

[0127]

합성

[0128]

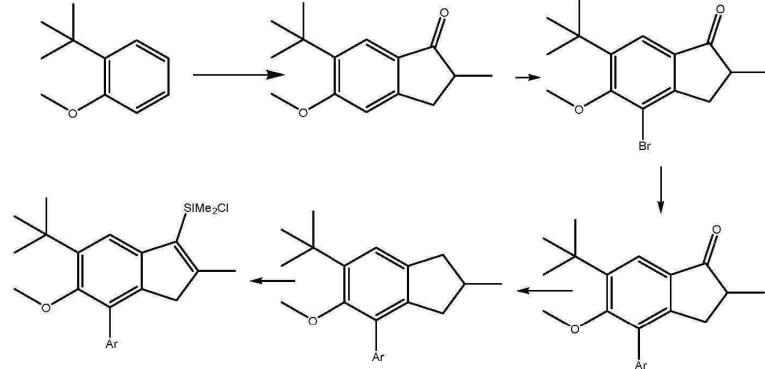
본 발명의 학제 및 따라서 촉매를 형성하는 데 필요한 리간드는 임의의 공정에 의해 합성될 수 있고, 숙련된 유기 화학자는 필요한 리간드 물질의 제조를 위한 다양한 합성 프로토콜을 고안할 수 있다.

[0129]

예를 들어, 다음과 같은 일반적인 합성 반응식을 사용할 수 있다.

[0130]

반응식 1



[0131]

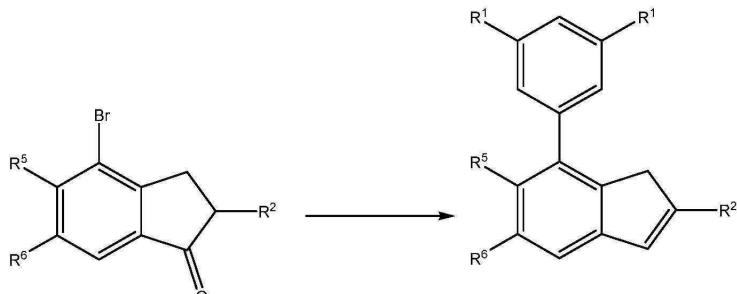
이 변형에 적합한 시약은 실시예 부분에 제시되어 있다.

[0132]

상기 반응식은 특정 화합물을 언급하지만, 여기에 표시된 일반적인 원리는 본 발명의 메탈로센에 적용된다. 리

간드가 비대칭인 경우, SiMe_2Cl_2 와의 통상적인 반응은, 이는 대칭 생성물을 유도하기 때문에 2 개의 리간드의 가교를 수행할 수 있다. 대신, 각 리간드는, 반응 화학 양론에 대한 제어와 함께 단계적으로 가교에 부착되어야 한다.

[0135] 일 실시양태에서, 본 발명의 메탈로센의 제조는, 촉매 및 2-메틸테트라하이드로푸란의 존재하에 필요한 3,5- \circ 치환된 페닐의 봉소산 유도체를 사용한 하기의 1 포트(one pot) 전환을 포함한다:



[0136]

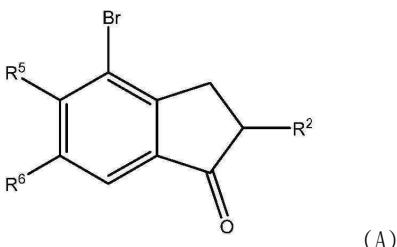
[0137] 따라서, 다른 측면에서, 본 발명은

[0138] (I) 하기 화학식 (A)의 화합물을 촉매 및 2-메틸테트라하이드로푸란의 존재하에 3,5- \circ -디- R^1 -페닐 봉소산과 반응 시켜 하기 화합물 (B)를 형성하는 단계; 및

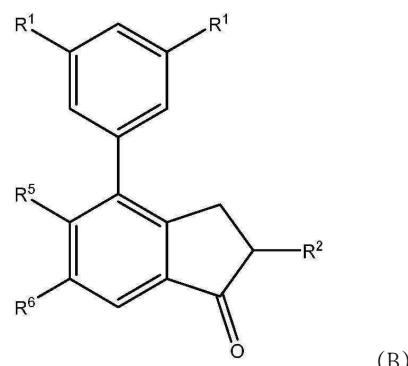
[0139] (II) 화합물 (B)를 2-메틸테트라하이드로푸란의 존재하에 예컨대 환원제, 예를 들면 나트륨 보로하이드라이드를 사용하여 환원시켜 하기 화합물 (C)를 형성하는 단계

[0140]

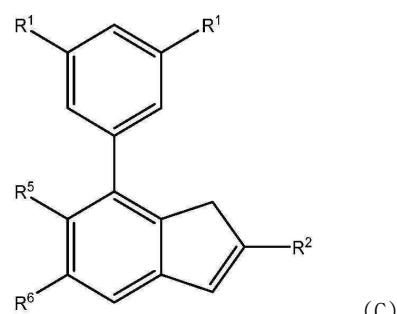
를 포함하는 1 포트 방법을 제공한다:



[0141]

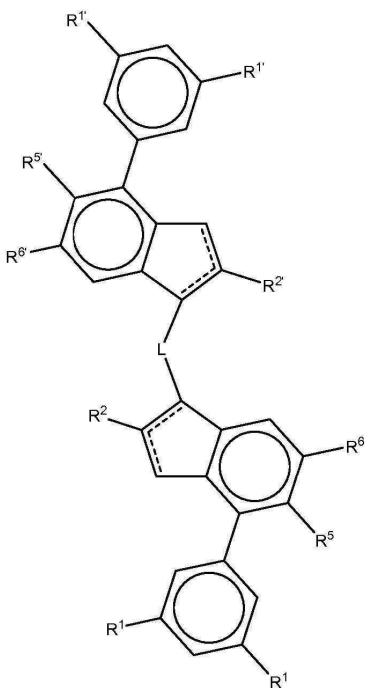


[0142]



[0143]

- [0144] 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 은 상기 정의된 바와 같다.
- [0145] 사용 된 촉매는 전형적으로 Pd 또는 Pt 촉매와 같은 전이 금속 촉매이다. 이상적으로는 $Pd(PtBu_3)_2$ 와 같은 Pd/Pt 혼합 촉매가 사용된다.
- [0146] 반응의 제 1 단계는, 약염기, 예를 들어 카보네이트, 예컨대 나트륨 카보네이트와 같은 약염기의 존재를 필요로 할 수 있다. 결정적으로, 2-메틸테트라하이드로푸란의 존재는 생성물의 수율을 최대화하는 것으로 여겨진다.
- [0147] 이 공정의 제 2 단계는, 환원제, 예컨대 나트륨 보로하이드라이드를 사용한 환원이다. 상기 반응은 "1 포트" 반응이기 때문에, 화합물 (B)는 단계들 사이에서 단리되지 않으며, 따라서 2-메틸테트라하이드로푸란은 단계 1로부터의 캐리 오버(carry over)로서 공정의 제 2 단계에도 존재한다. 알코올이 또한 제 2 단계에 첨가되어 반응을 향상시킬 수도 있다. 따라서, 1 포트라는 용어는, 화합물 (B)가 단계들 사이에서 단리되지 않음을 나타내기 위해 사용된다.
- [0148] 물은 공정의 제 1 단계에서 공용매로서 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 상기 공정의 단계 (II) 전에, 수상을 유기 상으로부터 분리하고, 유기 상을 상기 공정의 제 2 단계에서 사용 전에 건조시킬 수 있다.
- [0149] 상기 주어진 R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 및 화학식 (II) 내지 (V)에 의해 포함되는 바람직한 R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 옵션의 바람직한 정의가 본 실시양태에 적용된다.
- [0150] 상기 공정이 R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 을 특징으로 하는 리간드와 관련하여 기술되었지만, 변수 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{5'}$ 및 $R^{6'}$ 를 포함하는 리간드를 제조하기 위해 정확히 동일한 공정이 사용될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 이는 본 발명의 추가의 양태를 형성한다.
- [0151] 중간체
- [0152] 본 발명은 주로 촉매에 관한 것이지만, 본 발명의 착체 및 이들 착체를 형성하는데 사용된 리간드도 또한 신규하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명은 MX_2 배위가 제거되고 양성자가 인데닐로 되돌아가는 화학식 (I)의 착체 및 화학식 (I')의 리간드에 관한 것이다.
- [0153] 그러므로, 관심있는 리간드는 하기 화학식 (I')의 것이다:



- [0154]
- [0155] 상기 식에서, 치환기는 상기 정의된 바와 같고, 점선은 인데닐 고리의 탄소 1 및 2 또는 2 및 3 사이에 존재하는 이중 결합을 나타낸다. 따라서, 이 분자는 이중 결합 이성질체를 함유하는 것으로 이해될 것이다. 이중 결합 이성질체는, 이환형 고리의 1 및 2 개의 원자보다는 2 및 3 개의 원자 사이에 이중 결합이 위치하는 화합물을

의미한다. 시료에 하나 초과의 이중 결합 이성질체가 존재할 수 있다. 바람직한 리간드는 MX_2 배위가 제거되고 양성자가 인데닐로 되돌아 간, 전술된 착체의 유사체이다.

[0156] **조촉매**

[0157] 활성 촉매 종을 형성하기 위해서는 당업계에 공지된 조촉매를 사용하는 것이 일반적으로 필요하다. 메탈로센 촉매를 활성화시키는데 사용되는 유기 알루미늄 화합물 또는 보레이트와 같은, 13 족 금속의 하나 이상의 화합물을 포함하는 조촉매가 본 발명에 사용하기에 적합하다.

[0158] 본 발명의 올레핀 중합 촉매 시스템은, (i) 금속 이온이 본 발명의 리간드에 의해 배위된 착체; 및 (ii) 알루미늄 알킬 화합물(또는 다른 적절한 조촉매), 또는 그의 반응 생성물을 포함한다. 따라서, 조촉매는 바람직하게는 MAO와 같은 알루목산, 또는 MAO 이외의 알루목산이다.

[0159] 보레이트 조촉매가 또한 사용될 수 있다. 당업자는, 봉소계 조촉매가 사용되는 경우, 이와 TIBA와 같은 알루미늄 알킬 화합물과의 반응에 의해 착체를 예비 활성화시키는 것이 일반적임을 이해할 것이다. 이 절차는 잘 알려져 있으며, 임의의 적합한 알루미늄 알킬, 예를 들면, $Al(C_{1-6} \text{ 알킬})_3$ 을 사용할 수 있다.

[0160] 관심있는 봉소계 조촉매는 하기 화학식의 것을 포함한다:

[0161] BY_3

[0162] 상기 식에서,

[0163] Y는, 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 1 내지 약 20개의 탄소 원자의 알킬 기, 6 내지 약 15개의 탄소 원자의 아릴 기, 각각 알킬 라디칼 내 1 내지 10개의 탄소 원자 및 아릴 라디칼 내 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴, 아릴알킬, 할로알킬 또는 할로아릴, 또는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다. Y의 바람직한 예는 메틸, 프로필, 이소프로필, 이소부틸 또는 트리플루오로메틸, 불포화 기, 예컨대 아릴 또는 할로아릴, 예를 들면 페닐, 톨릴, 벤질 기, p-플루오로페닐, 3,5-디플루오로페닐, 펜타클로로페닐, 펜타플루오로페닐, 3,4,5-트리플루오로페닐, 및 3,5-디(트리플루오로메틸) 페닐이다. 바람직한 옵션은 트리플루오로보란, 트리페닐보란, 트리스(4-플루오로페닐) 보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐) 보란, 트리스(4-플루오로메틸페닐) 보란, 트리스(2,4,6-트리플루오로페닐) 보란, 트리스(펜타-플루오로페닐) 보란, 트리스(톨릴) 보란, 트리스(3,5-디메틸-페닐) 보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐) 보란 및/또는 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐) 보란이다.

[0164] 트리스(펜타플루오로페닐) 보란이 특히 바람직하다.

[0165] 그러나, 보레이트가 사용되는 것이 바람직하며, 즉 보레이트 3+ 이온을 함유하는 화합물이다. 이러한 이온성 조촉매는 바람직하게는 비-배위 음이온, 예컨대 테트라카스(펜타플루오로페닐) 보레이트 및 테트라페닐보레이트를 함유한다. 적합한 반대이온은 양성자화된 아민 또는 아닐린 유도체, 예컨대 메틸암모늄, 아닐리늄, 디메틸암모늄, 디에틸암모늄, N-메틸아닐리늄, 디페닐암모늄, N,N-디메틸아닐리늄, 트리메틸암모늄, 트리에틸암모늄, 트리-n-부틸암모늄, 메틸디페닐암모늄, 피리디늄, p-브로모-N,N-디메틸아닐리늄, 또는 p-니트로-N,N-디메틸아닐리늄이다.

[0166] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 바람직한 이온성 화합물은 하기를 포함한다:

[0167] 트리에틸암모늄테트라(페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(페닐)보레이트, 트리메틸암모늄테트라(톨릴)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(톨릴)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄테트라(디메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(4-플루오로페닐)보레이트,

[0168] N,N-디메틸사이클로헥실암모늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0169] N,N-디메틸벤질암모늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0170] N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트,

[0171] N,N-디아닐리늄테트라(페닐)보레이트,

[0172] N,N-디메틸아닐리늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0173] N,N-디(프로필)암모늄테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트,

- [0174] 디(사이클로헥실)암모늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,
- [0175] 트리페닐포스포늄테트라카이스(페닐)보레이트,
- [0176] 트리에틸포스포늄테트라카이스(페닐)보레이트,
- [0177] 디페닐포스포늄테트라카이스(페닐)보레이트,
- [0178] 트리(메틸페닐)포스포늄테트라카이스(페닐)보레이트,
- [0179] 트리(디메틸페닐)포스포늄테트라카이스(페닐)보레이트,
- [0180] 트리페닐카베늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는
- [0181] 폐로세늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트.
- [0182] 트리페닐카베늄테트라카이스(펜타플루오로페닐) 보레이트, N,N-디에틸메틸사이클로헥실암모늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는 N,N-디에틸메틸벤질암모늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트가 바람직하다.
- [0183] $B(C_6F_5)_3$, $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$, $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$ 또는 $Ni(CN)_4[B(C_6F_5)_3]_4^{2-}$ 의 사용이 특히 바람직하다.
- [0184] 적합한 조촉매의 양은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0185] **촉매 제조**
- [0186] 본 발명의 메탈로센 착체는 해당 기술분야에 잘 알려진 바와 같이, 예를 들어, 틀루엔 또는 지방족 탄화수소(즉, 용액 내에서 중합을 위해)와 같은 용매 중에서 올레핀을 중합하기 위한 촉매로서, 적합한 조촉매와 조합하여 사용될 수 있다. 바람직하게, 올레핀, 특히 프로필렌의 중합은 축합상 또는 기상에서 일어난다.
- [0187] 본 발명의 촉매는 지지된 형태 또는 지지되지 않은 형태로 사용될 수 있다. 사용되는 미립자 지지체 물질은 바람직하게는 실리카, 알루미나 또는 지르코니아 또는 혼합된 산화물(예컨대 실리카-알루미나)과 같은 유기 또는 무기 물질, 특히 실리카, 알루미나 또는 실리카-알루미나이다. 실리카 지지체의 사용이 바람직하다. 당업자는 메탈로센 촉매를 지지하는데 필요한 절차를 알고 있을 것이다.
- [0188] 특히 바람직하게는 상기 지지체는 예를 들어, WO94/14856(모빌(Mobil)), WO95/12622(보레알리스(Borealis)) 및 WO2006/097497에 기재된 것과 유사한 공정을 사용하여, 착체가 지지체의 기공에 담지될 수 있도록 하는 다공성 물질이다. 입자 크기는 중요하지 않지만 바람직하게는 5 내지 200 μm , 더 바람직하게는 20 내지 80 μm 이다. 지지체의 사용이 해당 기술분야에서 일반적이다.
- [0189] 특히 바람직하게는 상기 지지체는 예를 들어, WO94/14856(모빌(Mobil)), WO95/12622(보레알리스(Borealis)) 및 WO2006/097497에 기재된 것과 유사한 공정을 사용하여, 착체가 지지체의 기공에 담지될 수 있도록 하는 다공성 물질이다. 입자 크기는 중요하지 않지만 바람직하게는 5 내지 200 μm , 더 바람직하게는 20 내지 80 μm 이다. 지지체의 사용이 해당 기술분야에서 일반적이다.
- [0190] 다른 실시양태에서, 어떤 지지체도 전혀 사용되지 않는다. 이러한 촉매는 메탈로센(고체 또는 용액으로서)을 조촉매, 예를 들어 이전에 방향족에 용해된 메틸 알루미늄산 또는 보란 또는 보레이트 염과 접촉시킴으로써 틀루엔과 같은 방향족 용매 중 용액 중에서 제조할 수 있거나, 용해된 촉매 성분을 중합 매질에 순차적으로 첨가함으로써 제조될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 메탈로센(X가 알킬 또는 수소와 상이할 때)은 알킬과 1 : 1 내지 1 : 500, 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 250의 금속/알루미늄의 비율로 예비 반응되고, 이어서, 별도의 용기에서 또는 중합 반응기로 직접 방향족 용매에 용해된 보란 또는 보레이트 조촉매의 용액과 합친다. 바람직한 금속/붕소 비는 1 : 1 내지 1 : 100, 보다 바람직하게는 1 : 1 내지 1:10이다.
- [0191] 하나의 특히 바람직한 실시양태에서, 외부 담체는 사용되지 않지만 촉매는 여전히 고체 미립자 형태로 제공된다. 따라서, 불활성 유기 또는 무기 담체와 같은 외부 지지체 물질, 예를 들어 전술한 바와 같은 실리카가 사용되지 않는다.
- [0192] 고체 형태이지만 외부 담체를 사용하지 않는 본 발명의 촉매를 제공하기 위해, 액체/액체 에멀젼 시스템이 사용되는 경우가 바람직하다. 상기 공정은 용매에 촉매 성분 (i) 및 (ii)의 분산시키는 단계, 및 상기 분산된 액체를 고형화하여 고체 입자를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0193] 특히, 상기 방법은 하나 이상의 촉매 성분의 용액을 제조하는 단계; 상기 하나 이상의 촉매 성분이 분산상의 액

적 내에 존재하는 에멀젼을 형성하기 위해 용매에 상기 용액을 분산시키는 단계; 외부 미립자 다공성 지지체 없이, 분산된 액적 내의 촉매 성분을 고정시켜 상기 촉매를 포함하는 고체 입자를 형성하는 단계, 및 임의적으로 상기 입자를 회수하는 단계를 포함한다.

[0194] 상기 공정은, 개선된 형태, 예를 들어 사전결정된 구형, 표면 특성 및 입자 크기를 갖고, 무기 산화물(예를 들어, 실리카)과 같은 추가된 외부 다공성 지지체 물질을 사용하지 않고, 활성 촉매 입자의 제조를 가능하게 한다.

[0195] 상기 용어 "하나 이상의 촉매 성분의 용액을 제조하는 단계"는 촉매 형성 화합물들이 비혼화성 용매에 분산된 하나의 용액 중에서 혼합되거나, 또는 촉매 각각의 형성 화합물 부분에 대한 적어도 두 개의 개별 촉매 용액이 제조된 다음 용매에 연속적으로 분산되는 것을 의미한다.

[0196] 바람직한 촉매 형성방법에서는 상기 촉매의 각각의 부분에 대한 적어도 두 개의 개별 용액이 제조된 다음 비혼화성 용매로 연속적으로 분산된다.

[0197] 더 바람직하게는, 전이 금속 화합물 및 조촉매를 포함하는 착체의 용액을 상기 용매와 혼합하여 에멀젼을 형성하고, 이때 비활성 용매는 연속 액체상을 형성하고 촉매 성분을 포함하는 용액은 분산된 액적의 형태로 분산상(비연속상)을 형성한다. 이후 상기 액적을 고형화하여 고체 촉매 입자를 형성하고, 상기 고체 입자를 액체로부터 분리하여 임의적으로 세척 및/또는 건조한다. 연속상을 형성하는 용매는 적어도 분산 단계 중에 사용된 조건(예를 들어, 온도)에서 상기 촉매 용액에 대해 비혼화성일 수 있다.

[0198] 상기 표현 "촉매 용액과 비혼화성인"은 용매(연속상)가 분산상 용액과 완전히 혼화될 수 없거나 부분적으로 혼화될 수 없는(즉, 완전히 혼화성인 것은 아님)을 의미한다.

[0199] 바람직하게는, 상기 용매는 제조될 촉매 시스템의 화합물에 대하여 비활성이다. 필요한 공정의 모든 설명은 본원에 참조로 인용하는 W003/051934에서 찾을 수 있다.

[0200] 상기 비활성 용매는 적어도 분산 단계 중에 사용된 조건(예를 들어, 온도)에서 화학적으로 비활성이어야 한다. 바람직하게는, 상기 연속상의 용매는 그 안에 용해된 촉매 형성 화합물의 유의적인 양을 포함하지 않는다. 따라서, 상기 촉매의 고체 입자는, 분산상으로부터 생성된 화합물로부터의 액적에서 형성된다(즉, 연속상에 분산된 용액 중의 에멀젼으로 제공된다).

[0201] 상기 용어 "고정화" 및 "고형화"는 본원에서 동일 목적으로, 즉 실리카와 같은 외부 다공성 미립자 담체 없이 자유 유동 고체 촉매 입자를 형성하기 위해, 호환적으로 사용된다. 그러므로 상기 고형화는 액적 내에서 일어난다. 상기 단계는 상기 W003/051934에 기재된 다양한 방법으로 이루어질 수 있다. 바람직하게는 고형화는 고형화를 야기하는 온도 변화와 같이 에멀젼 시스템에 대한 외부 자극으로 인해 야기된다. 따라서 상기 단계에서 촉매 성분(들)은 형성된 고체 입자 내에 "고정된" 채로 남아있다. 촉매 성분중 하나 이상이 고형화/고정화 반응에 참여하는 것도 가능하다.

[0202] 따라서, 사전결정된 입자 크기 범위를 가지는, 조성적으로 균일한 고체 입자가 수득될 수 있다.

[0203] 또한, 본 발명의 촉매 입자의 입자 크기는 용액 내의 액적의 크기에 의해 조절될 수 있고, 균일한 입자 크기 분포를 가지는 구형 입자가 수득할 수 있다.

[0204] 본 발명은 또한, 고체 입자의 제조가 1-포트(one-pot) 공정으로 수행될 수 있으므로 산업적으로도 이점이 있다. 촉매의 제조에는 연속적 또는 반연속적 공정 또한 가능하다.

분산상

[0206] 이중상 에멀젼 시스템 제조에 대한 원리는 화학 기술분야에 공지되어 있다. 따라서, 이중상 액체 시스템을 형성하기 위해, 촉매 성분(들)의 용액 및 연속 액체상으로서 사용된 용매는 본질적으로 적어도 분산 단계에서는 혼화되지 않아야 한다. 이는 공지된 방식, 예를 들어 상기 두 가지의 액체 및/또는 분산 단계의 온도/이에 따른 고형화 단계 선택에 의해 달성될 수 있다.

[0207] 촉매 성분(들)의 용액을 형성하기 위해 용매가 사용될 수 있다. 상기 용매는 상기 촉매 성분(들)을 용해시키도록 선택될 수 있다. 상기 용매는 바람직하게는, 선형 또는 분자형 지방족, 지환족, 또는 방향족 탄화수소, 예컨대 선형 또는 환형 알칸, 방향족 탄화수소 및/또는 할로겐 함유 탄화수소와 같은 임의적으로 치환되는 탄화수소를 포함하는, 해당 기술분야에 사용되는 것과 같은 유기 용매일 수 있다.

- [0208] 방향족 탄화수소의 예는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 부틸벤젠 및 자일렌이다. 톨루엔이 바람직한 용매이다. 상기 용액은 하나 이상의 용매를 포함할 수 있다. 상기 용매는 에멀젼 형성을 용이하게 하기 위해 사용될 수 있고, 보통은 고형화된 입자의 부분을 형성하지 않으나, 예를 들어 연속상과 함께 고형화 단계 이후에 제거된다.
- [0209] 달리, 용매는 고형화에 참여할 수 있으며, 예를 들어, 40°C 초과, 적절하게 70°C 초과, 예를 들어, 80°C 또는 90°C 초과의 높은 용융점을 가지는 비활성 탄화수소(왁스)가, 형성된 액적 내에 촉매 화합물을 고정화시키기 위해 분산상의 용매로서 사용될 수 있다.
- [0210] 다른 실시양태에서, 상기 용매는 액체 단량체, 예를 들어 "예비중합" 고정화 단계에서 중합되도록 디자인된 액체 올레핀 단량체로 부분적으로 또는 전체적으로 이루어진다.
- [0211] **연속상**
- [0212] 연속 액체상 형성에 사용된 용매는 단일 용매 또는 다른 용매들의 혼합물이고, 적어도 분산단계에서 사용된 조건(예를 들어, 온도)에서 촉매 성분의 용액과 혼화되지 않을 수 있다. 바람직하게는 상기 용매는 상기 화합물에 대하여 비활성이다.
- [0213] 상기 "상기 화합물에 대하여 비활성"이라는 표현은 본원에서 연속상의 용매가 화학적으로 비활성인(즉 촉매 형성 성분과 화학적 반응이 일어나지 않는) 것을 의미한다. 따라서 상기 촉매의 고체 입자는, 분산상으로부터 생성된 화합물로부터의 액적으로 형성되고, 이는 즉, 연속상내로 분산된 용액 중의 에멀젼이 제공된다.
- [0214] 고체 촉매 형성을 위해 사용된 촉매 성분은 연속 액체상의 용매에 용해되지 않는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 촉매 성분은 본질적으로 상기 연속상 형성 용매에서 불용성이다.
- [0215] 고형화는 본질적으로 상기 액적이 형성된 후에 일어난다. 즉 고형화는 예를 들어, 액적 내에 존재하는 화합물 간의 고형화 반응의 유발에 의해 액적 내에서 이루어질 수 있다. 또한, 일부 고형화제가 시스템에 별도로 첨가될지라도, 이는 액적상 내에서 반응하고 촉매 형성 성분은 연속상으로 들어가지 않는다.
- [0216] 본원에 사용된 상기 "에멀젼"은 이중- 및 다중상 시스템을 모두 포함한다.
- [0217] 바람직한 실시양태에서 연속상을 형성하는 용매는, 할로겐화된 유기 용매 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 불화된 유기 용매 및 특히 반불화된(semi), 고도로 불화된 또는 과불화된 유기 용매 및 이의 작용화된 유도체를 포함하는 비활성 용매이다. 상기 언급된 용매의 예는, 알칸, 알켄 및 사이클로알칸과 같은 반불화된, 고도로 불화된 또는 과불화된 탄화수소, 예를 들어, 과불화된 에터와 같은 에터, 및 아민, 특히 삼급 아민, 및 이의 작용화된 유도체이다. 반불화된, 고도로 불화된 또는 과불화된, 특히 과불화된 탄화수소, 예를 들어 C₃-C₃₀, 예컨대 C₄-C₁₀의 과불화탄화수소가 바람직하다. 적합한 과불화알칸 및 과불화사이클로알칸의 특정한 예는 과불화-헥산, -헵탄, -옥탄 및 -(메틸사이클로헥산)을 포함한다. 반불화된 탄화수소는 특히 과불화알킬-알칸과 같은 반불화된 n-알칸과 관련된다.
- [0218] "반불화된" 탄화수소는 또한 -C-F 및 -C-H의 블록이 교대로 존재하는 탄화수소를 포함할 수 있다. "고도로 불화된"은 다수의 -C-H 단위가 -C-F 단위로 대체된 것을 의미한다. "과불화된"은 모든 -C-H 단위가 -C-F 단위로 대체된 것을 의미한다. 문헌[A. Enders and G. Maas in "Chemie in unserer Zeit", 34. Jahrg. 2000, Nr. 6, and of Pierandrea Lo Nostro in "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, Elsevier Science] 참조.
- [0219] **분산 단계**
- [0220] 에멀젼은 당해 기술분야에 알려진 임의의 방법, 예컨대 혼합하는 방법, 예를 들어, 상기 용액을 연속상을 형성하는 상기 용매와 격렬히 교반하는 방법 또는 혼합밀(mixing mill) 사용, 또는 초음파 사용, 또는 먼저 균질한 시스템을 형성한 후 시스템의 온도를 변화시킴으로써 이중상 시스템으로 상변화시켜 액적을 생성하여 에멀젼을 제조하는 상변화법에 의해 형성될 수 있다.
- [0221] 상기 이중상 상태는 에멀젼 형성 단계 및 고형화 단계에서, 예를 들어, 적절한 교반 하에 유지된다.
- [0222] 부가적으로, 에멀젼의 형성 및/또는 안정성을 촉진하기 위해 에멀젼화제/에멀젼 안정화제가 바람직하게는 해당 기술분야에 알려진 방식으로 사용될 수 있다. 상기 목적을 위해, 예를 들어, 계면활성제, 예를 들어 탄화수소계 부류(예를 들어 10,000 이하의 분자량을 갖고 임의적으로 헤테로원자(들)이 개재되어 있는 중합체성 탄화수소를

포함함), 바람직하게는 예를 들어, -OH, -SH, NH₂, NR"₂, -COOH, -COONH₂, 알켄의 산화물, -CR"=CH₂(여기서 R"은 수소, 또는 C₁-C₂₀ 알킬, C₂₋₂₀-알케닐 또는 C₂₋₂₀-알키닐 기이다), 옥소-기, 환형 에터 및/또는 알콕시 또는 카르복실산 알킬 에스터 기와 같은 상기 기의 반응성 유도체로부터 선택되는 작용기를 임의적으로 가지는 반불화된 또는 고도로 불화된 탄화수소와 같은 할로겐화된 탄화수소, 또는 바람직하게는 작용화된 말단을 가지는 반불화된, 고도로 불화된, 또는 과불화된 탄화수소가 사용될 수 있다. 에멀젼의 형성을 용이하게 하고 에멀젼을 안정화시키기 위해 상기 계면활성제는 에멀젼의 분산상을 형성하는 촉매 용액에 첨가될 수 있다.

[0223] 달리, 에멀젼화 및/또는 에멀젼 안정화 보조제도 적어도 하나의 작용기를 가지는 계면활성제 전구체와 상기 작용기와 반응하는 화합물과의 반응에 의해 형성될 수 있고 촉매 용액 또는 연속상을 형성하는 용매에 존재할 수 있다. 수득한 반응 생성물은 형성된 에멀젼 시스템에서 실제적인 에멀젼화 보조제 및/또는 안정화제로 작용한다.

[0224] 상기 반응 생성물 형성에 사용가능한 계면활성제 전구체의 예는, -OH, -SH, NH₂, NR"₂, -COOH, -COONH₂, 알켄의 산화물, -CR"=CH₂(여기서 R"는 수소, 또는 C₁-C₂₀ 알킬, C₂₋₂₀-알케닐 또는 C₂₋₂₀-알키닐 기이다), 옥소-기, 3 내지 5개의 고리 원자를 가지는 환형 에터, 및/또는 상기 기의 반응성 유도체(예컨대 알콕시 또는 카르복실산 알킬 에스터 기)으로부터 선택된 적어도 하나의 작용기를 포함하는 공지된 계면활성제, 예를 들어, 하나 또는 이상의 상기 작용기를 포함하는 반불화된, 고도로 불화된 또는 과불화된 탄화수소를 포함한다. 바람직하게는, 상기 계면활성제 전구체는 상기에서 정의한 바와 같은 말단 작용기를 가진다.

[0225] 상기 계면활성제 전구체와 반응하는 화합물은 바람직하게는 촉매 용액에 포함되고, 추가의 첨가제이거나 또는 촉매 형성 화합물 중 하나 이상일 수 있다. 상기 화합물은 예를 들어, 13족의 화합물(예를 들어, MAO 및/또는 알루미늄 알킬 화합물 및/또는 전이 금속 화합물)이다.

[0226] 계면활성제 전구체가 사용되는 경우, 이는 전이 금속 화합물의 첨가 이전에 촉매 용액의 화합물과 먼저 반응되는 것이 바람직하다. 일 실시양태에서, 예를 들어 고도로 불화된 C_{1-n}(적절하게 C₄₋₃₀- 또는 C₅₋₁₅) 알코올(예를 들어, 고도로 불화된 햅탄올, 옥탄올 또는 노나놀), 산화물(예를 들어, 프로펜옥사이드) 또는 아크릴레이트 에스터가 조촉매와 반응하여 "실제적인" 계면활성제를 형성한다. 이후, 추가량의 조촉매 및 전이 금속 화합물이 상기 용액에 첨가되고 수득한 용액은 연속상을 형성하는 용매로 분산된다. 상기 "실제적인" 계면활성제 용액은 분산 단계 이전에 또는 분산된 시스템에서 제조될 수 있다. 상기 용액이 분산 단계 이전에 제조될 경우, 이후, 제조된 "실제적인" 계면활성제 용액 및 전이 금속 용액은, 연속적으로(예를 들어 계면활성제 용액 먼저)비혼화성 용매에 분산되거나, 분산 단계 이전에 함께 혼합될 수 있다.

고형화

[0228] 분산된 액적 내의 촉매 성분(들)의 고형화는 다양한 방법, 예를 들어, 액적 내에 존재하는 화합물의 반응 생성물을 형성하는 고체 촉매의 형성을 야기 또는 가속화시키는 것에 의해 수행될 수 있다. 이는, 시스템의 온도 변화와 같은 외부 자극과 함께 또는 외부 자극 없이, 사용된 화합물 및/또는 원하는 고형화 속도에 따라 수행될 수 있다.

[0229] 특히 바람직한 실시양태에서, 상기 고형화는 에멀젼 시스템이 형성된 이후에 시스템에 온도 변화와 같은 외부 자극을 가하는 것에 의해 수행된다. 온도 차이는 전형적으로, 예를 들어, 5 내지 100°C, 예컨대 10 내지 100°C 또는 20 내지 90°C, 예컨대 50 내지 90°C이다.

[0230] 에멀젼 시스템은 분산된 시스템에서 빠른 고형화를 야기시키기 위해 빠른 온도 변화를 겪을 수 있다. 분산상은 예를 들어, 액적 내의 성분(들)의 즉각적인 고형화를 달성하기 위해 즉각적으로(밀리초 내지 수초내) 온도변화를 겪을 수 있다. 성분의 원하는 고형화에 필요한 적절한 온도 변화, 즉, 에멀젼 시스템의 온도의 증가 또는 감소는 특정한 범위로 제한되지 않으나 자연적으로 에멀젼 시스템, 즉, 사용된 화합물 및 이의 농도/비뿐만 아니라 사용된 용매에 의존하고 이에 따라 선택된다. 원하는 고형화를 유도하기 위해, 충분한 가열 또는 냉각 효과를 분산된 시스템에 제공하기 위한 임의의 기술이 사용될 수 있음을 자명하다.

[0231] 일 실시양태에서 상기 가열 또는 냉각 효과는, 특정한 온도를 가지는 에멀젼 시스템을 현저히 다른 온도(예를 들어, 상기에 언급한 바와 같은 온도)를 가지는 비활성 수용 매질(receiving medium)로 이동시킴에 의해 수득하고, 이를 통해 상기 에멀젼 시스템의 온도 변화는 액적의 빠른 고형화를 야기시키기에 충분하다. 상기 수용 매질은 가스, 예를 들어, 공기, 또는 액체, 바람직하게는 용매, 또는 두 개 또는 그 이상의 용매의 혼합물일 수 있으며, 이때 상기 촉매 성분(들)은 비혼화성이고, 수용 매질은 촉매 성분(들)에 대하여 비활성이다. 예를

들어, 상기 수용 매질은 제 1 예열전 형성 단계에서 연속상으로서 사용된 동일한 비혼화성 용매를 포함한다.

[0232] 상기 용매는 단독으로 또는 지방족 또는 방향족 탄화수소(예컨대 알칸)와 같은 다른 용매와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 바람직하게는 수용 매질로서 불화된 용매가 사용되고, 이는 예열전 형성시의 연속상(예를 들어, 과불화된 탄화수소)과 동일할 수 있다.

[0233] 또한, 상기 온도 차이는 예열전 시스템의 점진적인 가열, 예를 들어, 분당 10°C 이하, 바람직하게는 분당 0.5 내지 6°C 및 더 바람직하게는 분당 1 내지 5°C에 의해 달성될 수 있다.

[0234] 예를 들어, 탄화수소 용매의 용융액(melt)이 분산상의 형성에 사용된 경우, 상기 액적의 고형화는 상기 연급된 온도 차이를 사용한 시스템의 냉각에 의해 이루어질 수 있다.

[0235] 바람직하게는, 예열전 형성에 사용 가능한 “하나의 상” 변화를, 역시 분산된 시스템의 온도 변화를 일으킴으로써, 예열전 시스템의 액적 내의 활성 성분을 촉매반응으로 고형화하는데 사용할 수 있고, 이로써 액적에 사용된 용매가 연속상, 바람직하게는 상기에 정의된 바와 같은 플루오르성 연속상과 혼화성으로 되어 액적이 용매 결핍 상태가 되고 “액적” 내에 남아있는 고형화 성분이 고형화되기 시작한다. 따라서, 고형화 단계를 제어하기 위해, 불혼화성(immiscibility)은 용매 및 조건(온도)에 대해서 조절될 수 있다.

[0236] 예를 들어, 불소 함유 용매와 유기 용매의 불혼화성은 문헌으로부터 찾을 수 있고 당업자에 의해 선택될 수 있다. 또한 상변화에 필요한 임계적 온도는 문헌으로부터 수득하거나 해당 기술분야에 알려진 방법, 예를 들어, 힐데브란트-스캐챠드 이론(Hildebrand-Scatchard-Theorie)을 이용하여 결정될 수 있다. 상기에서 인용된 문헌 [A. Enders and G. and of Pierandrea Lo Nostro]도 참조 가능하다.

[0237] 본 발명에 따르면, 상기 액적의 전체 또는 단지 일부가 고체 형태로 변환될 수 있다. “고형화된” 액적의 크기는 본래 액적의 크기에 비해 더 작거나 더 클 수 있다(예를 들어, 예비중합에 사용된 단량체의 양이 상대적으로 크다면).

[0238] 회수된 고체 촉매 입자는 올레핀의 중합공정에서 선택적인 세척 단계 이후에 사용될 수 있다. 또한, 분리되고 선택적으로 세척된 고체 입자는 중합 단계에 사용하기 이전에 입자에 존재하는 용매를 제거하기 위해 건조될 수 있다. 상기 분리 및 선택적인 세척 단계는 알려진 방식, 예를 들어, 여과 및 적절한 용매에 의한 고체의 후속 세척에 의해 이루어질 수 있다.

[0239] 입자의 액적 형태는 실질적으로 유지될 수 있다. 형성된 입자는 1 내지 500 μm , 예를 들어, 5 내지 500 μm , 유리하게는 5 내지 200 μm 또는 10 내지 150 μm 의 평균 크기 범위를 가질 수 있다. 심지어 5 내지 60 μm 의 평균 크기 범위가 가능하다. 상기 크기는 중합에 사용된 촉매에 따라 선택될 수 있다. 유리하게는, 상기 입자는 본질적으로 구형이며, 이는 낮은 공극률 및 낮은 표면적을 가진다.

[0240] 용액의 형성은 0-100°C, 예를 들어, 20-80°C의 온도에서 이루어질 수 있다. 상기 분산 단계는 -20°C-100°C, 예를 들어 약 -10-70°C, 예컨대 -5 내지 30°C, 예를 들어 약 0°C에서 이루어질 수 있다.

[0241] 상기 수득한 분산상에 상기 정의된 바와 같은 예열전화제가 액적 형성을 증진/안정화시키기 위해 첨가될 수 있다. 액적 내의 촉매 성분의 고형화는 바람직하게는 혼합물의 온도를, 예를 들어, 0°C 온도에서 100°C까지, 예를 들어 60-90°C까지, 예를 들어 점진적으로 1 내지 180분, 예를 들어 1-90분 또는 5-30분 동안 또는 빠른 열 변화로 상승시키는 것에 의해 이루어진다. 가열시간은 반응기의 크기에 의존한다.

[0242] 바람직하게는 60 내지 100°C, 바람직하게는 약 75 내지 95°C(용매의 끓는점 이하)에서 수행되는 고형화 단계 동안에, 상기 용매는 바람직하게는 제거될 수 있고, 선택적으로 상기 고체는 세척 용액으로 세척되고, 세척 용액은 상기에서 정의된 바와 같은 및/또는 당해 기술분야에서 사용되는 바와 같은 임의의 용매 또는 용매들의 혼합물, 바람직하게는 펜탄, 헥산 또는 헵탄과 같은 탄화수소, 적합하게는 헵탄일 수 있다. 상기 세척된 촉매는 건조될 수 있거나 오일 내로 슬러리화 되어 중합공정에서 촉매-오일 슬러리로서 사용될 수 있다.

[0243] 제조단계의 전체 또는 일부는 연속적인 방식으로 수행될 수 있다. 예열전화/고형화 방법을 통해 제조된 고체 촉매 유형의 연속적 또는 반연속적 제조 방법의 원리를 기재한 WO2006/069733를 참조할 수 있다.

촉매 오프-라인 예비중합

[0245] 외부 지지체 물질이 사용되지 않는("자가-지지된" 촉매라고도 불림) 불균일 촉매의 사용은 단점으로서, 중합 매질에서 어느 정도 용해되는 경향을 가질 수 있고, 즉, 일부 활성 촉매 성분이 슬러리 중합 동안 촉매 입자로부터 침출되어, 촉매의 본래의 양호한 형태가 손실될 수 있다. 이러한 침출된 촉매 성분은 중합 반응 동안 문제를

일으킬 가능성이 매우 높다. 따라서, 침출된 성분의 양은 최소화되어야하며, 즉 모든 촉매 성분은 비균질 형태로 유지되어야 한다.

[0246] 또한, 자가-지지된 촉매는, 촉매 시스템에서의 다양한 촉매 활성 종으로 인해, 생성물 물질의 용융을 야기할 수 있는 중합 개시시에 고온을 발생시킨다. 두 효과, 즉 촉매 시스템의 부분 용해 및 열 생성은 중합체 물질 형태의 파울링, 쉬팅(sheeting) 및 열화를 야기할 수 있다.

[0247] 고 활성 또는 침출과 관련된 가능한 문제점을 최소화하기 위해, 중합 공정에서 촉매를 사용하기 전에 촉매를 "오프-라인 예비중합"시키는 것이 바람직하다.

[0248] 이 점에서, 오프-라인 예비중합은 촉매 제조 공정의 일부이며, 고체 촉매가 형성된 후에 수행되는 단계임을 유의해야 한다. 촉매 오프 라인 예비중합 단계는, 예비중합 단계를 포함하는 실제 중합 공정 구성의 일부가 아니다. 촉매 오프 라인 예비중합 단계 후에, 고체 촉매는 중합에 사용될 수 있다.

[0249] 촉매 "오프 라인 예비중합"은 액체-액체 예열전 공정의 고형화 단계 후에 일어난다. 예비중합은 WO 2010/052263, WO 2010/052260 또는 WO 2010/052264에 기술된 것과 같은 당업계에 기재된 공지된 방법에 의해 일어날 수 있다. 본 발명의 이러한 측면의 바람직한 실시양태가 여기에 기재되어 있다.

[0250] 촉매 오프-라인 예비중합 단계에서 단량체로서, 바람직하게는 알파-올레핀이 사용된다. 바람직한 C_2-C_{10} 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-노넨, 1-데센, 스티렌 및 비닐사이클로헥센이 사용된다. 가장 바람직한 알파-올레핀은 에틸렌 및 프로필렌, 특히 프로필렌이다.

[0251] 촉매 오프-라인 예비중합은 기상 또는 불활성 희석제, 전형적으로 오일 또는 불화된 탄화수소, 바람직하게는 불화된 탄화수소 또는 불화된 탄화수소 혼합물 중에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 과불화된 탄화수소가 사용된다. 이러한 (과)불화된 탄화수소의 용점은 전형적으로 0 내지 140°C, 바람직하게는 30 내지 120°C, 예컨대 50 내지 110°C의 범위이다.

[0252] 촉매 오프 라인 예비중합이 불화된 탄화수소에서 수행되는 경우 예비중합 단계의 온도는 예를 들어 70°C 미만, 예컨대 -30 내지 70°C, 바람직하게는 0 내지 65°C, 보다 바람직하게는 20 내지 55°C의 범위이다. 반응 용기 내의 압력은 촉매 용기 내로의 공기 및/또는 수분의 최종 침출을 최소화하기 위해 대기압보다 높은 것이 바람직하다. 바람직하게는 압력은 1 내지 15 bar, 바람직하게는 2 내지 10 bar의 범위이다. 반응 용기는 바람직하게는 질소 또는 아르곤 또는 이와 유사한 대기 하에서 비활성 분위기에서 유지된다.

[0253] 오프 라인 예비중합은 예비중합체 단계 전에 중합체 매트릭스의 중량/고체 촉매의 중량으로 정의된 원하는 예비중합도가 될 때까지 계속된다. 그 정도는 25 미만, 바람직하게는 0.5 내지 10.0, 보다 바람직하게는 1.0 내지 8.0, 가장 바람직하게는 2.0 내지 6.0이다.

[0254] 오프-라인 촉매 예비중합 단계의 사용은 촉매 성분의 침출을 최소화하여 국부적인 과열을 최소화하는 이점을 제공한다.

[0255] 오프-라인 예비중합 후, 촉매를 단리하고 저장할 수 있다.

중합

[0257] 본 발명의 촉매를 사용하여 중합된 올레핀은 바람직하게는 프로필렌이다. 본 발명의 촉매는 폴리프로필렌 중합체(이의 공중합체 또는 단독중합체)의 제조에 사용하기에 특히 적합하다.

[0258] 프로필렌에 대한 공단량체는 에틸렌 또는 고급 올레핀, 예컨대 C4-C12 올레핀, 예를 들면 1-부텐, 1-헥센, 1-옥тен 또는 이들의 임의의 혼합물, 보다 바람직하게는 에틸렌 또는 헥센이다. 공중합체가 프로필렌 에틸렌 공중합체인 것이 특히 바람직하다. 이러한 중합체에서의 에틸렌 함량은 중합체의 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 특히, 본 발명의 촉매는, 프로필렌 단독중합체 또는 공단량체로서의 에틸렌과 프로필렌 랜덤 공중합체 또는 프로필렌-헥센 공중합체를 제조하는데 사용된다.

[0259] 본 발명의 방법에서의 중합은 통상의 중합 기술을 사용하는 하나 이상의, 예를 들어, 1, 2 또는 3개의 중합 반응기, 예컨대 기상, 용액상, 슬러리 또는 벌크 중합 또는 이들의 조합, 예를 들면 슬러리 및 하나 이상의 기상 반응기의 조합에서 수행될 수 있다.

[0260] 슬러리 반응기의 프로필렌 중합의 경우, 반응 온도는 일반적으로 60 내지 110°C(예: 60 내지 90°C)이며, 반응기 압력은 일반적으로 5 내지 80bar (예: 20 내지 60 bar)이고, 체류 시간은 일반적으로 0.1 내지 5 시간 (예: 0.3

내지 2 시간)의 범위일 것이다. 단량체는 보통 반응 매질로서 사용된다.

[0261] 기상 반응기의 경우, 사용되는 반응 온도는 일반적으로 60 내지 115°C (예: 70 내지 110°C)이고, 반응기 압력은 일반적으로 10 내지 25bar이며, 체류 시간은 일반적으로 0.5 내지 8 시간(예컨대, 0.5 내지 4 시간)일 것이다. 사용되는 기체는 임의적으로 질소 또는 프로판과 같은 비-반응성 기체와의 혼합물로서의 단량체일 것이다. 실제 중합 단계 및 반응기 이외에, 상기 공정은 예비중합 단계 및 당업계에 공지된 반응기 처리 단계 이후의 임의의 추가 중합 단계를 포함할 수 있다.

[0262] 용액 중합의 경우, 지방족 또는 방향족 용매를 사용하여 단량체 및 중합체를 용해시킬 수 있으며, 중합 온도는 일반적으로 80 내지 200°C(예를 들어, 90 내지 150°C)일 것이다.

[0263] 일반적으로, 사용되는 촉매의 양은 촉매의 성질, 반응기 유형 및 조건 및 중합체 생성물에 대해 요구되는 특성에 좌우될 것이다. 당해 분야에 잘 공지된 바와 같이, 수소는 중합체의 분자량을 조절하는데 사용될 수 있다.

[0264] 본 발명의 메탈로센 촉매는 우수한 촉매 활성 및 우수한 공단량체 반응을 갖는다. 촉매는 또한 높은 중량 평균 분자량 M_w 의 중합체를 제공할 수 있다.

[0265] 또한, 본 발명의 메탈로센 촉매의 랜덤 공중합 거동은, 에틸렌으로의 사슬 전달의 감소된 경향을 나타낸다. 본 발명의 메탈로센으로 수득된 중합체는 정상 입자 형태를 갖는다.

[0266] 그러므로, 일반적으로 본 발명의 촉매는 하기를 제공할 수 있다:

[0267] - 벌크 프로필렌 중합에서의 높은 활성;

[0268] - 매우 높은 분자량 능력;

[0269] - 프로필렌 공중합체에 개선된 공단량체 혼입;

[0270] - 양호한 중합체 형태.

[0271] 청구된 촉매가 고 분자량을 갖는 중합체를 형성할 수 있다는 것이 본 발명의 특징이다. 이러한 특징은, 상업적으로 흥미로운 중합 온도, 예를 들면, 60°C 이상에서 달성될 수 있다. 본 발명의 바람직한 특징은, 본 발명의 촉매가 적어도 60°C, 바람직하게는 적어도 65°C, 예컨대 적어도 70°C의 온도에서 프로필렌을 중합시키는데 사용된다는 것이다.

[0272] 본 발명의 촉매를 사용하여 제조된 중합체의 M_w 는 200,000 초과, 바람직하게는 250,000 이상, 예를 들면 350,000 이상일 수 있다. 500,000 초과의 값도 또한 달성되었다. M_w/M_n 값은 일반적으로 낮고, 예컨대 4 미만, 3.5 미만 또는 3 미만이다.

[0273] 본 발명의 메탈로센에 의해 제조된 폴리프로필렌은, 공단량체 함량 및/또는 MFR 조절제로서 사용되는 수소의 사용 및 양에 따라 0.1 내지 100 g/10 분 범위의 MFR_{21} 값으로 제조될 수 있다. (230°C/21.6 kg 하중, ISO1133에 따라 측정된 MFR_{21}).

[0274] 다른 실시양태에서, 본 발명의 메탈로센에 의해 제조된 폴리프로필렌은, 공단량체 함량 및/또는 MFR 조절제로서 사용되는 수소의 사용 및 양에 따라 0.1 내지 50 g/10 분 범위의 MFR_2 값으로 제조될 수 있다. (230°C/2.16 kg 하중, ISO1133에 따라 측정된 MFR_{21}).

[0275] 본 발명의 촉매는, 융점이 151.5°C 미만, 특히 151.0°C 미만인 낮은 융점을 갖는 폴리프로필렌 단독중합체의 형성을 가능하게 한다.

[0276] 본 발명의 촉매에 의해 제조된 중합체는, 파이프, 필름(캐스트, 블로운 또는 BOPP 필름, 예컨대 커패시터 필름 용 BOPP), 섬유, 성형 물품(예: 사출 성형, 블로잉 성형, 회전 성형 물품), 압출 코팅 등과 같은 모든 종류의 최종 물품에서 유용하다.

[0277] 본 발명은 다음의 비제한적인 실시예를 참조하여 설명될 것이다.

[0278] 분석 시험

[0279] 측정 방법 :

[0280] Al 및 Zr 측정 (ICP-방법)

- [0281] 촉매의 원소 분석은 드라이 아이스를 통해 냉각된 질량의 고체 샘플을 취하여 수행되었다. 질산(HNO_3 , 65 %, V의 5 %)과 새로운 탈이온(DI) 수 (V의 5 %)에 용해시켜 시료를 알려진 부피 V로 희석시켰다. 그 후, 용액을 하이드로플루오르산(HF, 40 %, V의 3 %)에 첨가하고, DI 수로 최종 부피 V로 희석하고, 2 시간 동안 안정화되도록 방지하였다.
- [0282] 분석은, 블랭크(탈이온수 중 5 % HNO_3 , 3 % HF의 용액) 및 탈이온수 중 5 % HNO_3 , 3 % HF의 용액 중 0.5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm 및 300 ppm의 Al 및 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm 및 100 ppm의 Hf 및 Zr의 6 개의 표준을 사용하여 보정된 써모 엘레멘탈(Thermo Elemental) iCAP 6300 유도 결합 플라즈마-광학 방출 분광기(ICP-OES)를 사용하여 실온에서 수행되었다.
- [0283] 분석 직전에 블랭크와 100ppm Al, 50ppm Hf, Zr 표준을 사용하여 보정을 '리슬로프(resloped)'하고, 품질 관리 샘플(DI 수 5 % HNO_3 , 3 % HF의 용액 중 20ppm Al, 5ppm Hf 및 Zr)을 실행하여 리슬로프를 확인한다. QC 샘플은 매 5 번째 샘플 이후 및 예정된 분석 세트의 종점에서 실행된다.
- [0284] 하프늄의 함량은 282.022 nm 및 339.980 nm 라인을 사용하여 모니터링하고, 지르코늄의 함량은 339.198 nm 라인을 사용하여 모니터링하였다. 알루미늄의 함량은, ICP 시료의 Al 농도가 0 내지 10ppm(단지 100ppm까지 보정됨)인 경우 167.079nm 라인을 통해 모니터링되었고, 10ppm을 초과하는 Al 농도의 경우 396.152nm 라인을 통해 모니터링되었다.
- [0285] 보고된 값은 동일한 샘플로부터 취한 세 개의 연속적인 분취량의 평균이며, 샘플의 원래 질량 및 희석 부피를 소프트웨어에 입력함으로써 원래의 촉매와 다시 관련된다.
- [0286] **DSC 분석**
- [0287] 용융 온도 T_m 은 50 mL min^{-1} 의 질소 흐름 속도하에 + 23 내지 +225°C의 온도 범위에서 10°C/분의 스캔 속도로 가열/냉각/가열 사이클에서 ISO11357-3에 따라 메틀러-톨레도(Mettler-Toledo) 822e 시차 주사 열량계(DSC)로 약 5 mg 샘플에서 측정하였다. 용융 온도는 제 2 가열 단계에서 각각 흡열 피크로서 취하였다. ISO 11357-1에 따라 H_2O , 납, 주석, 인듐으로 장치 보정을 수행했다.
- [0288] **용융 흐름 속도**
- [0289] 용융 흐름 속도(MFR)는 ISO 1133에 따라 측정되었고 g/10분으로 나타내었다. 상기 MFR은 중합체의 유동성의 지표이므로 가공성의 지표이다. 중합체의 용융 흐름 속도가 높을수록 점도는 더 낮다. 상기 MFR은 230°C에서 측정되었고 2.16kg(MFR₂) 또는 21.6kg(MFR₂₁)과 같은 다른 하중에서 측정될 수 있다.
- [0290] **GPC: 분자량 평균, 분자량 분포, 및 다분산 지수(M_n , M_w , M_w/M_n)**
- [0291] 분자량 평균(M_w , M_n), 분자량 분포(MWD) 및 다분산 지수($PDI = M_w/M_n$, 여기서 M_n 은 수평균 분자량이고 M_w 는 중량 평균 분자량임)에 의해 기재된 분자량 분포폭(broadness)은 ISO 16014-4:2003 및 ASTM D 6474-99에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되었다. 140°C 및 1mL/min의 일정한 흐름 속도에서 시차 굴절률을 검출기 및 온라인 점도계를 구비한 워터스(Waters) GPCV2000 장비가 토소 바이오사이언스(Tosoh Bioscience)의 GMHXL-HT(2회) 및 G7000HXL-HT TSK-겔 컬럼(1회) 및 용매로서의 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB, 250mg/L 2,6-다이 tert-부틸-4-메틸-페놀로 안정화됨)와 함께 사용되었다. 209.5 μL 의 샘플 용액이 분석 때마다 주입되었다. 상기 컬럼 세트는 1kg/mol 내지 12000kg/mol의 범위에서 적어도 15개의 좁은 MWD 폴리스티렌(PS) 표준물로 범용 보정(ISO 16014-2:2003에 따름)에 의해 보정되었다. 사용된 PS, PE 및 PP의 마크 후윙크(Mark Houwink) 상수는 ASTM D 6474-99에 따른다. 모든 샘플은, GPC 장비에 샘플링하기 이전에, 안정화된 TCB(이동상과 동일) 4mL에(140°C에서) 0.5 ~ 4.0mg의 중합체를 용해시키고 이를 160°C에서 최대 3시간 동안 유지시킴으로써 제조되었다.
- [0292] **NMR 분광법에 의한 폴리프로필렌 단독중합체 미세구조의 정량화**
- [0293] 정량적 핵-자기 공명(NMR) 분광법은 폴리프로필렌 단독중합체의 레지오-결합(regio-defect)의 이소택틱성 및 함량을 정량화하기 위해 사용되었다. ^1H 및 ^{13}C 각각에 대해 400.15 및 100.62 MHz에서 작동하는 브루커 어드밴스(Bruker Avance) III 400 NMR 분광기를 사용하여 용액 상태로 용액-상태로 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 기록

하였다. 모든 스펙트럼은, 125°C에서 모든 공기압(pneumatic)용 질소 가스를 사용하여 ^{13}C 에 최적화된 10mm 선택적 여기 프로브헤드를 사용하여 기록했다. 약 200 mg의 물질을 10 mm NMR 투브 내에서 1,1,2,2-테트라클로로에탄-d₂ (TCE-d₂)에 용해시켰다. 이 설정은 주로 입체규칙성(tacticity) 분포 정량화에 필요한 고해상도에 대해 주로 선택되었다(Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). NOE 및 이중-레벨(bi-level) WALTZ16 디커플링 방식을 이용한 표준 단일-펄스 여기가 사용되었다(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). 3 초 리사이클 지연을 사용하여 스펙트럼 당 총 6144의 과도 전류(transient)가 수집되었다. 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 처리하고, 적분 값으로부터 관련 정량 특성을 결정하였다. 모든 화학적 이동은 내부에서 21.85 ppm에서의 이소택틱 펜타드 mmmm 의 메틸 신호를 기준으로 한다.

[0294] 입체규칙성 분포는 관심있는 입체 서열과 관련이 없는 임의의 부위에 대해 23.6과 19.7ppm 사이의 메틸 영역의 통합을 통해 정량화되었다(Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). 펜타드 이소택틱도는 메틸 영역의 직접 통합을 통해 결정되었고, 모든 입체 펜타드에 대한 이소택틱 펜타드 mmmm 의 몰 분율 또는 퍼센트, 즉 $[\text{mmmm}] = \text{mmmm}/\text{모든 입체 펜타드의 합으로서}$ 보고되었다. 적절하게는, 적분 값이 입체 펜타드와 직접적으로 관련이 없는 부위의 존재에 대해 보정된다.

[0295] 레지오 불규칙 프로펜 삽입에 해당하는 특성 신호가 관찰되었다(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). 2 차 삽입된 프로펜의 존재는 2,1 에리트로 레지오 결합의 형태로 17.7 및 17.2 ppm에서 2 개의 메틸 신호의 존재로 나타났으며 다른 특성 신호의 존재에 의해 확인되었다. 2,1 에리트로 레지오 결합의 양은 각각 17.7 및 17.2 ppm에서 관찰된 e6 및 e8 부위의 평균 적분 (e), 즉 $e = 0.5 * (e6 + e8)$ 을 사용하여 정량화하였다. 레지오 불규칙성의 다른 유형에 해당하는 특성 신호는 관찰되지 않았다(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). 1 차 삽입된 프로펜 (p)의 양은 메틸 영역 (CH₃)의 모든 신호의 23.6에서 19.7 ppm까지의 적분에 기초하여 정량화되었고, 이때 1 차 삽입과 관련되지 않은 적분에 포함된 다른 종에 대해 및 $p = \text{CH}_3 + 2 * e$ 가 되도록 이 영역에서 제외된 1차 삽입 신호에 대해 보정하는 것을 주의해야 한다. 특정 유형의 레지오 결합의 상대적인 함량은 모든 관찰된 형태의 프로펜 삽입, 즉 모든 1 차 (1,2), 2 차 (2,1) 및 3 차 (3,1) 삽입된 프로펜 단위체의 합에 대한 상기 레지오 결합의 몰 분율 또는 퍼센트, 예컨대 $[21e] = e/(p + e + t + i)$ 로서 보고되었다. 2,1-에리트로 또는 2,1-트레오 레지오 결합의 형태로 2 차 삽입 된 프로펜의 총량을 모든 상기 레지오 불규칙 단위의 합으로서, 즉 $[21] = [21e] + [21t]$ 로 정량화 하였다.

NMR 분광법에 의한 공중합체 미세구조의 정량화

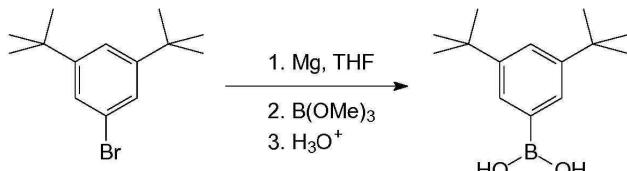
[0297] 정량적 핵-자기 공명(NMR) 분광법은, 공중합체, 특히 프로필렌-코-에틸렌 공중합체의 공단량체 함량 및 공단량체 분포를 정량화하기 위해 사용되었다. ^1H 및 ^{13}C 각각에 대해 400.15 및 100.62 MHz에서 작동하는 브루커 어드밴스(Bruker Avance) III 400 NMR 분광기를 사용하여 용액-상태로 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 기록하였다. 모든 스펙트럼은, 125°C에서 모든 공기압용 질소 가스를 사용하여 ^{13}C 에 최적화된 10mm 선택적 여기 프로브헤드를 사용하여 기록했다. 약 200 mg의 물질을 크롬-(III)-아세틸아세토네이트(Cr(acac)₃)와 함께 1,2-테트라클로로에탄-d₂(TCE-d₂)에 용해시켜 용매 중 65mM의 이완제 용액을 생성하였다(Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). 이 설정은 주로 정확한 에틸렌 함량 측정에 필요한 고해상도 및 정량적 스펙트럼을 위해 선택되었다. NOE 없이, 최적화된 텁 각도, 1 초 리사이클 지연 및 이중-레벨 WALTZ16 디커플링 방식을 이용한 표준 단일-펄스 여기가 사용되었다(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). 스펙트럼 당 총 6144 (6k)의 과도 전류가 수집되었다. 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 처리하고, 적분 값으로부터 관련 정량 특성을 결정하였다. 용매의 화학적 이동은 용매의 화학적 이동을 사용하여 30.00 ppm에서 에틸렌 블록(EEE)의 중심 메틸렌 기를 간접적으로 참조했다. 이 접근법은, 이 구조 단위가 존재하지 않을 때에도 비교 가능한 참조를 허용했다.

- [0298] 레지오 불규칙 프로펜 삽입에 해당하는 특성 신호가 관찰되었다(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).
- [0299] 에틸렌의 혼입에 상응하는 특성 신호가 관찰되었다(Cheng, H. N., Macromolecules 17, 1984, 1950). 공단량체 함량은 왕(Wang) 등의 방법을 사용하여 전체 스펙트럼 ^{13}C 스펙트럼에 걸친 다중 신호의 통합을 통해 공중합체 내의 모든 단량체에 대한 혼입된 에틸렌의 몰 분율 또는 퍼센트로서 계산되었다(Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157). 이 분석 방법은, 견고한 특성, 및 필요시 레지오 불규칙 프로펜 삽입의 존재를 설명할 수 있는 능력 때문에 선택되었다. 적분 영역은, 전체 범위의 대면된 공단량체 함량에서 적용 가능성을 높이기 위해 약간 조정되었다.
- [0300] 단리된 에틸렌 혼입 (PPEPP)만이 관찰된 시스템의 경우, 왕 등의 방법은, 고차 공단량체 서열을 정량화하는데 사용된 비-제로(non-zero) 적분의 영향을 감소시키기 위해 변형되었다. 이러한 경우, 절대 에틸렌 함량에 대한 용어는, 왕 등에서와 같은 명명법을 사용하여 단지 $E = 0.5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$ 또는 $E = 0.5(I_{\text{H}} + I_{\text{G}} + 0.5(I_{\text{C}} + I_{\text{D}}))$ 에 기초하여 결정되었다(Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157). 절대 프로필렌 함량 (P)에 사용된 용어는 벼형되지 않았으며, 에틸렌의 몰 분율은 $[E] = E/(E + P)$ 로 계산되었다. 공단량체 함량(중량%)는 통상적인 방식으로 몰 분율로부터 계산되었다(즉, $[E \text{ 중량\%}] = 100 * ([E] * 28.06)/(([E] * 28.06) + ((1 - [E]) * 42.08))$).
- [0301] **1-헥센 함량(FT-IR)**
- [0302] 1-헥센의 함량은, 다음과 같이 자동화된 IR 프레스에서 분석할 중합체의 안정화된 분말 샘플을 가압함으로써 FT-IR 분광법에 의해 측정되었다:
- [0303] - 프레스 온도: 210°C
- [0304] - 용융 시간: 45 초
- [0305] - 프레스 압력: 3 단계 (10/30/90 bar)
- [0306] - 냉각 속도: 12°C/분
- [0307] - 탈성형 온도: 35 내지 45°C
- [0308]
- | 단계 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 (냉각) |
|----------|-----|-----|-----|-----|--------|
| 지속(초) | 45 | 15 | 15 | 15 | 900 |
| 온도(°C) | 210 | 210 | 210 | 210 | 30 |
| 압력 (bar) | 0 | 10 | 30 | 90 | 90 |
- [0309] 필름은 260 내지 300 μm 의 두께를 가졌다. 스펙트럼은 5000 내지 400 파수(cm^{-1})의 스펙트럼 윈도우, 2cm^{-1} 및 16 스캔의 해상도로 투과 모드로 보고되었다. C3C6 공중합체의 C6 함량은, 베이스 라인이 758에서 705 cm^{-1} 까지 정의된 727 cm^{-1} 에서 정량 밴드의 기준선 보정 피크 높이를 사용하여 두께 정규화 방법을 사용하여 결정되었다. 공단량체 함량은, 정량 밴드(I_{727})의 흡수 및 압축된 필름의 두께(T)(cm)와 관련하여 이전에 결정된 선형 보정 계수를 사용하여 중량%로 예측되었다. 예측 관계는 다음과 같다.
- [0310] 중량 % C6 = $(I_{727}/T - 0.035)/1.2071$ (수학식 1)
- [0311] 그 결과는 두 번 측정의 평균으로 보고되었다.
- [0312] **실시예**
- [0313] **메탈로센 합성**
- [0314] **시약**
- [0315] 2,6-디메틸아닐린(아크로스), 1-브로모-3,5-디메틸벤젠(아크로스), 비스(2,6-디이소프로필페닐) 이미다졸륨 클로라이드(알드리치), 트리페닐포스핀(아크로스), 디에틸 말로네이트(아크로스), 페발데하이드(아크로스), 디에틸아민(아크로스), 파라포름(아크로스), 메탄설폰산(알드리치), Et_4NI (아크로스), 디-tert-부틸(2'-메틸-2-비페닐)포스핀(알드리치), 아세트산 무수물(아크로스), $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ (알드리치), 디클로로디메틸실란(메르크),

ZrCl₄(THF)₂(알드리치), 트리메틸보레이트(아크로스), Pd(OAc)₂(알드리치), NaBH₄(아크로스), 헥산 중 2.5M nBuLi(메르크), KOH(메르크), ZnCl₂(메르크), 수소 가스(린데), CuCN(메르크), 10 % Pd/C(메르크), 마그네슘 터닝(아크로스), 실리카겔 60, 40-63 μm(메르크), 브롬(메르크), 96% 황산(레아킴), 나트륨 니트라이트(메르크), 구리 분말(알파), 수산화 칼륨(메르크), K₂CO₃(메르크), 12M HCl(레아킴), TsOH(알드리치) MgSO₄(메르크), Na₂CO₃(메르크), Na₂SO₃(메르크), Na₂SO₄(아크로스 노벨), 메탄올(메르크), 디에틸 에테르(메르크), 1,2-디메톡시에탄(DME, 알드리치), 95% 에탄올(메르크), 디클로로메탄(메르크), 헥산(메르크), THF(메르크), 에틸 아세테이트(메르크), 톨루엔(메르크) 및 추출용 디에틸 에테르(메르크)를 임수한 상태로 사용하였다. DMF(메르크)를 건조시키고 CaH₂상에서 중류시켰다. 유기 금속 합성을 위한 헥산, 톨루엔 및 디클로로메탄을 분자체 4A(메르크)상에서 건조시켰다. 유기 금속 합성을 위한 디에틸 에테르, THF 및 1,2-디메톡시에탄(알드리치)을 나트륨 벤조페논 케틸상에서 중류시켰다. 유기 금속 합성을 위한 톨루엔(메르크)과 n-옥탄(메르크)을 Na/K 합금상에서 유지 및 중류시켰다. NMR 실험을 위한 CDCl₃(도이테로 GmbH) 및 CD₂Cl₂(도이테로 GmbH)를 CaH₂상에서 건조시키고 4A 분자체 위에서 유지시켰다. 1-tert-부틸-2-메톡시 벤젠은 디클로로메탄에서 40 % NaOH(레아킴) 및 nBu₄NBr(아크로스)의 존재하에 2-tert-부틸페놀(메르크) 및 디메틸설페이트(메르크)로부터 문헌[*Int. Pat. WO 2007116034*, 2007, to Basell Polyolefine GmbH]에 기재된 바와 같이 수득하였다. 4-브로모-6-tert-부틸-5-메톡시-2-메틸인단-1-온을 WO2013/007650에 기재된 바와 같이 수득하였다. 2-메틸테트라하이드로푸란, 99 %+(아크로스)를 아르곤 대기 하에서 나트륨 벤조페논 케틸상에서 중류시켰다.

[0316] 비교 메탈로센 MC-CE4의 합성

[0317] (3,5-디-tert-부틸페닐)붕소산

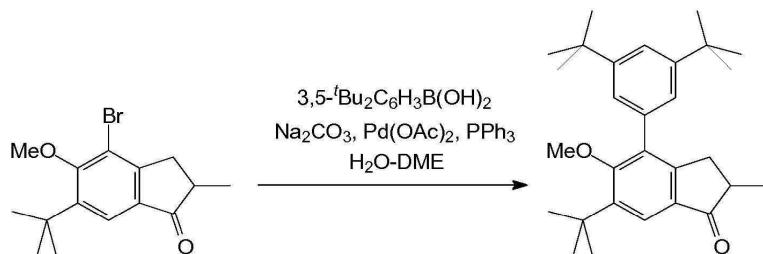


[0318]

900 ml의 THF 중 130.0 g (483 mmol)의 1-브로모-3,5-디-tert-부틸 벤젠 및 16.5 g (679 mmol, 1.41 당량)의 마그네슘 터닝의 용액으로부터 수득된, -78°C로 냉각시킨 3,5-디-tert-부틸페닐마그네슘 브로마이드 용액에 트리메틸 보레이트 61 g (587 mmol, 1.22 당량)을 한번에 첨가하였다. 생성된 이종 혼합물을 2 시간 동안 실온에서 교반하고, 추가로 2 시간 동안 환류시켰다. 보론산 에스테르는, 물 600ml 중 75 ml의 진한 H₂SO₄ 용액을 조심스럽게 첨가하고 실온에서 1 시간 교반함으로써 가수 분해되었다. 유기층을 분리하고, 수성층을 추가로 2 x 300 ml의 디에틸 에테르로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 건조 증발시키고, 디에틸 에테르 1500ml 중의 잔류물을 500ml의 물로 세척하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 추가로 2 x 100 ml의 디에틸 에테르로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 MgSO₄상에서 건조시킨 다음 증발 건조시켜 백색 매스를 수득하였다. 후자를 n-헥산 600 ml로 마쇄하고, 유리 프럿(G3)을 통해 여과하고, 침전물을 진공 건조시켰다. 이 절차에 의해 92.8 g의 (3,5-디-tert-부틸페닐)붕소산이 얻어졌다. 모액을 증발 건조시키고, 잔류물을 100 ml의 n-헥산으로 마쇄하였다. 다음의 후 처리 절차에 의해 이 봉소산의 추가 분획(6.8g)을 얻었다. 따라서, 표제 화합물의 총 수율은 99.5g (88 %)이었다.

[0320] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.92 (very br.s, 2H), 7.65 (br.s, 2H), 7.40 (br.s, 1H), 1.28 (s, 18H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 148.8, 133 (m), 128.1, 123.5, 34.4, 31.4.

[0321] 6-tert-부틸-4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-메톡시-2-메틸인단-1-온



[0322]

4-브로모-6-tert-부틸-5-메톡시-2-메틸인단-1-온 71.8 g (231 mmol), (3,5-디-tert-부톡시카보닐) 벤조산 67.3 g (287 mmol, 1.25 당량), Na_2CO_3 65.3g (616 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 2.70g (12 mmol, 5 몰%), PPh_3 6.30g (24 mmol, 10 몰%), 290ml의 물 및 700 ml의 1,2-디메톡시에탄의 혼합물을 6 시간 동안 환류시켰다. 형성된 혼합물을 0°C에서 밤새 유지하였다. 형성된 어두운 침전물을 여과하고, 이어서 1 리터의 디클로로메탄 및 1 리터의 물을 침전물에 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 2 x 200 ml의 디클로로메탄으로 추가로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 K_2CO_3 상에서 건조시킨 다음, 증발 건조시켜 흑색 고체 매스 108g을 수득하였다. 이 조 생성물을 실리카 젤 60(40–63 μm , 헥산-디클로로메탄 = 1:1, 부피, 1:2)상에서 플래시 크로마토그래피로 정제하여 80.8 g(83 %)의 약간 황색을 띤 고체를 얻었다.

[0324]

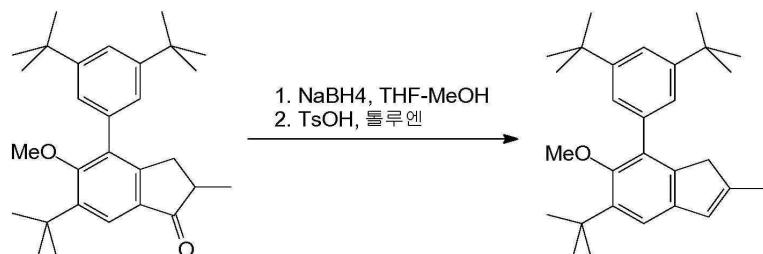
$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_2$ 에 대한 분석, 계산치: C, 82.81; H, 9.59. 실측치: C, 83.04; H, 9.75.

[0325]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.74 (s, 1H), 7.41 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 1.6 Hz 2H), 3.24 (s, 3H), 3.17 (dd, J = 17.3 Hz, J = 8.0 Hz, 1H), 2.64 (m, 1H), 2.47 (dd, J = 17.3 Hz, J = 3.7 Hz, 1H), 1.43 (s, 9H), 1.36 (s, 18H), 1.25 (d, J = 7.3 Hz 3H).

[0326]

5-tert-부틸-7-(3,5-디-tert-부틸페닐)-6-메톡시-2-메틸-1H-인덴



[0327]

5°C로 냉각된 THF 200ml 중 6-tert-부틸-4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-메톡시-2-메틸인단-1-온 16.3 g (38.8 mmol)의 용액에 NaBH_4 1.47 g (38.9 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 5°C에서 약 7 시간 격렬히 교반하여 메탄을 80ml를 상기 혼합물에 적가하였다. 생성된 혼합물을 증발 건조시키고, 잔류물을 300 ml의 디클로로메탄 및 300 ml의 2 M HCl로 처리하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 추가로 100 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 증발 건조시켜 무색 오일을 수득하였다. 250 ml의 톨루엔 중 이 오일의 용액에 TsOH 0.1 g을 첨가하고, 이 혼합물을 딘-스타크(Dean-Stark) 헤드로 15 분 동안 환류시킨 다음, 수조를 사용하여 실온으로 냉각시켰다. 생성된 용액을 10 % 수성 Na_2CO_3 로 세척하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 2 x 50 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 K_2CO_3 상에서 건조시킨 다음, 실리카 젤 60 (40–63 μm)의 짧은 층을 통과시켰다. 실리카 젤 층을 100 ml의 디클로로메탄으로 추가로 세척하였다. 합쳐진 유기 용출물(elute)을 증발 건조시켜 15.7 g (99 %)의 백색 결정질 생성물을 수득하고, 이를 추가적인 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0329]

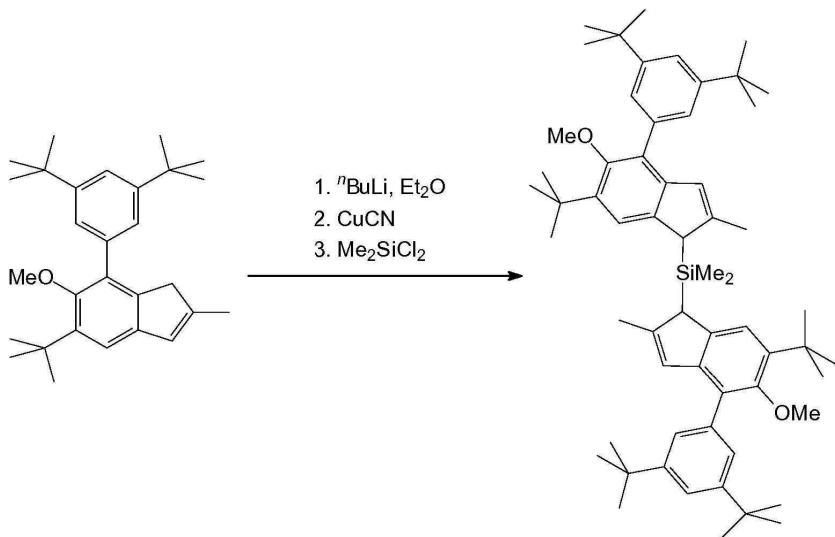
$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}$ 에 대한 분석, 계산치: C, 86.08; H, 9.96. 실측치: C, 86.26; H, 10.21.

[0330]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.36 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 7.33 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 7.21 (s, 1H), 6.44 (m, 1H), 3.17 (s, 3H), 3.14 (s, 2H), 2.06 (s, 3H), 1.44 (s, 9H), 1.35 (s, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 150.4, 145.2 (2 공명), 141.7, 140.9, 140.6, 137.3, 132.5, 126.9, 124.0, 120.1, 116.9, 60.2, 43.0, 35.2, 34.9, 31.5,

31.0, 16.7.

[0331] 비스[6-tert-부틸-4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란



[0332]

[0333]

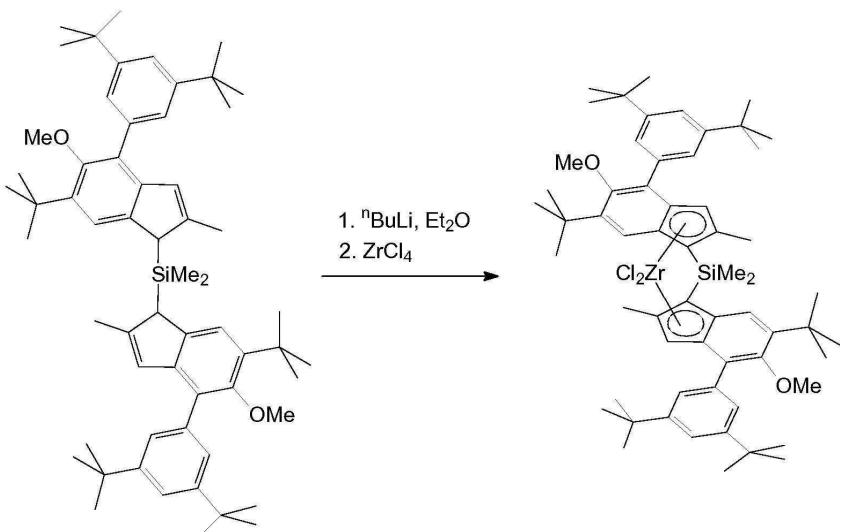
-50°C에서 에테르 200mL 중 5-tert-부틸-7-(3,5-디-tert-부틸페닐)-6-메톡시-2-메틸-1H-인덴 10.12 g (25.01 mmol)의 용액에 헥산 중의 2.5 M nBuLi 10.0 mL (25.0 mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 4 시간 동안 교반한 다음, 많은 침전물을 갖는 황색을 띠는 생성 혼탁액을 -50°C로 냉각시키고, CuCN 200 mg을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 -25°C에서 30 분 동안 교반하고, 1.61 g (12.48 mmol)의 디클로로디메틸실란을 한번에 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이 용액을 실리카 젤 60 (40–63 μ m) 패드를 통해 여과하고, 이를 2 x 50 mL의 디클로로메탄으로 추가로 세척하였다. 합쳐진 여액을 감압하에 증발시키고, 잔류물을 승온에서 진공하에 진조시켰다. 이 절차에 의해 10.9 g (약 100 %)의 비스[6-tert-부틸-4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란을 연한 황색 유리질 고체(NMR 분광법의 증거에서 90 % 초과의 순도, 입체 이성질체의 약 7 : 3 혼합물)를 수득하고, 이를 추가 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0334]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.57 (s), 7.40–7.45 (m) and 7.40 (s) {sum 8H}, 6.56 (s, 2H), 3.73 and 3.68 (2s, sum 2H), 3.25 (s, 6H), 2.23 and 2.22 (2s, sum 6H), 1.50, 1.49 and 1.43 (3s, sum 54H), -0.09, -0.10 and -0.17 (3s, sum 6H).

[0335]

Rac-디메틸실란디일-비스[2-메틸-4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드 (MC-CE4)



[0336]

[0337]

-50°C에서 에테르 200mL 중 비스[6-tert-부틸-4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일]디메틸

실란 (상기에서 제조된 것) 10.9 g (약 12.5 mmol)의 용액에 헥산 중의 2.5 M nBuLi 10.0 mL (25.0 mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 다음 다시 -50°C로 냉각시키고, 2.91 g (12.49 mmol)의 ZrCl₄를 첨가하였다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 교반하여 오렌지-황색 침전물을 갖는 적색-오렌지색 용액을 수득하였다. 생성된 혼합물을 중발 건조시키고, 잔류물을 톨루엔 150mL과 함께 가열하였다. 이 고온의 혼합물을 유리 프럿(G4)을 통해 여과하여 NMR 분광법의 증거에 의한 rac- 및 meso-지르코노센의 약 65 대 35 혼합물을 포함하는 여액을 얻었다. 이 여액을 50mL로 중발시키고 가열하여 형성된 침전물을 용해시켰다. 실온에서 밤새 침전된 결정을 수집하고, 톨루엔과 n-헥산의 약 1:1 혼합물 25 mL, 2 × 10mL의 n-헥산으로 세척한 후, 진공 건조시켰다. 이 과정에 의해 1.49g의 순수한 rac-지르코노센이 수득되었다. 모액을 약 50 mL로 중발시키고, n-헥산 10 mL를 첨가하였다. 실온에서 밤새 침전된 결정을 수집하고, 진공 건조시켰다. 이 과정에 의해 260 mg의 rac-지르코노센이 수득되었다. 다시 모액을 약 30mL로 중발시키고, 끓는점까지 가열하고, 30mL의 n-헥산을 가한다. 실온에서 밤새 침전된 오렌지색 결정을 수집하고 진공에서 건조시켰다. 이 절차에 의해 3.17g의 rac-지르코노센의 1 분획을 더 얻었다. 따라서, 이 합성에서 단리된 rac-지르코노센의 총 수율은 4.92 g (38 %)이었다. 모액을 약 10 mL fh 중발시키고, 끓는점까지 가열한 다음, n-헥산 10mL를 가한다. 실온에서 3 시간 동안 침전된 적색 결정을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 절차에 의해 1.63 g (13 %)의 약 2%의 rac-형태로 오염된 meso-지르코노센을 수득하였다. 모액으로부터 밤새 침전된 결정을 수집하고 진공하에 건조시켰다. 이 절차로 2.46 g의 rac- 및 meso-지르코노센의 약 65:35 혼합물을 수득하였다. 따라서, 이 합성에서 단리된 rac- 및 meso-지르코노센의 총 수율은 9.01 g (70 %)이었다.

[0338] Rac-MC-CE4.

[0339] C₆₀H₈₂Cl₂O₂SiZr에 대한 분석, 계산치: C, 70.27; H, 8.06. 실측치: C, 70.42; H, 8.25.

[0340] ¹H NMR (CD₂Cl₂, -20°C): δ 7.60 (br.s, 2H), 7.51 (br.s, 2H), 7.36 (t, J = 1.6 Hz, 2H), 7.34 (br.s, 2H), 6.49 (s, 2H), 3.28 (s, 6H), 2.12 (s, 6H), 1.37 (s, 18H), 1.33 (s, 18H), 1.29 (s, 18H), 1.29 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, -20°C): δ 160.18, 151.29, 150.70, 144.06, 136.19, 135.21, 133.87, 127.60, 124.97,

124.34, 123.45, 121.16, 120.92, 120.79, 82.22, 62.63, 35.99, 35.30, 35.11, 31.56, 30.38, 18.67, 2.53.¹¹

In ¹³C NMR spectrum pairs of the resonances (151.29 and 150.70), (124.97 and 124.34) and (35.11 and 35.30) merge into the broad singlets.

[0341] Meso-MC-CE4.

[0342] C₆₀H₈₂Cl₂O₂SiZr에 대한 분석, 계산치: C, 70.27; H, 8.06. 실측치: C, 70.14; H, 8.11.

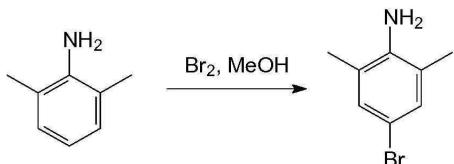
[0343] ¹H NMR (CD₂Cl₂, -20°C): δ 7.71 (br.s, 2H), 7.42 (br.s, 2H), 7.37 (br.t, 2H), 7.34 (br.s, 2H), 6.49 (s, 2H), 3.12 (s, 6H), 2.37 (s, 6H), 1.41 (s, 3H), 1.35 (s, 18H), 1.35 (s, 18H), 1.31 (s, 18H), 1.20 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, -20°C): δ 158.99, 151.19, 150.62, 143.84, 136.44, 135.93, 135.01, 127.28,

125.33, 124.73, 124.56, 122.70, 120.86, 120.49, 84.15, 62.14, 35.91, 35.38, 35.09, 31.66, 31.54, 30.59, 18.82, 3.01, 2.53.¹

[0344] ¹ 공명(151.29 및 150.70), (124.97 및 124.34) 및 (35.11 및 35.30)의 NMR 스펙트럼은 넓은 일중항으로 병합된다.

[0345] 비교 메탈로센 MC-CE5의 합성

[0346] 4-브로모-2,6-디메틸아닐린

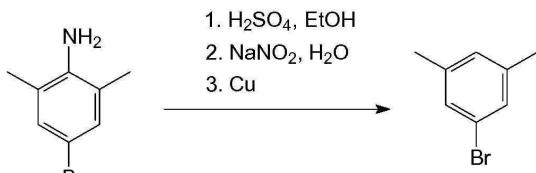


[0347]

[0348] 159.8 g (1.0 mol)의 브롬을 500 ml의 메탄을 중 121.2 g (1.0 mol)의 2,6-디메틸아닐린의 교반된 용액에 천천히 (2 시간에 걸쳐) 첨가하였다. 생성된 암적색 용액을 실온에서 밤새 교반한 다음, 물 1100 ml 중의 수산화 칼륨 140 g (2.5 mol)의 차가운 용액에 부었다. 유기층을 분리하고, 수성층을 500 ml의 디에틸 에테르로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 물 1000ml로 세척하고, K_2CO_3 상에서 건조시키고, 진공에서 증발시켜 진한 적색 오일로서 202.1g의 4-브로모-2,6-디메틸아닐린 (순도 약 90 %)을 수득하였으며, 이는 실온에서 정지 시에 결정화되었다. 이 물질을 추가 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0349] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.04 (s, 2H), 3.53 (br.s, 2H), 2.13 (s, 6H).

1-브로모-3,5-디메틸벤젠

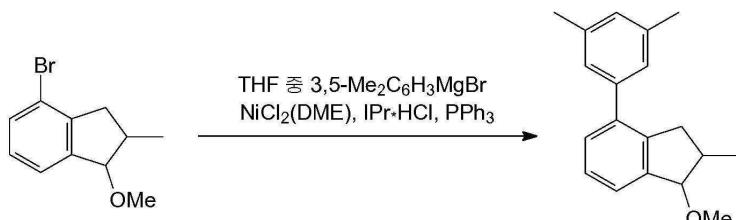


[0351]

[0352] $-10^{\circ}C$ 로 냉각된 95 % 에탄올 1,400 ml 중 4-브로모-2,6-디메틸아닐린 (상기에서 제조됨, 순도 약 90 %) 134.7 g (약 673 mmol)의 용액에 96 % 황산 97 ml (1.82 몰)을, 반응 온도를 $7^{\circ}C$ 미만으로 유지하는 속도로 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 용액을 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 열음 욕에서 냉각시키고, 물 150 ml 중의 아질산 나트륨 72.5 g (1.05 mol)의 용액을 약 1 시간에 걸쳐 적가하였다. 형성된 용액을 동일한 온도에서 30 분 동안 교반하였다. 이어서, 냉각 조를 제거하고, 18 g의 구리 분말을 첨가하였다. 급속한 질소 발생이 완료되면, 가스 발생이 완전히 멈출 때까지 10 분 간격으로 구리 분말(각각 약 5 g, 총 약 50 g)을 추가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 다음, 유리 프릿(G3)을 통해 여과하고, 2 배 부피의 물로 회석하고, 조 생성물을 4 x 150 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합한 추출물을 K_2CO_3 상에서 건조시키고, 증발 건조시키고, 이어서 진공에서 증류시켜(b.p. $60-63^{\circ}C/5$ mmHg) 황색 액체를 수득하였다. 이 생성물을 실리카 젤 60 (40-63 μ m, 용리액 : 헥산)상에서 플래시-크로마토그래피에 의해 추가로 정제하고, 다시 한번 증류시켜(b.p. $51-52^{\circ}C/3$ mmHg) 63.5 g(51%)의 1-브로모-3,5-디메틸벤젠을 무색 액체로서 수득하였다.

[0353] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.12 (s, 2H), 6.89 (s, 1H), 2.27 (s, 6H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 139.81, 129.03, 128.61, 122.04, 20.99.

4-(3,5-디메틸페닐)-1-메톡시-2-메틸인단



[0355]

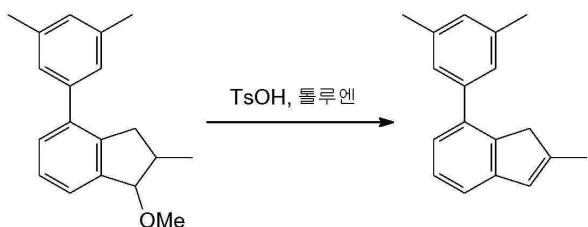
[0356] THF 중 1M 3,5'-디메틸페닐 마그네슘 브로마이드 8.0 ml (8.0 mmol)(1-브로모-3,5-디메틸벤젠 및 THF 중 마그네슘 터닝으로부터 제조됨)을 2.55 g (6.0 mmol)의 비스(2,6-디이소프로필페닐) 이미다졸륨 클로라이드를 첨가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 10 분 동안 교반하였다. 그 다음, 트리페닐포스핀 1.57g (6.0mmol) 및 $NiCl_2$ (DME) 1.32g (6.0mmol)을 연속적으로 첨가하였다. 10 분 동안 교반한 후, 72.3g (300 mmol)의 4-브로모-1-메톡시-2-메틸인단을 첨가한 후 THF 중 1M 3,5-디메틸페닐 마그네슘 브로마이드 400ml (400 mmol)을 첨가하였다. 후자는, 완만한 역류를 유지하는 속도로 첨가하였다. 생성된 용액을 추가로 2 시간 동안 환류시킨 다음, 실온으로 냉각시키고, 물 200ml를 첨가하였다. 회전 증발기를 사용하여 THF의 주요 부분을 증류 제거한 후, 500 ml의 디클로로메탄 및 1000 ml의 1M HCl을 잔류물에 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 150 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합한 유기 추출물을 증발 건조시켜 약한 녹색의 오일을 얻었다. 생성물을 실리카 젤 60 (40-63 μ m; 용리액 : 헥산-디클로로메탄 = 2 : 1, 부피, 이후 1 : 2, 부피)상에서 플래시-크로마토그래피로 단리하였다. 이 절차는 부분 입체 이성질체의 혼합물로 구성된 무색의 오일로서 73.2 g (92 %)의 4-(3,5-디메틸페닐)-

1-메톡시-2-메틸인단을 제공하였다.

[0357] $C_{19}H_{22}O$ 에 대한 분석, 계산치: C, 85.67; H, 8.32. 실측치: C, 85.80; H, 8.26.

[0358] 1H NMR ($CDCl_3$), 신-이성질체: δ 7.35-7.22 (m, 3H), 7.05 (br.s, 2H), 6.97 (br.s, 1H), 4.52 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 3.44 (s, 3H), 2.92 (dd, J = 15.7 Hz, J = 7.1 Hz, 1H), 2.81 (dd, J = 15.7 Hz, J = 6.9 Hz, 1H), 2.60-2.48 (m, 1H), 2.35 (s, 6H), 1.08 (d, J = 6.9 Hz, 3H); 안티-이성질체: δ 7.37-7.31 (m, 1H), 7.30-7.25 (m, 2H), 7.04 (br.s, 2H), 6.97 (br.s, 1H), 4.43 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 3.49 (s, 3H), 3.29 (dd, J = 17.3 Hz, J = 8.9 Hz, 1H), 2.54-2.42 (m, 2H), 2.35 (s, 6H), 1.12 (d, J = 6.7 Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$), 신-이성질체: δ 143.29, 141.24, 140.75, 138.87, 137.65, 128.53, 128.39, 126.40 (2 공명), 123.95, 86.15, 56.69, 39.02, 38.25, 21.35, 13.50; 안티-이성질체: δ 142.76, 140.76, 140.63, 138.97, 137.67, 128.61, 128.56, 126.75, 126.38, 124.04, 91.34, 56.52, 39.98, 38.33, 21.35, 19.04.

[0359] 7-(3,5-디메틸페닐)-2-메틸-1H-인덴



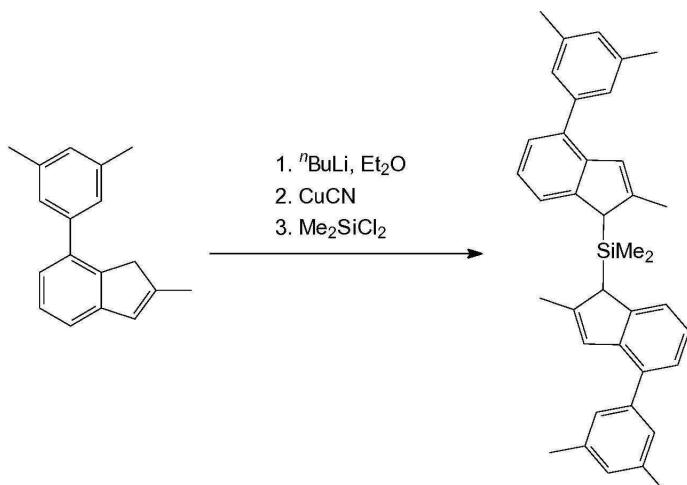
[0360]

[0361] 370 mg의 TsOH를 툴루엔 700 ml 중의 4-(3,5-디메틸페닐)-1-메톡시-2-메틸인단 73.2 g (275 mmol)의 용액에 첨가하고, 생성된 혼합물을 딘-스타크 15 분 동안 머리. 그 다음, 370 mg의 TsOH를 한 번 더 첨가하고, 다시 형성된 용액을 Dean-Stark 헤드를 사용하여 15 분 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 200 ml의 10 % K_2CO_3 로 세척하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 2 x 100 ml의 디클로로메탄으로 추가로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 무수 K_2CO_3 상에서 건조시키고, 실리카 겔 60 (40-63 μm)의 짧은 패드를 통과시킨 다음, 증발 건조시켜 황색 오일을 수득하였다. 이 오일을 진공 증류하여 7-(3,5-디메틸페닐)-2-메틸-1H-인덴 62.0 g (96 %)을 황색 오일 (b.p. 166-175°C/5 mmHg)로서 수득하고, 이는 실온에서 정치 시 완전히 결정화되었다.

[0362] $C_{18}H_{18}$ 에 대한 분석, 계산치: C, 92.26; H, 7.74. 실측치: C, 92.04; H, 7.72.

[0363] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.27 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.21 (dd, J = 7.5 Hz, J = 1.0 Hz, 1H), 7.13 (br.s, 2H), 7.09 (dd, J = 7.5 Hz, J = 1.2 Hz, 1H), 6.98 (br.s, 1H), 6.51 (m, 1H), 3.36 (s, 2H), 2.36 (s, 6H), 2.12 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 146.32, 146.20, 141.31, 140.73, 137.78, 137.55, 128.61, 127.14, 126.84, 126.27, 124.23, 118.72, 42.75, 21.39, 16.68.

[0364] 비스[4-(3,5-디메틸페닐)-2-메틸-1H-인텐-1-일]디메틸실란

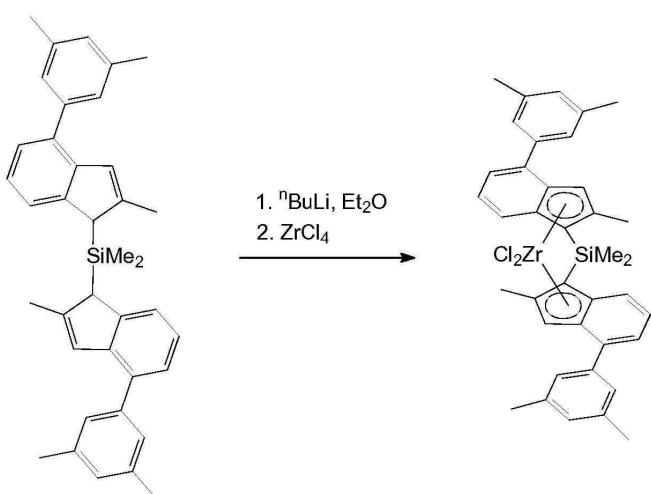


[0365]

[0366] 헥산 중 2.5 M nBuLi 26.6 ml (66.5 mmol)를 -50°C 에서 300 ml의 에테르 중 7-(3,5-디메틸페닐)-2-메틸-1H-인텐 15.53 g (66.3 mmol)의 용액에 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, -40°C 로 냉각시키고, 300 mg의 CuCN을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 -25°C 에서 30 분 동안 교반한 후, 디클로로디메틸실란 4.28g (33.16mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 주위 온도에서 밤새 교반한 후, 실리카 겔 60 (40-63 μm) 패드를 통해 여과하고, 이를 2 x 50 ml의 디클로로메탄으로 추가로 세척하였다. 합한 여액을 감압하에 증발시키고, 잔류물을 승온에서 진공하에 건조시켰다. 이 절차는 17.75 g (약 100 %)의 비스[4-(3,5-디메틸페닐)-2-메틸-1H-인텐-1-일]디메틸실란 (NMR에 의한 > 90 % 순도, 이성질체의 약 1 : 1 혼합물)을 약간 오렌지색 유리질 고체로서 수득하고, 추가 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0367] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.50-6.76 (신호 세트, sum 14H), 3.83, 3.79 (2s, sum 2H), 2.40 (s, 12H), 2.24, 2.21 (2s, sum 6H), -0.18, -0.21, -0.24 (3s, sum 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 147.48, 147.37, 145.42, 145.38, 142.91, 142.88, 141.30, 137.80, 134.38, 134.32, 128.41, 126.77, 126.15, 126.09, 125.55, 123.03, 122.94, 122.03, 121.97, 47.57, 47.51, 21.43, 18.00, -5.62, -6.00.

[0368] Rac-디메틸실란일-비스[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-인텐-1-일]지르코늄 디클로라이드 (MC-CE5)



[0369]

[0370] 헥산 중 2.5 M nBuLi 26.6 ml (66.5 mmol)를 -50°C 로 냉각시킨 에테르 350ml 중 비스[4-(3,5-디메틸페닐)-2-메틸-1H-인텐-1-일]디메틸실란 (상기 제조됨) 17.75 g (약 33.8 mmol)의 용액에 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 생성된, 많은 침전물을 함유한 황색 용액을 -50°C 로 냉각시키고, ZrCl_4 7.88g (33.8mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 교반한 다음, 증발 건조시키고, 잔류물을 톨루エン 700ml 과 함께 가열하였다. 이 혼합물을 유리 프릿 (G4)을 통해 고온에서 여과하였다. 유리 프릿상의 침전물을 다음의

방식으로 고온의 톨루엔 ($3 \times 400 \text{ ml}$)으로 추출하였다: 톨루엔을 침전물과 함께 가열하고, 생성된 혼탁액을 고온에서 여과하고, 여액을 실온에서 밤새 정치시킨 다음, 형성된 침전물을 경사 분리로 분리하고, 이어서 경사 분리된 용액을 다시 한번 추출하는데 사용하였다. 합한 오렌지색 침전물을 톨루엔 10ml, 이어서 n-헥산 2x10ml로 세척하고, 진공 건조시켰다. 이 절차에 의해 순수한 rac-디메틸실란디일비스[n^5 -4-(3,5-디메틸페닐)-2-메틸-1H-인텐-1-일]지르코늄 디클로라이드 2.25g을 얻었다. 또한, rac-/meso-복합체의 약 1 : 2 혼합물 13.24 g은 첫 번째 추출에서 유도된 모액 700ml로부터 얻어진다. 따라서, 이 합성에서 단리된 rac- 및 meso-디메틸실란디일비스[n^5 -4-(3,5-디메틸페닐)-2-메틸-1H-인텐-1-일]지르코늄 디클로라이드의 총 수율은 15.49 g (67 %)이었다.

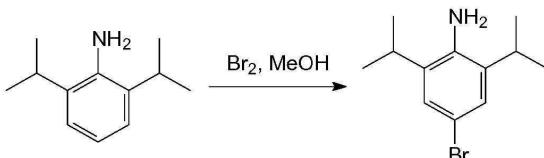
[0371] Rac-디메틸실란일-비스[n^5 -4-(3,5-디메틸페닐)-2-메틸-1H-인텐-1-일]지르코늄 디클로라이드.

[0372] $C_{38}H_{38}Cl_2SiZrO$ 에 대한 분석, 계산치: C, 66.64; H, 5.59. 실탐치: C, 66.83; H, 5.70.

[0373] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.63 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.37 (d, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 1H), 7.28 (br.s, 2H), 7.09 (dd, $J = 8.7 \text{ Hz}$, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 1H), 6.98, 6.97 (2s, sum 2H), 2.33 (s, 6H), 2.27 (s, 3H), 1.33 (s, 3H).

비교 메탈로센 MC-CE6의 합성

4-브로모-2,6-디이소프로필아닐린

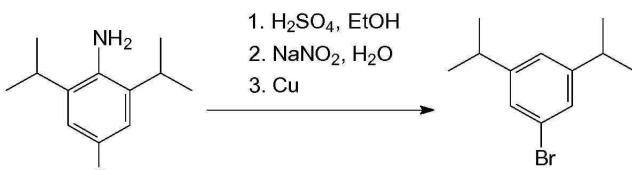


[0376]

[0377] 메탄을 1500ml 중의 2,6-디이소프로필아닐린 169.7g (957 mmol)의 교반된 용액에 브롬 49ml (152g, 954 mmol)를 천천히 (2 시간 동안) 첨가하였다. 생성된 진한 적색 용액을 실온에서 밤새 교반한 후, 대부분의 메탄을 감압하에 제거하고, 디클로로메탄 1000 ml를 잔류물에 첨가하였다. 이 용액을 1100 ml의 물에 수산화 칼륨 140 g (2.5 mol)의 차가운 용액과 함께 진탕시켰다. 유기층을 분리하고, 수성층을 200 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 K_2CO_3 상에서 건조시키고, 실리카 젤 60 (40-63 μm)의 짧은 층을 통과시키고, 진공에서 증발시켜 조질 4-브로모-2,6-디이소프로필아닐린 (순도 약 90 %)을 진한 적색 오일로서 수득하고, 이를 추가로 사용하였다.

[0378] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.15 (s, 2H), 3.82 (br.s, 2H), 2.90 (sept, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 2H), 1.28 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 12H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 139.15, 134.55, 125.65, 111.08, 27.92, 22.16.

1-브로모-3,5-디이소프로필 벤젠



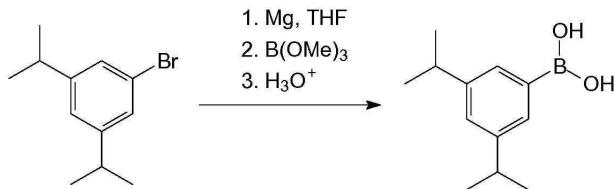
[0380]

[0381] 96 % 황산 138 ml (2.59 mol)을, 반응 온도를 7°C 미만으로 유지하는 속도로, -10°C 로 냉각시킨 95 % 에탄을 2000 ml 중의 4-브로모-2,6-디이소프로필아닐린 (상기에서 제조됨, 순도 약 90 %)의 용액에 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 형성된 용액을 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 열음 욕에서 냉각시키고, 215 ml의 물 중의 103.1 g (1.49 mol)의 아질산 나트륨 용액을 약 1 시간에 걸쳐 적가하였다. 형성된 용액을 동일한 온도에서 30 분 동안 교반하였다. 추가로, 냉각 조를 제거하고, 18 g의 구리 분말을 첨가하였다. 질소의 급속한 전개가 완료되면, 가스 발생이 완전히 멈출 때까지 추가 분획 (각각 약 5 g, 총 약 70 g)의 구리 분말을 10 분 간격으로 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 유리 프럿 (G3)을 통해 여과하고, 2 배 부피의 물로 희석하고, 조 생성물을 4 x 200 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합한 추출물을 K_2CO_3 상에서 건

조시키고, 증발 건조시키고, 이어서 진공에서 증발시켜(b.p. 120°C/5 mmHg까지) 황색 액체를 수득하였다. 이 생성물을 실리카겔 60 (40-63 μm, 용리액 : 헥산)상에서 플래시- 크로마토그래피로 추가로 정제하고, 다시 한번 증류시켜(b.p. 85-99°C/5 mmHg), 120.0 g (52 %)의 1- 5-브로모-3,5-디이소프로필 벤젠을 무색의 액체로서 수득하였다.

[0382] ^1H NMR (CDCl₃): δ 7.19 (d, J = 1.2 Hz, 2H), 6.99 (br.t, 1H), 2.86 (sept, J = 6.9 Hz, 2H), 1.24 (d, J = 6.9 Hz, 12H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): δ 151.04, 126.85, 123.70, 122.34, 34.06, 23.87.

[0383] (3,5-디이소프로필페닐) 봉소산



[0384]

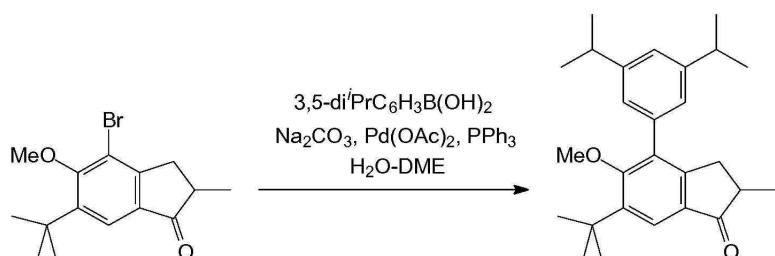
[0385] THF 400ml 중 1-브로모-3,5-디이소프로필벤젠 60.3g (250 mmol) 및 마그네슘 터닝 7.9g (325 mmol, 30 % 과량)의 용액으로부터 수득된 3,5-디이소프로필페닐 마그네슘 브로마이드의 용액을 -50°C로 냉각시키고(약간의 백색 고체가 침전됨), 39 g (375.3 mmol, 1.5 당량)의 트리메틸 보레이트를 한번에 첨가하였다. 생성된 비균질 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 봉소산 에스테르를, 12 M HCl 50 ml와 물 900 ml의 혼합물을 조심스럽게 첨가하여 가수 분해시켰다. 생성된 혼합물을 0.5 시간에 걸쳐 교반하였다. 이어서, 유리 프럿 (G3)을 통해 여과하고 디에틸 에테르 800ml로 추출하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 추가로 400 ml의 디에틸 에테르로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 Na₂SO₄상에서 건조시키고 증발 건조시켜 백색 매스를 수득하였다. 후자를 헥산 300ml로 마쇄하고 유리 프럿 (G3)을 통해 여과하고 진공 건조시켰다. 이 절차에 의해 40.0 g (78 %)의 (3,5-디이소프로필페닐) 봉소산을 얻었다.

[0386] C₁₂H₁₉BO₂에 대한 분석, 계산치: C, 69.94; H, 9.29. 실측치: C, 69.41; H, 9.70.

[0387] ^1H NMR (DMSO-d₆): δ 7.88 (s, 2H), 7.47 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 7.09 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 2.83 (sept, J = 6.9 Hz, 2H), 1.19 (d, J = 6.9 Hz, 12H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): δ 147.01, 129.52, 126.28, 33.55, 24.06.²

[0388] ² 입소(ipso)-탄소 원자의 신호는, 라인 확대(line broadening) 때문에 검출되지 않았다.

[0389] 6-tert-부틸-4-(3,5-디이소프로필페닐)-5-메톡시-2-메틸인단-1-온



[0390]

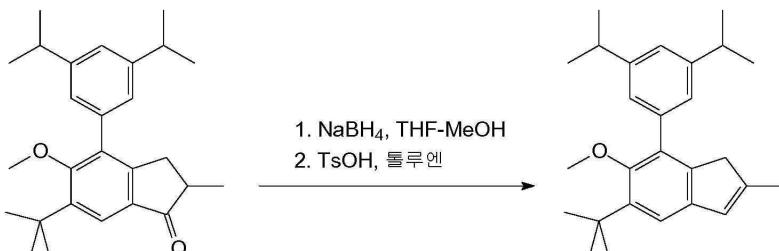
[0391] 4-브로모-6-tert-부틸-5-메톡시-2-메틸인단-1-온 48.45 g (155.7 mmol), (3,5-디이소프로필페닐) 봉소산 40.0 g (193.9 mmol, 1.24 당량), Na₂CO₃ 43.9g (414mmol), Pd(OAc)₂ 1.82g (8.11mmol, 5mol%), PPh₃ 4.24g (16.2mmol, 10 몰%), 물 200ml 및 470 ml의 DME의 혼합물을 8 시간 동안 환류시켰다. 회전 증발기에서 DME를 증발시키고, 물 600ml 및 디클로로메탄 700ml를 잔류물에 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 추가로 200 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합한 추출물을 K₂CO₃상에서 건조시킨 후 증발 건조시켜 흑색 고체를 수득하였다. 조 생성물을 실리카겔 60 (40-63 μm, 헥산-디클로로메탄 = 1 : 1, 부피, 이후 1 : 3 부피)상에서 플래시- 크로마토그래피로 정제하여 54.9 g (90 %)의 6-tert-부틸-4-(3,5-디이소프로필페닐)-5-메톡시-2-메틸인단-1-온

을 회색 고체로서 수득하였다.

[0392] $C_{27}H_{36}O_2$ 에 대한 분석, 계산치: C, 82.61; H, 9.24. 실태치: C, 82.99; H, 9.45.

[0393] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.74 (s, 1H), 7.08 (s, 3H), 3.28 (s, 3H), 3.16 (dd, J = 17.4 Hz, J = 7.9 Hz, 1H), 2.95 (sept, J = 6.9 Hz, 2H), 2.69–2.58 (m, 1H), 2.46 (dd, J = 17.4 Hz, J = 3.8 Hz, 1H), 1.43 (s, 9H), 1.29 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 1.25 (d, J = 7.5 Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 208.91, 163.58, 152.91, 149.19, 143.37, 136.12, 132.93, 130.87, 125.06, 123.76, 121.24, 60.24, 42.22, 35.41, 34.46, 34.15, 30.55, 24.14, 16.41.

[0394] 5-tert-부틸-7-(3,5-디이소프로필페닐)-6-메톡시-2-메틸-1H-인덴



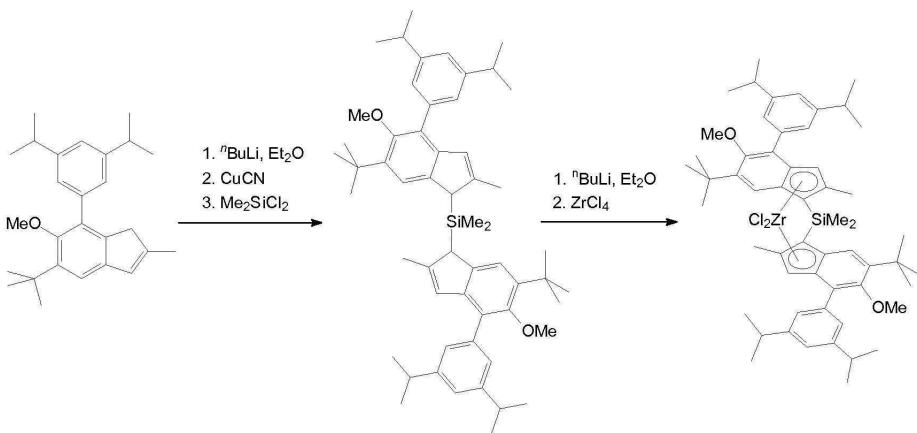
[0395]

[0396] 300 mL 중의 6-tert-부틸-4-(3,5-디이소프로필페닐)-5-메톡시-2-메틸인단-1-온 54.9 g (140.0 mmol)의 용액에 $NaBH_4$ 8.0 g (212 mmol) mL의 THF를 5°C로 냉각시켰다. 그 다음, 약 150mL의 메탄올을 5°C에서 약 7 시간 동안 격렬히 교반하여 이 혼합물을 적가하였다. 생성된 혼합물을 증발 건조시키고, 잔류물을 500 mL의 디클로로메탄과 500 mL의 2 M HCl 사이에서 분배시켰다. 유기층을 분리하고, 수성층을 추가로 100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 증발 건조시켜 백색 고체를 수득하였다. 700 mL의 톨루엔 중 이 고체의 용액에 250 mg의 TsOH를 첨가하고, 이 혼합물을 던-스타크 헤드로 10 분 동안 환류시킨 다음 수욕을 사용하여 실온으로 냉각시켰다. 생성된 용액을 10 % K_2CO_3 로 세척하고, 유기층을 분리하고, 수성층을 150 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 추출물을 합하여 K_2CO_3 상에서 건조시킨 다음 실리카 겔 60 (40–63 μ m)의 짧은 층을 통과시켰다. 실리카 겔 층을 100 mL의 디클로로메탄으로 추가로 세척하였다. 합한 유기 용출물을 증발 건조시키고, 생성된 오일을 승온에서 진공 건조시켰다. 이 절차는 5-tert-부틸-7-(3,5-디이소프로필페닐)-6-메톡시-2-메틸-1H-인덴 53.18 g (약 100 %)을 약간 황색을 띠는 오일로서 수득하였으며, 이는 수 시간 내에 완전히 고화되었다.

[0397] $C_{27}H_{36}O$ 에 대한 분석, 계산치: C, 86.12; H, 9.64. 실태치: C, 86.42; H, 9.97.

[0398] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.26 (s, 1H), 7.23 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 7.09 (br.t, J = 1.6 Hz, 1H), 6.49 (br.s, 1H), 3.27 (s, 3H), 3.19 (s, 2H), 2.99 (sept, J = 6.9 Hz, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.50 (s, 9H), 1.34 (d, J = 6.9 Hz, 12H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 154.32, 148.66, 145.12, 141.74, 140.86, 140.63, 138.10, 132.11, 126.92, 125.04, 123.07, 116.93, 60.33, 42.91, 35.14, 34.14, 31.00, 24.17, 16.67.

[0399] Rac-디메틸실란일-비스[2-메틸-4-(3,5-디이소프로필페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드 (MC-CE6)



[0400]

[0401] 헥산 중 2.43 M nBuLi의 10.5 mL (25.52 mmol)를 -50°C에서 디에틸 에테르 200mL 중 5-tert-부틸-7-(3,5-디이소프로필페닐)-6-메톡시-2-메틸-1H-인덴 9.58 g (25.44 mmol)의 용액에 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 다음, 생성된 밝은 황색 용액을 -50°C로 냉각시키고, 130 mg의 CuCN을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 -25°C에서 30 분 동안 교반한 후, 디클로로디메틸실란 1.64g (12.71mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 주위 온도에서 밤새 교반한 후, 유리 프릿 (G4)을 통해 여과하고, 수득한 약간 황색을 띤 용액을 추가 정제 없이 추가로 사용하였다. 이와 같이 얻어진, -50°C로 냉각된, 12.72 mmol 비스[6-tert-부틸-4-(3,5-디이소프로필페닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란(이전 단계에서의 거의 정량적 수율로 추정)을 함유하는 용액에, 헥산 중 2.43 M nBuLi 10.5 mL (25.52.0 mmol)를 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 생성된 밝은 오렌지-황색 용액을 -50°C로 냉각시키고, ZrCl₄ 2.97g (12.75mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반하여 오렌지색 침전물을 갖는 적색 혼탁액을 수득하였다. 이 혼합물을 증발 건조시키고, 잔류물을 뜨거운 톨루엔 100 mL로 처리하였다. 이 혼합물을 유리 프릿 (G4)을 통해 고온에서 여과하고, 여액을 약 40 mL로 증발시켰다. 실온에서 2 시간에 걸쳐이 용액으로부터 침전된 오렌지색 분말을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 절차에 의해 4.17g의 rac-착체가 얻어졌다. 모액을 약 20 mL로 증발시키고, 침전된 밝은 오렌지색 고체를 여과하여 (G3) rac-이성질체 1.3 g을 추가로 얻었다. 모액을 증발 건조시키고, 잔류물을 고온의 헥산 25mL로 처리하였다. -30°C에서 밤새 침전된 결정질 고체를 수집하고 진공 건조시켰다. 이 과정에 의해 2.9g의 meso-착체가 생성되었다. 따라서, 이 합성에서 단리된 rac- 및 meso-착체의 총 수율은 8.37 g (68 %)이었다.

[0402] Rac-MC-CE6.

[0403] C₅₆H₇₄Cl₂O₂SiZr에 대한 분석, 계산치: C, 67.26; H, 6.82. 실측치: C, 67.45; H, 7.01.

[0404] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.50 (s, 2H), 7.61-7.34 (very br.s, 2H), 7.34-7.06 (very br.s, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.56 (s, 2H), 3.35 (s, 6H), 2.90 (sept, J = 6.8 Hz, 4H), 2.14 (s, 6H), 1.39 (s, 18H), 1.27 (s, 6H), 1.26 (d, J = 6.8 Hz, 12H), 1.24 (br.d, J = 6.8 Hz, 12H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 159.73, 148.81 (br.s), 144.03, 136.64, 134.60, 133.75, 127.37, 125.31, 123.70, 123.11, 121.40, 120.62, 81.64, 62.39, 35.77, 34.20, 30.43, 24.35, 23.84 (br.s), 18.38, 2.46.

[0405] Meso-MC-CE6.

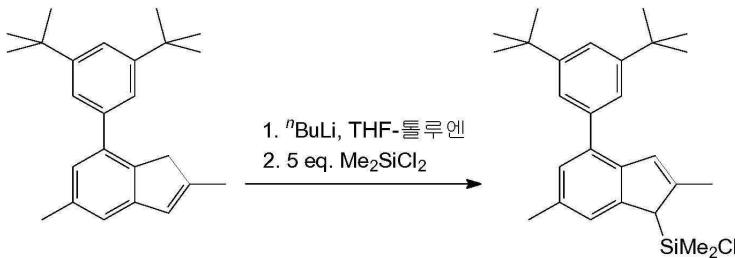
[0406] C₅₆H₇₄Cl₂O₂SiZr에 대한 분석, 계산치: C, 67.26; H, 6.82. 실측치: C, 67.38; H, 7.07.

[0407] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.78-7.44 (very br.s, 2H), 7.41 (s, 2H), 7.35-7.05 (very br.s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.55 (s, 2H), 3.20 (s, 6H), 2.91 (sept, J = 6.9 Hz, 4H), 2.38 (s, 6H), 1.40 (s, 3H), 1.37 (s, 18H), 1.29 (br.m, 12H), 1.26 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 1.19 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 158.63, 148.82 (br.s), 143.91, 136.43, 135.41, 134.82, 127.06, 125.24, 125.17, 123.91, 123.27, 120.00, 83.54, 61.95, 35.68, 34.26, 30.55, 24.27, 23.95 (br.s), 18.45, 3.02, 2.34.

[0408] 비교 메탈로센 MC-CE7의 합성

[0409]

클로로 [4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-2,6-디메틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란



[0410]

[0411]

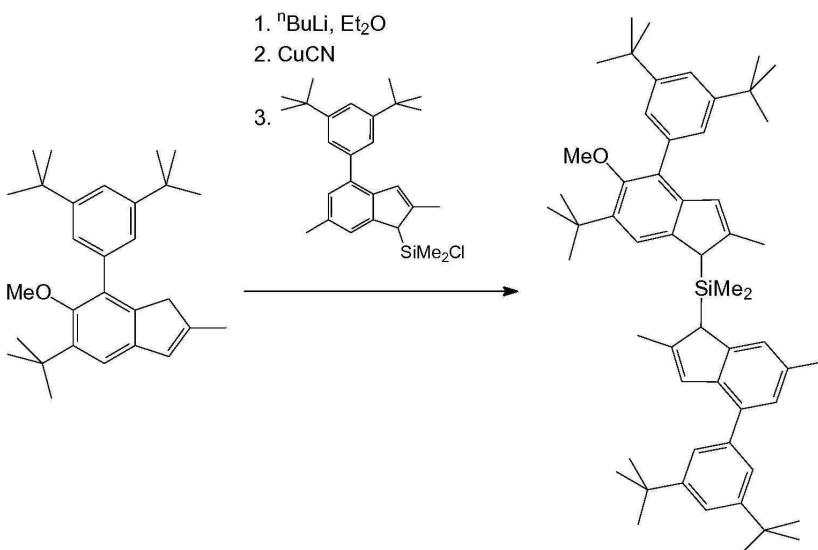
톨루엔 200ml와 THF 7.5ml의 혼합물 중 7-(3,5-디-tert-부틸페닐)-2,5-디메틸-1H-인덴 8.31g (25.0 mmol)의 용액에 실온에서 헥산 중의 2.5M nBuLi 10ml (25.0 mmol)을 첨가하였다. 생성된 황색 용액을 60°C에서 2 시간 동안 교반한 다음, -50°C로 냉각시키고, 디클로로 디메틸실란 16.1g (125 mmol, 5 당량)을 한번에 첨가하였다. 형성된 용액을 실온으로 가온시킨 다음, 2 시간 동안 환류시켰다. 생성된 혼합물을 유리 프럿 (G3)을 통해 여과시켰다. 침전물을 2 x 10 ml의 톨루엔으로 추가로 세척하였다. 합친 여액을 증발 건조시켜 표제 물질을 약간 황색 유리질 매스로 수득하고, 이를 추가 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0412]

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.41 (m, 1H), 7.34 (m, 2H), 7.25 (m, 1H), 7.12 (m, 1H), 6.76 (m, 1H), 3.60 (s, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 1.38 (s, 18H), 0.44 (s, 3H), 0.19 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 150.57, 144.87, 143.48, 140.51, 140.26, 134.93, 132.83, 127.16, 126.59, 123.22, 123.15, 120.70, 50.05, 34.93, 31.56, 21.60, 17.72, 1.14, -0.57.

[0413]

[6-tert-부틸-4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일][4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-2,6-디메틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란



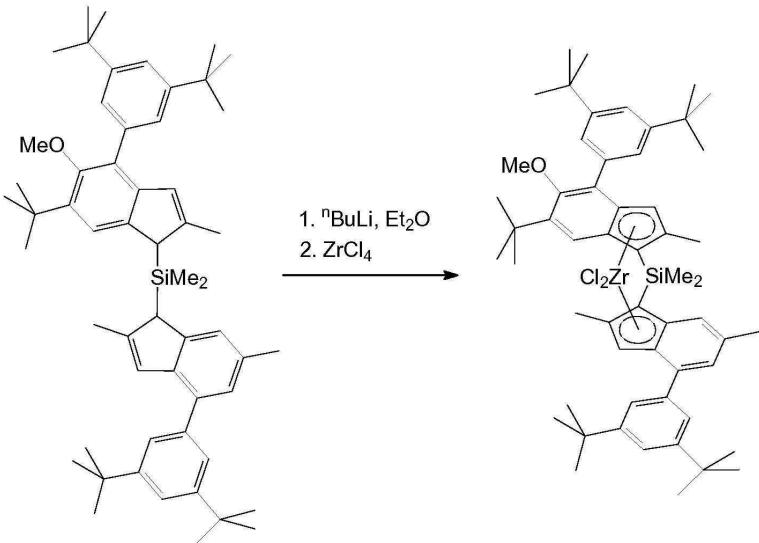
[0414]

[0415]

5-tert-부틸-7-(3,5-디-tert-부틸페닐)-6-메톡시 퀴놀린 10.1g (25.0 mmol)의 용액에 헥산 중의 2.5M n-부틸 10.0ml (25.0 mmol)-2-메톡시-2-메틸-1H-인덴을 -50°C에서 에테르 150ml에 용해시켰다. 이 혼합물을 실온에서 4 시간 동안 교반한 다음, 생성된 황색 혼탁액을 -50°C로 냉각시키고, 200 mg의 CuCN을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 -25°C에서 30 분 동안 교반한 후, 150 ml의 에테르 중 클로로[4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-2,6-디메틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란 (상기 제조됨, 약 25.0 mmol)의 용액을 한번에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 주위 온도에서 밤새 교반한 후 실리카겔 60 (40-63 μ m)의 패드를 통해 여과하고, 이를 추가로 2 x 70 ml의 디클로로메탄으로 세척하였다. 합친 여액을 진공하에 증발 건조시키고, 잔류물을 승온에서 진공 건조시켰다. 상기 절차에 의해 순도 95 % 초과의 표제 생성물의 황색 유리 20.2 g (약 100 %)을 수득하였다. NMR 분광학의 증거에서 이 생성물은 입체 이성질체의 약 1 : 1 혼합물이다. 이 물질을 추가 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0416] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.55 (m), 7.33-7.49 (m), 7.26 (m), 7.22 (m), 7.15 (m), 6.80 (m), 6.57 (m), 6.55 (m), 3.75 (s), 3.24 (s), 3.22 (s), 2.46 (s), 2.25 (s), 2.24 (s), 2.22 (s), 1.48 (s), 1.46 (s), 1.42 (s), 1.41 (s), -0.13 (s), -0.15 (s), -0.21 (s).

[0417] 디메틸실란디일[2-메틸-4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-인덴-1-일][2,6-디메틸-4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드 (MC-CE7)



[0418]

[0419] -50°C 로 냉각된 300 ml의 에테르 중 20.2 g (약 25 mmol)의 [6-tert-부틸-4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일][4-(3,5-디-tert-부틸페닐)-2,6-디메틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란의 용액에 헥산 중 2.5 M nBuLi 20.0 ml (50.0 mmol)를 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 5 시간 동안 교반하였다. 생성된 연한 적색 용액을 -50°C 로 냉각시키고, ZrCl_4 5.83g (25.02mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 교반한 다음 증발 건조시켰다. 뜨거운 톨루엔 200ml를 잔류물에 첨가하고, 형성된 고온 혼탁액을 유리 프릿 (G4)을 통해 여과하였다. NMR 분광법의 증거에서, 얻어진 여액은 안티- 및 신-지르코노센의 약 55 대 45 혼합물을 포함하였다. 이 여액을 약 50 ml로 증발시켰다. 이 혼합물로부터 밤새 실온에서 침전된 오렌지색 결정질 물질을 수집하고 진공하에 건조시켰다. 이 절차에 의해 7.10g의 안티-지르코노센이 수득되었다. 모액을 건조 증발시키고, 잔류물을 따뜻한 n-헥산 50ml에 용해시켰다. 이 용액으로부터 밤새 실온에서 침전된 오렌지색 물질을 수집하고, 이어서 진공 건조시켰다. 이 절차로 9.50 g의 안티- 및 신-지르코노센의 약 35 대 65 혼합물을 수득하였다. 다시, 모액을 증발 건조시키고, 잔류물을 20 ml의 따뜻한 n-헥산에 용해시켰다. 실온에서 이 용액으로부터 밤새 침전된 결정을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 과정에 의해 0.40g의 안티-지르코노센이 수득되었다. 따라서, 이 합성에서 분리된 신- 및 안티-지르코노센의 총 수율은 17.0g (71 %)이었다.

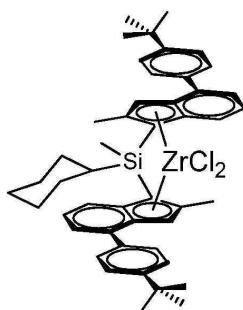
[0420] 안티-지르코노센.

[0421] $\text{C}_{56}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$ 에 대한 분석, 계산치: C, 70.55; H, 7.82. 실측치: C, 70.70; H, 8.05.

[0422] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.60 (very br.s, 1H), 7.47-7.56 (m, 3H), 7.37-7.43 (m, 2H), 7.33 (m, 1H), 7.29-7.44 (very br.s, 1H), 7.21 (m, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 3.32 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.40 (s, 9H), 1.20-1.37 (m, 42H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 159.91, 150.87, 144.24, 139.29, 138.71, 135.85, 135.54, 135.20, 134.05, 133.79, 130.68, 128.87, 128.17, 127.72, 124.7 (br.), 124.1 (br.), 123.56, 123.29, 122.49, 122.00, 121.84, 121.44, 120.58, 120.30, 81.94, 81.85, 62.29, 35.80, 35.05, 35.0 (br.), 31.56, 31.49, 30.44, 22.16, 18.38 (2 공명), 2.75, 2.58.

[0423] MC-CE8

[0424] Rac-메틸(사이클로헥실)실란디일비스[2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)인데닐]지르코늄 디클로라이드(MC-8)는 WO2005105863 A2(실시예 18)에 기재되어 있고 상업적 공급원으로부터 구입하였다. CAS 번호 888227-55-2.

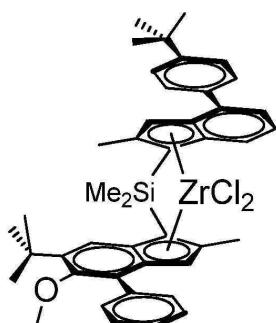


[0425]

MC-CE9

[0427]

Rac-안티-디메틸실란디일 (2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)인덴-1-일) (2-메틸-4-페닐-5-메톡시-6-tert-부틸 인덴-1-일) 지르코늄 디클로라이드를 W02013/007650, 메탈로센 E2에 기재된 바와 같이 제조하였다.

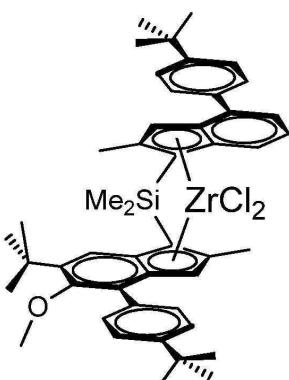


[0428]

MC-CE10

[0430]

rac-디메틸실란디일 (2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)인덴-1-일) (2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸 인덴-1-일) 지르코늄 디클로라이드를 W02013/007650, 메탈로센 E7에 기재된 바와 같이 제조하였다.

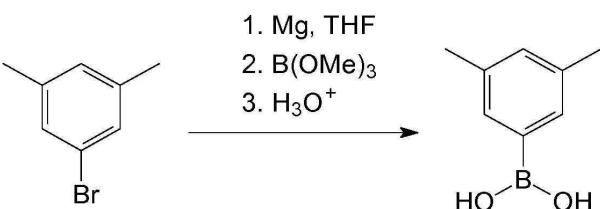


[0431]

본 발명의 메탈로센 MC-IE1의 합성

[0433]

(3,5-디메틸페닐) 봉소산

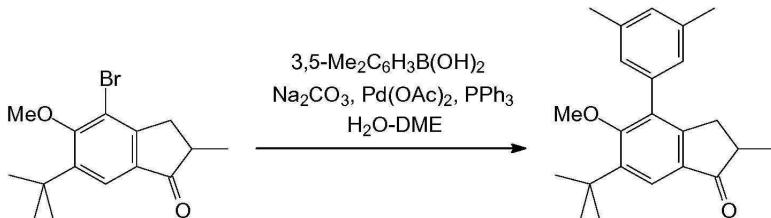


[0434]

THF 1000ml 중 1-브로모-3,5-디메틸벤젠 190.3g (1.03mol) 및 마그네슘 도장 32g (1.32mol, 28 % 과량)의 용액으로부터 얻어진 3,5-디메틸페닐 마그네슘 브로마이드의 용액을 -78°C로 냉각시키고, 트리메틸보레이트 104 g (1.0 mol)을 한번에 첨가하였다. 생성된 이종 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 봉소산 에스테르를, 2 M HCl

1200 ml를 조심스럽게 첨가하여 가수 분해시켰다. 500ml의 디에틸 에테르를 첨가하고, 유기층을 분리하고, 수성 층을 추가로 2 x 500ml의 디에틸 에테르로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 Na₂SO₄상에서 건조시키고 증발 건조시켜 백색 매스를 수득하였다. 후자를 헥산 200ml로 분쇄하고, 유리 프럿 (G3)을 통해 여과하고, 침전물을 진공하여 건조시켰다. 이 절차에 의해 114.6 g (74 %)의 (3,5-디메틸페닐) 봉소산을 얻었다.

- [0436] C₈H₁₁BO₂에 대한 분석, 계산치: C, 64.06; H, 7.39. 실패치: C, 64.38; H, 7.72.
- [0437] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ 7.38 (s, 2H), 7.00 (s, 1H), 3.44(very br.s, 2H), 2.24 (s, 6H).
- [0438] 2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-인단-1-온



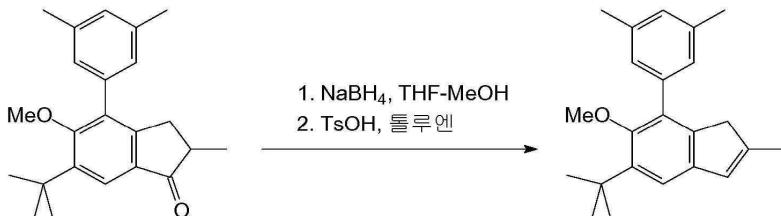
[0439]

[0440] 2-메틸-4-브로모-5-메톡시-6-tert-부틸-인단-1-온 49.14 g (157.9 mmol), (3,5-디메틸페닐)봉소산 29.6 g (197.4 mmol, 1.25 당량), Na₂CO₃ 45.2g (427mmol), Pd(OAc)₂ 1.87g (8.3mmol, 5mol%), PPh₃ 4.36g (16.6mmol, 10mol%), 물 200ml 및 500 ml의 1,2-디메톡시에탄을 6.5 시간 동안 환류시켰다. 회전 증발기에서 DME를 증발시키고, 물 600ml 및 디클로로메탄 700ml를 잔류물에 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 추가로 200 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합한 추출물을 K₂CO₃상에서 건조시킨 후 증발 건조시켜 흑색 오일을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 젤 60 (40-63 μ m, 헥산-디클로로메탄 = 1 : 1, 부피, 이후 1 : 3, 부피)상에서 플래시 크로마토그래피로 정제하여 48.43 g (91 %)의 2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-인단-1-온을 갈색 오일로서 수득하였다.

[0441] C₂₃H₂₆O₂에 대한 분석, 계산치: C, 82.10; H, 8.39. 실패치: C, 82.39; H, 8.52.

[0442] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.73 (s, 1H), 7.02 (s, 3H), 7.01 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 3.13 (dd, J = 17.5 Hz, J = 7.8 Hz, 1H), 2.68-2.57 (m, 1H), 2.44 (dd, J = 17.5 Hz, J = 3.9 Hz), 2.36 (s, 6H), 1.42 (s, 9H), 1.25 (d, J = 7.5 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 208.90, 163.50, 152.90, 143.32, 138.08, 136.26, 132.68, 130.84, 129.08, 127.18, 121.30, 60.52, 42.17, 35.37, 34.34, 30.52, 21.38, 16.40.

[0443] 2-메틸-5-tert-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴



[0444]

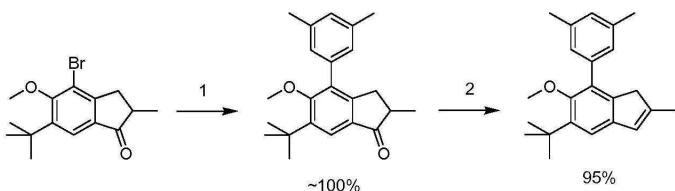
[0445] 5°C로 냉각된 300 ml의 THF 중 2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-인단-1-온 48.43 g (143.9 mmol)의 용액에 NaBH₄ (8.2 g, 217 mmol)를 첨가하였다. 추가로, 150 ml의 메탄올을 5°C에서 약 7 시간 동안 격렬하게 교반하여 이 혼합물을 적가하였다. 생성된 혼합물을 증발 건조시키고, 잔류물을 500 ml의 디클로로메탄과 500 ml의 2 M HCl 사이에 분배시켰다. 유기층을 분리하고; 추가로 수성층을 100 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 추출물을 합하여 증발 건조시켜 약간 황색을 띤 오일을 얻었다. 이 오일을 600 ml의 툴루엔에 용해시킨 용액에 400 mg의 TsOH를 첨가하고, 이 혼합물을 딘-스타크 헤드로 10 분 동안 환류시킨 다음 수육을 사용하여 실온으로 냉각시켰다. 형성된 용액을 10 % Na₂CO₃로 세척하고, 유기층을 분리하고, 수성층을 150 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 추출물을 합하여 K₂CO₃상에서 건조시킨 다음, 실리카 젤 60 (40-63 μ m)의 짧은 층을 통과시켰다. 실리카 젤 층을 100 ml의 디클로로메탄으로 추가로 세척하였다. 합한 유기 용출물을 증발 건

조시키고, 생성된 오일을 승온에서 진공 건조시켰다. 이 절차는 2-메틸-5-tert-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴 45.34 g (98 %)을 수득하고, 이를 추가적인 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0446] C₂₃H₂₈O에 대한 분석, 계산치: C, 86.20; H, 8.81. 실측치: C, 86.29; H, 9.07.

[0447] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.20 (s, 1H), 7.08 (br.s, 1H), 6.98 (br.s, 1H), 6.42 (m, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.11 (s, 2H), 2.36 (s, 6H), 2.06 (s, 3H), 1.43 (s, 9H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 154.20, 145.22, 141.78, 140.82, 140.64, 138.30, 137.64, 131.80, 128.44, 127.18, 126.85, 116.98, 60.65, 42.80, 35.12, 31.01, 21.41, 16.65.

[0448] 2-메틸-4-브로모-5-메톡시-6-tert-부틸-인단-1-온으로부터의 2-메틸-5-tert-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴의 1-포트 합성



[0449]

[0450] 단계 1: 2 몰% Pd(PtBu₃)₂, 2-MeTHF, 환류 온도에서 7 시간

[0451] 2-메틸-4-브로모-5-메톡시-6-tert-부틸-인단-1-온 (15.75 g, 50.61 mmol), (3,5-디메틸페닐) 봉소산 (9.5 g, 63.34 mmol, 1.25 당량), Na₂CO₃ (14.5 g, 137 mmol), Pd(PtBu₃)₂ (0.51 g, 1 mmol), 물 66 ml 및 2-메틸테트라하이드로푸란 165 ml의 혼합물을 7 시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 유기층을 분리하고, K₂CO₃상에서 건조시키고, 생성된 용액을 추가의 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0452] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.73 (s, 1H), 7.02 (s, 3H), 7.01 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 3.13 (dd, J = 17.5 Hz, J = 7.8 Hz, 1H), 2.68-2.57 (m, 1H), 2.44 (dd, J = 17.5 Hz, J = 3.9 Hz), 2.36 (s, 6H), 1.42 (s, 9H), 1.25 (d, J = 7.5 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 208.90, 163.50, 152.90, 143.32, 138.08, 136.26, 132.68, 130.84, 129.08, 127.18, 121.30, 60.52, 42.17, 35.37, 34.34, 30.52, 21.38, 16.40

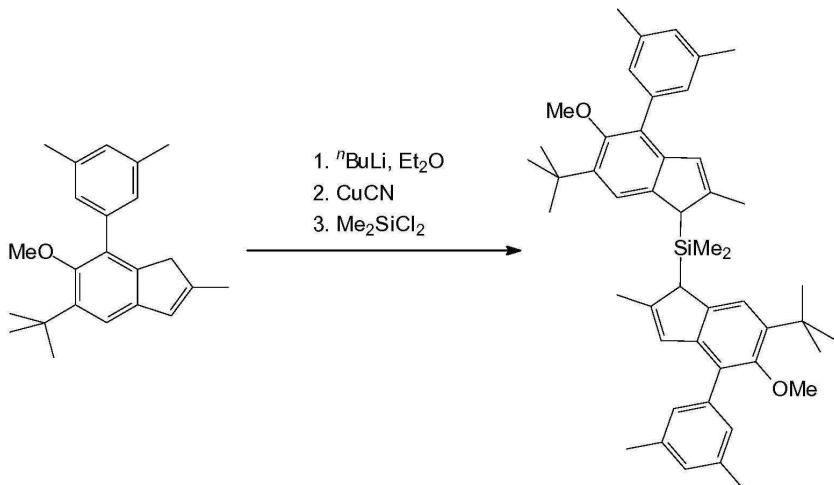
[0453] 단계 2: a) NaBH₄/2-MeTHF/MeOH; b) 환류 온도에서 TsOH/톨루엔

[0454] 5°C로 냉각된 2-메틸테트라하이드로푸란 165 ml 중 2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-인단-1-온의 상기 용액에 NaBH₄ (5.2 g, 138 mmol)를 첨가하였다. 추가로, 이 혼합물에 약 80 ml의 메탄올을 5°C에서 약 7 시간 동안 적가하였다. 생성된 혼합물을 중발 건조시키고, 300 ml의 디클로로메탄 및 300 ml의 물을 잔류물을 첨가하고, 이렇게 얻어진 혼합물을 2 M HCl로 약 pH 6.5까지 산성화시켰다. 유기층을 분리하고; 추가로 수성층을 100 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 실리카 젤 60 (40 내지 63 μ m; 용출제: 디클로로메탄) 패드 (약 200 ml)에 통과시켰다. 수득된 용출물을 중발 건조시켜 약간 갈색을 띤 오일을 얻었다. 200 mg의 TsOH를 200 ml의 톨루엔 중 이 오일의 용액에 첨가하였다. 이 혼합물을 딘-스타크 헤드로 10 분 동안 환류시킨 후 수조를 사용하여 실온으로 냉각시켰다. 생성된 용액을 10 % Na₂CO₃로 세척하고, 유기층을 분리하고, 수성층을 디클로로메탄 50ml로 추출하였다. 유기 추출물을 합하여 K₂CO₃상에서 건조시킨 다음 중발 건조시켰다. 잔류물을 100ml의 n-헥산에 용해시키고, 얻어진 용액을 실리카 젤 60 (40-63 μ m; 용출제: n-헥산)의 짧은 패드 (약 20ml)에 통과시켰다. 실리카 젤 층을 40ml의 n-헥산으로 추가로 세척하였다. 합한 유기 용출물을 중발 건조시키고, 생성된 오일을 승온에서 진공하에 건조시켜 15.35 g (95 %)의 2-메틸-5-tert-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴을 수득하였으며, 이를 추가의 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0455] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.20 (s, 1H), 7.08 (br.s, 1H), 6.98 (br.s, 1H), 6.42 (m, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.11 (s, 2H), 2.36 (s, 6H), 2.06 (s, 3H), 1.43 (s, 9H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 154.20, 145.22, 141.78, 140.82, 140.64, 138.30, 137.64, 131.80, 128.44, 127.18, 126.85, 116.98, 60.65, 42.80, 35.12, 31.01, 21.41, 16.65.

[0456]

비스[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란



[0457]

[0458]

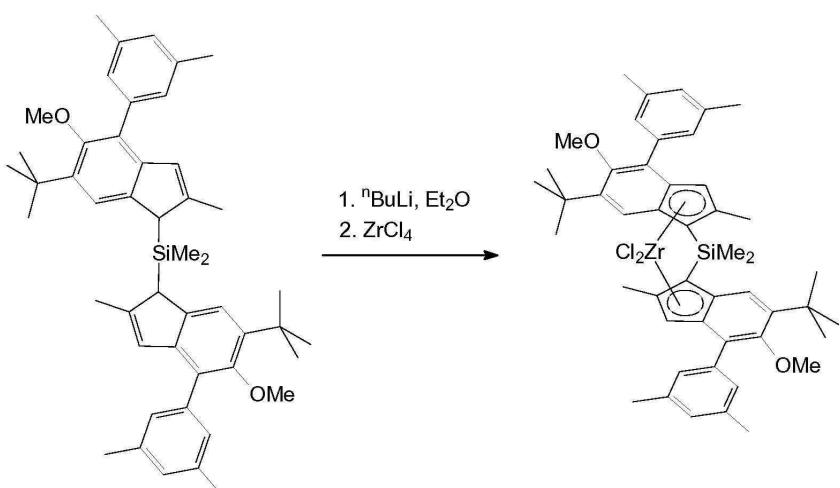
-50°C에서 350 ml의 에테르 중 22.36 g (69.77 mmol)의 2-메틸-5-tert-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디플루오로페닐)-1H-인덴 용액에 헥산 중의 nBuLi (2.5 M, 28.0 ml, 70 mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 황색 침전물이 다량 함유된 생성된 오렌지색 용액을 -60°C로 냉각시키고(이 온도에서 침전물은 거의 완전히 사라졌다), CuCN 400mg을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 -25°C에서 30 분 동안 교반한 후, 디클로로디메틸실란 4.51g (34.95mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 실리카 겔 60 (40-63 μ m)의 패드를 통해 여과하고, 이것을 2 x 50 ml의 디클로로메탄으로 추가로 세척하였다. 합한 여액을 감압하에 증발시키고, 잔류물을 승온에서 진공하에 건조시켰다. 이 절차는 24.1 g (99 %)의 비스[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란 (NMR에 의한 > 90 % 순도, 입체 이성질체의 혼합물 약 3 : 1 혼합물)을 황색 유리로 수득하고, 이를 추가 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0459]

1H NMR (CDCl₃): δ 7.49, 7.32, 7.23, 7.11, 6.99 (5s, sum 8H), 6.44 and 6.43 (2s, sum 2H), 3.67, 3.55 (2s, sum 2H), 3.27, 3.26 (2s, sum 6H), 2.38 (s, 12H), 2.13 (s, 6H), 1.43 (s, 18H), -0.13, -0.18, -0.24 (3s, sum 6H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 155.29, 147.57, 147.23, 143.63, 139.37, 139.26, 138.19, 137.51, 137.03, 128.24, 127.90, 127.47, 126.01, 125.89, 120.53, 120.34, 60.51, 47.35, 47.16, 35.14, 31.28, 31.20, 21.44, 17.94, 17.79, -4.84, -4.89, -5.84.

[0460]

Rac-디메틸실란일-비스[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드 (MC-IE1)



[0461]

[0462]

-50°C로 냉각된 350 ml의 디에틸 에테르 중 비스[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란 (상기 제조됨) 24.1g (34.53 mmol)의 용액에 헥산 중의 nBuLi (2.5 M, 27.7 ml, 69.3 mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 황색 침전물이 다량으로 생성된 황색 용액을 -50°C

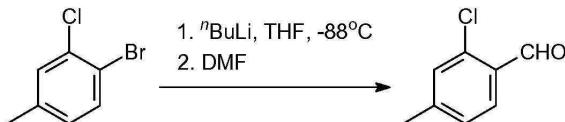
로 냉각시키고, $ZrCl_4$ 8.05g (34.54mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반하여 침전물을 함유하는 적색-오렌지색 용액을 수득하였다. 이 혼합물을 증발 건조시켰다. 잔류물을 톨루エン 200ml과 함께 가열하고, 생성된 혼탁액을 유리 프릿 (G4)을 통해 고온 여과하였다. 여액을 70ml로 증발시킨 후, 헥산 50ml를 첨가하였다. 이 용액으로부터 실온에서 밤새 침전된 결정을 수집하고, 헥산 25ml로 세척하고, 진공에서 건조시켰다. 이 과정에 의해 4.01 g의 순수한 rac-지르코노센이 수득되었다. 모액을 약 50 ml로 증발시키고, 50 ml의 헥산을 첨가하였다. 이 용액으로부터 밤새 실온에서 침전된 오렌지색 결정을 수집한 다음 진공 건조시켰다. 이 과정에 의해 2.98g의 rac-지르코노센이 수득되었다. 다시, 모액을 거의 증발 건조시키고, 50 ml의 헥산을 첨가하였다. 이 용액으로부터 $-30^{\circ}C$ 에서 밤새 침전된 오렌지색 결정을 수집하고 진공하에 건조시켰다. 이 과정에 의해 3.14g의 rac-지르코노센이 수득되었다. 따라서, 이 합성에서 단리된 rac-지르코노센의 총 수율은 10.13 g (34 %)이었다.

[0463] $C_{48}H_{58}Cl_2O_2SiZr$ 에 대한 분석, 계산치: C, 67.26; H, 6.82. 실측치: C, 67.42; H, 6.99.

[0464] 1H NMR (*Rac-B6*, $CDCl_3$): δ 7.49 (s, 1H), 7.23 (very br.s, 2H), 6.96 (s, 1H), 6.57 (s, 1H), 3.44 (s, 3H), 2.35 (s, 6H), 2.15 (s, 3H), 1.38 (s, 9H), 1.27 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 159.78, 144.04, 137.87, 136.85, 134.89, 133.86, 128.85, 127.39, 127.05, 122.91, 121.18, 120.80, 81.85, 62.66, 35.76, 30.38, 21.48, 18.35, 2.41.

[0465] 본 발명의 메틸로센 MC-IE2의 합성

[0466] 2-클로로-4-메틸벤즈알데하이드



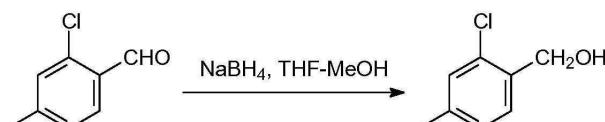
[0467]

[0468] $-88^{\circ}C$ 로 냉각된 THF 400ml 중의 3-클로로-4-브로모-톨루엔 82.2g (400 mmol)의 용액에 헥산 중의 2.5M nBuLi 165ml (413 mmol)의 용액을 1 시간에 걸쳐 적가하였다. 생성된 혼합물을 이 온도에서 30 분 동안 교반한 후, DMF 44.0g (602mmol)을 10 분에 걸쳐 격렬하게 교반하여 적가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 다음, 얼음 속에서 $0^{\circ}C$ 로 냉각시킨 다음, 물 100ml 및 3N HCl 400ml를 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 2 x 125 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 추출물을 합하여 K_2CO_3 상에서 건조시킨 다음 실리카 겔 60 (40-63 μ m)의 짧은 층을 통과시켰다. 실리카겔 층을 디클로로메탄 50ml로 추가로 세척하였다. 합쳐진 유기 용출물을 증발 건조시켜 약간 오렌지색의 액체를 수득하고, 이를 진공하에 증류시켜 58.0 g (94 %)의 표제 생성물 (b.p. 99-102 $^{\circ}C$ /11 mmHg)을 무색의 액체로서 수득하였고, 이를 실온에서 밤새 결정화시켰다.

[0469] C_8H_7ClO 에 대한 분석, 계산치: C, 62.15; H, 4.56. 실측치: C, 62.24; H, 4.45.

[0470] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 10.4 (s, 1H, CHO), 7.80 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, 6-H), 7.25 (s, 1H, 3-H), 7.17 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, 5-H), 2.40 (s, 3H, 4-Me).

[0471] (2-클로로-4-메틸페닐) 메탄올

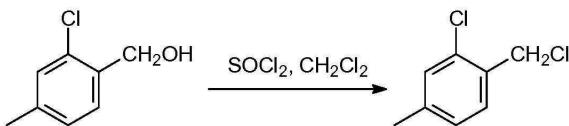


[0472]

[0473] 750 ml의 THF 중 116 g (0.75 mol)의 2-클로로-4-메틸벤즈알데하이드와 43.0 g (1.14 mol)의 $NaBH_4$ 의 혼합물을 $0-5^{\circ}C$ 에서 5 시간에 걸쳐 격렬하게 교반하여 375 ml의 메탄올을 적가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 다음, 증발 건조시켰다. 생성된 유성 매스를 2 M HCl 1200 ml로 약 pH 1까지 산성화시키고, 최종적으로, 형성된 생성물을 3 x 400 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 증발 건조시켰다. 이 생성물을 추가 정제 없이 사용하였다.

[0474] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.29 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, 5-H), 7.15 (s, 1H, 3-H), 7.04 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, 6-H), 4.67 (s, 2H, CH_2OH), 2.59 (br.s, 1H, CH_2OH), 2.30 (s, 3H, 4-Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 138.9, 135.0, 132.4, 129.7, 128.6, 127.6, 62.5, 20.7.

[0475] 2-클로로-1-(클로로메틸)-4-메틸벤젠



[0476]

[0477] 750ml의 디클로로메탄에 용해된 상기에서 얻은 2-클로로-4-메틸벤질 알콜을 + 5°C에서 티오닐 클로라이드 55ml (754mmol)에 적가하였다. 생성된 용액을 실온에서 밤새 교반한 후 증발 건조시켰다. 잔류물을 500 ml의 디클로로메탄에 용해시키고, 생성된 용액을 250 ml의 물로 세척하였다. 유기층을 분리하고; 수성층을 2 x 150 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 실리카 겔 60 (40-63 μm)의 짧은 패드를 통과시킨 다음, 증발 건조시켰다. 조 생성물을 진공하에 증류시켜 114 g (87 %)의 표제 생성물을 무색의 액체로서 제공하였다. b.p. 92-95°C/5 mm Hg.

[0478]

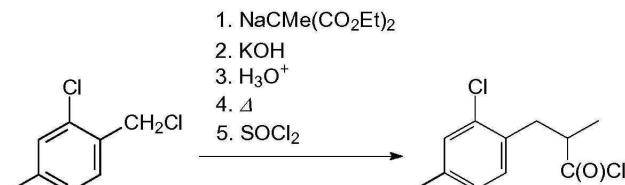
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$ 에 대한 분석, 계산치: C, 54.89; H, 4.61. 실측치: C, 54.80; H, 4.65.

[0479]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.30 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, 5-H), 7.19 (s, 1H, 3-H), 7.04 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, 6-H), 4.64 (s, 2H, CH_2Cl), 2.30 (s, 3H, Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 140.3, 133.7, 131.9, 130.6, 130.2, 127.9, 43.5, 20.8.

[0480]

3-(2-클로로-4-메틸페닐)-2-메틸프로파노일 클로라이드



[0481]

[0482] 디에틸 메틸말로네이트 119 g (0.68 mol)을 나트륨 금속 17.0 g (0.74 mol) 및 건조 에탄올 600 ml로부터 얻은 나트륨 에톡사이드 용액에 첨가하였다. 형성된 혼합물을 15 분 동안 교반한 후, 완만한 환류를 유지하는 속도로 격렬한 교반에 의해 2-클로로-1-(클로로메틸)-4-메틸벤젠 114g (0.651mol)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 2 시간 동안 환류시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다. 550 ml의 물 중의 135 g의 KOH의 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 4 시간 동안 환류시켜 형성된 에스테르를 비누화시켰다. 증기 온도가 95°C에 도달할 때까지 에탄올과 물을 증류 제거한 다음, 물 3000ml와 이어서 12M HCl(약 pH 1까지)을 잔류물에 첨가하였다. 침전된 치환된 메틸말론산을 여과하고 물로 세척하였다. 이러한 이산은 160-180°C에서 탈 카복실화되어 약간 오렌지색의 오일을 형성하고, 이는 실온에서 결정화되었다. 형성된 산 및 166 ml의 티오닐 클로라이드의 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반하였다. 과량의 티오닐 클로라이드를 증발시킨 후, 잔류물을 진공 증류하여 123 g (82 %)의 표제 생성물을 수득하였다. b.p. 105-117°C/5 mm Hg.

[0483]

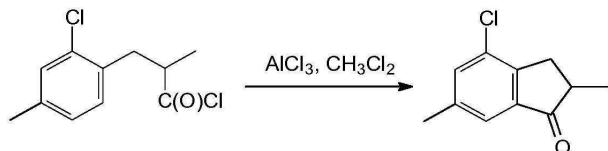
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$ 에 대한 분석, 계산치: C, 57.16; H, 5.23. 실측치: C, 57.36; H, 5.38.

[0484]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.19 (s, 1H, 3-H), 7.10 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, 5-H), 7.00 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, 6-H), 3.20-3.32 (m, 2H, CHH' and CHMe), 2.82 (dd, $J = 12.8$ Hz, $J = 6.4$ Hz, 1H, CHH'), 2.30 (s, 3H, 4-Me), 1.30 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, CHMe). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 177.1, 138.6, 133.8, 132.1, 131.2, 130.2, 127.7, 51.4, 36.5, 20.7, 16.7.

[0485]

4-클로로-2,6-디메틸인단-1-온



[0486]

[0487]

100 mL의 디클로로메탄 중의 123 g (531 mmol)의 3-(2-클로로-4-메틸페닐)-2-메틸프로파노일 클로라이드의 용액을 5°C에서 500 mL의 디클로로메탄 중 AlCl₃ 85.0 g (638 mmol)의 교반된 혼탁액에 적가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 다음, 분쇄된 얼음 500g에 부었다. 유기층을 분리하고, 수성층을 3 x 100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 수성 K₂CO₃로 세척하고, K₂CO₃상에서 건조시키고, 실리카겔 60 (40-63 μm)의 짧은 패드를 통과시킨 다음, 증발 건조시켰다. 조 생성물을 진공 증류하여 98.4 g (95 %)의 무색의 액체를 얻었다. b.p. 131-132°C/8 mm Hg.

[0488]

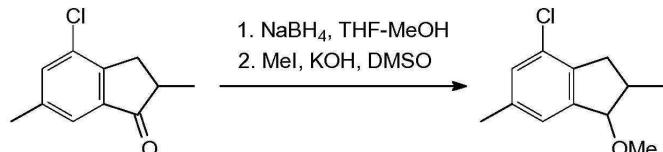
C₁₁H₁₁ClO에 대한 분석, 계산치: C, 67.87; H, 5.70. 실태치: C, 68.01; H, 5.69.

[0489]

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.42 (s, 1H, 7-H), 7.38 (s, 1H, 5-H), 3.32 (dd, J = 17.3 Hz, J = 7.8 Hz, 1H, 3-CHH'), 2.68-2.76 (m, 1H, 2-H), 2.62 (dd, 1H, J = 17.3 Hz, J = 3.6 Hz, 3-CHH'), 2.38 (s, 3H, 6-Me), 1.31 (d, J = 7.5 Hz, 3H, 2-Me). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 208.2, 148.0, 139.3, 138.1, 135.0, 132.1, 122.2, 42.0, 33.3, 20.7, 16.1.

[0490]

4-클로로-1-메톡시-2,6-디메틸인단



[0491]

[0492]

0 내지 5°C에서 510 mL의 THF 중 98.4 g (0.505 mol)의 4-클로로-2,6-디메틸인단-1-온 및 29.0 g (0.767 mol)의 NaBH₄의 혼합물에 5 시간에 걸쳐 격렬하게 교반하여 메탄을 205 mL를 적가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후 증발 건조시켰다. 잔류물을 2 M HCl로 pH 5-6까지 산성화시키고, 형성된 4-클로로-2,6-디메틸인단-1-온을 3 x 300 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 Na₂SO₄상에서 건조시키고 증발 건조시켜 백색 고체를 수득하였다. 이렇게 수득한 백색 고체의 DMSO 800 mL 용액에 KOH 132 g (2.35 mol)과 MeI 163 g (1.15 mol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 주위 온도에서 5 시간 동안 교반하였다. 그 용액을 과량의 KOH로부터 경사 분리시키고, 후자를 3 x 350 mL의 디클로로메탄으로 추가로 세척하였다. 합쳐진 유기 추출물을 3000 mL의 물로 세척하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 3 x 300 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 7 x 1500 mL의 물로 세척하고, Na₂SO₄상에서 건조시킨 다음, 증발 건조시켰다. 잔류물을 진공에서 증류시켜 99.9 g (94 %)의, 2 쌍의 거울상 이성질체로 구성된 표제 생성물을 수득하였다. b.p. 104-105°C/8mmHg.

[0493]

C₁₂H₁₅ClO에 대한 분석, 계산치: C, 68.40; H, 7.18. 실태치: C, 68.58; H, 7.25.

[0494]

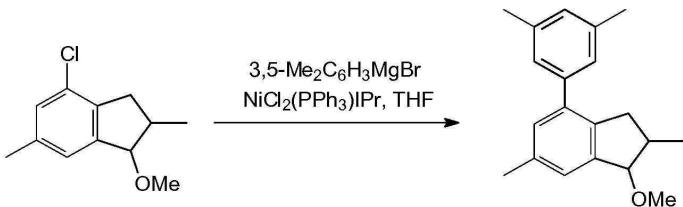
신-*α*성질체. ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.05 (s, 2H, 5-H and 7-H), 4.51 (d, J = 5.7 Hz, 1H, 1-H), 3.41 (s, 3H, OMe), 2.92 (dd, J = 15.3 Hz, J = 6.4 Hz, 1H, 3-CHH'), 2.68-2.59 (m, 2H, 3-CHH' and 2-H), 2.32 (s, 3H, 6-Me), 1.07 (d, J = 6.8 Hz, 3H, 2-Me). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 144.6, 138.3, 137.8, 130.7, 128.7, 124.1, 86.4, 57.0, 38.2, 36.9, 21.0, 13.5.

[0495]

안*E*-*α*성질체. ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.05 (s, 1H, 7-H), 7.07 (s, 1H, 5-H), 4.37 (d, J = 3.9 Hz, 1H, 1-H), 3.45 (s, 3H, OMe), 3.19 (dd, J = 16.2 Hz, J = 7.6 Hz, 1H, 3-CHH'), 2.50 (m, 1H, 2-H), 2.42 (dd, J = 16.2 Hz, J = 5.0 Hz, 1H, 3-CHH'), 2.32 (s, 3H, 6-Me), 1.16 (d, J = 6.8 Hz, 3H, 2-Me). ¹³C{¹H} NMR

(CDCl₃): δ 144.2, 138.1 (2 공명), 130.7, 128.9, 124.2, 91.8, 56.6, 39.4, 37.2, 21.0, 19.3.

[0496] 4-(3,5-디메틸페닐)-1-메톡시-2,6-디메틸인단



[0497]

[0498] THF 중의 1.0M 3,5-디메틸페닐 마그네슘 브로마이드 200 mL (200 mmol)를 실온에서 NiCl₂(PPh₃)IPr 및 2.10g (2.69 mmol, 2.0 몰%) 및 28.4g (134.7 mmol)의 4-클로로-1-메톡시-2,6-디메틸인단의 혼합물을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 1.5 시간 동안 환류시킨 후, 실온으로 냉각시키고, 물 100mL를 첨가하였다. THF의 주요 부분을 회전식 증발기에서 증류 제거하였다. 500 mL의 디클로로메탄 및 1000 mL의 1M HCl을 전류물에 첨가하였다. 유기 층을 분리 한 다음, 수성층을 2 x 100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 증발 건조시켜 황색 오일을 수득하였다. 생성물을 실리카 겔 60 (40-63 μm; 용리제: 헥산-디클로로메탄 = 2 : 1, 부피, 1 : 1, 부피)상에서 플래시-크로마토그래피로 단리하였다. 이 절차에 의해 2 개의 부분 입체 이성질체를 포함하는 33.8 g (90 %)의 4-(3,5-디메틸페닐)-1-메톡시-2,6-디메틸인단을 무색의 진한 오일로서 얻었다.

[0499]

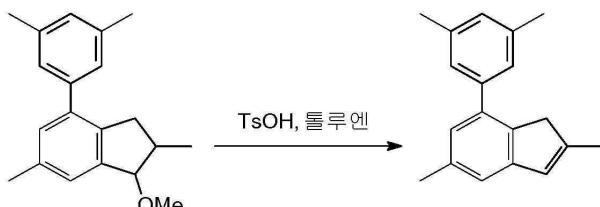
C₂₀H₂₄O에 대한 분석, 계산치: C, 85.67; H, 8.63. 실측치: C, 86.03; H, 8.80.

[0500]

¹H NMR (CDCl₃), 이성질체들의 혼합물: δ 7.20-6.93 (신호 세트, sum 5H); 4.51 (d, *J* = 5.7 Hz) and 4.39 (d, *J* = 3.9 Hz) {sum 1H}; 3.49 (s) and 3.45 (s) {sum 3H}; 3.29-3.17 (m), 2.94-2.84 (m), 2.80-2.70 (m) and 2.60-2.37 (m) {sum 3H}; 2.38 (s) and 2.35 (s) {sum 9H}; 1.12 (d, *J* = 6.9 Hz) and 1.06 (d, *J* = 7.1 Hz) {sum 3H}. ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃), 이성질체들의 혼합물: δ 143.50, 143.00, 140.91, 138.68, 138.58, 138.09, 137.64, 136.40, 136.03, 129.51, 129.17, 128.48, 126.35, 124.66, 91.42, 86.23, 56.82, 56.62, 40.12, 39.06, 38.00, 37.85, 21.36, 21.25, 19.17, 13.53.

[0501]

4/7-(3,5-디메틸페닐)-2,5-디메틸-1H-인덴



[0502]

[0503] 300 mL의 툴루엔 중의 4-(3,5-디메틸페닐)-1-메톡시-2,6-디메틸인단 33.8 g (120.6 mmol)의 용액에 TsOH 300 mg을 첨가하고, 생성된 혼합물을 딘-스타크 헤드를 사용하여 10 분 동안 환류시켰다. 이어서, 하나 이상의 분획의 150mg의 TsOH를 첨가하고, 다시, 형성된 용액을 딘-스타크 헤드를 사용하여 추가로 10 분 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 200 mL의 10 % K₂CO₃로 세척하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 추가로 2 x 100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 무수 K₂CO₃상에서 건조시키고 증발시켰다. 생성된 황색 오일을 헥산에 용해시켰다. 형성된 용액을 실리카 겔 60 (40-63 μm)의 짧은 패드를 통과시키고 용리액을 증발 건조시켜 29.1 g (97 %)의 7-(3,5-디메틸페닐)-2,5-디메틸-1H-인덴을 약간 황색 오일로서 수득하였다.

[0504]

C₁₉H₂₀에 대한 분석, 계산치: C, 91.88; H, 8.12. 실측치: C, 92.11; H, 8.34.

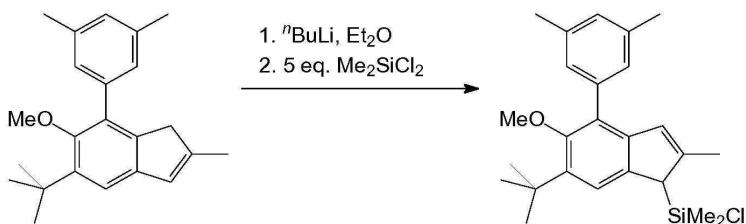
[0505]

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.13 (s, 2H), 7.05 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.93 (s, 1H), 6.47 (m, 1H), 3.33 (s, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.37 (s, 6H), 2.12 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 146.65, 146.45, 141.43, 137.84,

137.75, 137.21, 136.41, 128.55, 127.04, 126.23, 125.04, 119.58, 42.41, 21.40, 16.74³.

[0506] ³ 지방족 영역 내의 2개의 신호가 함께 합쳐짐.

[0507] [6-tert-부틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일] (클로로) 디메틸실란



[0508]

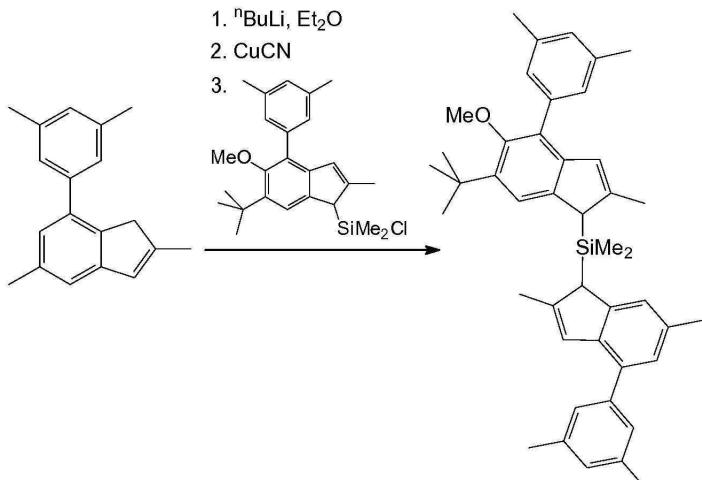
[0509] 헥산 중의 2.43 M nBuLi 14.6 ml (35.5 mmol)을 -50°C로 냉각시킨 에테르 200ml 중 5-tert-부틸-7-(3,5-디메틸페닐)-6-메톡시-2-메틸-1H-인덴 11.3 g (35.3 mmol)의 용액에 한번에 첨가하였다. 생성된 오렌지색 용액을 실온에서 하룻밤 동안 교반한 후, 황색을 띠는 침전물을 함유하는 수득한 오렌지색 용액을 -78°C로 냉각시키고(침전물이 거의 완전히 사라짐), 22.8 g (177 mmol, 5 당량)의 디클로로디메틸실란을 한번에 첨가하였다. 형성된 용액을 실온으로 가온하고 실온에서 밤새 교반하였다. 생성된 혼합물을 유리 프릿 (G4)을 통해 여과하였다. 침전물을 2 x 10 ml의 에테르로 추가로 세척하였다. 합쳐진 여액을 증발 건조시켜 표제 물질을 약간 오렌지색의 오일로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0510]

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.38 (s, 1H), 7.08 (s, 2H), 6.98 (s, 1H), 6.43 (s, 1H), 3.53 (s, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.37 (s, 6H), 2.19 (s, 3H), 1.43 (s, 9H), 0.43 (s, 3H), 0.17 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 155.79, 145.87, 143.74, 137.99, 137.55, 137.49, 136.75, 128.32, 127.87, 127.55, 126.65, 120.86, 60.46, 49.99, 35.15, 31.17, 21.42, 17.56, 1.11, -0.58.

[0511]

[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일] [2,6-디메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴-1-일]디메틸실란



[0512]

[0513] 헥산 중의 2.43 M nBuLi 14.6 ml (35.5 mmol)을 -50°C에서 200 ml 에테르 중 7-(3,5-디메틸페닐)-2,5-디메틸-1H-인덴 8.78 g (35.35 mmol)의 용액에 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 황색 침전물을 다량 함유한 황색 용액을 -50°C로 냉각하고, 이어서 THF 40ml 및 CuCN 200mg을 순차적으로 첨가하였다. 생성된 혼합물을 -25°C에서 0.5 시간 동안 교반한 후, [6-tert-부틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일](클로로) 디메틸실란 (35.32 mmol)의 용액을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 주위 온도에서 밤새 교반한 다음, 유리 프릿 (G4)을 통해 여과하고, 수득한 황색 용액을 증발 건조시켰다. 표제 생성물을 실리카 젤 60 (40-63 μ m; 용리제: 헥산-디클로로메탄 = 10 : 1, 부피, 3 : 1, 부피)에서 플래시 크로마토그래피로 단리하였다. 이 절차는 17.5 g (79 %)의 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]

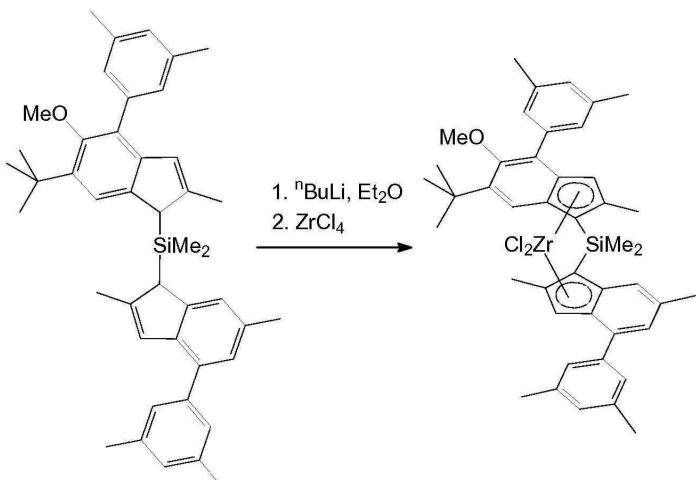
[2,6-디메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴-1-일]디메틸실란을 수득하였다.

[0514] $C_{44}H_{52}OSi$ 에 대한 분석, 계산치: C, 84.56; H, 8.39. 실측치: C, 84.85; H, 8.78.

[0515] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.51-7.02 (신호 세트, sum 7H), 6.99 (s, 2H), 6.79 (s, 1H), 6.45 (s, 1H), 3.68 and 3.66 (2m, sum 2H), 3.28 and 3.26 (2s, sum 3H), 2.44-2.32 (신호 세트, 15H), 2.18 and 2.15 (2s, sum 6H), 1.43 and 1.42 (2s, sum 9H), -0.16, -0.18, -0.19 and -0.25 (4s, sum 6H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 155.36, 147.36, 147.28, 146.50, 146.25, 146.00, 143.75, 143.70, 141.41, 140.42, 139.21, 138.24, 137.76, 137.53, 137.16, 137.09, 133.94, 132.44, 132.32, 128.34, 128.24, 127.94, 127.53, 127.15, 126.74, 126.41, 126.10, 126.05, 125.84, 125.75, 123.04, 122.84, 120.56, 120.50, 60.51, 47.37, 47.30, 47.23, 47.15, 35.16, 31.27, 31.23, 21.68, 21.59, 21.43, 17.95, 17.85, -5.27, -5.28, -5.37, -5.85

[0516] rac-anti i -Me₂Si(2,6-Me₂-4-(3,5-Me₂Ph)Ind)(2-Me-4-(3,5-Me₂Ph)-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)

[0517] $ZrCl_2$ -MC-IE2



[0518]

[0519] -50°C로 냉각시킨 에테르 200ml 중 17.53 g (28.05 mmol)의 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-*tert*-부틸-1H-인덴-1-일] [2,6-디메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴-1-일]디메틸실란의 용액에 헥산 중 2.43 M *n*BuLi 23.1 ml (56.1 mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 황색을 띠는 침전물을 함유하는 생성된 적색 용액을 -50°C로 냉각시키고, $ZrCl_4$ 6.54g (28.06mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반하여 오렌지색 침전물을 갖는 밝은 적색 혼탁액을 수득하였다. 이 혼합물을 증발 건조시키고, 잔류물을 뜨거운 톨루エン 200 ml로 처리하였다. 이 혼합물을 유리 프럿 (G4)을 통해 고온에서 여과하고, 여액을 약 60 ml로 증발시켰다. 이 용액으로부터 실온에서 3 시간 동안 침전된 오렌지색 결정 분말을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 절차에 의해 3.60 g의 순수한 안티-디메틸실란디일 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-*tert*-부틸-인덴-1-일] [2,6-디메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드를 수득하였다. 모액을 거의 증발시켜 증발시키고, 잔류물을 에테르 50 ml로 마쇄하였다. 불용성 오렌지색 침전물을 여과하여 (G3) 5.01 g의 안티-/신-착체의 약 93 : 7 혼합물을 수득하였다. -30°C에서 하룻밤 동안 여액으로부터 침전된 붉은 결정질 분말을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 절차에 의해 1.98 g의 순수한 신-디메틸실란디일 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-*tert*-부틸-인덴-1-일] [2,6-디메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드를 수득하였다. 실온에서 수일 동안 정착한 후, 추가의 적색 결정질 분말이 모액으로부터 침전되었다. 이 침전물을 여과하여 4.91 g의 신-/안티-착체의 약 96 : 4 혼합물을 수득하였다. 따라서, 합성에서 분리된 신- 및 안티-착체의 총 수율은 15.5g (70 %)이었다.

[0520] 안티-디메틸실란디일 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-*tert*-부틸-인덴-1-일] [2,6-디메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드

[0521] $C_{44}H_{50}Cl_2OSiZr$ 에 대한 분석, 계산치: C, 67.31; H, 6.42. 실측치: C, 67.58; H, 6.59.

[0522] ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz, 27°C): δ 7.49 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.28 (s, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.32–7.12 (two very br.s, 2H), 6.98 (s, 1H), 6.95 (2s, sum 2H) 6.57 (s, 1H), 3.43 (s, 3H), 2.35 (2s, sum 9H), 2.32 (s, 6H), 2.23 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.39 (s, 9H), 1.30 (s, 3H), 1.29 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): δ 159.81, 144.25, 139.44, 138.46, 138.02, 137.90, 136.75, 135.59, 135.44, 134.26, 133.57, 130.51, 129.36, 129.03, 128.86, 128.73, 128.22, 127.77, 127.39, 127.08, 126.41, 123.16, 122.59, 122.03, 121.72, 120.81, 81.98, 81.95, 62.61, 35.77, 30.40, 22.11, 21.45, 21.35, 18.40, 18.25, 2.68, 2.52.

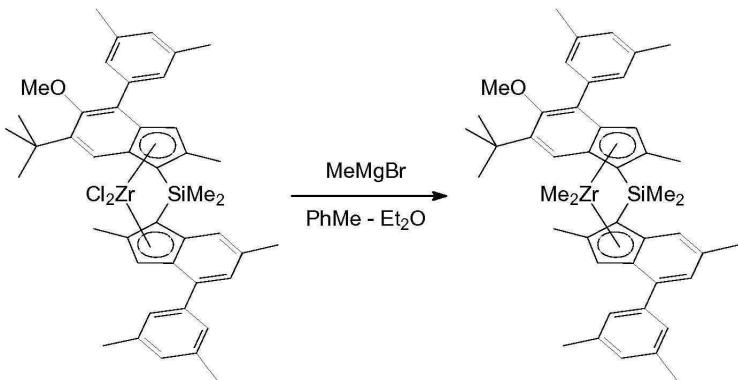
[0523] 신-디메틸실란디일 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-인덴-1-일] [2,6-디메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드

[0524] C₄₄H₅₀Cl₂OSiZr에 대한 분석, 계산치: C, 67.31; H, 6.42. 실측치: C, 67.56; H, 6.60.

[0525] ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz, 27°C): δ 7.50 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.25 (s, 2H), 7.31–7.08 (two very br.s, 2H), 7.01 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.95 (s, 1H) 6.84 (s, 1H), 6.48 (s, 1H), 3.26 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.36, 2.35 and 2.34 (3s, sum 15H), 2.30 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.35 (s, 9H), 1.20 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): δ 158.95, 143.13, 139.34, 137.91, 137.78, 137.59, 136.81, 136.15, 135.78, 135.11, 134.48, 132.32, 129.25, 129.21, 128.80, 128.35, 127.33, 126.32, 124.00, 122.89, 121.45, 121.24, 121.00, 83.74, 83.67, 62.36, 35.55, 30.31, 22.72, 21.44, 18.53, 18.45, 2.92, 2.65.

본 발명의 메틸로센 MC-IE3의 합성

[0527] rac-안티-Me₂Si(2,6-Me₂-4-(3,5-Me₂Ph)Ind)(2-Me-4-(3,5-Me₂Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrMe₂



[0528]

[0529] 에테르 중 2.7M MeMgBr 7.0ml (18.9 mmol)를 100 ml의 툴루엔 및 50 ml의 에테르의 혼합물 중 3.53g (4.5 mmol)의 안티-디메틸실란디일 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일] [2,6-디메틸-4-(3,5-디메틸페닐)인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드(7 %의 신-이성질체로 오염됨)의 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 2 일 동안 교반하였다(그 동안 색상은 적색에서 황색으로 변함). 생성된 혼탁액을 약 50 ml로 증발시키고, 유리 프럿 (G4)을 통해 여과하고, 여과 케이크를 추가로 10 ml의 따뜻한 툴루엔으로 세척하였다. 합한 여액을 약 30 ml로 증발시키고, 유리 프럿 (G4)을 통해 여과하고, 여과 케이크를 10 ml의 따뜻한 툴루엔으로 세척하였다. 그런 다음, 모액을 약 10 ml로 증발시키고, 20 ml의 n-헥산을 첨가하였다. 이 혼합물로부터 밤새 실온에서 침전된 황색 분말을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 과정에 의해 2.2g (66 %)의 순수한 안티-착체가 수득되었다.

[0530] 안티-디메틸실란디일 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일] [2,6-디메틸-4-(3,5-디메틸페닐)인덴-1-일]지르코늄 디메틸.

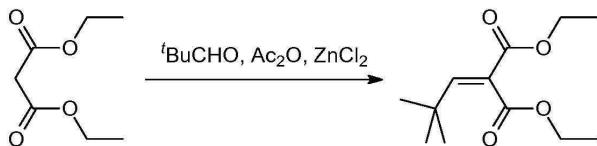
[0531] C₄₆H₅₆OSiZr에 대한 분석, 계산치: C, 74.24; H, 7.58. 실측치: C, 74.35; H, 7.85.

[0532] ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz, 27°C): δ 7.41 (s, 1H), 7.27 (s, 2H), 7.24 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 7.18 (s, 2H), 7.15 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 3.33 (s, 3H), 2.36

(s, 6H), 2.33 (s, 6H), 2.31 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.38 (s, 9H), 1.09 (s, 6H), -1.04 (s, 3H), -1.16 (s, 3H).

[0533] 본 발명의 메탈로센 MC-IE4의 합성

[0534] 디에틸 (2,2-디메틸프로필리덴) 말로네이트



[0535]

[0536] 1 리터 플라스크에서, 320 g (2.0 mol)의 디에틸 말로네이트, 172 g (2.0 mol)의 피발알데히드 및 256 g (2.0 mol)의 아세트산 무수물의 혼합물에 격렬히 교반하여 38.4 g (0.28 mol)의 $ZnCl_2$ 를 한번에 첨가하였다. 이 혼합물은 자발적으로 약 105°C로 가온되었다. 형성된 적색 혼합물을 36 시간 동안 환류시킨 다음, 주위 온도로 냉각시키고, 800 mL의 툴루엔을 첨가하였다. 이 용액을 3 x 500 mL의 물로 세척하였다. 합한 수용액을 2 x 350 mL의 툴루엔으로 추출하였다. 합친 툴루엔 추출물 및 용액을 K_2CO_3 상에서 건조시키고, 유리 프릿 (glass frit)상의 실리카 겔 60 (40–63 μ m)의 약 7 cm 층에 통과시키고, 이어서 증발 건조시켰다. 잔류물을 분별 정류하여 표제 생성물의 황색 오일을 수득하였다, b.p. 132–135°C/20 mm Hg. 수율 254 g (56%).

[0537]

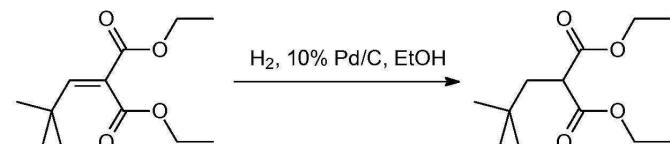
$C_{12}H_{20}O_4$ 에 대한 분석, 계산치: C, 63.14; H, 8.83. 실측치: C, 63.19; H, 8.85.

[0538]

1H NMR ($CDCl_3$): δ 6.84 (s, 1H, CH^tBu), 4.24 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2Me), 4.18 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2Me), 1.29 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2Me), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2Me), 1.11 (s, 9H, t^Bu). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 166.9, 164.4, 154.9, 125.3, 61.3, 61.2, 34.1, 28.8, 14.0, 13.9.

[0539]

디에틸 (2,2-디메틸프로필) 말로네이트



[0540]

[0541] 2 리터의 스테인레스 스틸 압력 반응기에서, 650 mL의 에탄을 중 114 g (0.50 mol)의 디에틸 (2,2-디메틸프로필리덴) 말로네이트의 용액에 10 % Pd/C 1.60 g을 첨가하였다. 수소화는 5 기압의 수소 기체에서 40°C에서 6 시간 동안 수행되었다. 하기 GC 분석은, 출발 물질의 표제 생성물로의 전환이 거의 정량적임을 보여 주었다. 반응 혼합물을 1500 cm^3 의 냉수에 첨가하고 생성물을 3 x 300 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 실리카 겔 60 (40–63 μ m)의 짧은 층을 통과시키고, 진공에서 증발시킨 다음, 추가 정제 없이 사용하였다. 표제 물질의 수율은 거의 정량적이었다.

[0542]

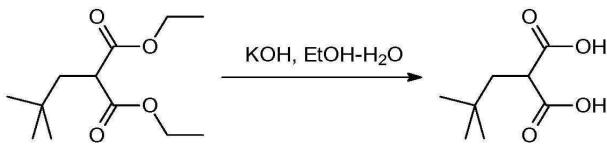
$C_{12}H_{22}O_4$ 에 대한 분석, 계산치: C, 62.58; H, 9.63. 실측치: C, 62.80; H, 9.78.

[0543]

1H NMR ($CDCl_3$): δ 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H, CH_2Me), 3.35 (t, $J = 6.3$ Hz, 1H, CH_2CH), 1.90 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, t^BuCH_2), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH_2Me), 0.87 (s, 9H, t^Bu). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 170.3, 61.3, 48.8, 41.8, 30.4, 29.0, 14.0.

[0544]

(2,2-디메틸프로필) 말론산 (톨루엔 25 % 포함)



[0545]

[0546]

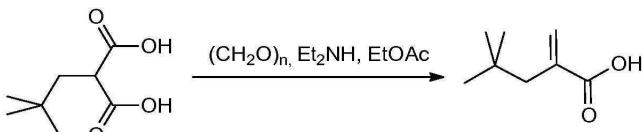
1000 cm³의 물 중 KOH 125 g의 용액을 500 cm³의 메탄올 중 상기 수득된 디에틸 (2,2-디메틸프로필) 말로네이트의 용액에 첨가하였다. 수득된 혼합물을 5 시간 동안 환류시킨 후, 메탄올 및 에탄올을 대기압에서 증류 제거하였다. 약 3000 cm³의 물을 잔류물에 첨가한 후, 수득된 용액을 진한 HCl 용액으로 pH 1로 산성화시켰다. 형성된 생성물을 3 x 500 ml의 에테르로 추출하였다. 합쳐진 추출물에 톨루엔 200 ml를 첨가하고, 수득된 용액을 진공에서 증발시켜 표제 생성물 및 톨루엔의 약 3 : 1 혼합물(NMR 분광법에 기초)을 수득하였다. 이 혼합물을 추가 정제 없이 사용하였다.

[0547]

¹H NMR (CDCl₃): δ 12.1 (br.s, 2H, CO₂H), 3.51 (t, J = 6.3 Hz, 1H, CH₂CH), 2.0 (d, J = 6.3 Hz, 2H, CH₂CH), 0.97 (s, 9H, ^tBu). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 176.4, 48.6, 41.8, 30.6, 28.9.

[0548]

2-(2,2-디메틸프로필) 아크릴산



[0549]

[0550]

5°C에서 750 ml의 에틸 아세테이트 중의 상기 수득된 (2,2-디메틸프로필) 말론산 (수소화 및 비누화 단계에서 0.50 몰의 거의 정량적인 수율)의 용액에 격렬히 교반하면서 디에틸아민 (60.0 ml, 42.4 g, 0.58 mol)을 첨가하였다. 이어서, 21.1 g (0.702 mmol)의 파라포름을 첨가하고, 형성된 혼합물을 6 시간 동안 환류시킨 다음, 5°C로 냉각시키고, 마지막으로 500 ml의 에테르 및 800 ml의 4.5 N HCl을 첨가하였다. 30 초 동안 진탕한 후, 유기 층을 분리하고, 수성층을 2 x 300 ml의 에테르로 추출하였다. 유기 추출물을 합하여 Na₂SO₄상에서 건조시킨 다음 증발 건조시켰다. 잔류물을 분별 정류하여 무색의 오일 (b.p. 120-122°C/20 mmHg)을 수득하였으며, 이는 실온에서 저장시 결정화되었다. 62 g (87 %)의 표제 화합물을 얻었다.

[0551]

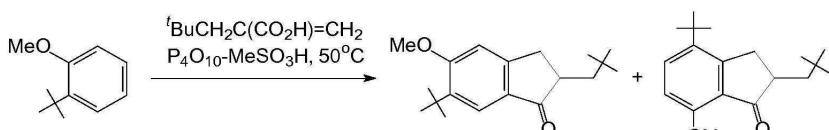
C₈H₁₄O₂에 대한 분석, 계산치: C, 67.57; H, 9.92. 실측치: C, 67.49; H, 9.96.

[0552]

¹H NMR (CDCl₃): δ 11.9 (br.s, 1H, CO₂H), 6.36 (m, 1H, HH'C=), 6.58 (m, 1H, HH'C=), 2.26 (s, 2H, ^tBuCH₂), 0.89 (s, 9H, ^tBu). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 173.9, 138.1, 129.7, 43.8, 31.5, 29.1.

[0553]

2-네오펜틸-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온 및 2-네오펜틸-4-tert-부틸-7-메톡시인단-1-온



[0554]

[0555]

1-tert-부틸-2-메톡시벤젠 62.3g (0.379 몰) 및 2-(2,2-디메틸프로필) 아크릴산 59.9g (0.421 몰)의 혼합물을 약 40 분 동안 격렬하게 교반하면서, 50°C에서 110g의 P₄O₁₀ 및 560ml의 메탄설휘산으로부터 얻어진 이튼 시약에 적가하였다. 생성된 혼합물을 이 온도에서 추가 40 분 동안 교반한 다음, 열음 1000cm³ 및 냉수 1000cm³의 혼합물에 부었다. 생성물을 3x250ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 수성 K₂CO₃로 세척하고, 유리 프럿 (G3)을 통해 여과하고, 증발 건조시켰다. 잔류물을 헥산 220 ml에 용해시켰다. 이 용액으로부터 5°C에서 침전된 결정질 고체를 여과하고 헥산 2 x 150ml로 세척하고 진공 건조시켰다. 이 절차에 의해 51.9 g의 백

색 고체를 2-네오펜틸-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온 및 2-네오펜틸-4-tert-부틸-7-메톡시인단-1-온의 약 5 : 1 혼합물로서 수득하였다. 이를 이성질체를 실리카 겔 60 (40–63 μm , 실리카 겔 1500 cm^3 , 용리제: 헥산-디클로로메탄-에테르 = 20 : 10 : 1, 부피)상에서 플래시 크로마토그래피로 분리하였다. 이 절차에 의해 2-네오펜틸-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온 42.4 g (39 %) 및 2-네오펜틸-4-tert-부틸-7-메톡시인단-1-온 8.47 g (8 %)을 수득하였다. 추가 양의 생성물을 실리카 겔 60상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 모액으로부터 단리한 후 헥산으로부터 조 생성물을 결정화시켰다. 이 절차에 의해 2-네오펜틸-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온 4.38 g (4 %) 및 2-네오펜틸-4-tert-부틸-7-메톡시인단-1-온 12.0 g (11 %)을 추가로 얻었다. 따라서, 5- 및 7-메톡시-치환된 생성물에 대한 총 수율은 각각 43 및 19 %였다.

[0556] 2-네오펜틸-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온.

[0557] $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 에 대한 분석, 계산치: C, 79.12; H, 9.78. 실측치: C, 79.29; H, 9.85.

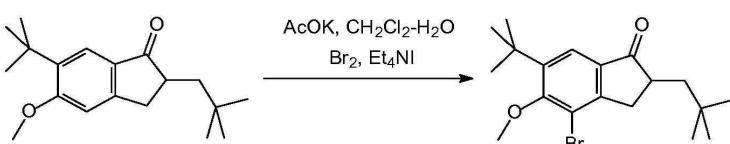
[0558] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.67 (s, 1H, 7-H 인다논 중), 6.85 (s, 1H, 4-H 인다논 중), 3.91 (s, 3H, OMe), 3.33 (dd, J = 17.1 Hz, J = 7.6 Hz, 1H, 3- HH' 인다논 중), 2.75 (dd, J = 17.1 Hz, J = 3.8 Hz, 1H, 3- CHH' 인다논 중), 2.56 (m, 1H, 2-CH 인다논 중), 2.07 (dd, J = 13.8 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, $\text{CHH}'^{\text{t}Bu}$), 1.36 (s, 9H, 6- $^{\text{t}Bu}$ 인다논 중), 1.18 (dd, J = 13.8 Hz, J = 10.7 Hz, 1H, $\text{CHH}'^{\text{t}Bu}$), 0.99 (s, 9H, $^{\text{t}Bu}\text{CH}_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 208.0, 164.6, 154.8, 138.7, 128.9, 122.0, 107.6, 55.2, 46.0, 45.2, 35.8, 35.1, 31.0, 29.9, 29.6.

[0559] 2-네오펜틸-4-tert-부틸-7-메톡시인단-1-온.

[0560] $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 에 대한 분석, 계산치: C, 79.12; H, 9.78. 실측치: C, 79.33; H, 9.90.

[0561] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.51 (d, J = 8.7 Hz, 1H, 5-H 인다논 중), 6.72 (d, J = 8.7 Hz, 1H, 4-H 인다논 중), 3.90 (s, 3H, OMe), 3.59 (dd, J = 16.8 Hz, J = 7.9 Hz, 1H, 3- HH' 인다논 중), 2.91 (dd, J = 16.8 Hz, J = 4.7 Hz, 1H, 3- CHH' 인다논 중), 2.53 (m, 1H, 2-CH 인다논 중), 2.10 (dd, J = 13.9 Hz, J = 2.1 Hz, 1H, $\text{CHH}'^{\text{t}Bu}$), 1.39 (s, 9H, 4- $^{\text{t}Bu}$ 인다논 중), 1.19 (dd, J = 13.9 Hz, J = 10.1 Hz, 1H, $\text{CHH}'^{\text{t}Bu}$), 1.00 (s, 9H, $^{\text{t}Bu}\text{CH}_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 207.0, 156.3, 153.5, 139.1, 133.2, 125.1, 108.8, 55.6, 45.7, 45.0, 37.7, 35.1, 30.9, 30.7, 29.9.

[0562] 2-네오펜틸-4-브로모-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온



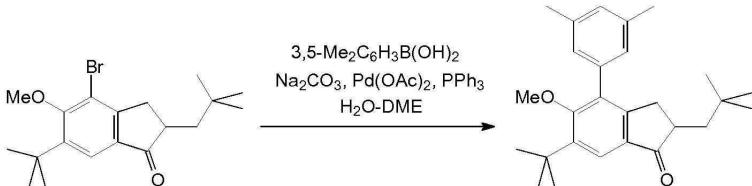
[0563] [0564] 2-(2,2-디메틸프로필)-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온 42.4 g (0.146 mol), 나트륨 아세테이트 3 수화물 58.0g (0.426mol), Et4NI 0.93g, 디클로로메탄 130ml 및 물 250ml의 혼합물에 5°C에서 5 분 동안 격렬하게 교반하여 브롬 (23.5 g, 0.147 mol)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 온도에서 추가로 1 시간 동안 교반하였다. 추가로, 이 혼합물을 수성 Na_2SO_3 으로 세척하여 과량의 브롬을 제거한 후, 500 ml의 디클로로메탄을 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 2 x 250 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 추출물을 K_2CO_3 상에서 건조시킨 다음, 증발 건조시켜 54.8g의 황색 오일을 수득하였으며, 이는 실온에서 저장시 결정화되었다. 이 생성물을 추가 정제 없이 사용하였다.

[0565] $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BrO}_2$ 에 대한 분석, 계산치: C, 62.13; H, 7.41. 실측치: C, 62.32; H, 7.55.

[0566] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.68 (s, 1H, 7-H 인다논 중), 4.00 (s, 3H, OMe), 3.32 (dd, J = 17.5 Hz, J = 7.8 Hz, 1H, 3- HH' 인다논 중), 2.69 (dd, J = 17.4 Hz, J = 4.0 Hz, 1H, 3- CHH' 인다논 중), 2.59 (m, 1H, 2-CH 인다논 중), 2.06 (dd, J = 13.9 Hz, J = 1.8 Hz, 1H, $\text{CHH}'^{\text{t}Bu}$), 1.38 (s, 9H, 6- $^{\text{t}Bu}$ 인다논 중), 1.22 (dd, J =

13.9 Hz, $J = 10.5$ Hz, 1H, CHH^tBu), 1.01 (s, 9H, $^t\text{BuCH}_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 208.0, 162.7, 154.2, 145.4, 132.8, 121.4, 116.5, 61.6, 45.9, 45.3, 37.2, 35.7, 30.9, 30.6, 29.9.

[0567] 2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온



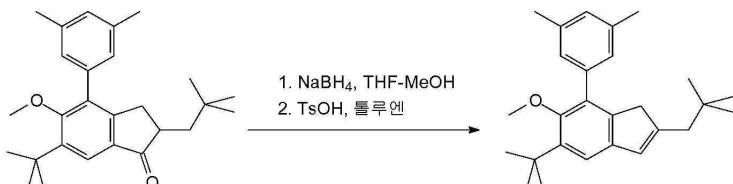
[0568]

[0569] 2-네오펜틸-4-브로모-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온 36.73 g (100.0 mmol), (3,5-디메틸페닐) 봉소산 18.78 g (125.0 mmol, 1.25 당량), Na_2CO_3 28.7g (270.8mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 1.19g (5.3mmol, 5.3mol%), PPh_3 2.76g (10.5mol, 10.5mol%), 물 130ml 및 320 ml의 1,2-디메톡시에탄의 혼합물을 6.5 시간 동안 환류시켰다. 회전식 증발기를 사용하여 DME를 증발시키고, 물 500ml 및 디클로로메탄 400ml를 잔류물에 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 수성층을 추가로 2 x 150 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 추출물을 K_2CO_3 상에서 건조시킨 후 증발 건조시켜 흑색 오일을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 60 (40-63 μm , 헥산-디클로로메탄 = 3 : 1, 부피, 1 : 3, 부피)상에서 플래시 크로마토그래피로 정제하여 38.9 g (99 %)의 2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온을 회백색 고체로서 수득하였다.

[0570]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.73 (s, 1H), 7.05-6.98 (m, 3 H), 3.30 (s, 3H), 3.13 (dd, $J = 17.1$ Hz, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.61-2.47 (m, 2H), 2.38 (s, 6H), 2.08 (dd, $J = 13.9$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 1H), 1.42 (s, 9H), 1.18 (dd, $J = 13.9$ Hz, $J = 10.0$ Hz, 1H), 0.94 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 208.76, 163.42, 153.03, 143.22, 138.06, 136.21, 132.55, 130.98, 129.08, 127.19, 121.15, 60.48, 45.81, 45.28, 35.41, 35.34, 30.88, 30.53, 29.86, 21.38.

[0571] 2-네오펜틸-5-tert-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴



[0572]

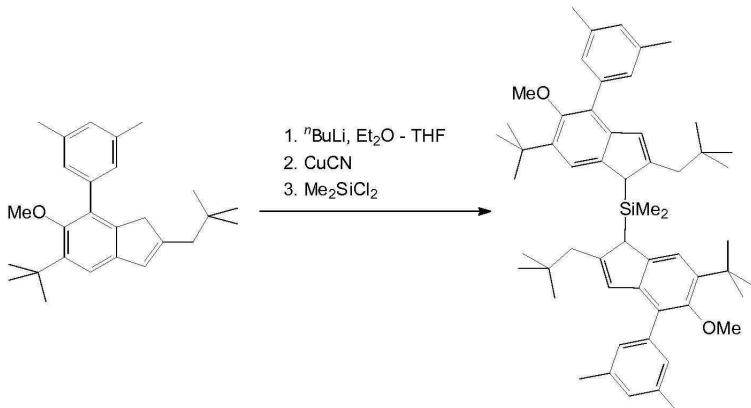
[0573] 5°C로 냉각된 THF 200 ml 중의 2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인단-1-온 38.9 g (99.1 mmol)의 용액에 NaBH_4 (5.0 g, 132 mmol)을 첨가하였다. 그 후, 약 100ml의 메탄올을 5°C에서 약 7 시간 동안 격렬하게 교반하면서 이 혼합물에 메탄올 100ml를 적가하였다. 생성된 혼합물을 증발 건조시키고, 잔류물을 500 ml의 디클로로메탄 및 500 ml의 1M HCl 사이에 분배시켰다. 유기층을 분리하고; 추가로 수성층을 100 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 증발 건조시켜 약간 황색을 띤 오일을 얻었다. 툴루엔 300ml 중의 오일의 용액에 TsOH (200mg)를 첨가하고, 이 혼합물을 딘-스타크 헤드로 10 분 동안 환류시킨 다음 수욕을 사용하여 실온으로 냉각시켰다. 형성된 용액을 10 % Na_2CO_3 로 세척하고, 유기층을 분리하고, 수성층을 200 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 추출물을 합하여 K_2CO_3 상에서 건조시킨 다음, 실리카 겔 60 (40-63 μm)의 짧은 충을 통과시켰다. 실리카 겔 충을 디클로로메탄 100ml로 추가로 세척하였다. 합쳐진 유기 용출물을 증발 건조시키고, 생성된 고체를 150 ml의 n-헥산과 함께 가열하였다. 얻어진 비균질 혼합물을 실온에서 밤새 방치한 다음, + 5°C에서 30 분간 방치하였다. 형성된 침전물을 여과하고 (G3), 진공 건조시켰다. 이 절차에 의해 34.02g (91 %)의 순수한 2-네오펜틸-5-tert-부틸-7-(3,5-디메틸페닐)-6-메톡시-1H-인덴을 생성한다.

[0574]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.25 (s, 1H), 7.09 (s, 2H), 6.99 (s, 1H), 6.48 (s, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.19 (s, 2H), 2.37 (s, 6H), 2.29 (s, 2H), 1.44 (s, 9H), 0.92 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 154.34, 147.38, 141.88,

140.87, 140.46, 138.24, 137.66, 131.72, 129.20, 128.46, 127.22, 117.16, 60.65, 45.15, 43.74, 35.14, 31.77, 31.01, 29.86, 21.44.

[0575] 비스[2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란



[0576]

[0577] -50°C 에서 에테르 250ml 중 2-네오펜틸-5-tert-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴 17.2 g (45.68 mmol)의 혼탁액에 헥산 중의 nBuLi (2.43 M, 18.8 ml, 45.68 mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 생성된 황색 용액을 -40°C 로 냉각시키고, 300 mg의 CuCN을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 30분 동안 -25°C 에서 교반한 다음, 디클로로디메틸실란 2.95g (22.86mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 다음, 250 ml의 디클로로메탄으로 희석하고, 8 x 50 ml의 디클로로메탄으로 추가로 세척한 실리카겔 60 (40-63 μm) 패드를 통해 여과하였다. 합한 여액을 감압하에 증발시켜 백색 반고체 매스를 수득하였다. 이 매스를 200ml의 n-헥산으로 분쇄하고, 침전된 백색 분말을 여과하고, 2x25ml의 n-헥산으로 세척하였다. 이 절차에 의해 2-클로로-4-메톡시 벤조산으로서 비스[2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란 8.38 g (45 %)을 순수한 rac-이성질체로서 수득하였다. 모액을 증발시켜 건조시키고, 잔류물을 가열하여 용융시키고 진공하에 건조시켰다. 이 절차에 의해 10.8 g (58 %)의 비스[2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란 (meso-/rac- 입체 이성질체의 약 7 : 1 혼합물, meso- 친향적)을 수득하였다. 따라서, 이 합성에서 단리된 비스[2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란의 총 수율은 19.18 g (약 100 %)이었다.

[0578]

rac-비스[2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란.

[0579]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.72 (s, 1H), 7.15 (s, 2H), 7.00 (s, 1H), 6.40 (s, 1H), 4.03 (s, 1H), 3.27 (s, 3H), 2.38 (s, 6H), 2.22 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H), 2.06 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H), 1.44 (s, 9H), 0.80 (s, 9H), -0.37 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 155.22, 149.41, 143.41, 139.46, 138.19, 137.45, 137.15, 128.19, 128.01, 127.68, 127.53, 119.94, 60.54, 47.72, 44.72, 35.17, 32.21, 31.26, 29.94, 21.45, -5.30.

[0580]

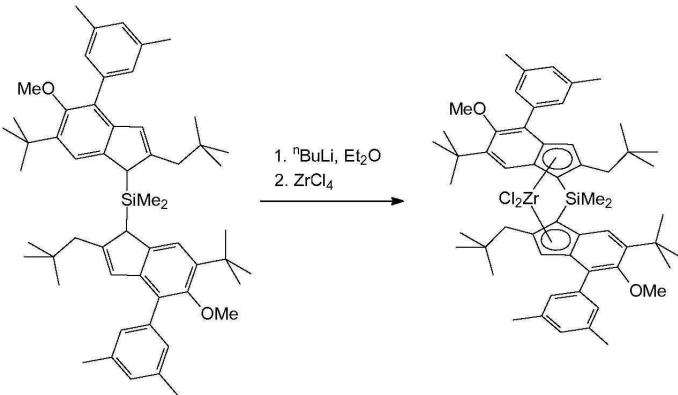
메소-비스[2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란.

[0581]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.32 (s, 2H), 7.14 (s, 4H), 6.99 (s, 2H), 6.44 (s, 2H), 3.80 (s, 2H), 3.25 (s, 6H), 2.42 (d, $J = 13.4$ Hz, 2H), 2.38 (s, 12H), 2.26 (d, $J = 13.4$ Hz, 2H), 1.44 (s, 18H), 0.89 (s, 18H), -0.10 (s, 3H), -0.50 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 155.14, 149.74, 143.18, 139.65, 138.12, 137.44, 137.09, 128.17, 128.02, 127.44, 127.23, 120.30, 60.46, 47.72, 45.32, 35.18, 32.35, 31.28, 29.93, 21.44, -2.27, -4.07.

[0582]

Rac-디메틸실란일-비스[2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸 인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드



[0583]

[0584]

-20°C로 냉각된 250 ml의 에테르 중 18.17g (22.45 mmol)의 비스[2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸-1H-인덴-1-일]디메틸실란의 백색 혼탁액에 헥산 중의 nBuLi (2.43M, 18.5ml, 45.0 mmol)을 한번에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 4 시간 동안 교반한 다음, 생성된 황색 용액을 -50°C로 냉각시키고, ZrCl₄ 5.23g (22.44mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 48 시간 동안 교반하여 침전물을 포함하는 적색 용액을 수득하였다. 이 혼합물을 증발 건조시켰다. 잔류물을 톨루엔 150ml과 함께 가열하고, 생성된 혼탁액을 유리 프럿 (G4)을 통해 고온 여과하였다. 여액을 건조 증발시키고, 잔류물을 50 ml의 n-헥산에 용해시켰다. 이 용액으로부터 자발적으로 침전된 황색 분말을 수집하여 진공 건조시켰다. 이 과정에 의해 2.9g의 rac-지르코노센 (13.3 %, 약 95 % 순도, 불순물은 meso-착체가 아님)을 얻었다. 모액을 거의 증발시켜 증발시키고, 잔류물을 50ml의 n-헥산에 용해시켰다. 이 용액으로부터 밤새 실온에서 침전된 오렌지색 분말을 수집하고 진공하에 건조시켰다. 이 방법으로 1.5g (6.9 %)의 meso-지르코노센을 얻었다. 모액을 다시 한번 증발시켜 잔류물을 진공하에 5 시간 동안 건조시킨 다음, n-헥산 40ml로 마쇄하였다. 수득된 혼탁액을 유리 프럿 (G3)으로 여과하고, 얻어진 고형물 (필터 상)을 진공 건조하여 rac- 및 meso-지르코노센의 약 70 대 30 혼합물 6.3 g을 수득하였다. 따라서, 이 합성에서 단리된 rac- 및 meso-지르코노센의 총 수율은 10.7 g (49.2 %)이었다.

[0585]

약 95 % 순도의 2.9 g의 rac-지르코노센을 에테르 10ml에 용해시키고, 이 용액에 n-헥산 15ml를 가한다. 이 용액으로부터 침전된 황색 분말을 수집하고 진공 건조시켰다. 이 방법으로 0.67 g의 순수한 rac-지르코노센을 얻었다. 모액을 증발 건조시키고, 잔류물을 10 ml의 n-헥산으로 마쇄하였다. 수득된 혼탁액을 유리 프럿 (G3)을 통해 여과하고, 단리된 침전물을 진공에서 건조시켜 1.86g의 rac-지르코노센 (약 95 % 순도)을 수득하였다.

[0586]

Rac-디메틸실란일-비스[2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드.

[0587]

C₅₆H₇₄Cl₂O₂SiZr에 대한 분석, 계산치: C, 69.38; H, 7.69. 실측치: C, 69.61; H, 7.94.

[0588]

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.50 (s, 1H), 7.41-7.06 (br.s, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.53 (s, 1H), 3.41 (s, 3H), 2.71 (d, J = 13.4 Hz, 1H), 2.34 (s, 6H), 2.05 (d, J = 13.4 Hz, 1H), 1.41 (s, 9H), 1.31 (s, 3H), 0.81 (s, 9H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 159.66, 143.73, 138.57, 137.62, 136.67, 133.71, 128.75, 127.48, 127.26, 122.57, 120.79, 120.68, 82.11, 62.54, 45.74, 35.79, 33.12, 30.41, 29.75, 21.49, 5.40.

[0589]

Meso-디메틸실란디일-비스[2-네오펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드.

[0590]

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.43 (s, 2H), 7.55-7.04 (br.s, 4H), 6.95 (s, 2H), 6.50 (s, 2H), 3.24 (s, 6H), 2.84 (d, J = 13.4 Hz, 2H), 2.42 (d, J = 13.4 Hz, 2H), 2.35(s, 12H), 1.42 (s, 3H), 1.37 (s, 18H), 1.22 (s, 3H), 0.81 (s, 18H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 158.58, 143.95, 138.45, 137.54, 136.38, 134.19, 128.73, 127.51, 127.16, 125.77, 123.06, 120.15, 84.18, 62.03, 45.76, 35.68, 33.33, 30.61, 29.72, 21.40, 7.25, 3.15.

[0591]

하기 표 1에서, 촉매 실시예에 사용된 메탈로센의 요약이 개시되어 있다. IE1 및 IE2는 본 발명의 실시예이고,

CE1-CE8은 비교 실시 예이다.

표 1: 촉매 실시 예 (외부 담체 없음)

촉매 실시 예	메탈로센	MC 구조
IE1	MC-IE1 <i>rac</i> -Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> BuInd) ₂ ZrCl ₂	
IE2 (a+b)	MC-IE2 <i>rac</i> -안 \in -Me ₂ Si(2,6-Me ₂ -4-(3,5- Me ₂ Ph)Ind)(2-Me-4-(3,5-Me ₂ Ph)-5-OMe- 6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	
CE1	MC-CE1 <i>rac</i> -Me ₂ Si(2-Me-4-PhInd) ₂ ZrCl ₂ , (EP576970)	
CE2	MC-CE2 <i>rac</i> -Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> BuInd) ₂ ZrCl ₂ (WO 2007/116034)	
CE3	MC-CE3 <i>rac</i> -Me ₂ Si[2-Me-4-(3,5- <i>t</i> Bu2Ph)Ind] ₂ ZrCl ₂ (WO2002/002576)	

[0593]

촉매 실시예	메탈로센	MC 구조
CE4	MC-CE4 <i>rac</i> -Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-tBu ₂ Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind) ₂ ZrCl ₂	
CE5	MC-CE5 <i>rac</i> -Me ₂ Si(2-Me-4-(3',5'-Me ₂ Ph)Ind) ₂ ZrCl ₂ (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 412 (2016) 39–46.)	
CE6	MC-CE6 <i>Rac</i> -Me ₂ Si (2-Me-4-(3',5'-iPr ₂ Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind) ₂ ZrCl ₂	
CE7	MC-CE7 Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di- <i>t</i> Bu-페닐)-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind-1-yl)[2,6-Me ₂ -4-(3,5-di- <i>t</i> Bu-Ind-1-yl)]ZrCl ₂	

[0594]

촉매 실시예	메탈로센	MC 구조
CE8	MC-CE8 <i>rac</i> -Me(CyHex)Si(2-Me-4-(4'-tBuPh)Ind) ₂ ZrCl ₂	

[0595]

촉매 제조예 - 외부 담체 없음

본 발명의 촉매 IE1

[0598]

글로브 박스 내에서, 건조되고 탈기된 계면 활성제 용액 (1H, 1H-페플루오로(2-메틸-3-옥사헥산-1-올) (CAS 번호 26537-88-2) (아폴로 사이언티픽) 사용 전에 아르곤 베블링에 의해 탈기됨) 86.2 mg을 격막 병에서 2 mL의 MAO

와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음날, 65.02 mg의 메탈로센 MC-IE1 (0.076 mmol, 1 당량)을 4 mL의 MAO 용액으로 다른 격막 병에서 용해시키고, 글로브박스 내부에서 교반하였다.

[0599] 60 분 후, MAO-메탈로센 용액 4 mL 및 계면 활성제 용액 1 mL를, PFC 40 mL를 함유하고 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 -10°C의 50 mL 유화 유리 반응기에 연속적으로 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (300 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고 -10°C/600rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음 에멀젼을 2/4 테프론 투브를 통해 90°C의 고온 PFC 100mL에 옮기고 이송이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 그런 다음 속도는 300 rpm으로 감소되었다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 멈췄다. 촉매는 PFC의 상부에 침전되도록 남겨 두었고 35 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아있는 적색 촉매를 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조시켰다. 적색의 자유 유동 분말 0.9g을 수득하였다.

본 발명의 촉매 IE2a

[0601] 글로브 박스 내에서, IE1에서와 같이 건조 및 탈기된 계면 활성제 용액 86 mg을 격막 병에서 2 mL의 MAO와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음 날, 59.6mg의 MC-IE2 (0.076mmol, 1 당량)를 4mL의 MAO 용액으로 다른 격막 병에서 용해시키고 글로브박스 내에서 교반되도록 하였다. 60 분 후, MAO-메탈로센 용액 4 mL 및 계면 활성제 용액 1 mL를, -10°C의 PFC 40 mL를 함유하며 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 50 mL 유화 유리 반응기에 연속적으로 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (300 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고, 0°C/600 rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음, 에멀젼을 2/4 테플론 투브를 통해 90°C의 고온 PFC 100 mL에 옮기고 600 rpm에서 교반이 완료될 때까지 교반한 다음, 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 정지시켰다. 촉매는 PFC의 상부에 침강되도록 남겨 두었고, 45 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 적색 촉매는 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조되었다. 적색의 자유 유동 분말 0.73g을 수득하였다.

본 발명의 촉매 IE2b

[0603] 글로브 박스 내에서, IE1에서와 같이 건조 및 탈기된 계면 활성제 용액 72 mg을 격막 병에서 2 mL의 MAO와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음 날, 39.8mg의 MC-IE2 (0.076mmol, 1 당량)를 4mL의 MAO 용액으로 다른 격막 병에서 용해시키고 글로브박스 내에서 교반되도록 하였다. 60 분 후, MAO-메탈로센 용액 4 mL 및 계면 활성제 용액 1 mL를, -10°C의 PFC 40 mL를 함유하며 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 50 mL 유화 유리 반응기에 연속적으로 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (450 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고, 0°C/600 rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음, 에멀젼을 2/4 테플론 투브를 통해 90°C의 고온 PFC 100 mL에 옮기고 600 rpm에서 교반이 완료될 때까지 교반한 다음, 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 정지시켰다. 촉매는 PFC의 상부에 침강되도록 남겨 두었고, 45 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 적색 촉매는 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조되었다. 적색의 자유 유동 분말 0.72g을 수득하였다.

비교 촉매 CE1

[0605] 글로브 박스 내에서, 건조되고 탈기된 계면 활성제 용액 (페플루오로알킬에틸 아크릴레이트 에스터의 혼합물 (CAS 번호 65605-70-1), 사용 전에 아르곤 버블링에 의해 탈기됨) 80 μ L을 격막 병에서 2 mL의 MAO와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음날, 47.8 mg의 MC-CE1 (0.076 mmol, 1 당량)을 4 mL의 MAO 용액으로 다른 격막 병에서 용해시키고, 글로브박스 내부에서 교반하였다.

[0606] 60 분 후, MAO-메탈로센 용액 4 mL 및 계면 활성제 용액 1 mL를, PFC 40 mL를 함유하고 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 -10°C의 50 mL 유화 유리 반응기에 연속적으로 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (300 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고 0°C/600rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음 에멀젼을 2/4 테프론 투브를 통해 90°C의 고온 PFC 100mL에 옮기고 이송이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 그런 다음 속도는 300 rpm으로 감소되었다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 멈췄다. 촉매는 PFC의 상부에 침전되도록 남겨 두었고 45 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아있는 적색 촉매를 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조시켰다. 적색의 자유 유동 분말 0.72g을 수득하였다.

비교 촉매 CE2

[0608] 글로브 박스 내에서, CE1에서와 같은 건조되고 탈기된 계면 활성제 용액 80 μ L을 격막 병에서 2 mL의 MAO와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음날, 60.9 mg의 MC-CE2 (0.076 mmol, 1 당량)을 4 mL의 MAO 용액으로 다른 격막

병에서 용해시키고, 글로브박스 내부에서 교반하였다.

[0609] 60 분 후, MAO-메탈로센 용액 4 mL 및 계면 활성제 용액 1 mL를, PFC 40 mL를 함유하고 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 -10°C의 50 mL 유화 유리 반응기에 연속적으로 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (300 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고 0°C/600rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음 에멀젼을 2/4 테프론 튜브를 통해 90°C의 고온 PFC 100mL에 옮기고 이송이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 그런 다음 속도는 300 rpm으로 감소되었다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 멈췄다. 촉매는 PFC의 상부에 침전되도록 남겨 두었고 45 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아있는 적색 촉매를 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조시켰다. 적색의 자유 유동 분말 0.64g을 수득하였다.

비교 촉매 CE3

[0611] 글로브 박스 내에서, CE1에서와 같은 건조되고 탈기된 계면 활성제 용액 80 μL을 격막 병에서 2 mL의 MAO와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음날, 64.9 mg의 MC-CE3 (0.076 mmol, 1 당량)을 4 mL의 MAO 용액으로 다른 격막 병에서 용해시키고, 글로브박스 내부에서 교반하였다.

[0612] 60 분 후, MAO-메탈로센 용액 4 mL 및 계면 활성제 용액 1 mL를, PFC 40 mL를 함유하고 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 -10°C의 50 mL 유화 유리 반응기에 연속적으로 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (300 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고 0°C/600rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음 에멀젼을 2/4 테프론 튜브를 통해 90°C의 고온 PFC 100mL에 옮기고 이송이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 그런 다음 속도는 300 rpm으로 감소되었다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 멈췄다. 촉매는 PFC의 상부에 침전되도록 남겨 두었고 45 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아있는 적색 촉매를 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조시켰다. 적색의 자유 유동 분말 0.45g을 수득하였다.

비교 촉매 CE4

[0614] 글로브 박스 내에서, CE1에서와 같은 건조되고 탈기된 계면 활성제 용액 80 μL을 격막 병에서 2 mL의 MAO와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음날, 78.0 mg의 MC-CE4 (0.076 mmol, 1 당량)을 4 mL의 MAO 용액으로 다른 격막 병에서 용해시키고, 글로브박스 내부에서 교반하였다.

[0615] 60 분 후, MAO-메탈로센 용액 4 mL 및 계면 활성제 용액 1 mL를, PFC 40 mL를 함유하고 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 -10°C의 50 mL 유화 유리 반응기에 연속적으로 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (300 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고 0°C/600rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음 에멀젼을 2/4 테프론 튜브를 통해 90°C의 고온 PFC 100mL에 옮기고 이송이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 그런 다음 속도는 300 rpm으로 감소되었다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 멈쳤다. 촉매는 PFC의 상부에 침전되도록 남겨 두었고 45 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아있는 적색 촉매를 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조시켰다. 적색의 자유 유동 분말 0.37g을 수득하였다.

비교 촉매 CE5

[0617] 글로브 박스 내에서, CE1에서와 같은 건조되고 탈기된 계면 활성제 용액 54 μL을 격막 병에서 2 mL의 MAO와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음날, 51.95 mg의 메탈로센 MC-CE5 (0.076 mmol, 1 당량)을 4 mL의 30 중량% 켐투라 MAO와 격막 병에서 혼합하고, 그 용액을 60 분 동안 교반한 후, 1 mL의 MAO/계면 활성제 용액을 첨가하였다. 그 혼합물을 실온에서 글로브 박스 내부에 두었다.

[0618] 30 분 교반 후, MAO-메탈로센-계면 활성제 용액을, PFC 40 mL를 함유하고 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 -10°C의 50 mL 유화 유리 반응기에 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (300 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고 -10°C/600rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음 에멀젼을 2/4 테프론 튜브를 통해 90 °C의 고온 PFC 100mL에 옮기고 이송이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 그런 다음 속도는 300 rpm으로 감소되었다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 멈쳤다. 촉매는 PFC의 상부에 침전되도록 남겨 두었고 35 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아있는 적색 촉매를 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조시켰다. 적색의 자유 유동 분말 1.1g을 수득하였다.

비교 촉매 CE6

[0620] 글로브 박스 내에서, CE1에서와 같은 건조되고 탈기된 계면 활성제 용액 80 μL을 격막 병에서 2 mL의 MAO와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음날, 73.6 mg의 MC-CE6 (0.076 mmol, 1 당량)을 4 mL의 MAO 용액으로 다른 격막

병에서 용해시키고, 글로브박스 내부에서 교반하였다.

[0621] 60 분 후, MAO-메탈로센 용액 4 mL 및 계면 활성제 용액 1 mL를, PFC 40 mL를 함유하고 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 -10°C의 50 mL 유화 유리 반응기에 연속적으로 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (300 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고 0°C/600rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음 에멀젼을 2/4 테프론 투브를 통해 90°C의 고온 PFC 100mL에 옮기고 이송이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 그런 다음 속도는 300 rpm으로 감소되었다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 멈췄다. 촉매는 PFC의 상부에 침전되도록 남겨 두었고 45 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아있는 적색 촉매를 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조시켰다. 적색의 자유 유동 분말 0.80g을 수득하였다.

비교 촉매 CE7a

[0623] 글로브 박스 내에서, CE1에서와 같은 건조되고 탈기된 계면 활성제 용액 80 μL을 격막 병에서 2 mL의 MAO와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음날, 72.4 mg의 MC-CE7 (0.076 mmol, 1 당량)을 4 mL의 MAO 용액으로 다른 격막 병에서 용해시키고, 글로브박스 내부에서 교반하였다.

[0624] 60 분 후, MAO-메탈로센 용액 4 mL 및 계면 활성제 용액 1 mL를, PFC 40 mL를 함유하고 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 -10°C의 50 mL 유화 유리 반응기에 연속적으로 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (300 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고 0°C/600rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음 에멀젼을 2/4 테프론 투브를 통해 90°C의 고온 PFC 100mL에 옮기고 이송이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 그런 다음 속도는 300 rpm으로 감소되었다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 멈췄다. 촉매는 PFC의 상부에 침전되도록 남겨 두었고 45 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아있는 적색 촉매를 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조시켰다. 적색의 자유 유동 분말 0.51g을 수득하였다.

비교 촉매 CE7b

[0626] 글로브 박스 내에서, 건조되고 탈기된 계면 활성제 용액 (노나플루오로-tert-부틸)프로판-1-올 (CAS 번호 14115-49-2) (아풀로 사이언티픽) 사용 전에 아르곤 버블링에 의해 탈기됨) 52.6 mg을 격막 병에서 2 mL의 MAO 와 혼합하고 밤새 반응시켰다. 다음날, 72.3 mg의 메탈로센 MC-IE1 (0.076 mmol, 1 당량)을 4 mL의 30 중량% 캠투라 MAO와 격막 병에서 혼합하고, 그 용액을 60 분 동안 교반하였다.

[0627] 그 후, MAO-메탈로센 용액 4 mL 및 계면 활성제 용액 1 mL를, PFC 40 mL를 함유하고 오버헤드 교반기 (교반 속도 = 600 rpm)가 구비된 -10°C의 50 mL 유화 유리 반응기에 연속적으로 첨가하였다. MAO의 총량은 5 mL (300 당량)이다. 적색 에멀젼이 즉시 형성되었고 -10°C/600rpm에서 15 분 동안 교반되었다. 그런 다음 에멀젼을 2/4 테프론 투브를 통해 90°C의 고온 PFC 100mL에 옮기고 이송이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 그런 다음 속도는 300 rpm으로 감소되었다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 조를 제거하고 교반기를 멈췄다. 촉매는 PFC의 상부에 침전되도록 남겨 두었고 35 분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아있는 적색 촉매를 50°C에서 2 시간 동안 아르곤 흐름을 통해 건조시켰다. 적색의 자유 유동 분말 0.7g을 수득하였다.

비교 촉매 CE8

[0629] 촉매는, CE1에서와 같이 건조 및 탈기된 계면 활성제 용액 80 μL를 사용하고 메탈로센 MC-CE8로서 61.5 mg의 양을 사용하여 CE7의 절차에 따라 제조되었다. 0.51 g의 적색 자유 유동 분말을 수득하였다.

[0630]

표 2. 촉매 원소 분석

촉매	ICP Zr (중량%)	A1/Zr (mol/mol)
IE1	0.35	328
IE2a	0.41	288
IE2b	0.28	422
CE8	0.29	273
CE7a	0.32	364
CE7b	0.39	310
CE6	0.35	286
CE5	0.35	308
CE4	0.28	399
CE3	0.36	338
CE2	0.25	276
CE1	0.41	298

[0631]

오프-라인 예비중합

[0632]

오프-라인 예비중합된 촉매 IE1-p, IE2a-p, IE2b-p, CE2-p, CE7b-p 및 CE8-p, 촉매 IE1, IE2a, IE2b, CE2, CE7b 및 CE8은 하기 절차에 따라 오프-라인 예비중합되었다:

[0633]

건조되고 탈기된 페플루오로-1,3-디메틸사이클로헥산 (15 ml) 및 예비중합될 촉매를 글로브 박스 내 125 ml 반응기에 담지하고 반응기를 밀봉하였다. 이어서, 반응기를 글로브 박스로부터 꺼내어 25°C로 유지된 수냉 욕내부에 넣었다. 오버헤드 교반기 및 공급 라인을 연결하고 교반 속도를 450 rpm으로 설정하였다.

[0634]

실험은 반응기 내로 프로필렌 공급물을 개방함으로써 시작되었다. 반응기 내의 전체 압력을 5 barg로 올리고 목표 중합도에 도달할 때까지 질량 흐름 제어기를 통해 프로필렌 공급물에 의해 일정하게 유지하였다. 휘발성 성분을 플래싱하여 반응을 중단시켰다. 이어서, 반응기를 글로브 박스로 다시 가져와서 글로브 박스 내부에서 반응기 내용물을 유리 용기에 붓고, 일정 중량이 수득될 때까지 페플루오로-1,3-디메틸사이클로헥산을 증발시켜 예비중합된 촉매를 수득하였다. 오프-라인 예비중합된 촉매의 촉매 양 및 수율을 표 3에 나타내었다.

[0635]

표 3. 오프-라인 예비중합 실험

촉매	촉매 양 mg	오프-라인 예비중합된 촉매	DP*
		코드	
IE1	408.5	IE1-p	3.2
IE2a	392.0	IE2a-p	3.2
IE2b	399.5	IE2b-p	3.4
CE2b	665.6	CE2b-p	2.7
CE7b	390.5	CE7-p	3.5
CE8	405.2	CE8-p	3.5

[0636]

* DP - 예비중합 단계 전 중합체 매트릭스의 중량/고체 촉매의 중량으로 정의된 예비중합도.

[0637]

중합예

[0640]

중합 실험에 사용된 화학 물질:

PFC	페플루오로-1,3-디메틸사이클로헥산 F2 케미칼즈 리미티드(상표명: 플루텍 PP3)에서 구입 CAS-No. 335-27-3
트리에틸알루미늄	트리에틸알루미늄 헵투라(상표명: TEA-S)에서 구입 CAS-No. 97-93-8 (>94 %), 트리에틸알루미늄 CAS-No. 1116-70-7 (<5 %), 트리부틸알루미늄
프로필렌	프로필렌 보레알리스(Borealis Polymers Oy)에서 구입 사용 전에, Al_2O_3/Cu 촉매, 분자체 및 COS 셀렉소브를 함유하는 컬럼을 통과시켜 정제함.
에틸렌	AGA에서 구입, HiQ 등급 3.5. 사용 전에, 알루미나, $CuO/CuCOS$ 셀렉소브, 분자체를 함유하는 컬럼을 통과시켜 정제함.
질소	AGA에서 구입, HiQ 질소, 등급 5.0. 사용 전에, 정제하여 O_2 및 H_2O 를 제거함.
수소	AGA에서 구입(등급 6.0), 사용 전에 정제함.
펜탄	샤를라우에서 구입(시약 등급, = 99%). 사용 전에, 분자체로 펜탄을 건조시키고, 질소로 베블링함.

[0641]

프로필렌의 단독중합

[0642]

별크식 프로필렌 단독중합을 위한 중합 절차

[0643]

중합은, 교반기, 단량체 및 수소용 라인, 배출 라인 및 촉매 및 스캐빈저용 공급 시스템을 갖춘 5 리터 자켓형 스테인리스 스틸 반응기에서 수행되었다.

[0644]

촉매 공급기는 2 개의 스테인레스 스틸 실린더를 직렬로 포함한다. 글러브 박스 내에서, 원하는 양의 촉매 (5 내지 35mg)를 공급기의 하부 스틸 실린더에 담지하고 5ml의 건조 PFC를 함유하는 제 2 실린더를 상부에 부착시켰다. 스캐빈저 공급기 피더의 스틸 실린더에 200 μl 의 트리에틸알루미늄과 5 ml의 건조 펜탄을 채웠다. 글러브 박스 외부에서, 공급 실린더를 반응기에 연결하고 연결부를 질소로 플러시했다. 반응기 온도는 20°C로 조절되었다. 스캐빈저는 공급기의 내용물을 질소와 함께 반응기 내로 풀려싱하였다. 그 다음, 원하는 양의 수소 (mmol, 표 4a 참조), 이어서 액체 프로필렌 1100g을 반응기에 공급하였다. 교반 속도는 400 rpm으로 설정하였다. 반응기 온도를 20°C로 안정화시키고, 최소 5 분 후에, 하기 기술된 바와 같이 촉매를 반응기에 주입함으로써 중합을 개시하였다. 촉매 공급기의 두 개의 실린더 사이의 밸브를 개방한 후, 촉매를 즉시 질소 과압하에 반응기 내로 풀려싱하였다. 공급기를 질소로 3 회 가압하고 반응기 내로 풀려싱하였다. 반응기에 대한 총 질소 담지량은 약 0.42 몽이었다.

[0645]

20°C에서 5 분간 예비중합시킨 후, 반응기 온도를 15 분에 걸쳐 70°C로 상승시켰다. 중합을 70°C에서 60 분 동안 계속한 다음, 반응기를 정상압으로 풀려싱함으로써 중단시켰다. 반응기를 질소로 수회 풀려싱한 후 중합체를 수집하고 일정 질량이 될 때까지 건조시킨 후 중량을 측정하여 수율을 기록하였다.

[0646]

촉매 활성은 하기 식에 따라 60 분 기간을 기준으로 계산되었다:

촉매 활성 (kg-PP/g-Cat/h)

$$= \frac{\text{생성된 중합체 양 (kg)}}{\text{촉매 담지량 (g) } \times \text{중합 시간 (h)}}$$

[0647]

C3/C2 랜덤 공중합

[0648]

중합은, 교반기, 단량체 및 수소용 라인, 배출 라인 및 촉매 및 스캐빈저용 공급 시스템을 갖춘 5 리터 자켓형 스테인리스 스틸 반응기에서 수행되었다.

[0649]

촉매 공급기는 2 개의 스테인레스 스틸 실린더를 직렬로 포함한다. 글러브 박스 내에서, 원하는 양의 촉매 (5 내지 20mg)를 공급기의 하부 스틸 실린더에 담지하고 5ml의 건조 PFC를 함유하는 제 2 실린더를 상부에 부착시켰다. 스캐빈저 공급기 피더의 스틸 실린더에 200 μl 의 트리에틸알루미늄과 5 ml의 건조 펜탄을 채웠다. 글러브 박스 외부에서, 공급 실린더를 반응기에 연결하고 연결부를 질소로 플러시했다. 반응기 온도는 30°C로 조절되었다. 스캐빈저는 공급기의 내용물을 질소와 함께 반응기 내로 풀려싱하였다. 그 다음, 원하는 양의 수소 (6

mmol), 이어서 액체 프로필렌 1100g 및 50g의 에틸렌을 반응기에 공급하였다. 교반 속도는 400 rpm으로 설정하였다. 반응기 온도를 30°C로 안정화시키고, 최소 5 분 후에, 하기 기술된 바와 같이 촉매를 반응기에 주입함으로써 중합을 개시하였다. 촉매 공급기의 두 개의 실린더 사이의 밸브를 개방한 후, 촉매를 즉시 질소 과압하에 반응기 내로 풀러싱하였다. 공급기를 질소로 3 회 가압하고 반응기 내로 풀러싱하였다. 반응기에 대한 총 질소 담지량은 약 0.38 몰이었다.

[0652] 반응기 온도를 15 분에 걸쳐 70°C로 상승시켰다. 중합을 70°C에서 30 분 동안 계속한 다음, 반응기를 정상압으로 풀러싱함으로써 중단시켰다. 반응기를 질소로 수회 풀러싱한 후 중합체를 수집하고 일정 질량이 될 때까지 건조시킨 후 중량을 측정하여 수율을 기록하였다.

[0653] 촉매 활성은 하기 식에 따라 30 분 주기에 기초하여 계산되었다:

$$\text{촉매 활성 (kg-PP/g-Cat/h)} = \frac{\text{생성된 중합체 양 (kg)}}{\text{촉매 담지량 (g)} \times \text{중합 시간 (h)}}$$

[0654]

C3/C2 랜덤 공중합의 중합 결과를 표 5에 수집하였다.

[0655]

오프-라인 예비중합된 촉매를 사용한 프로필렌-헥센 공중합

[0656]

중합 등급의 프로필렌을 표준 산업 공정에 따라 추가로 정제하였다.

[0657]

1-헥센 (INEOS 알파 올레핀)을 N2로 펴징하고 M-브라운이 공급하는 3Å 분자체를 통해 건조시킴으로써 추가로 정제하였다. 트리에틸 알루미늄(TEAL)을 켐투라로부터 n-헵탄 중 0.62 몰 용액으로 수령하여 수령 상태로 사용하였다.

[0658]

0.2 bar-g의 프로필렌을 함유하는 총 부피가 21.2 dm³인 교반형 오토클레이브 (리본 교반기가 장착됨)는 추가로 4.45 kg의 프로필렌 및 선택된 양의 1-헥센으로 채워진다. 250g의 프로필렌 스트립을 사용하여 0.8mL의 TEAL 용액을 첨가한 후, 반응기를 20°C 및 250rpm에서 20 분 이상 동안 교반하였다. 그 후, 반응기를 예비중합 온도 (HB-Therm)로 설정하고, 촉매를 다음과 같이 주입한다.

[0659]

고체의 예비중합된 촉매(표에 나열된 유형 및 양)를 글로브 박스 안의 5 mL 스테인레스 스틸 바이알에 담지시킨다. 바이알을 오토 클레이브에 부착한 다음 4 mL의 n-헵탄이 함유된 2 번째 5 mL 바이알과 10 bar로 가압된 N2를 상부에 첨가한다. H2의 선택된 양은 흐름 속도 제어기를 통해 반응기에 투여된다. 2 개의 바이알 사이의 밸브를 열고 고체 촉매를 N2 압력 하에서 2 초 동안 헵탄과 접촉시킨 다음, 250 g의 프로필렌으로 반응기 내로 풀러싱하였다. 교반 속도는 250 rpm으로 유지되고, 예비중합은 설정된 시간 동안 실행된다. 이제, 중합 온도는 75°C로 증가한다. 반응기 온도는 중합 반응 동안 일정하게 유지된다. 중합 시간은, 온도가 설정된 중합 온도보다 2°C 낮을 때부터 측정 개시된다. 중합 시간이 60 분이 경과되면, 에탄올 5mL를 주입하고, 반응기를 냉각시키고, 휘발성 성분을 플래싱하여 반응을 중단시킨다. 반응기를 N2 및 1 진공/N2 사이클로 3 회 풀러싱한 후, 생성물을 꺼내 후드에서 밤새 건조시켰다. 50 - 100 g의 중합체에 0.2 중량% 이오놀(Ionol)과 0.1 중량% PEPQ (아세톤에 용해)를 첨가하고 60°C에서 진공 건조 오븐에서 추가로 2 시간 동안 건조시킨다.

[0660]

프로필렌-헥센 공중합 조건 및 결과는 표 6 및 표 7에 열거되어 있다.

[0662]

표 4a. 액체 프로필렌에서의 프로필렌 단독중합. 중합 시간 60 분. $T_p = 70^\circ\text{C}$

종합 실시예*	총DH (mg)	H2 (mmol)	수율 (g)	활성 (kg-PP/g-Cat/h)	금속 활성 Zn/h)	MFR ² (g/10min)	MFR ²¹ (g/10min)	Tm(°C)
PC-1.1	CE1	32.3	1.0	323	10.0	2437	7.4	150.8
PC-1.2	CE1	28.5	6.0	319	11.2	2733	42.9	150.0
PC-1.3	CE1	22.0	15.0	258	11.7	2856	5.21	149.9
PC-2.1	CE2	5.9	1.0	167	28.4	11349	2.2	143.4
PC-2.2	CE2	5.6	6.0	284	50.7	20264	19.0	143.9
PC-2.3	CE2	5.0	15.0	265	53.1	21224	3.3	144.0
PC-3.1	CE3	11.1	1.0	99	9.0	3088	9.4	156.5
PC-3.2	CE3	5.5	6.0	100	18.2	6270	1.9	157.5
PC-3.3	CE3	10.7	15.0	218	20.4	7025	21	156.6
PC-4.1	CE4	13.2	1.0	91	6.9	2465	32.8	156.0
PC-4.2	CE4	8.6	6.0	130	15.1	5395	17.1	155.3
PC-4.3	CE4	11.0	15.0	190	17.3	6172	259	155.3
PC-5.1	CE5	10.4	1.0	140	13.5	3852	5.26	151.3
PC-5.2	CE5	9.7	6.0	254	26.2	7476	40.8	151.9
PC-5.3	CE5	10.7	15.0	281	26.3	7511	5.26	151.8
PC-6.1	CE6	10.1	1.0	111	10.9	3126	4.71	154.5
PC-6.2	CE6	9.3	6.0	233	25.0	7152	1.71	153.6
PC-6.3	CE6	9.9	15.0	260	26.2	7492	20.5	152.5
PC-7.1	CE7a	11.1	1.0	110	9.9	3102	21.0	156.7
PC-7.2	CE7a	15.4	6.0	311	20.2	6317	4.5	156.3
PC-7.3	CE7a	11.7	15.0	305	26.1	8152	35	156.1
PI-1.1	IE1	10.6	1.0	258	24.4	6965	1.6	149.8
PI-1.2	IE1	9.2	6.0	478	51.9	14832	14.8	149.2
PI-1.3	IE1	9.1	15.0	646	70.9	20267	1.03	151.3
PI-2a.1	IE2a	12.3	1.0	210	17.0	4158	5.1	151.0
PI-2a.2	IE2a	5.9	6.0	257	43.6	10641	69.2	150.6
PI-2a.3	IE2a	7.5	15.0	383	51.1	12452	11.2	150.1
PI-2b.1	IE2b	14.4	1.0	205	14.2	5082	3.69	n.d.
PI-2b.2	IE2b	7.4	6.0	304	41.1	14662	57.3	n.d.
PI-2b.3	IE2b	6.7	15.0	388	57.9	20677	7.68	n.d.

*PC- = H₁PP; PI- = 본
발령

[0663]

표 4b. NMR 종합체 미세구조 특징 분석 결과

종합 실시예*	총DH (mg)	2,1e%	mmmm%
PC-1.2	CE1	0.94	98.96
PC-2.2	CE2	1.57	99.75
PC-3.2	CE3	0.41	99.35
PC-4.2	CE4	0.56	99.42
PC-5.2	CE5	0.82	99.15
PC-6.2	CE6	0.77	99.43
PC-7.2	CE7a	0.47	99.69
PI-1.2	IE1	1.06	99.75
PI-2a.2	IE2a	1.00	99.52

[0665]

[0666] 표 5. 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합. 중합 시간 30 분. $T_p = 70^\circ\text{C}$

중합 실시예*	촉매	촉매 양 (mg)	C2 (g)	수율 (g)	활성 (kg-PP/g- Cat/h)	금속 활성 (kg-PP/g- Zn/h)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Tm (°C)	NMR C2 (wt.-%)
PI-1.4	IE1	5.1	50.1	318	124.6	35608	760	2.6	119.0	4.0
PC-2.4	CE2	10.0	50.0	234	46.8	18736	674	2.5	115.3	4.4
PC-5.4	CE5	11.7	50.0	147	25.1	7160	227	2.2	123.2	3.7
PC-4.4	CE6	10.2	50.0	206	40.4	11535	426	2.7	114.2	4.3
PC-4.4	CE4	9.9	50.0	205	41.4	14798	277	2.4	115.7	4.6
PI-2a.4	IE2a	10.3	50.0	491	95.3	23249	467	2.7	118.7	3.8
PC-7.4	CE7a	11.1	50.0	150	27.0	8440	274	2.4	114.3	5.1

[0667]

[0668]

표 6. 오프-라인 예비중합된 촉매에 의한 프로필렌 및 1-헥센의 공중합. 조건: 중합 시간 60 분. $T_p = 75^\circ\text{C}$

중합 실시에	촉매	오프-라인 예비중합된 촉매 양	예비-중합					주중합 액체상 총 평균 계산된 C6(C3) 증량%
			투여된 오프-라인 예비중합된 촉매 중 MC 함량	T	time	H2	C6	
		mg	mg	°C	min	NL	g	w%
PC-2.5	CE2-p	105	0.6	20	10	1.43	237	6.12
PC-7.5	CE70-p	185	2.1	20	10	1.43	237	6.18
PC-8.5	CE-8-p	249	1.3	20	10	1.43	237	6.19
PI-1.5	IE1-p	102	1.1	20	10	1.43	237	6.21
PI-2a.4	IE2a-p	100	1.1	20	10	1.43	237	6.16
PI-2b.5	IE2b-p	126	0.9	20	10	1.43	237	6.02

[0669]

[0670]

표 7. 오프-라인 예비중합된 촉매에 의한 프로필렌 및 1-헥센의 공중합. 결과

종합 설계	촉매	수율	촉매 율성*	MC 율성**	MFR ₂	C6 (IR)	R***	M _n	M _w	M _w /M _n	T _m
		g	kg/ g _{prep.cat} /h	kg/ g _{MC} /h	g/10min	wt%	kg/mol	kg/mol			°C
PC-2.5	CE2-p	313	3.0	505	72.7	4.2	0.67	55	122	2.2	120.9
PC-7.5	CE7b-p	540	2.9	278	111.9	4.9	0.78	54	112	2.1	125.5
PC-8.5	CE8-p	439	1.8	333	14.7	4.1	0.65	76	180	2.4	126.9
PI-1.5	IE1-p	631	6.2	557	3.7	5.1	0.81	72	156	2.2	121.9
PI-2a.4	IE2a-p	468	4.7	437	38.8	5.2	0.84	66	144	2.2	121.5
PI-2b.5	IE2b-p	530	4.2	592	41.1	5.4	0.86	112	246	2.2	120.6

* 오프-라인 예비중합된 촉매의 양에 기초한 율성

** 메탈로센 양에 기초한 율성

*** $R_{\text{on}}^{\text{on}} = R = (\text{종합체 중 C6/C3 w/w 비}) / (\text{액체 상 중 C6/C3 w/w 비})$ 이 의해서

정의된 주어진 촉매 시스템에 대한 두 개의 단량체의 상대적 반응성 비例如.

[0671]

[0672]

실시예 촉매의 특성이 하기에 요약된다. 인테닐의 4-위치에서 페닐 고리의 3,5-치환기에서만 상이한 메탈로센 IE2 및 CE7의 구체적 비교는, 본 발명의 메탈로센의 이점을 명확히 보여 준다.

[0673]

표 8. 실시예 촉매의 특성 요약

	hPP 15mmol H ₂	hPP 15mmol H ₂	C2/C3	C6/C3-p	C6/C3-p
활성	Tm	활성		R ***	
k ₂ -PP ₂ -Cat/h	°C	k ₂ -PP ₂ -Cat/h	k ₂ -PP ₂ -precat/h		
IE1	70.9	151.3	124.6	6.2	0.81
IE2a	51.1	150.1	95.3	4.7	0.84
IE2b	57.9	n.d		4.2	0.86
CE1	11.7	149.9			
CE2	53.1	144.0	46.8	3.0	0.67
CE3	20.4	156.6			
CE4	17.3	155.3	41.4		
CE5	26.3	151.8	25.1		
CE6	26.2	152.5	40.4		
CE7a	26.1	156.1	27.0		
CE7b				2.9	0.78
CE8				1.8	0.65

***: $R = \frac{R_{\text{2}}}{R_{\text{1}}}$, $R = (\text{증합체 중 C6/C3 w/w 비}) / (\text{액체 상 중 C6/C3 w/w H})$ 이 의해

정의된 주어진 촉매 시스템에 대한 두 개의 단량체의 상대적 반응성 비이다.

[0674]

촉매 제조예 - 담체상에 지지됨

[0675]

실리카-MAO 촉매는, 추가로 공기 중에서 2 시간 동안 600°C에서 하소된, AGC Si-Tech Co에 의해 제조된 30 μ 선스페라(SUNSPERA) DM-L-303 실리카 상에서 제조되었다.

[0676]

1 단계 - 실리카-MAO의 제조

[0677]

톨루엔을 분자체상에서 건조시키고, 적어도 30 분 동안 아르곤으로 베블링시킴으로써 탈기시켰다. 글로브 박스 내에서, 하소된 실리카 10 g을 오버헤드 교반기 및 밀봉된 격막을 구비한 등근 바닥 플라스크에 채우고, 이어서 약 50 mL의 건조 및 탈기된 톨루엔을 거기에 첨가하였다. 생성된 혼탁액을 온화한 교반 (200 내지 300 rpm) 하에 0°C로 냉각시키고 25 mL의 MAO 용액을 적가하였다. 약 60 분 후에, 냉각 조를 제거하고 2 시간 동안 교반을 계속하였다. 실리카-MAO 슬러리를 침강시킨 다음 상청액 톨루엔 용액을 2/4 테프론 투브를 통해 흡입시켰다. 그 다음, 약 30 mL의 건조되고 탈기된 톨루엔을 첨가하고 슬러리를 실온에서 15 분 동안 교반하였다.

[0678]

플라스크를 오일 조에 넣고 80°C로 가온하고 슬러리 용액을 추가 15 분 동안 교반하였다. 그 후, 실리카-MAO 슬러리를 다시 10 분 동안 정치시켰다. 고온의 톨루엔 용액을 사이펀으로 제거하였다. 이 세척 과정을 한번 더 반복한 다음, 펜탄 (펜탄 30mL, 교반 15 분, 침강 10 분)을 사용하여 추가 세척을 수행하였다. 펜탄 층을 사이펀으로 제거한 후, 고체를 약 3 시간 및 50°C에서 아르곤 흐름하에 건조시켰다. 백색 유동 MAO-실리카 분말을 수집하여 모든 지지된 촉매 제제에 사용하였다.

[0679]

IE-3 MC-IE1 (본 발명)에 기초한 지지된 메탈로센 촉매의 제조

[0680]

글로브 박스 내에서, 0.25 mL의 MAO 용액을 MC-IE1 용액 (톨루엔 1 mL 중의 MC-IE1 32 mg)에 격막 병 내에서

첨가하였다.

[0682] 1 g의 건조 실리카-MAO 분말을 20 mL 유리 바이알에 넣고, 착체 용액을 첨가하였다. 생성된 슬러리를 글로브 박스 내에서 밤새 방치시켰다. 그런 다음 5 mL의 건조되고 탈기된 톨루엔을 첨가하였다; 조 온도를 60°C로 설정하고 30 분 동안 교반하였다. 고체 촉매를 침강시킨 다음, 톨루엔 충을 제거하였다. 세척 단계를 2 회 더 반복하였다 (2x5 mL 톨루엔).

[0683] 그런 다음 5mL의 건조 펜탄을 사용하여 실온에서 추가적인 세척 단계를 수행했다. 슬러리 용액을 30 분 동안 부드럽게 교반하였다. 펜탄 충을 사이펀으로 제거한 다음, 고체를 실온에서 아르곤 흐름하에 3 시간 동안 건조시켰다. 1 g의 적색 실리카지지 된 유동성 분말을 수집 하였다.

IE-4 MC-IE4 (본 발명)에 기초한 지지된 메탈로센 촉매의 제조

[0685] 33 mg의 메탈로센 MC-IE4를 사용한 것을 제외하고는 촉매 실시예 IE-3에서와 같이 제조를 수행하였다.

CE-9 MC-CE9 (비교)에 기초한 지지된 메탈로센 촉매의 제조

[0687] 32 mg의 메탈로센 MC-CE9를 사용한 것을 제외하고는 촉매 실시예 IE-3에서와 같이 제조를 수행하였다.

CE-10 MC-CE10에 기초한 메탈로센 촉매의 제조

[0689] 30 mg의 메탈로센 MC-CE10를 사용한 것을 제외하고는 촉매 실시예 IE-3에서와 같이 제조를 수행하였다.

[0690] ICP로부터의 촉매의 이용 가능한 조성 데이터는 표 9에 열거되어 있다.

[0691] 표 9. 이 조사에 사용 된 촉매의 조성 데이터

촉매	MC	Zr (중량%)	Al (중량%)	Al/Zr (몰)	MC (중량%)
SiO ₂ /MAO-MC-C E9	MC-CE9	0.20	14.8	250	1.69
SiO ₂ /MAO-MC-C E10	MC-CE10	0.18	14.8	280	1.63
SiO ₂ /MAO-MC-I E1	MC-IE1	0.18	15.4	290	1.69
SiO ₂ /MAO-MC-I E4	MC-IE4	0.19	15.6	280	2.02

[0693] 벌크식 + 기상 실험에서 2-단계 프로필렌 단독중합(hPP)을 위한 중합 절차

단계 1: 예비중합 및 벌크 단독중합

[0695] 0.4 bar-g 프로필렌을 함유하는 20.9 L 스테인레스 스틸 반응기를 3950 g의 프로필렌으로 채웠다. 트리에틸알루미늄 (헵탄 중 0.62 mol/1 용액 0.80 mL)을 스테인리스 스틸 바이알에 넣고, 프로필렌 240 g의 흐름에 의해 반응기에 주입하였다. 2.0 NL의 H₂를 매스 플로우 제어기를 통해 1 분에 가하였다. 용액을 20°C 및 250 rpm에서 20 분 이상 동안 교반하였다. 다음과 같이 촉매를 주입하였다. 원하는 양의 고체 예비중합된 촉매를 글로브 박스 내 5 mL 스테인레스 스틸 바이알에 담지하고 10 bar의 질소로 가압 된 4 mL n-헵탄을 함유하는 제 2 5 mL 바이알을 제 1 바이알의 상부에 첨가하였다. 이 촉매 공급기 시스템을 반응기의 뚜껑에 있는 포트에 장착하고 두 개의 바이알 사이의 밸브를 열고, 고체 촉매를 2 초 동안 질소 압력 하에서 헵탄과 접촉시킨 다음 240g의 프로필렌으로 반응기로 풀려싱했다. 예비중합은 10 분 동안 수행하였다. 예비중합 단계의 끝에서 온도를 80°C로 올렸다. 반응기 온도는 중합 반응 동안 80°C에서 일정하게 유지되었다. 액체 프로필렌 중합을 40 분 동안 수행하였다. 내부 반응기 온도가 설정된 중합 온도보다 2°C 낮게 도달 한 시점부터 중합 시간 측정을 개시하였다.

단계 2 : 기상 단독 중합

[0697] 벌크 단계가 완료된 후, 교반기 속도는 50 rpm으로 감소되었고 단량체 배출에 의해 압력은 23.5 bar-g로 감소되었다. 그 후, 교반기 속도를 180 rpm으로 설정하고, 반응기 온도를 80°C로 유지하면서 반응기 압력을 24 bar-g으로 설정하고, 흐름 속도 조절기를 통해 4 N에서 2.0 NL의 수소를 첨가하였다. 기상 단독 중합은 매스 플로우 제어기를 통해 프로필렌을 공급하고 서모 스탯에 의해 80°C의 온도 상수를 공급함으로써 압력을 일정하게 유지하면서 60 분 동안 실행되었다.

중합 결과

[0699] 30 μ 선스페라(Sunspera) 실리카 및 메탈로센 MC-CE9, MC-CE10, MC-IE1 및 MC-IE4에 기초한 실리카/MAO 촉매의 벌크식 + 기상 중합 결과의 2-단계 hPP는 표 10 및 11에 나와 있다.

[0700] 조작성과 형태는 모든 단독 중합 실험에서 매우 양호했다: 반응기 파울링(fouling)이 없고, 미세 입자도 없고 응집된 입자도 관찰되지 않았다. 벌크 밀도는 항상 높았다(0.45 내지 0.49 g/cc). 자일렌 가용물(xylene soluble)은 메탈로센 촉매로부터의 hPP는 전형적으로 0.5 중량 % 미만이다.

[0701] 동적 프로파일은 벌크 및 기상 단계 모두에서 모든 촉매에 대해 안정하며, 이들 실리카 촉매가 산업 폴리프로필렌 공정의 루프 + 기상 반응기 시퀀스와 양립 할 수 있는 동적 프로파일을 가짐을 나타낸다.

[0702] 촉매의 상이한 화학 조성을 감안할 때, 생산성은 그들의 메탈로센 함량에 기초하여 비교되었다.

[0703] 표 10. 2-단계 단독 중합 실험:

[0704] 예비중합 10 분, 촉매 주입 전에 모두 H₂ 공급; 벌크 단계 80°C, 40 분; 기상 단계 80°C, 24 bar-g, 60 분.

실험	촉매 양	촉매 중 MC 양	20°C에서 80°C로의 시간	벌크에서 GP로의 시간	GP에 공급된 C3 (MFC)	총 수율	전체 생산성	전체 생산성	벌크 스플릿	GP1 스플릿	MFR2	분말 벌크 밀도
#	Mg	mg	min	min	g	g	kg/g _{cat}	kg/g _{MC}	중량 %	중량 %	g/10 min	g/cm ³
CE-9	113	1.91	18	11	495	2158	19	1130	77	23	1.9	0.49
CE-10	79	1.29	18	15	364	1585	20	1231	77	23	2.6	0.47
IE-3	62	1.05	15	5	574	2145	35	2047	73	27	1.8	0.47
IE-4	46	0.93	19	22	430	2021	44	2175	79	21	6.1	0.46

[0705]

[0706] 표 11. 2-단계 단독 중합체: 분석

실험	XS	T _m	M _w	M _w /M _n
#	중량 %	°C	g/mol	
CE-9	0.4	150	335000	3.5
CE-10	0.2	151	311500	3.5
IE-3	0.5	151	390000	4.3
IE-4	0.2	152	284000	4.6

[0707]

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 15

【변경전】

(i) 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 착체; 및

(ii) 13 족 금속의 화합물을 포함하는 조 촉매

를 포함하는 촉매.

【변경후】

(i) 제 1 항, 및 제 3 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 착체; 및

(ii) 13 족 금속의 화합물을 포함하는 조 촉매

를 포함하는 촉매.