

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년10월18일
C07F 17/00 (2006.01) (11) 등록번호 10-0635413
(24) 등록일자 2006년10월11일

(21) 출원번호 10-2000-7007880 (65) 공개번호 10-2001-0034219
(22) 출원일자 2000년07월19일 (43) 공개일자 2001년04월25일
번역문 제출일자 2000년07월19일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1999/008851 (87) 국제공개번호 WO 2000/31090
국제출원일자 1999년11월18일 국제공개일자 2000년06월02일

(81) 지정국
국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 모로코, 시에라리온, 탄자니아, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 시에라리온, 탄자니아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 19854350.6 1998년11월25일 독일(DE)

(73) 특허권자 타고르 게엠베하
독일 55116 마인쯔 라인스트라췌 4계

(72) 발명자 빙겔, 칼스텐
독일데-65830크리프텔엘자-브란트슈트뵐-스트라췌13-15

브린트징거, 한스-헬벨트
스위스체하-8274데겔빌렌운트돌프-스트라췌17

담라우, 한스-로벨트-헬무스
독일데-78462콘스탄츠보단스트라췌21

물러,파트릭
독일데-67663카이저슬라우테른엘폴터스트라쎄91

쥘,위르겐
독일데-67063루트비쉬샤펜프리즈스트라쎄16

(74) 대리인 주성민
 김영

심사관 : 문선흡

(54) 메탈로센 모노할로게나이드

요약

신규한 메탈로센 모노할라이드를 올레핀 중합에 사용할 수 있다.

색인어

메탈로센 모노할라이드, 올레핀 중합

명세서

기술분야

본 발명은 특정 부분이 치환된 메탈로센과 그 제조 방법 및 올레핀 중합에 사용하는 용도에 관한 것이다.

배경기술

메탈로센은(원한다면 하나 이상의 조촉매와 조합하여) 올레핀 중합 및 공중합에 촉매 성분으로 사용할 수 있다. 특히 할로젠을 함유하는 메탈로센은 알루미늄산 (EP-A-129368) 따위를 이용하여 중합 활성 양이온성 메탈로센 착화합물로 전환될 수 있는 촉매 전구 물질로 사용할 수 있다.

메탈로센의 제조 자체는 알려져 있다 (US 4,752,597; US 5,017,714; EP-A-320762; EP-A-416815; EP-A-537686; EP-A-669340; 브린트징거(H. H. Brintzinger) 등의 문헌 [Angew. Chem., 107 (1995), 1255]; 브린트징거(H. H. Brintzinger) 등의 문헌 [J. Organomet. Chem., 232 (1982), 233]). 예를 들어, 사이클로펜타디에닐 금속 화합물을 티타늄, 지르코늄, 하프늄과 같은 전이 금속의 할로겐화물과 반응시키면 메탈로센의 제조가 가능하다. 메탈로센 디할라이드(일반적으로 메탈로센 디클로라이드)는 등방성 폴리프로필렌의 제조(EP 0485823, EP 0549900, EP 0576970, WO 98/40331)에 필요한 공업적으로 유용한 라세믹 안사-비스인데닐-메탈로센의 경우 일반적으로 잘 녹지 않는 화합물이다.

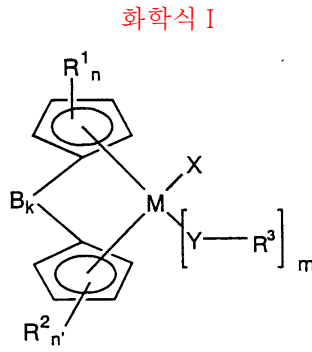
중합 활성 양이온성 비지지 또는 지지 형태 메탈로센 촉매계의 제조와 결정화 기술에 의한 라세믹 메탈로센 즉, 촉매 전구 물질의 정제에 있어서 공업적으로 유용한 메탈로센은 보다 높은 용해도가 바람직하다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 용해도가 좋으면서도 중합 활성 물질로 전환시킨 후에 용해도가 낮은 메탈로센 디클로라이드로부터 만든 촉매계와 최소한 같은 중합 성능을 나타내는 메탈로센을 찾는 데 있다.

본 출원인은 이 목적을 특정 부분이 치환된 메탈로센, 환언하면 메탈로센 모노할라이드에 의해 달성할 수 있음을 알아냈다.

본 발명은 하기 화학식 (I)의 화합물을 제공한다.



여기서,

M은 원소 주기율표상의 III, IV, V 또는 VI 족의 전이 금속, 특히 Ti, Zr 또는 Hf, 특히 바람직하게는 지르코늄이고,

R¹은 동일하거나 다르고, 각각 Si(R¹²)₃(여기서, R¹²는 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자 또는 C₁-C₄₀-기, 바람직하게는 C₁-C₂₀-알킬, C₁-C₁₀-플루오로알킬, C₁-C₁₀알콕시, C₆-C₂₀-아릴, C₆-C₁₀-플루오로아릴, C₆-C₁₀-아릴옥시, C₂-C₁₀-알케닐, C₇-C₄₀-아릴알킬, C₇-C₄₀-알킬아릴 또는 C₈-C₄₀-아릴알케닐)이거나, 또는

R¹은 C₁-C₃₀-기, 바람직하게는 C₁-C₂₅-알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, t-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C₂-C₂₅-알케닐, C₃-C₁₅-알킬알케닐, C₆-C₂₄-아릴, C₅-C₂₄-헤테로아릴, C₇-C₃₀-아릴알킬, C₇-C₃₀-알킬아릴, 플루오르화 C₁-C₂₅-알킬, 플루오르화 C₆-C₂₄-아릴, 플루오르화 C₇-C₃₀-아릴알킬, 플루오르화 C₇-C₃₀-알킬아릴 또는 C₁-C₁₂-알콕시이거나, 또는

둘 이상의 라디칼 R¹은 라디칼 R¹과 이들을 연결하는 사이클로펜타디에닐 고리의 원자들이 C₄-C₂₄-고리계(이 고리계는 차례로 치환될 수 있다)를 형성하도록 서로 연결될 수 있고,

R²는 동일하거나 다르고, 각각 Si(R¹²)₃(여기서, R¹²는 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자 또는 C₁-C₄₀-기, 바람직하게는 C₁-C₂₀-알킬, C₁-C₁₀-플루오로알킬, C₁-C₁₀알콕시, C₆-C₁₄-아릴, C₆-C₁₀-플루오로아릴, C₆-C₁₀-아릴옥시, C₂-C₁₀-알케닐, C₇-C₄₀-아릴알킬, C₇-C₄₀-알킬아릴 또는 C₈-C₄₀-아릴알케닐)이거나, 또는

R²는 C₁-C₃₀-기, 바람직하게는 C₁-C₂₅-알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, t-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C₂-C₂₅-알케닐, C₃-C₁₅-알킬알케닐, C₆-C₂₄-아릴, C₅-C₂₄-헤테로아릴, C₇-C₃₀-아릴알킬, C₇-C₃₀-알킬아릴, 플루오르화 C₁-C₂₅-알킬, 플루오르화 C₆-C₂₄-아릴, 플루오르화 C₇-C₃₀-아릴알킬, 플루오르화 C₇-C₃₀-알킬아릴 또는 C₁-C₁₂-알콕시이거나, 또는

둘 이상의 라디칼 R²는 라디칼 R²와 이들을 연결하는 사이클로펜타디에닐 고리의 원자들이 C₄-C₂₄-고리계(이 고리계는 차례로 치환될 수 있다)를 형성하도록 서로 연결될 수 있고,

R³은 동일하거나 다르고, 각각 C₁-C₄₀-기, 바람직하게는 C₁-C₂₅-알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, t-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C₂-C₂₅-알케닐, C₃-C₁₅-알킬알케닐, C₆-C₂₄-아릴, C₅-C₂₄-헤테로아릴(예를 들어, 피리딜, 퓨릴 또는 퀴놀릴), C₇-C₃₀-아릴알킬, C₇-C₃₀-알킬아릴, 플루오르화 C₁-C₂₅-알킬, 플루오르화 C₆-C₂₄-아릴, 플루오르화 C₇-C₃₀-아릴알킬 또는 플루오르화 C₇-C₃₀-알킬아릴이고,

X는 할로젠 원자, 특히 염소이고,

Y는 원소 주기율표상의 주족 VI의 원자 또는 단편 CH_2 , CR^3_2 , NR^3 , PR^3 또는 P(=O)R^3 , 특히 산소, 황 또는 NR^3 , 특히 바람직하게는 산소이고,

n은 k=0일 때는 1 내지 5, k=1일 때는 0 내지 4이고,

n'는 k=0일 때는 1 내지 5, k=1일 때는 0 내지 4이고,

m은 1 내지 3, 바람직하게는 1이고,

k는 0 또는 1로서, k=0은 비가교 메탈로센을, k=1은 가교 메탈로센을 나타내는데 k=1이 더 바람직하고,

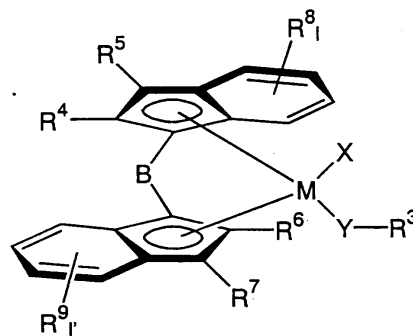
B는 두 개의 사이클로펜타디에닐 고리 사이의 가교 구조 성분이다.

B의 예로 $\text{M}^3\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 기가 있으며, 여기서 M^3 는 탄소, 실리콘, 게르마늄 또는 주석이고, R^{13} 과 R^{14} 는 동일하거나 다르고, 각각 C_1 - C_{10} -알킬, C_6 - C_{14} -아릴 또는 트리메틸실릴과 같은 C_1 - C_{20} -탄화수소-함유기를 나타낸다. B는 바람직하게는 CH_2 , CH_2CH_2 , $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, $\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{SiR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22})$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$, $(\text{CH}_2)_4\text{Si}$, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, o- C_6H_4 또는 2,2'-(C_6H_4)₂인데, 여기서 R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 는 동일하거나 다르고, 각각 C_1 - C_{10} -알킬 또는 C_6 - C_{14} -아릴 같은 C_1 - C_{20} -탄화수소-함유기를 나타낸다.

B가 하나 이상의 라디칼 R^1 및(또는) R^2 와 함께 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 고리계를 형성할 수도 있다. 바람직한 것으로는 화학식 (I)의 가교 메탈로센 화합물로서, 특히 k가 1이고 사이클로펜타디에닐 고리계 하나 또는 두 개 모두 인데닐 고리를 형성하도록 치환된 것들이다. 인데닐 고리는 특히 2 위치, 4 위치, 2,4,5 위치, 2,4,6 위치, 2,4,7, 위치 또는 2,4,5,6 위치에서 C_1 - C_{18} -알킬 또는 C_6 - C_{18} -아릴 같은 C_1 - C_{20} -기로 치환되는 것이 바람직하는데, 여기서 두 개 이상의 인데닐 고리 치환체들은 또한 함께 고리계를 형성할 수 있다.

특히 바람직한 것은 하기 화학식 (II)의 가교 메탈로센 화합물이다.

화학식 II



여기서,

M은 Ti, Zr 또는 Hf, 특히 바람직하게는 지르코늄이고,

R^3 은 동일하거나 다르고, 각각 C_1 - C_{30} -기, 바람직하게는 C_3 - C_{10} -알킬(예를 들어, 이소프로필, t-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C_6 - C_{24} -아릴, C_5 - C_{24} -헤테로아릴(예를 들어, 피리딜, 퓨릴 또는 퀴놀릴), C_7 - C_{30} -아릴알킬, C_7 - C_{30} -알킬아릴, 플루오르화 C_6 - C_{24} -아릴, 플루오르화 C_7 - C_{30} -아릴알킬 또는 플루오르화 C_7 - C_{30} -알킬아릴이고,

R^4 , R^6 은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자 또는 C_1 - C_{20} -기, 바람직하게는 C_1 - C_{18} -알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, n-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C_2 - C_{10} -알케닐, C_3 - C_{15} -알킬알케닐, C_6 - C_{18} -아릴, C_5 - C_{18} -헤테로아릴(예를 들어, 피리딜, 퓨릴 또는 퀴놀릴), C_7 - C_{20} -아릴알킬, C_7 - C_{20} -알킬아릴, 플루오르화 C_1 - C_{12} -알킬, 플루오르화 C_6 - C_{18} -아릴, 플루오르화 C_7 - C_{20} -아릴알킬 또는 플루오르화 C_7 - C_{20} -알킬아릴이고,

R^5 , R^7 은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자 또는 C_1 - C_{20} -기, 바람직하게는 C_1 - C_{18} -알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, n-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C_2 - C_{10} -알케닐, C_3 - C_{15} -알킬알케닐, C_6 - C_{18} -아릴, C_5 - C_{18} -헤테로아릴(예를 들어, 피리딜, 퓨릴 또는 퀴놀릴), C_7 - C_{20} -아릴알킬, C_7 - C_{20} -알킬아릴, 플루오르화 C_1 - C_{12} -알킬, 플루오르화 C_6 - C_{18} -아릴, 플루오르화 C_7 - C_{20} -아릴알킬 또는 플루오르화 C_7 - C_{20} -알킬아릴이고,

R^8 , R^9 은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자, 할로젠 원자 또는 C_1 - C_{20} -기, 바람직하게는 선형 또는 가교 C_1 - C_{18} -알킬기(예를 들어, 메틸, 에틸, t-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C_2 - C_{10} -알케닐, C_3 - C_{15} -알킬알케닐, C_6 - C_{18} -아릴기(이것은 치환될 수 있으며, 예를 들면 특히 페닐, 톨릴, 크실릴, t-부틸페닐, 에틸페닐, 디-t-부틸페닐, 나프틸, 아세나프틸, 펜안트레닐 또는 안트라세닐이 있다), C_5 - C_{18} -헤테로아릴(예를 들어, 피리딜, 퓨릴 또는 퀴놀릴), C_7 - C_{20} -아릴알킬, C_7 - C_{20} -알킬아릴, 플루오르화 C_1 - C_{12} -알킬, 플루오르화 C_6 - C_{18} -아릴, 플루오르화 C_7 - C_{20} -아릴알킬 또는 플루오르화 C_7 - C_{20} -알킬아릴)이거나, 또는

두 라디칼 R^8 또는 R^9 은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 고리계를 형성할 수 있고, 이들 고리계는 차례로 치환될 수 있으며,

X는 할로젠 원자, 특히 염소이고,

Y는 원소 주기율표상의 주족 VI의 원자 또는 단편 CH_2 , CR^3_2 , NR^3 , PR^3 또는 $P(=O)R^3$, 특히 산소, 황 또는 NR^3 , 특히 바람직하게는 산소이고,

l, l'는 동일하거나 다르고 각각 0 내지 4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2, 특히 바람직하게는 1이고,

B는 두 개의 인테닐 라디칼 사이의 가교 구조 성분이다.

B의 예로 $M^3R^{13}R^{14}$ 기가 있는데, 여기서 M^3 는 탄소, 실리콘, 게르마늄 또는 주석, 바람직하게는 탄소 또는 실리콘이고, R^{13} 과 R^{14} 는 동일하거나 다르고 각각 수소 또는 C_1 - C_{20} -탄화수소-함유기(예를 들어, C_1 - C_{10} -알킬, C_6 - C_{14} -아릴 또는 트리메틸실릴)이다. B는 바람직하게는 CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2C$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $Si(CH_3)(SiR^{20}R^{21}R^{22})$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o- C_6H_4 또는 2,2'-(C_6H_4)₂인데, 여기서 R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 는 동일하거나 다르고, 각각 C_1 - C_{10} -알킬 또는 C_6 - C_{14} -아릴 같은 C_1 - C_{20} -탄화수소-함유기이다.

아주 특히 바람직한 것은 화학식 (II)의 가교 메탈로센 화합물로서

M은 지르코늄이고,

R^3 은 C_1 - C_{30} -기, 바람직하게는 C_3 - C_{10} -알킬(예를 들어, 이소프로필, t-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C_6 - C_{24} -아릴, C_5 - C_{24} -헤테로아릴(예를 들어, 피리딜, 퓨릴 또는 퀴놀릴), C_7 - C_{30} -아릴알킬, C_7 - C_{30} -알킬아릴, 플루오르화 C_6 - C_{24} -아릴, 플루오르화 C_7 - C_{30} -아릴알킬 또는 플루오르화 C_7 - C_{30} -알킬아릴이고,

R⁴, R⁶은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자 또는 C₁-C₁₂-알킬기, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실 또는 옥틸 같은 알킬기, 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고,

R⁵, R⁷은 수소 원자이고,

R⁸, R⁹은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자, 할로젠 원자 또는 C₁-C₂₀-기, 바람직하게는 선형 또는 가교 C₁-C₈-알킬기 (예를 들어, 메틸, 에틸, t-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C₂-C₆-알케닐, C₃-C₆-알킬알케닐, C₆-C₁₈-아릴기(이것은 치환될 수 있으며, 예를 들면 특히 페닐, 톨릴, 크실릴, t-부틸페닐, 에틸페닐, 디-t-부틸페닐, 나프틸, 아세나프틸, 펜안트레닐 또는 안트라세닐이 있다), C₅-C₁₈-헤테로아릴(예를 들어, 피리딜, 퓨릴 또는 퀴놀릴), C₇-C₁₂-아릴알킬, C₇-C₁₂-알킬아릴, 플루오르화 C₁-C₈-알킬, 플루오르화 C₆-C₁₈-아릴, 플루오르화 C₇-C₁₂-아릴알킬 또는 플루오르화 C₇-C₁₂-알킬아릴)이고,

X는 염소이고,

Y는 산소이고,

l, l'는 동일하거나 다르고, 각각 0 내지 4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2, 특히 바람직하게는 1이고,

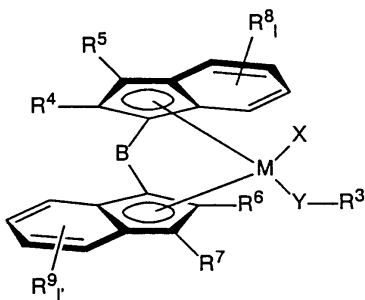
B는 두 개의 인데닐 라디칼 사이의 가교 구조 성분으로서, 바람직하게는 (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, CH₂, C(CH₃)₂, (C₆H₅)₂C, 특히 바람직하게는 (CH₃)₂Si, CH₂ 또는 CH₂CH₂이다.

화학식 I과 II의 신규한 메탈로센은 대응하는 메탈로센 디클로라이드(X=Cl과 Y-R³=Cl)보다 비활성 유기 용매 중에서 훨씬 더 좋은 용해도를 가진다. 용해도가 훨씬 더 좋다는 것은 유기 용매 내의 몰농도가 최소한 두 배, 바람직하게는 네 배 이상, 아주 특히 바람직하게는 여덟 배 이상 증가한다는 것을 의미한다는 뜻이다. 또다른 잇점은 본 발명의 화합물이 비활성 유기 용매로부터의 결정화 거동이 더 좋아서 정제에 도움이 된다는 점이다.

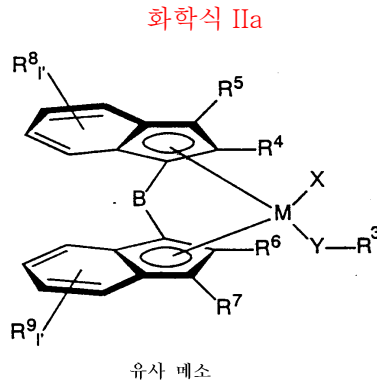
메탈로센의 비활성 유기 용매로는 통상적으로 지방족 또는 방향족 탄화수소를 사용하는데, 할로젠 함유, 산소 함유 또는 질소 함유 탄화수소도 사용한다. 개개의 용매 종류들을 예로 들면, 헵탄, 톨루엔, 디클로로벤젠, 메틸렌 클로라이드, 테트라하이드로푸란 및 트리에틸아민이 있으며, 이것은 용매 종류를 총망라 한 것은 아니다.

화학식 (II)(유사 라세미체)의 순수한 키랄 가교 메탈로센 화합물 대신에 화학식 (II)의 메탈로센과 거기에 대응하는 하기 화학식 (IIa)의 유사 메소 메탈로센의 혼합물을 촉매 제조에 사용할 수도 있다.

<화학식 II>



유사라세믹



다음은 본 발명에 따른 메탈로센을 예시한 것이며 제한하는 것은 아니다:

- 디메틸실란디일비스(인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸리덴비스(2-메틸인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 이소프로필리덴비스(2-메틸인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸벤조인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(4-나프틸인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(1-나프틸)인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸리덴비스(2-메틸-4-(1-나프틸)인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 이소프로필리덴비스(2-메틸-4-(1-나프틸)인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(2-나프틸)인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸리덴비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 이소프로필리덴비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-t-부틸인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-이소프로필인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-에틸인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2,4-디메틸인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-에틸인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-페닐인덴일)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸리덴비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 이소프로필리덴비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-디이소프로필인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2,4,6-트리메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2,5,6-트리메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2,4,7-트리메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-5-이소부틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-5-t-부틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸-5-t-부틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸-4-이소프로필인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸-4,5-(메틸벤조)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸-4,5-(테트라메틸벤조)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸(페닐)실란디일비스(2-메틸-5-이소부틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 1,2-에탄디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 1,4-부탄디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 1,2-에탄디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 1,4-부탄디일비스(2-메틸-4-이소프로필인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 1,4-부탄디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 1,2-에탄디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 1,2-에탄디일비스(2,4,7-트리메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

1,2-에탄디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

1,4-부탄디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

[4-(η^5 -사이클로펜타디에닐)-4,6,6-트리메틸(η^5 -4,5-테트라하이드로펜탈렌)]지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

[4-(η^5 -3'-트리메틸실릴사이클로펜타디에닐)-4,6,6-트리메틸(η^5 -4,5-테트라하이드로펜탈렌)]지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

[4-(η^5 -3'-이소프로필사이클로펜타디에닐)-4,6,6-트리메틸(η^5 -4,5-테트라하이드로펜탈렌)]지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

[4-(η^5 -사이클로펜타디에닐)-4,7,7-트리메틸(η^5 -4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)]지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

[4-(η^5 -3'-t-부틸사이클로펜타디에닐)-4,7,7-트리메틸(η^5 -4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)]지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

[4-(η^5 -3'-메틸사이클로펜타디에닐)-4,7,7-트리메틸(η^5 -4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)]지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

[4-(η^5 -3'-트리메틸실릴사이클로펜타디에닐)-2-트리메틸실릴-4,7,7-트리메틸(η^5 -4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)]지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

비스(1,3-디메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

이소프로필리텐비스인데닐지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

이소프로필리텐사이클로펜타디에닐-9-플루오레닐지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

이소프로필리텐사이클로펜타디에닐인데닐지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디페닐메틸리텐(사이클로펜타디에닐)-(9-플루오레닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디페닐메틸리텐(3-메틸사이클로펜타디에닐)-(9-플루오레닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디페닐메틸리텐(3-이소프로필사이클로펜타디에닐)-(9-플루오레닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디페닐메틸리텐(3-t-부틸사이클로펜타디에닐)-(9-플루오레닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일사이클로펜타디에닐-9-플루오레닐지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디페닐실란디일사이클로펜타디에닐-9-플루오레닐지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(t-부틸페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4-메틸페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4-에틸페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4-트리플루오로메틸페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4-메톡시페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4-t-부틸페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4-에틸페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4-트리플루오로메틸페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4-메톡시페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(3',5'-디-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸리텐비스(2-메틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 이소프로필리텐비스(2-메틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-메틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-에틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-n-프로필페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-이소프로필페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-n-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-헥실페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4'-s-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-페닐)인데닐지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4'-메틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4'-에틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4'-n-프로필페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4'-이소프로필페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4'-n-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4'-헥실페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4'-펜틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4'-사이클로헥실페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4'-s-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-에틸-4-(3',5'-디-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸리텐비스(2-에틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 이소프로필리텐비스(2-에틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-(4'-메틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-(4'-에틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-(4'-n-프로필페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-(4'-이소프로필페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-(4'-n-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-(4'-헥실페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-(4'-사이클로헥실페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-(4'-s-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-프로필-4-(3',5'-디-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 메틸리텐비스(2-n-프로필-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 이소프로필리텐비스(2-n-프로필-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-부틸-4-페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-부틸-4-(4'-메틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-부틸-4-(4'-에틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일비스(2-n-부틸-4-(4'-프로필페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-n-부틸-4-(4'-이소프로필페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-n-부틸-4-(4'-n-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-n-부틸-4-(4'-헥실페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-n-부틸-4-(4'-사이클로헥실페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-n-부틸-4-(4'-s-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-n-부틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-헥실-4-페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-헥실-4-(4'-메틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-헥실-4-(4'-에틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-헥실-4-(4'-n-프로필페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-헥실-4-(4'-이소프로필페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-헥실-4-(4'-n-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-헥실-4-(4'-헥실페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-헥실-4-(4'-사이클로헥실페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-헥실-4-(4'-s-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일비스(2-헥실-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸게르만디일비스(2-에틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸게르만디일비스(2-메틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

에틸리텐비스(2-에틸-4-페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

에틸리텐비스(2-에틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

에틸리텐비스(2-n-프로필-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

에틸리텐비스(2-메틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

메틸에틸리텐비스(2-에틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일(2-메틸아자펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

디메틸실란디일(2-메틸아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)

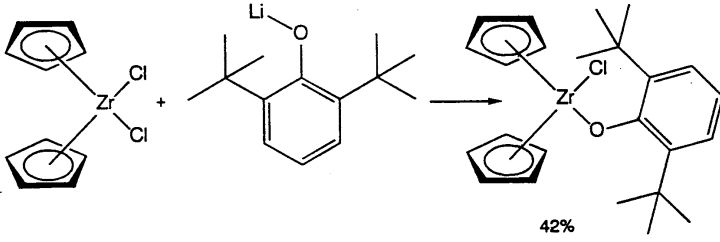
- 디메틸실란디일(2-메틸아자펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-메틸아자펜탈렌)(2-에틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-메틸아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-메틸아자펜탈렌)(2-n-프로필-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸아자펜탈렌)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸아자펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸아자펜탈렌)(2-에틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸아자펜탈렌)(2-메틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸아자펜탈렌)(2-n-프로필-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-메틸티아펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-메틸티아펜탈렌)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-메틸티아펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-메틸티아펜탈렌)(2-에틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-메틸티아펜탈렌)(2-n-프로필-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸티아펜탈렌)(2-메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸티아펜탈렌)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸티아펜탈렌)(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸티아펜탈렌)(2-에틸-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)
- 디메틸실란디일(2-에틸티아펜탈렌)(2-n-프로필-4-(4'-t-부틸페닐)인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드).
- 본 발명에 따른 메탈로센의 추가 예들은 상기 목록의 메탈로센에서 지르코늄 부분 "-지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드)"가 아래 부분들로 바뀐 것들이다:

- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2,6-디-t-부틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(3,5-디-t-부틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2,6-디-s-부틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2,3-디-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2,5-디-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2,6-디-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(3,4-디-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(3,5-디-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노페녹사이드
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(3-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(4-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2-에틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(3-에틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(4-에틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2-s-부틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2-t-부틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(3-t-부틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(4-s-부틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(4-t-부틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2-이소프로필-5-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(4-이소프로필-3-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(5-이소프로필-2-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(5-이소프로필-3-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-비스(2-메틸-2-부틸)페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹사이드)

- 지르코늄 모노클로라이드 모노(4-노닐페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(이소프로필페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(프로필페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(트리메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(t-부틸-메틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2-t-부틸-4-에틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2,6-디이소프로필페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(4-옥틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2,6-디-t-부틸-4-에틸페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(1-나프톨레이트)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2-나프톨레이트)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2-페닐페녹사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(t-부톡사이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(N-메틸아닐라이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(2-t-부틸아닐라이드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(t-부틸아미드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노(디-이소프로필아미드)
- 지르코늄 모노클로라이드 모노메틸
- 지르코늄 모노클로라이드 모노벤질
- 지르코늄 모노클로라이드 모노네오펜틸.

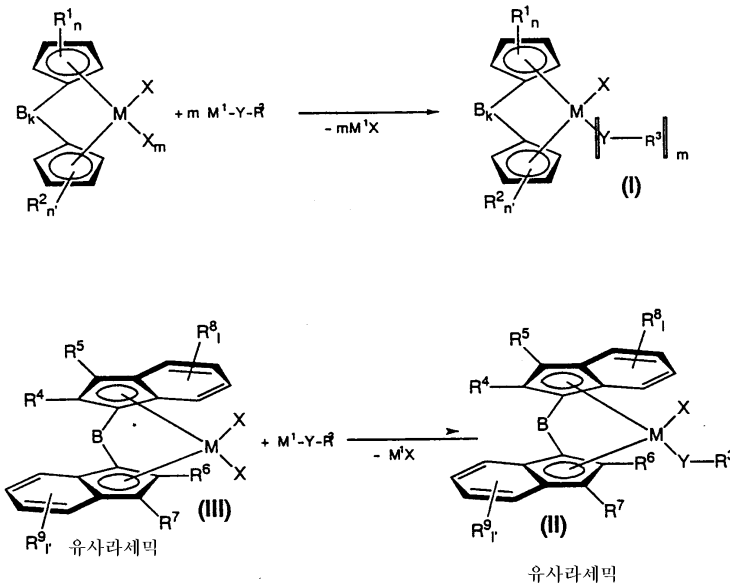
나아가 본 발명은 공업적으로 실행 가능한 화학식 (I)과 (II)의 화합물의 제조 방법을 제공한다.

디사이클로펜타디에닐지르코늄 2,6-디-t-부틸페녹사이드 모노클로라이드와 디사이클로펜타디에닐지르코늄 2,6-디이소프로필페녹사이드 모노클로라이드의 합성은 레포(T. Repo) 등의 문헌 [J. Organomet. Chem. 541 (1997), 363]에 나와 있다:

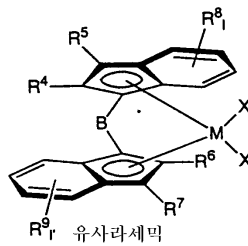


상기 방법에서, 반응은 낮은 온도(-78℃)에서 진행되는데 이것은 공업적 규모에서는 복잡하고 비용이 많이 든다; 게다가 얻을 수 있는 수율은 적당한 정도에 지나지 않는다.

이제, 메탈로센 할라이드를 비활성 용매나 용매 혼합물에서 0℃ 내지 200℃, 바람직하게는 60℃ 내지 110℃에서 화학식 M^1-Y-R^3 의 염과 함께 반응시키면 화학식 (I)과 (II)의 메탈로센을 우수한 수율로 제조할 수 있다는 놀라운 사실을 알아냈다:



화학식 III



여기서, M^1 은 양이온 또는 Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI 같은 양이온 단편이고 다른 기호들은 위에서 정의된 바와 같다.

이 방법에서 사용된 메탈로센은 바람직하게는 다음 문헌에 설명된 바와 같은상기 화학식 III의 메탈로센 디클로라이드이다: EP 0485823, EP 0549900, EP 0576970, WO 98/22486, WO 98/40331.

화합물 M^1-Y-R^3 는 비활성 용매 또는 용매 혼합물에서 적당한 염기(예를 들어 부틸리튬, 메틸리튬, 수소화나트륨, 수소화 칼륨, 나트륨, 칼륨 또는 그리그나드 화합물)를 사용하여 화합물 $H-Y-R^3$ 의 탈양성자화에 의해 만들 수 있다.

적당한 용매의 예로 탄화수소(할로젠화된 것일 수도 있으며, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 플루오르벤젠, 데칼린, 테트라린, 펜탄, 헥산, 사이클로헥산이 있다), 에테르(예를 들어, 디에틸 에테르, 디-n-부틸 에테르, MTBE, THF, DME, 아니솔, 트리클림, 디옥산), 아미드(예를 들어, DMF, 디메틸아세트아미드, NMP), 술폭사이드(예를 들어, DMSO), 포스포라미드(예를 들어, 헥사메틸포스포라미드), 요소 유도체(예를 들어, DMPU), 케톤(예를 들어, 아세톤, 에틸 메틸 케톤), 에스테르(예를 들어, 에틸 아세테이트), 니트릴(예를 들어, 아세토니트릴)이 있고 이 물질들의 어떠한 혼합물도 포함된다. 바람직한 것은 뒤이은 메탈로센 디클로라이드와의 반응도 할 수 있는 용매 또는 용매 혼합물이다. 그러한 용매의 예로는 톨루엔, 헥산, 헵탄, 크실렌, 테트라하이드로푸란 (THF), 디메톡시에탄 (DME), 톨루엔/THF, 헵탄/DME 및 톨루엔/DME가 있으며, 여기에 제한되지는 않는다.

H-Y-R³ 형태의 화합물은 바람직하게는 알콜, 페놀, 일차 및 이차 아민 또는 일차 및 이차 아닐린이다. 바람직하게는 H-Y-R³ 형태의 화합물은 하나의 작용기 H-Y만을 가지고 있으며, 라디칼 R³는 위에서 정의한 바와 같다.

본 발명의 목적으로 사용할 수 있는 화학식 H-Y-R³의 화합물의 예는 다음과 같으나, 여기에 제한되지는 않는다:

2,4-디-t-부틸페놀; 2,6-디-t-부틸페놀; 3,5-디-t-부틸페놀; 2,6-디-s-부틸페놀; 2,4-디메틸페놀; 2,3-디메틸페놀; 2,5-디메틸페놀; 2,6-디메틸페놀; 3,4-디메틸페놀; 3,5-디메틸페놀; 페놀; 2-메틸페놀; 3-메틸페놀; 4-메틸페놀; 2-에틸페놀; 3-에틸페놀; 4-에틸페놀; 2-s-부틸페놀; 2-t-부틸페놀; 3-t-부틸페놀; 4-s-부틸페놀; 4-t-부틸페놀; 2-이소프로필-5-메틸페놀; 4-이소프로필-3-메틸페놀; 5-이소프로필-2-메틸페놀; 5-이소프로필-3-메틸페놀; 2,4-비스(2-메틸-2-부틸)페놀; 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀; 4-노닐페놀; 2-이소프로필페놀; 3-이소프로필페놀; 4-이소프로필페놀; 2-프로필페놀; 4-프로필페놀; 2,3,5-트리메틸페놀; 2,3,6-트리메틸페놀; 2,4,6-트리메틸페놀; 3,4,5-트리메틸페놀; 2-t-부틸-4-메틸페놀; 2-t-부틸-5-메틸페놀; 2-t-부틸-6-메틸페놀; 4-(2-메틸-2-부틸)-페놀; 2-t-부틸-4-에틸페놀; 2,6-다이소프로필페놀; 4-옥틸페놀; 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀; 2,6-디-t-부틸-4-에틸페놀; 4-s-부틸-2,6-디-t-부틸페놀; 4-도데실페놀; 2,4,6-트리-t-부틸페놀; 3-(펜타데실)페놀; 2-메틸-1-나프톨; 1-나프톨; 2-나프톨; 1-아세나프테놀; 2-하이드록시바이페닐; 3-하이드록시바이페닐; 4-하이드록시바이페닐; 하이드록시피리딘; 하이드록시퀴놀린; 2-하이드록시카바졸; 하이드록시퀴날딘; 8-하이드록시퀴나졸린; 2-하이드록시퀴놀살린; 2-하이드록시디벤조푸란; 2-하이드록시디페닐메탄, 1-하이드록시이소퀴놀린; 5,6,7,8-테트라하이드로-1-나프톨; 메탄올; 에탄올; 프로판올; 이소프로판올; 부탄올; t-부탄올; 이소부탄올; 2-부탄올; 헥산올; 사이클로헥산올; 옥타데칸올; 벤질 알콜; 2-메틸벤질 알콜; 3-메틸벤질 알콜; 4-메틸벤질 알콜; 아닐린; N-메틸아닐린; o-톨루이딘; 2,3-디메틸아닐린; 2,4-디메틸아닐린; 2,5-디메틸아닐린; 2,6-디메틸아닐린; N-에틸아닐린; 2-에틸아닐린; N-에틸-o-톨루이딘; N-에틸-m-톨루이딘; 2-이소프로필아닐린; 2-프로필아닐린; 2,4,6-트리메틸아닐린; 2-t-부틸아닐린; 2,3-디메틸-N-에틸아닐린; 이소프로필아민; t-부틸아민; 디에틸아민; N-메틸이소프로필아민; N-에틸이소프로필아민; 디이소프로필아민; N-메틸-t-부틸아민; N-벤질메틸아민; 2-메틸벤질아민; 3-메틸벤질아민; 4-메틸벤질아민; 1-페닐에틸아민 및 2-페닐에틸아민.

본 발명의 방법은 일반적으로 0℃ 내지 200℃, 바람직하게는 40℃ 내지 140℃, 특히 바람직하게는 60℃ 내지 110℃의 온도 범위에서 실시할 수 있다.

반응물 M¹-Y-R³ 대 메탈로센 할라이드, 특히 메탈로센 디클로라이드(예를 들어, 화학식 III)의 몰비는 일반적으로 5:1 내지 0.8:1, 바람직하게는 2:1 내지 0.9:1이다. 반응 혼합물에서 메탈로센 디클로라이드(예를 들어, 화학식 III) 또는 반응물 M¹-Y-R³의 농도는 일반적으로 0.001 mol/l 내지 8 mol/l, 바람직하게는 0.01 내지 3 mol/l, 특히 바람직하게는 0.05 mol/l 내지 2 mol/l이다.

메탈로센 디클로라이드(예를 들어, 화학식 III) 또는 반응물 M¹-Y-R³의 반응 지속 시간은 일반적으로 5분 내지 1주일, 바람직하게는 15분 내지 48시간이다.

나아가, 특히 화학식 (II)의 모노아릴옥시모노클로로지르코노센은 1999년 3월 19일의 독일 특허 출원 199 12576.7에 기재된 방법으로도 만들 수 있으며 그 공개 내용을 본 명세서에 참고로 인용하였다.

화학식 I과 II의 신규한 메탈로센은 올레핀 중합에 매우 활성이 높은 촉매 성분이다. 리간드의 치환 형태에 따라 메탈로센을 이성질체의 혼합물 형태로 얻을 수 있다. 이성질체적으로 순수한 형태의 메탈로센을 중합에 사용하는 것이 바람직하다.

화학식 II의 메탈로센의 유사 라세믹 이성질체를 사용하는 것이 바람직하다.

화학식 I과 II의 신규한 메탈로센은 특히 하나 이상의 조촉매와 하나 이상의 메탈로센을 함유하는 촉매 하에서 하나 이상의 올레핀을 중합하여 폴리올레핀을 제조하기 위한 촉매계의 구성 성분으로 적당하다. 본 발명의 목적상 중합이란 용어는 단중합과 공중합을 둘다 포함한다.

화학식 I과 II, 특히 화학식 II의 신규한 메탈로센은 화학식 $R^a-CH=CH-R^b$ 의 하나 이상의 올레핀을 중합하는데 사용할 수가 있다. 여기서, R^a 와 R^b 는 동일하거나 다르고, 각각은 수소 원자 또는 1 내지 20개, 특히 1 내지 10개의 탄소 원자를 가진 탄화수소이고, R^a 와 R^b 는 이들을 연결하는 원자들과 함께 하나 이상의 고리를 형성할 수 있다. 그러한 올레핀의 예는 2 내지 40개, 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자를 가진 1-올레핀, 예를 들어, 에텐, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 또는 1-옥텐, 스티렌, 디엔 (예를 들어, 1,3-부타디엔, 1,4-헥사디엔, 비닐노보넨, 노보나디엔, 에틸노보나디엔) 및 사이클릭 올레핀(예를 들어, 노보넨, 테트라사이클로도데센 또는 메틸노보넨)이다. 바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌을 단중합하거나 에틸렌을 하나 이상의 사이클릭 올레핀(예를 들어, 노보넨), 및(또는) 4 내지 20개의 탄소 원자를 가진 하나 이상의 디엔(예를 들어, 1,3-부타디엔 또는 1,4-헥사디엔)과 함께 공중합한다. 그러한 공중합체의 예로는 에틸렌/노보넨 공중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔 공중합체가 있다.

중합은 -60 내지 300°C, 바람직하게는 50 내지 200°C, 아주 특히 바람직하게는 50 내지 80°C에서 실시한다. 압력은 0.5 내지 2000 bar, 바람직하게는 5 내지 64 bar이다.

중합은 용액, 괴상, 현탁 또는 기체상에서, 연속적으로 또는 회분식으로, 하나 이상의 단에서 실시할 수 있다. 더 바람직한 실시 태양은 기체상 및 괴상 중합이다.

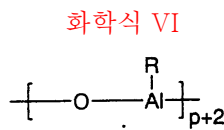
사용하는 촉매가 본 발명의 메탈로센 화합물 중 하나를 포함하는 것이 바람직하다. 둘 이상의 메탈로센 화합물의 혼합물을, 예를 들어, 분자량 분포가 넓거나 다중 모드인 폴리올레핀을 만드는데 사용하는 것도 가능하다.

화학식 I 또는 II의 신규한 메탈로센과 함께 촉매계를 형성하는 조촉매는 하나 이상의 알루미늄옥산 형태의 화합물 또는 루이스 산 또는, 메탈로센과 반응하여 양이온 화합물로 변환시키는 이온 화합물을 함유한다.

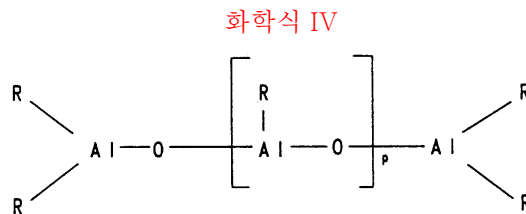
알루미늄옥산으로는 하기 화학식 (VII)의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



또다른 적당한 알루미늄옥산은, 예를 들어, 하기 화학식 (VI)에서와 같이 고리 모양이거나,

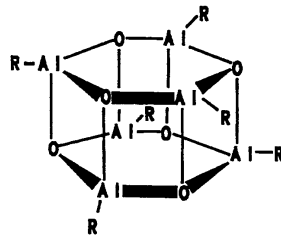


하기 화학식 (IV)에서와 같이 선형이거나,



하기 화학식 (V)에서와 같이 클러스터 형태일 수 있다.

화학식 V



그러한 알루미늄산은, 예를 들어, 문헌 [JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969]에 기재되어 있다.

화학식 (IV), (V), (VI) 및 (VII)에서 라디칼 R은 동일하거나 다를 수 있고, 각각 C₁-C₂₀-탄화수소기(예를 들어, C₁-C₆-알킬기, C₆-C₁₈-아릴기, 벤질) 또는 수소일 수 있고 p는 2 내지 50, 바람직하게는 10 내지 35의 정수이다.

라디칼 R은 바람직하게는 동일하고 메틸, 이소부틸, n-부틸, 페닐 또는 벤질, 특히 바람직하게는 메틸이다. 라디칼 R이 다르다면, 메틸과 수소, 메틸과 이소부틸 또는 메틸과 n-부틸이 바람직하며, 수소 또는 이소부틸 또는 n-부틸은 0.01 - 40% (라디칼 R의 수)의 비율로 존재하는 것이 바람직하다.

알루미늄산은 공지된 방법으로 다양하게 제조할 수 있다. 그 방법들 중 하나는, 예를 들면, 알루미늄-탄화수소 화합물 및 (또는) 하이드리도알루미늄-탄화수소 화합물을 비활성 용매(예를 들어, 톨루엔)에서 물(기체, 고체, 액체 또는 결합형 - 예를 들면 결정화의 물)과 반응시키는 것이다.

서로 다른 알킬기 R을 가진 알루미늄산을 제조하기 위하여, 원하는 조성과 반응성에 대응하는 두 개의 다른 트리알킬알루미늄(AIR₃ + AIR'₃)을 물(cf. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 및 EP-A-0,302,424)과 반응시킨다.

제조 방법에 관계없이, 모든 알루미늄산 용액은 자유형이나 첨가생성물로 존재하는 가변량의 미반응 알루미늄 출발 화합물이 있다.

루이스 산으로는, 가교 또는 비가교 알킬 또는 할로알킬 같은 C₁-C₂₀-기(예를 들어, 메틸, 프로필, 이소프로필, 이소부틸, 또는 트리플루오르메틸), 아릴 또는 할로아릴 같은 불포화기(예를 들어, 페닐, 톨릴, 벤질기, p-플루오로페닐, 3,5-디플루오로페닐, 펜타클로로페닐, 펜타플루오로페닐, 3,4,5-트리플루오로페닐 및 3,5-디(트리플루오로메틸)페닐)를 포함하는 유기붕소 또는 유기알루미늄 화합물을 하나 이상 사용하는 것이 바람직하다.

루이스 산의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리플루오로보란, 트리페닐보란, 트리스(4-플루오로페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보란, 트리스(펜타플루오로페닐)보란, 트리스(톨리)보란, 트리스(3,5-디메틸페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란, [(C₆F₅)₂BO]₂Al-Me, [(C₆F₅)₂BO]₃Al 및(또는) 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보란이 있다. 트리스(펜타플루오로페닐)보란이 특히 바람직하다.

이온 조촉매로는 비배위 음이온, 예를 들어 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라페닐보레이트, SbF₆⁻, CF₃SO₃⁻ 또는 ClO₄⁻를 사용하는 것이 바람직하다.

양이온성 반대이온은 메틸아민, 아닐린, 디메틸아민, 디에틸아민, N-메틸아닐린, 디페닐아민, N,N-디메틸아닐린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-부틸아민, 메틸디페닐아민, 피리딘, p-브로모-N,N-디메틸아닐린, p-니트로-N,N-디메틸아닐린, 트리에틸포스핀, 트리페닐포스핀, 디페닐포스핀, 테트라하이드로티오펜 또는 트리페닐카르베늄 양이온 같은 양성자화된 루이스 염기를 사용한다.

그러한 이온 화합물의 예로는 트리에틸암모늄 테트라(페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라(페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라(톨릴)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라(톨릴)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄 테트라(디메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라(트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라(4-플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라(페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라(페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 디(프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(사이클로헥실)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리에틸포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, 디페닐포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리(메틸페닐)포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리(디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리페닐카르베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카르베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리페닐카르베늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및(또는) 페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트가 있다.

바람직하게는 트리페닐카르베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및(또는) N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 좋다.

하나 이상의 루이스 산과 하나 이상의 이온 화합물의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

또다른 적당한 조촉매 성분은 보란 또는 카보란 화합물(예를 들어, 7,8-디카르바운데카보란(13), 운데카하이드리도-7,8-디메틸-7,8-디카르바운데카보란, 도데카하이드리도-1-페닐-1,3-디카르바노나보란, 트리(부틸)암모늄 운데카하이드리도-8-에틸-7,9-디카르바운데카보레이트, 4-카르바노나보란(14), 비스(트리(부틸)암모늄)노나보레이트, 비스(트리(부틸)암모늄) 운데카보레이트, 비스(트리(부틸)암모늄) 도데카보레이트, 비스(트리(부틸)암모늄) 데카클로로데카보레이트, 트리(부틸)암모늄 1-카르바데카보레이트, 트리(부틸)암모늄 1-카르바도데카보레이트, 트리(부틸)암모늄 1-트리메틸실릴-1-카르바데카보레이트, 트리(부틸)암모늄 비스(노나하이드리도-1,3-디카르바노나보라토)코발테이트(III), 트리(부틸)암모늄 비스(운데카하이드리도-7,8-디카르바운데카보라토)퍼레이트(III)이 있다.

무지지 또는 지지 형태로 사용할 수 있는 또다른 조촉매는 EP-A-0924223, DE-A-19622207, EP-A-0601830, EP-A-0824112, EP-A-0824113, WO 99/06414, EP-A-0811627 및 DE-A-19804970에서 언급한 화합물들이다.

본 발명의 촉매계의 지지체 성분은 모든 유기 또는 무기, 비활성 고체, 특히 활석, 무기 산화물, 및 미분된 고분자 분말(예를 들어, 폴리올레핀) 같은 다공성 지지체가 될 수 있다.

적당한 무기 산화물은 원소 주기율표상의 2,3,4,5,13,14,15 및 16족의 원소들의 산화물이다. 지지체로 바람직한 산화물에는 실리콘 이산화물, 알루미늄 산화물 및 두 원소들의 혼합 산화물 및 대응하는 산화물의 혼합물이 포함된다. 단독으로 또는 마지막으로 말한 바람직한 산화물 지지체와 결합하여 사용할 수 있는 다른 무기 산화물은 예를 들어 몇가지만 언급하면 MgO, ZrO₂, TiO₂ 또는 B₂O₃가 있다.

사용하는 지지체 물질은 10 내지 1000 m²/g 범위의 고유 표면적, 0.1 내지 5 ml/g 범위의 세공 부피 및 1 내지 500 μm의 평균 입자 크기를 갖고 있다. 바람직한 것은 50 내지 500 m²/g 범위의 비표면적, 0.5 내지 3.5 ml/g 범위의 세공 부피 및 5 내지 350 μm의 평균 입자 크기를 가진 지지체이다. 특히 바람직한 것은 200 내지 400 m²/g 범위의 비표면적, 0.8 내지 3.0 ml/g 범위의 세공 부피 및 10 내지 200 μm의 평균 입자 크기를 가진 지지체이다.

사용하는 지지체 물질의 수분 함량 또는 잔류 용매 함량이 낮으면 사용하기 전 탈수 또는 건조를 생략할 수 있다. 그렇지 않다면, 예를 들어 지지체 물질로 실리카겔을 사용할 때는, 탈수 또는 건조를 하는 것이 바람직하다. 지지체 물질의 열적 탈수 또는 건조는 비활성 기체(예를 들어, 질소)로 보호하면서 감압 하에 실시할 수 있다. 건조 온도는 100 내지 1000℃, 바람직하게는 200 내지 800℃ 범위이다. 파라미터 압력은 이 경우에 중요하지 않다. 건조 과정은 1 내지 24 시간동안 지속할 수 있다. 선택한 조건 하에서 지지체 표면의 수산기와 평형을 이룰 수 있다면(보통 4 내지 8 시간이 소요된다), 건조 시간을 더 짧거나 더 길게 할 수 있다.

지지체 물질의 탈수 또는 건조는 흡착된 물과 표면의 수산기를 적당한 부동화제와 반응시킴으로써 화학적 방법으로도 실시할 수 있다. 부동화제와의 반응으로 수산기가 촉매적 활성 중심과의 부정적 상호 작용이 없도록 하는 형태로 완전히 또

는 부분적으로 전환될 수 있다. 적당한 부동화제는 예를 들면, 실리콘 할라이드 및 실란(예를 들어, 실리콘 테트라클로라이드, 클로로트리메틸실란, 디메틸아미노트리클로로실란) 또는 알루미늄, 붕소 및 마그네슘의 유기금속 화합물(예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리에틸보란, 디부틸마그네슘)이 있다. 지지체 물질의 화학적 탈수 또는 부동화는, 예를 들어, 지지체 물질의 현탁액을 공기와 수분이 없는 상태로 적당한 용매에서 순수한 형태 또는 적당한 용매의 용액 형태로 된 부동화제와 반응시킴으로써 실시할 수 있다. 적당한 용매는, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 톨루엔 또는 크실렌 같은 지방족 또는 방향족탄화수소이다. 부동화는 25°C 내지 120°C, 바람직하게는 50 내지 70°C에서 실시한다. 더 높거나 더 낮은 온도도 가능하다. 반응 시간은 30분 내지 20 시간, 바람직하게는 1 내지 5 시간이다. 화학적 탈수가 끝난 뒤에 지지체 물질은 비활성 상태 하에서 여과에 의해 분리하고, 위에서 설명한 적당한 비활성 용매로 한번 이상 세척하고 뒤이어서 비활성 기류 중에서도나 감압 하에서 건조시킨다.

미분된 폴리올레핀 분말(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리스티렌) 같은 유기 지지체 물질도 사용할 수 있으며 마찬가지로 사용 전에 적당한 정제나 건조 공정을 통해 부착된 수분, 용매 잔류물 또는 다른 불순물들이 없도록 해야 한다.

본 발명에 따르면, 촉매계는 본 발명에 따른 메탈로센 하나 이상, 조촉매 하나 이상 및 부동화된 지지체 하나 이상을 혼합하여 제조한다.

지지된 촉매계를 제조하기 위하여, 하나 이상의 상기 메탈로센 성분을 적당한 용매에서 하나 이상의 조촉매 성분, 바람직하게는 가용성 반응 생성물을 만들기 위하여 첨가생성물 또는 혼합물과 접촉시킨다. 그 다음 이런 식으로 얻은 제조물을 탈수 또는 부동화시킨 지지체 물질과 혼합한 뒤 용매를 제거하고 모두 또는 대부분의 용매가 지지체 물질의 세공으로부터 제거되도록 확실히 하기 위하여 얻어진 지지 메탈로센 촉매계를 건조시킨다. 지지 촉매는 자유 유동성 분말로 얻어진다.

자유 유동성 및 아마도 예비 중합된 지지 촉매계는 다음 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다:

- a) 적당한 용매 또는 현탁 매질에서 메탈로센/조촉매 혼합물을 제조하는 단계(바람직하게는 메탈로센이 상기 구조 중 하나를 가짐),
- b) 메탈로센/조촉매 혼합물을 다공성, 바람직하게는 무기 탈수 지지체에 적용하는 단계,
- c) 생성된 혼합물로부터 용매의 주요 부분을 제거하는 단계,
- d) 지지 촉매계를 분리하는 단계,
- e) 원한다면, 생성된 지지 촉매계를 하나 이상의 올레핀 단량체와 예비 중합하여 예비 중합된 지지 촉매계를 얻는 단계.

메탈로센/조촉매 혼합물을 제조하기 위해 바람직한 용매는 선택된 반응 온도에서 액체이고 개별 성분이 바람직하게 용해되는 탄화수소 및 탄화수소 혼합물이다. 그러나, 메탈로센과 조촉매 성분의 반응 생성물이 선택된 용매에 녹는다는 것이 확실하면 개별 성분의 용해도가 필요 조건은 아니다. 적당한 용매의 예로 펜탄, 이소펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 노난 같은 알칸; 사이클로펜탄 및 사이클로헥산 같은 사이클로알칸; 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 디에틸벤젠 같은 방향족 화합물을 포함한다. 아주 특히 바람직한 것은 톨루엔이다.

지지 촉매계의 제조에 사용되는 알루미늄산 및 메탈로센의 양은 광범위한 범위 내에서 변할 수 있다. 바람직한 것은 알루미늄 대 메탈로센 중의 전이 금속에 대한 몰비가 10 : 1 내지 1000 : 1, 아주 특히 바람직하게는 50 : 1 내지 500 : 1인 것이다.

메탈알루미늄산의 경우, 바람직한 것은 30% 농도의 톨루엔 용액을 사용하는 것이다; 그러나, 10% 농도의 용액을 사용하는 것도 가능하다.

예비 활성화를 위하여, 적당한 용매에 녹인 알루미늄산 용액에 고체 형태의 메탈로센을 용해시킨다. 그러나, 메탈로센을 따로 적당한 용매에 녹이고 뒤이어서 이 용액을 알루미늄산 용액과 합치는 것도 가능하다. 바람직한 것은 톨루엔을 사용하는 것이다.

예비 활성화 시간은 1분 내지 200시간이다.

예비 활성화는 실온(25℃)에서 일어날 수 있다. 더 높은 온도를 사용하는 것은 개별 경우에 필요한 예비 활성화 시간을 줄이고 활성화를 추가로 증가시키는 효과를 낼 수 있다. 이 경우, 더 높은 온도는 50 내지 100℃의 범위를 의미한다.

예비 활성화된 용액 또는 메탈로센/조촉매 혼합물은 이어서 비활성 지지 물질, 보통 건조한 분말 형태나 상기한 용매 중 하나에의 현탁액으로 된 실리카겔과 합한다. 지지 물질은 분말로 사용하는 것이 바람직하다. 첨가 순서는 중요하지 않다. 예비 활성화된 메탈로센/조촉매 용액 또는 메탈로센/조촉매 혼합물을 지지 물질에 더할 수도 있고 지지 물질을 용액에 더할 수도 있다.

예비 활성화된 용액 또는 메탈로센/조촉매 혼합물의 부피는 사용하는 지지체 물질의 전체 세공 부피의 100%를 넘거나 그렇지 않으면 전체 세공 부피의 100%에 이를 수 있다.

예비 활성화된 용액 또는 메탈로센/조촉매 혼합물이 지지체 물질과 접촉하는 온도는 0 내지 100℃ 범위에서 변할 수 있다. 그러나, 더 낮거나 더 높은 온도도 가능하다.

이어서, 용매의 전부 또는 대부분을 지지 촉매계에서 제거한다. 이 때 혼합물을 교반하거나 원한다면 가열도 할 수 있다. 바람직하게는, 용매의 드러난 부분과 지지체 물질의 세공 안에 있는 부분 둘 다 제거한다. 용매의 제거는 감압 및(또는) 비활성 기체 분출을 이용하여 통상의 방법대로 실시할 수 있다. 건조 과정 중에, 자유 용매가 제거될 때까지 혼합물을 가열할 수 있는데 보통 바람직하게 30 내지 60℃의 온도에서 1 내지 3시간이 걸린다. 자유 용매는 혼합물 중 드러난 부분의 용매이다. 본 발명의 목적상, 잔류 용매는 세공 속에 갇힌 용매이다.

용매 제거를 완성하는 대안으로, 자유 용매는 완전히 제거하고 지지 촉매계를 특정 잔류 용매 함량까지만 건조시킬 수 있다. 이어서 지지 촉매계를 펜탄 또는 헥산 같은 저비점 탄화수소로 세척하고 다시 건조시킬 수 있다.

제조한 지지 촉매계는 올레핀 중합에 바로 사용할 수도 있고 중합 공정에 사용하기 전에 하나 이상의 올레핀 단량체와 예비 중합할 수도 있다. 지지 촉매계의 예비 중합의 순서는, 예를 들어, WO 94/28034에 기재되어 있다.

첨가제로는, 소량의 올레핀, 바람직하게는 α -올레핀(예를 들어, 스티렌 또는 페닐디메틸비닐실란)을 활성 촉진 성분으로, 또는, 예를 들어, 정전기 방지제를, 지지 촉매계를 제조하는 동안이나 그 후에 첨가할 수 있다.

정전기 방지제로는, 보통 메디알란산의 금속염, 안트라닐산의 금속염 및 폴리아민의 혼합물을 이용한다. 그러한 정전기 방지제는, 예를 들어, EP-A-0,636,636에 기재되어 있다.

첨가제 대 메탈로센 화합물 (I)의 몰비는 바람직하게는 1 : 1000 내지 1000 : 1, 아주 특히 바람직하게는 1 : 20 내지 20 : 1이다.

본 발명은 또한 전이 금속 성분으로 화학식 I 또는 II의 신규한 메탈로센을 하나 이상 포함한 촉매계 하에서 하나 이상의 올레핀을 중합함으로써 폴리올레핀을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 목적상, 중합이란 용어는 단중합과 공중합을 둘 다 포함한다.

디할로 화합물에 비하면, 화학식 (I)과 (II)의 신규한 화합물은 올레핀 중합에서 최소한 같거나, 그러나 때로는 더 높은 활성을 나타내고, 얻어진 폴리올레핀은 바람직하지 못한 저분자량 추출물 함량의 감소를 나타낸다.

상기 촉매계는 2 내지 20개의 탄소 원자를 가진 올레핀 중합을 위한 단일 촉매 성분으로 사용할 수 있지만, 바람직하게는 주기율표상의 주족 I 내지 III의 원소의 알킬 화합물, 예를 들어, 알루미늄 알킬, 마그네슘 알킬 또는 리튬 알킬 또는 알루미늄 옥산, 하나 이상과 결합하여 사용한다. 알킬 화합물은 단량체나 현탁 매질에 첨가하여, 촉매 활성을 손상시킬 수 있는 물질들의 단량체를 정화하는 역할을 한다. 첨가하는 알킬 화합물의 양은 사용하는 단량체의 질에 따라 달라진다.

분자량 조절기로서 그리고 활성을 증가시키기 위해서, 필요하면 수소를 첨가한다.

중합에서, 정전기 방지제는 촉매계와 함께 또는 따로 중합계로 계량하여 투입할 수 있다.

화학식 (I) 및(또는) (II)의 신규한 메탈로센을 하나 이상 포함하는 촉매계를 사용하여 제조한 중합체는 균일한 입자 형태를 나타내고 미세 입자가 없다. 반응기 내 침전물이나 덩어리진 물질이 이 촉매계를 사용한 중합에서는 없다.

상기 촉매계로 현저히 높은 입체 특이성과 위치특이성을 가지는 폴리프로필렌 같은 중합체가 만들어진다.

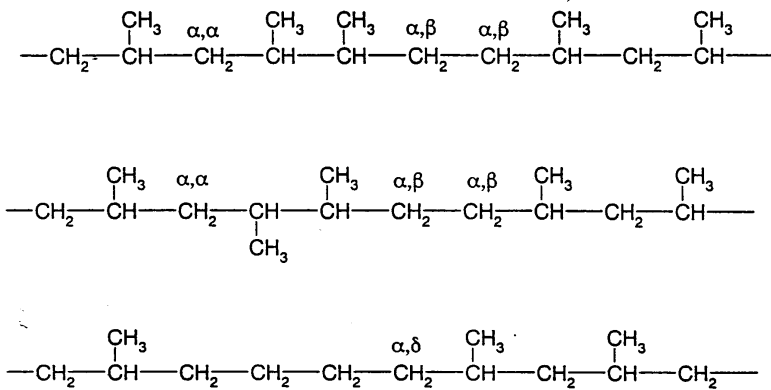
중합체, 특히 폴리프로필렌의 입체특이성과 위치특이성은, 특히, 트리아드 입체 규칙성(TT) 및 2-1-삽입 프로펜 단위(RI)의 비율(¹³C-NMR 스펙트럼으로 결정할 수 있다)을 특징으로 한다.

¹³C-NMR 스펙트럼은 승온(365 K)에서 헥사클로로부타디엔과 d₂-테트라클로로에탄의 혼합물에서 측정한다. 측정된 모든 폴리프로필렌 샘플의 ¹³C-NMR 스펙트럼은 d₂-테트라클로로에탄(δ = 73.81 ppm)의 공명신호를 표준으로 사용하여 보정한다.

폴리프로필렌의 트리아드 입체 규칙성을 결정하기 위하여, 23 내지 16 ppm 범위의 ¹³C-NMR 스펙트럼에서 메틸 공명 신호를 검사한다; 참고. 란달(J. C. Randall)의 문헌 [Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York 1978]; 잠벨리 등(A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey)의 문헌 [Macromolecules 8 (1975), 687-689]; 청 등(H. N. Cheng, J. A. Ewen)의 문헌 [Makromol. Chem. 190 (1989), 1931-1943]. 메틸기가 "피셔 투영도"에서 같은 쪽에 위치한 세 개의 연속한 1-2-삽입 프로펜 단위는 mm-트리아드(δ = 21.0 ppm 내지 22.0 ppm)라고 칭한다. 세 개의 연속한 프로펜 단위의 두 번째 메틸기만 다른 쪽으로 향한다면 이것은 rr-트리아드(δ = 19.5 ppm 내지 20.3 ppm)라고 하고, 세 개의 연속한 프로펜 단위의 세 번째 메틸기만 다른 쪽으로 향한다면 이것은 mr-트리아드(δ = 20.3 ppm 내지 21.0 ppm)라고 한다. 트리아드 입체규칙성은 다음 식에 따라 계산한다:

$$TT (\%) = mm / (mm + mr + rr) \cdot 100$$

프로펜 단위가 성장하는 중합체 사슬속으로 거꾸로 삽입되어 있다면, 이것은 2-1-삽입이라고 한다; 참고. 쓰쯔이 등(T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota)의 문헌 [N. Kashima, Polymer 30, (1989), 1350-56]. 다음의 서로 다른 구조적 배열이 가능하다:



2-1-삽입 프로펜 단위(RI)의 비율은 다음 식에 따라 계산할 수 있다:

$$RI (\%) = 0.5 I_{\alpha,\beta} (I_{\alpha,\alpha} + I_{\alpha,\beta} + I_{\alpha,\delta}) \cdot 100,$$

여기서, I_{α,α}는 δ = 41.84, 42.92 및 46.22 ppm에서 공명 신호 강도의 합, I_{α,β}는 δ = 30.13, 32.12, 35.11 및 35.57 ppm에서 공명 신호 강도의 합이고, I_{α,δ}는 δ = 37.08 ppm에서 공명 신호 강도이다.

촉매계를 이용하여 제조한 등방성 폴리프로필렌은 트리아드 입체규칙성 TT > 98.0%에서 2-1-삽입 프로펜 단위 RI의 비율 < 0.5%이고, 용점 > 153°C이고, 여기서 본 발명에 따라 제조한 폴리프로필렌의 M_w/M_n은 2.5 내지 3.5이다.

촉매계를 이용하여 제조할 수 있는 공중합체는 종래 기술에 따라 제조한 것보다 훨씬 더 높은 분자량을 가진다. 동시에, 그러한 공중합체는 촉매계를 이용하여 침전물의 형성없이 공업적으로 실현 가능한 공정 파라미터에서 더 높은 생산성으로 제조할 수 있다.

상기 방법에 의하여 제조한 중합체는, 특히, 인장 강도가 우수한 단단하고 딱딱한 성형체, 예를 들어, 단섬유, 장섬유, 사출 성형 부품, 필름, 시트 또는 거대 중공체(예를 들어, 파이프)를 생산하는데 적당하다.

실시에

아래 비제한적인 실시예에 의해 발명을 설명한다.

일반 순서: 유기 금속 화합물의 제조와 취급은 보호용 아르곤 기체 하에서 공기와 수분이 없는 상태에서 실시한다(슈렌크(Schlenk) 기술 또는 글로브 박스). 필요한 모든 용매는 사용하기 전에 아르곤으로 정화하고 분자체로 건조시킨다.

실시예 1: 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)-지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드) (1)

200 ml의 톨루엔/20 ml의 THF에 녹인 20.6 g (0.1 mol)의 2,4-디-t-부틸페놀을 실온에서 톨루엔 중의 20% 농도의 부틸리튬 용액 37.2 ml (0.1 mol)과 혼합하였다. 혼합물은 60°C에서 1 시간 더 교반하였다. 실온에서, 28.8 g (0.05 mol)의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄 디클로라이드를 고체로 첨가하였다. 현탁액을 100°C에서 3 시간 동안 교반하고 이어서 식히지 않고 셀라이트로 여과시켰다. 여과한 덩어리를 매번 100 ml씩의 톨루엔(100°C)으로 3번 추출하였다. 용매 일부분을 증발시킨 후, 침전된 노란색 고체를 여과시키고 감압하에서 건조시켰다. 이렇게 해서 31.1 g의 (83%)의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드) (1)을 얻었다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.05 (dd, 1H), 7.75 (m, 2H), 7.65 (dd, 1H), 7.60 (1H), 7.5 - 7.15 (m, 6H), 7.1 (m, 1H), 7.0 (m, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.8 (d, 1H), 6.65 (m, 1H), 5.45 (d, 1H), 2.82 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.25 (s, 9H), 0.95 (s, 9H).

용해도 비교:

50 mg의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄 디클로라이드가 실온에서 240 ml의 톨루엔에 완전히 녹았다(용해도 약 0.36 mmol/l).

50 mg의 화합물 (1)이 5 ml 미만의 톨루엔에 실온에서 즉시 녹았다(용해도 > 13 mmol/l).

실시예 1a: (1)을 이용한 촉매 제조와 중합

실온에서 35.1 mg (0.047 mmol)의 (1)을 톨루엔 중의 30% 농도의 MAO 용액(Al/Zr=215) 2.1 ml에 넣고 60 분간 교반하였다. 2g의 SiO₂ (Grace XPO2107, 140°C, 10 mbar에서 10 시간동안 전처리)를 이어서 상기 용액에 첨가하였고 혼합물을 10 분 더 교반하였다. 용매는 오일 진공 펌프에서 제거하였다.

건조한 2 L 반응기를 먼저 질소와 뒤이어서 프로필렌으로 세정하고 1.5 L의 액체 프로필렌을 채웠다. 2 ml의 TEA(바르솔 중에 20% 농도)을 상기 용액에 첨가하고 혼합물을 15 분간 교반하였다. 이어서, 20 ml의 헵탄에 재현탁시킨 상기 촉매계 (0.886 g)를 주입하고 15 ml의 헵탄을 이용하여 씻어 넣었다. 반응 혼합물을 중합 온도 60°C까지 가열하고 1 시간동안 중합을 실시하였다. 남아있는 프로필렌을 배출시킴으로써 중합을 중단하였다. 중합체는 진공 건조 오븐에서 건조시켜 470 g의 폴리프로필렌 분말을 얻었다. 반응기에는 내벽이나 교반기에 침전물이 없었다. 촉매 활성은 시간당 촉매 g당 0.53 kg이었다.

비교예: 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄 디클로라이드를 이용한 촉매 제조와 중합

27.1 mg (0.047 mmol)의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인테닐)지르코늄 디클로라이드를 톨루엔 중의 30% 농도의 MAO 용액(Al/Zr=215) 2.1 ml에 넣고 60 분동안 실온에서 교반하였다. 2 g의 SiO₂ (Grace XPO2107, 140°C, 10 mbar에서 10 시간동안 전처리)를 뒤이어서 상기 용액에 첨가하고 혼합물을 10 분 더 교반하였다. 용매는 오일 진공 펌프에서 제거하였다.

건조한 2 L 반응기를 먼저 질소와 뒤이어서 프로필렌으로 세정하고 1.5 L의 액체 프로필렌을 채웠다. 2 ml의 TEA(바르솔 중에 20% 농도)을 상기 용액에 첨가하고 혼합물을 15 분간 교반하였다. 이어서, 20 ml의 헵탄에 재현탁시킨 상기 촉매계 (0.897 g)를 주입하고 15 ml의 헵탄을 이용하여 씻어 넣었다. 반응 혼합물을 중합 온도 60°C까지 가열하고 1 시간동안 중합을 실시하였다. 남아있는 프로필렌을 배출시킴으로써 중합을 중단하였다. 중합체는 진공 건조 오븐에서 건조시켜 410 g의 폴리프로필렌 분말을 얻었다. 반응기에는 내벽이나 교반기에 침전물이 없었다. 촉매 활성은 시간당 촉매 g당 0.46 kg의 PP이었다.

실시예 2: 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)-지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드) (2)

10 ml의 톨루엔/1 ml의 THF에 녹인 1.03 g (5 mmol)의 2,4-디-t-부틸페놀을 실온에서 톨루엔 중의 20% 농도의 부틸리튬 용액 1.85 ml (5 mmol)과 혼합하였다. 혼합물은 60°C에서 1 시간 더 교반하였다. 실온에서, 1.19 g (2.5 mmol)의 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드를 고체로 첨가하였다. 현탁액을 60°C에서 2 시간동안 교반하고 뒤이어서 식히지 않고 셀라이트로 여과시켰다. 여과한 덩어리를 매번 10 ml씩의 톨루엔(60°C)으로 3번 추출하였다. 용매 일부분을 증발시킨 후, 침전된 노란색 고체를 여과시키고 진공하에서 건조시켰다. 이렇게 해서 0.87 g (53%)의 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-부틸페녹사이드) (2)를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.03 (dd, 1H), 7.6 (dd, 1H), 7.25 - 7.2 (m, 2H), 7.15 (m, 1H), 7.1 - 7.0 (m, 2H), 6.9 (m, 1H), 6.8 (s, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.7 (m, 1H), 6.3 (s, 1H), 5.55 (d, 1H), 2.65 (s, 3H), 2.3 (s, 3H), 1.3 (s, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.22 (s, 3H), 1.15 (s, 9H).

용해도 비교:

50 mg의 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드가 실온에서 50 ml의 톨루엔에 완전히 녹았다(용해도 약 2.1 mmol/l).

50 mg의 화합물 (2)가 실온에서 5 ml 미만의 톨루엔에 즉시 녹았다 (용해도 > 15 mmol/l).

실시예 3: 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-지르코늄 모노클로라이드 모노(2-이소프로필-5-메틸페녹사이드) (3)

20 ml의 톨루엔/2 ml의 THF에 녹인 2.7 g (17.4 mmol)의 2-이소프로필-5-메틸페놀을 실온에서 톨루엔 중의 20% 농도의 부틸리튬 용액 6.5 ml (17.4 mmol)과 혼합하였다. 혼합물은 60°C에서 1 시간 더 교반하였다. 실온에서, 5.0 g (8.7 mmol)의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를 고체로 첨가하였다. 현탁액을 100°C에서 4 시간동안 교반하고 이어서 식히지 않고 셀라이트로 여과시켰다. 여과한 덩어리를 매번 25 ml씩의 톨루엔(100°C)으로 2번 추출하였다. 용매 일부분을 증발시킨 후, 침전된 노란색 고체를 여과시키고 진공하에서 건조시켰다. 이렇게 해서 2.5 g(41%)의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2-이소프로필-5-메틸페녹사이드) (3)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.9 (dd, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.74 (m, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.45 - 7.08 (m, 8H), 6.65 (d, 1H), 6.55 (s, 1H), 6.35 (m, 1H), 5.56 (d, 1H), 2.58 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.3 (m, 1H), 2.1 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 0.75 (d, 3H), 0.62 (d, 3H).

용해도 비교:

50 mg의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드가 실온에서 240 ml의 톨루엔에 완전히 녹았다(용해도 약 0.36 mmol/l).

50 mg의 화합물 (3)가 실온에서 4 ml의 톨루엔에 녹았다 (용해도 약 18 mmol/l).

실시예 4: 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)-지르코늄 모노클로라이드 모노(2-이소프로필-5-메틸페녹사이드) (4)

20 ml의 톨루엔/2 ml의 THF에 녹인 3.2 g (21 mmol)의 2-이소프로필-5-메틸페놀을 실온에서 톨루엔 중의 20% 농도의 부틸리튬 용액 7.8 ml (21 mmol)과 혼합하였다. 혼합물은 60°C에서 1 시간 더 교반하였다. 실온에서, 5.0 g (10.5 mmol)의 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드를 고체로 첨가하였다. 현탁액을 100°C에서 2 시간동안 교반하고 이어서 식히지 않고 셀라이트로 여과시켰다. 여과한 덩어리를 매번 25 ml씩의 톨루엔(100°C)으로 2번 추출하였다. 용매 일부분을 증발시킨 후, 침전된 노란색 고체를 여과시키고 진공하에서 건조시켰다. 이렇게 해서 1.36 g(22%)의 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2-이소프로필-5-메틸페녹사이드) (4)를 얻었다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.0 (m, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.3 - 6.8 (m, 8H), 6.55 (dm, 1H), 6.1 (s, 1H), 5.9 (d, 1H), 2.7 (hept, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.4 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.1 (d, 3H), 0.95 (d, 3H).

용해도 비교:

50 mg의 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드가 실온에서 50 ml의 톨루엔에 완전히 녹았다(용해도 약 2.1 mmol/l).

50 mg의 화합물 (4)가 실온에서 5 ml의 톨루엔에 녹았다 (용해도 약 17 mmol/l).

실시에 5: 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)-지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-메틸페녹사이드) (5)

20 ml의 톨루엔/2 ml의 THF에 녹인 1.0 g (8.2 mmol)의 2,4-디메틸페놀을 실온에서 톨루엔 중의 20% 농도의 부틸리튬 용액 3.0 ml (8.2 mmol)과 혼합하였다. 혼합물은 60°C에서 1 시간 더 교반하였다. 실온에서, 1.9 g (4.0 mmol)의 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드를 고체로 첨가하였다. 현탁액을 60°C에서 8 시간동안 교반하고 이어서 식히지 않고 셀라이트로 여과시켰다. 부피 약 7 ml의 용액이 남도록 용매를 증발시킨 후, -30°C에서 침전된 노란색 고체를 여과시키고 진공하에서 건조시켰다. 이렇게 해서 0.65 g (29%)의 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-메틸페녹사이드) (5)를 얻었다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.96 (dd, 1H), 7.6 (m, 1H), 7.36 (m, 1H), 7.31 (m, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.1 (m, 1H), 6.99(m, 1H), 6.94 (m, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.65 (m, 1H), 6.06 (s, 1H), 5.93 (d, 1H), 2.4 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.24 (s, 3H).

실시에 6: 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-펜틸페녹사이드) (6)

10 ml의 톨루엔/1 ml의 THF에 녹인 0.85 g (3.5 mmol)의 2,4-디-t-펜틸페놀을 실온에서 톨루엔 중의 20% 농도의 부틸리튬 용액 1.3 ml (3.5 mmol)과 혼합하였다. 혼합물은 60°C에서 1 시간 더 교반하였다. 실온에서, 1.0 g (1.74 mmol)의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드를 고체로 첨가하였다. 현탁액을 100°C에서 4 시간동안 교반하고, 40 ml의 톨루엔으로 희석한 후, 이어서 식히지 않고 셀라이트로 여과시켰다. 여과한 덩어리를 매번 25 ml씩의 톨루엔(100°C)으로 2번 추출하였다. 부피 10 ml의 용액이 남도록 용매를 증발시킨 후, 침전된 노란색 고체를 여과시키고, 약간의 차가운 톨루엔으로 세척한 후 감압하에서 건조시켰다. 이렇게 해서 0.85 g (63%)의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 모노클로라이드 모노(2,4-디-t-펜틸페녹사이드) (6)를 얻었다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.00 (d, 1H), 7.74 (t, 2H), 7.64 - 7.57 (m, 2H), 7.45 - 7.27 (m, 5H), 7.14 (s, 1H), 7.10 (m, 1H), 6.98 (m, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.65 (d, 1H), 6.52 (dd, 1H), 5.38 (d, 1H), 2.78 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.46 (quart., 2H), 1.41 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.22 (m, 2H), 1.14 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.91 (s, 3H), 0.88 (s, 3H), 0.57 (t, 3H), 0.39 (t, 3H).

용해도 비교:

50 mg의 디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드가 실온에서 240 ml의 톨루엔에 완전히 녹았다(용해도 약 0.36 mmol/l).

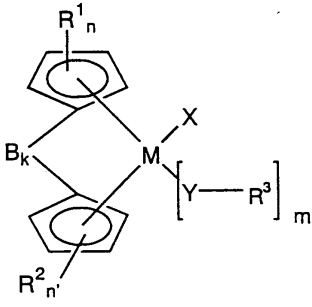
55 mg의 화합물 (6)이 실온에서 4 ml의 톨루엔에 녹았다 (용해도 약 17.7 mmol/l).

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 (I)의 화합물:

<화학식 I>



상기식에서,

M은 Ti, Zr 또는 Hf이고,

R¹은 동일하거나 다르고, 각각 라디칼 Si(R¹²)₃(여기서 R¹²는 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자 또는 C₁-C₄₀-기이다)이거나, 또는 R¹은 C₁-C₃₀-기이거나, 또는 둘 이상의 라디칼 R¹은 라디칼 R¹과 이들을 연결하는 사이클로펜타디에닐 고리의 원자들이 C₄-C₂₄-고리계(이 고리계는 차례로 치환될 수 있다)를 형성하도록 서로 연결될 수 있고,

R²는 동일하거나 다르고, 각각 라디칼 Si(R¹²)₃(여기서 R¹²는 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자 또는 C₁-C₄₀-기이다)이거나, 또는 R²는 C₁-C₃₀-기이거나, 또는 둘 이상의 라디칼 R²는 라디칼 R²와 이들을 연결하는 사이클로펜타디에닐 고리의 원자들이 C₄-C₂₄-고리계(이 고리계는 차례로 치환될 수 있다)를 형성하도록 서로 연결될 수 있고,

R³은 C₂-C₂₅-알케닐, C₃-C₁₅-알킬알케닐, C₅-C₂₄-헤테로아릴, C₇-C₃₀-아릴알킬, C₇-C₃₀-알킬아릴, 플루오르화 C₁-C₂₅-알킬, 플루오르화 C₆-C₂₄-아릴, 플루오르화 C₇-C₃₀-아릴알킬 또는 플루오르화 C₇-C₃₀-알킬아릴이고,

X는 할로젠 원자이고,

Y는 산소 또는 황이고,

n은 0 내지 4이고,

n'는 0 내지 4이고,

m은 1이고,

k는 1이고,

B는 두 개의 사이클로펜타디에닐 고리 사이의 가교 구조 성분이며, 사이클로 펜타디에닐 고리 중의 하나 또는 둘다는 인테닐 고리를 형성하도록 치환된다.

청구항 2.

삭제

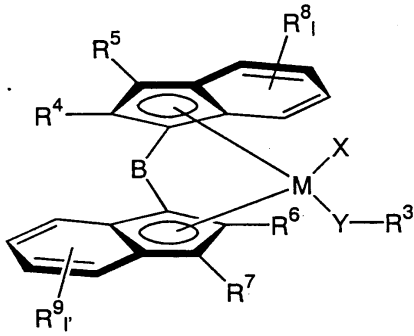
청구항 3.

삭제

청구항 4.

제 1항에 있어서, 화학식 (I)이 하기 화학식 (II)에 상응하는 화합물:

<화학식 II>



상기식에서,

M은 Ti, Zr 또는 Hf이고,

R³은 C₅-C₂₄-헤테로아릴, C₇-C₃₀-아릴알킬, C₇-C₃₀-알킬아릴, 플루오르화 C₆-C₂₄-아릴, 플루오르화 C₇-C₃₀-아릴알킬 또는 플루오르화 C₇-C₃₀-알킬아릴이고,

R⁴, R⁶은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자 또는 C₁-C₂₀-기이고,

R⁵, R⁷은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자 또는 C₁-C₂₀-기이고,

R⁸, R⁹은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자, 할로젠 원자 또는 C₁-C₂₀-기이고, 두 라디칼 R⁸ 또는 R⁹가 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 고리계를 형성할 수 있고, 이들 고리계는 차례로 치환될 수 있으며,

X는 할로젠 원자이고,

Y는 산소 또는 황이고,

l, l'는 동일하거나 다르고, 각각 0 내지 4의 정수이고,

B는 두 개의 인덴닐 라디칼 사이의 가교 구조 성분이다.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 화학식 (II)에서,

M은 지르코늄이고,

R^3 은 동일하거나 다르고, 각각 C_5-C_{24} -헤테로아릴, C_7-C_{30} -아릴알킬, C_7-C_{30} -알킬아릴, 플루오르화 C_6-C_{24} -아릴, 플루오르화 C_7-C_{30} -아릴알킬 또는 플루오르화 C_7-C_{30} -알킬아릴이고,

R^4 , R^6 은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자, C_1-C_{18} -알킬, C_2-C_{10} -알케닐, C_3-C_{15} -알킬알케닐, C_6-C_{18} -아릴, C_5-C_{18} -헤테로아릴, C_7-C_{20} -아릴알킬, C_7-C_{20} -알킬아릴, 플루오르화 C_1-C_{12} -알킬, 플루오르화 C_6-C_{18} -아릴, 플루오르화 C_7-C_{20} -아릴알킬 또는 플루오르화 C_7-C_{20} -알킬아릴이고,

R^5 , R^7 은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자, C_1-C_{18} -알킬, C_2-C_{10} -알케닐, C_3-C_{15} -알킬알케닐, C_6-C_{18} -아릴, C_5-C_{18} -헤테로아릴, C_7-C_{20} -아릴알킬, C_7-C_{20} -알킬아릴, 플루오르화 C_1-C_{12} -알킬, 플루오르화 C_6-C_{18} -아릴, 플루오르화 C_7-C_{20} -아릴알킬 또는 플루오르화 C_7-C_{20} -알킬아릴이고,

R^8 , R^9 은 동일하거나 다르고, 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 선형 또는 가교 C_1-C_{18} -알킬기, C_2-C_{10} -알케닐, C_3-C_{15} -알킬알케닐, C_6-C_{18} -아릴기(이것은 치환될 수 있다), C_5-C_{18} -헤테로아릴, C_7-C_{20} -아릴알킬, C_7-C_{20} -알킬아릴, 플루오르화 C_1-C_{12} -알킬, 플루오르화 C_6-C_{18} -아릴, 플루오르화 C_7-C_{20} -아릴알킬 또는 플루오르화 C_7-C_{20} -알킬아릴을 나타내고, 두 라디칼 R^8 또는 R^9 은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 고리계를 형성할 수 있고, 이들 고리계는 차례로 치환될 수 있으며,

X는 염소이고,

Y는 산소 또는 황이고,

l, l'는 동일하거나 다르고, 각각 1 또는 2이고,

B는 두 개의 인테널 라디칼 사이의 가교 구조 성분인 화합물.

청구항 6.

제 1항에서 청구한 화합물 하나 이상과 지지체 및, 필요한 경우, 조촉매를 함유하는 촉매.

청구항 7.

제 6항에서 청구한 촉매의 존재 하에서 폴리올레핀을 제조하는 방법.

청구항 8.

삭제