



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월09일
 (11) 등록번호 10-0862128
 (24) 등록일자 2008년09월30일

(51) Int. Cl.

C07C 13/547 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7011762
 (22) 출원일자 2002년09월09일
 심사청구일자 2006년03월17일
 번역문제출일자 2002년09월09일
 (65) 공개번호 10-2002-0081413
 (43) 공개일자 2002년10월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2001/003127
 국제출원일자 2001년03월20일
 (87) 국제공개번호 WO 2001/74745
 국제공개일자 2001년10월11일

(30) 우선권주장

MI2000A000680 2000년03월31일 이탈리아(IT)

(56) 선행기술조사문헌

EP 0 849 273

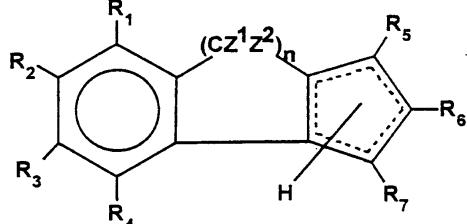
전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 유준석

(54) 치환된 다환 시클로펜타디엔과 그 제조방법

(57) 요 약

화학식2의 다환 시클로펜타디엔일 화합물이 발표된다.



(화학식2)

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, Z^1$ 및 Z^2 및 n의 정의는 명세서에 제시된다. 이 화합물은 에틸렌과 알파 올레핀의 중합에서 예상치 못한 성질을 보이는 메탈로센 착화합물을 형성한다.

(72) 발명자

보소티, 지암페에트로

이탈리아, 아이-28100노바라, 스트라다파스토어14

산티, 로베르토

이탈리아, 아이-28100

노바라, 비알레피아자디'아르미24/에프

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 캐나다, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 남아프리카

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몽고, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

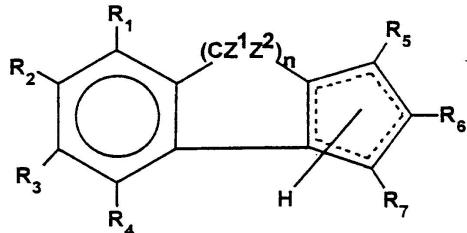
EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴

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

특허청구의 범위

청구항 1

화학식2의 다환 시클로펜타디엔일 화합물이나 이의 혼합물:



(화학식2)

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, Z¹ 및 Z²는 수소나 1-10개의 탄소원자를 갖는 유기 치환체이고, 상기 Z¹, Z², R₅, R₆ 또는 R₇ 중 하나는 5-20개의 탄소원자를 가지며 시클로펜타디엔일 기를 포함한 또 다른 유기 원자단에 결합된 2가 유기 원자단이며,

n은 1-10의 정수임.

청구항 2

제 1항에 있어서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, Z¹ 및 Z²는 수소 또는 1-6개의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬기이고, n은 1-3의 정수인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

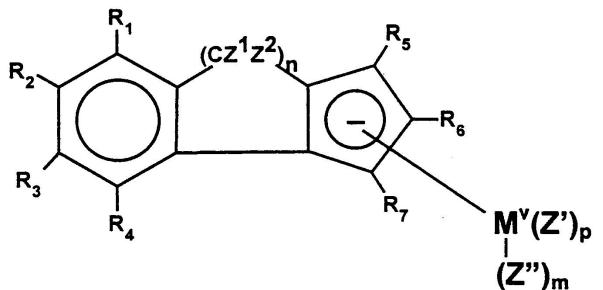
제 1항에 있어서, R₁, R₂, R₃, R₄, Z¹ 및 Z²는 각각 수소를 나타내고 R₅, R₆ 또는 R₇ 중 하나는 메틸 또는 에틸임을 특징으로 하는 화합물

청구항 6

제 1항에 있어서, R₅, R₆ 또는 R₇ 중 하나는 5-20개의 탄소원자 함유 제2 시클로펜타디엔일 기에 더욱 결합된 2-6 개의 탄소원자를 갖는 2가 탄화수소나 실란 기인 것을 특징으로 하는 화합물

청구항 7

다환 시클로펜타디엔일 음이온을 포함한 화학식10의 유기금속화합물:



(화학식10)

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, Z^1$ 및 Z^2 는 수소나 1-10개의 탄소원자를 갖는 유기 치환체이고, 상기 Z^1, Z^2, R_5, R_6 또는 R_7 중 하나는 5-20개의 탄소원자를 가지며 시클로펜타디엔일 기를 포함한 또 다른 유기 원자단에 결합된 2가 유기 원자단이며,

n 은 1-10의 정수이며,

M^v 는 산화상태 v 가 4인 Ti, Zr 및 Hf 에서 선택되는 금속이고;

Z' 는 이온쌍에서 음이온으로 금속 M^v 에 결합된 음이온성 기이거나 σ 타입 공유결합을 가진 기이며;

Z'' 는 5-30개의 탄소원자를 가지며 금속 M^v 에 π -배위결합된 시클로펜타디엔일 음이온을 포함한 유기 라디칼이고;

Z'' 가 화학식10 화합물에 존재하는지 여부에 따라 m 은 0 또는 1이고;

$$p = (v - m - 1) \text{ 입.}$$

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

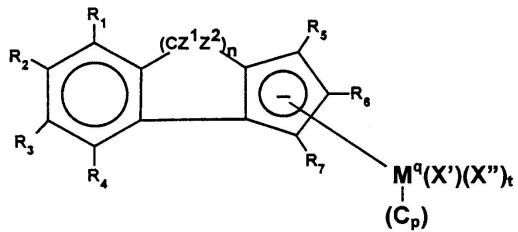
삭제

청구항 12

제 7항에 있어서, Z' 또는 Z'' 중 적어도 하나는 1-10개의 탄소원자 함유 2가 탄화수소나 실란기에 의하여 상기 다환 시클로펜타디엔일 기와 더욱 공유결합되어 브리지 구조를 형성함을 특징으로 하는 유기금속화합물

청구항 13

제 7항에 있어서, 화학식11을 갖는 유기금속화합물:



$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, Z^1$ 및 Z^2 는 수소나 1-10개의 탄소원자를 갖는 유기 치환체이고, 상기 Z^1, Z^2, R_5, R_6 또는 R_7 중 하나는 5-20개의 탄소원자를 가지며 시클로펜타디엔일 기를 포함한 또 다른 유기 원자단에 결합된 2가 유기 원자단이며,

n 은 1-10의 정수이며;

M^q 는 산화상태 q 가 3 또는 4인 Ti, Zr 및 Hf으로 구성된 그룹으로부터 선택된 금속이며;

t 는 q 가 4이면 1이고, q 가 3이면 0이며;

X' 및 X'' 는 금속 M^q 에 σ 결합된 1가 음이온성 기이고;

C_p 는 금속 M^q 에 배위결합된 음이온성 n^5 -시클로펜타디엔일 또는 n^5 -헥테로시클로펜타디엔일 링을 포함한 유기 원자단임.

청구항 14

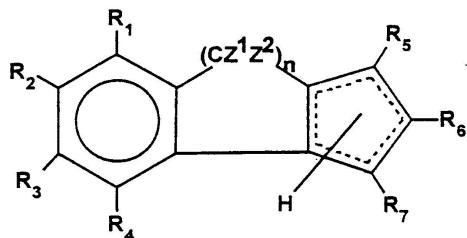
제 13항에 있어서, 금속 M^q 에 σ 결합된 음이온성기인 X' 및 X'' 는 하이드라이드, 할라이드, C_1-C_{20} 알킬 또는 알킬아릴기, C_3-C_{20} 알킬실릴기, C_5-C_{20} 시클로알킬기, C_6-C_{20} 아릴 또는 아릴알킬기, C_1-C_{20} 알콕시 또는 티오알콕시기, C_2-C_{20} 카르복실레이트 또는 카바메이트기, C_2-C_{20} 디알킬아미드기 또는 C_4-C_{20} 알킬실릴아미드기에 서 선택되거나, 또는 X' 및 X'' 기가 서로 화학결합 하여 4-7개의 수소 이외의 원자를 가지며 금속 M^q 를 포함한 고리를 형성함을 특징으로 하는 유기금속화합물

청구항 15

제 13항에 있어서, 상기 C_p 는 시클로펜타디엔일기, 인데닐기 또는 프루오렌일기 또는 이들의 유도체이며, 여기서 하나 이상의 탄소원자(시클로펜타디엔일 링에 포함되거나 포함되지 않은)가 염소나 브롬, 1-10개의 탄소 함유 직쇄나 측쇄 알킬기(할로겐화 될 수 있는), 1-10개의 탄소함유 알킬실릴기, 5-10개의 탄소함유 시클로알킬기, 6-10개의 탄소 함유 아릴기(할로겐화 될 수 있는), 알콕실 또는 티오알콕실기에서 선택된 라디칼로 치환됨을 특징으로 하는 유기금속화합물

청구항 16

제 13항에 있어서, 상기 C_p 는 화학식2의 다환 시클로펜타디엔일 화합물의 음이온임을 특징으로 하는 유기금속화합물:



(화학식2)

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, Z^1$ 및 Z^2 는 수소나 1-10개의 탄소원자를 갖는 유기 치환체이고, 상기 Z^1, Z^2, R_5, R_6 또는 R_7 중 하나는 5-20개의 탄소원자를 가지며 시클로펜타디엔일 기를 포함한 또 다른 유기 원자단에 결합된 2가 유기 원자단이며,

n은 1-10의 정수임.

청구항 17

삭제

청구항 18

서로 접촉하는 다음의 두 성분:

(i) 화학식 10의 금속 M' 가 Ti, Zr 및 Hf에서 선택되는 금속인 청구항 7항에 따른 메탈로센 착화합물;

(ii) 붕소, 알루미늄, 아연 및 마그네슘, 갈륨에서 선택된 원소 M' 의 유기금속 화합물로 구성된 조-촉매;

또는 그 반응의 생성물을 포함하는 에틸렌 및 또 다른 알파 올레핀의 중합(공중합)용 촉매

청구항 19

삭제

청구항 20

제 18항에 있어서, 상기 성분(ii)의 M' 가 붕소 및 알루미늄임을 특징으로 하는 촉매

청구항 21

제 18항에 있어서, 상기 성분(ii)이 폴리머 알루미노옥산임을 특징으로 하는 촉매

청구항 22

제 21항에 있어서, 화학식 10을 갖는 착화합물의 전이금속 M' 와 알루미노옥산의 Al간의 원자비율이 100-5000임을 특징으로 하는 촉매

청구항 23

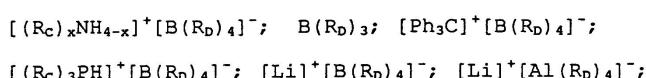
삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

제 18항에 있어서, 상기 성분(ii)이 다음 화학식의 이온 화합물로 구성됨을 특징으로 하는 촉매:



여기서 x는 0-3의 정수이고, 각 R_C 는 1-10개의 탄소 함유 알킬 또는 아릴 라디칼이고 각 R_D 는 6-20개의 탄소 함유 부분적 또는 완전 불화된 아릴 라디칼임

청구항 26

제 25항에 있어서, 성분(ii)의 M' 와 성분(i)의 금속 M' 의 원자비율이 1-6임을 특징으로 하는 촉매

청구항 27

제 25항에 있어서, 성분(ii)이 상기 이온 화합물에 추가적으로 다음 화학식의 트리알킬 알루미늄 또는 알킬알루미늄 할라이드를 포함함을 특징으로 하는 촉매:



$\text{R}^{\frac{9}{m}}$ 은 직쇄 또는 측쇄 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬기 또는 이것의 혼합물 중 하나이고,

X는 염소나 브롬이고,

m은 1-3이고,

성분(i)의 금속 M^v와 알킬알루미늄의 Al 간의 비율은 1/10-1/1000임

청구항 28

불활성 희석제의 존재 하에서 20-240°C에서 저압(0.1-1.0MPa), 중압(1.0-10MPa), 또는 고압(10-150MPa)의 압력에서 1단계 이상의 단계에서 연속식 및 배치식으로 알파 올레핀을 중합(공중합)하는 방법에 있어서,

알파 올레핀이 제 18항에 따른 촉매와 접촉함을 특징으로 하는 방법

청구항 29

제 28항에 있어서, 적어도 하나의 알파 올레핀이 에틸렌임을 특징으로 하는 방법

청구항 30

제 29항에 있어서, 에틸렌이 3-10개의 탄소를 함유하는 적어도 하나의 제2 알파 올레핀과 공중합됨을 특징으로 하는 방법

청구항 31

제 29항에 있어서, 제2 알파 올레핀에 추가적으로 5-20개의 탄소 함유 지방족 또는 지방고리형 비-공액 디엔과 에틸렌이 공중합됨을 특징으로 하는 방법

청구항 32

제28항에 있어서, 3-15 탄소 함유 지방족 또는 고리지방족 탄화수소로 구성된 불활성 액체에서 용액 또는 혼탁 상태에서 중합이 됨을 특징으로 하는 방법

청구항 33

삭제

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 다환 구조를 형성하기 위해서 치환된 시클로펜타디엔 화합물과 그 제조방법에 관계한다.

<2> 특히 본 발명은 전이금속에 배위결합 되어 메탈로센을 형성하는 펜타-헵토(n^5 -)리간드와 같은 음이온 형태로 사용될 수 있는 새로운 다환 시클로펜타디엔 화합물에 관계한다.

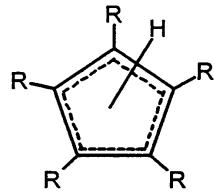
배경 기술

<3> 양이온, 보통 H⁺이온의 손실에 의해 방향족 성질의 음이온을 쉽게 형성하는 시클로펜타디엔일 화합물의 성질은 공지이다. 이러한 음이온이 다중-전자 복합 결합을 수단으로 자신을 금속 양이온에 배위결합 시켜서 탄화수소 음이온을 함유한 유기금속 화합물에서 기대되는 양태에 비해서 이상한 상대적 안정성을 갖는 메탈로센이라 불리는 착화합물을 형성하는 것도 공지이다. 이들 착화합물은 단일, 또는 2개의, 심지어 3개의 시클로펜타디엔일 리간드를 함유할 수 있다. 알루미노옥산이나 비-배위결합 음이온의 염과 조합된 주기율표3-6족, 특히 4족 전이

금속의 시클로펜타디엔일 치환화합물은 알파 올레핀을 중합할 수 있으며 이 목적으로 널리 사용되었다.

<4> 시클로펜타디엔일 화합물은 5개의 탄소원자를 갖는 화학식1의 디-불포화 환을 포함한다.

화학식 1

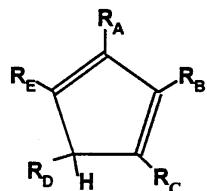


<5>

<6> R은 동일 또는 상이한 치환체이다.

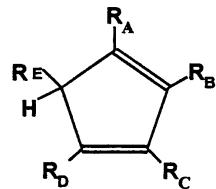
<7> 본 발명에 있어서 다-치환 시클로펜타디엔일 화합물을 대표할 수 있는 화학식1은 5개의 가능한 화학식1a, 1b, 1c, 1d 및 1e의 공명 구조를 대표한다.

화학식 1a



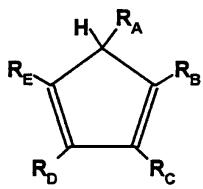
<8>

화학식 1b



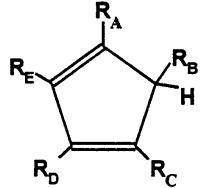
<9>

화학식 1c



<10>

화학식 1d



<11>

화학식 1e



<12>

<13> 이들은 5각형 환에서 유일한 포화 탄소원자에 결합된 수소 원자와 2개의 이중결합의 이동에 의해 전환될 수 있으며, 환의 다양한 치환체는 수소나 시클로펜타디엔일 링과 함께 축합되는 환 또는 다환 구조를 획득하기 위해서 하나 이상의 공유 리간드를 형성할 수 있는 치환된 적쇄 또는 측쇄 유기 라디칼이다. 화학식1a, 1b, 1c, 1d 및 1e의 구조는 동일한 시클로펜타디엔일 음이온의 선구물질이라면 등가의 것으로 간주된다. 결과적으로 별도 언급이 없는 한 화학식1로 대표되는 시클로펜타디엔일 화합물을 기준으로 하는 본 발명의 범주는 위의 5개의 공명구조를 포함한다.

<14>

시클로펜타디엔일 링에서 축합된 포화 및 불포화 링으로 구성된 치환된 시클로펜타디엔일 탄화수소 화합물은 당해 분야에서 공지이며 인덴, 테트라히드로인덴, 플루오렌, 아줄렌, 1,2-벤조플루오レン과 같은 시판 제품이 있다. 시클로펜타디엔일 링을 갖는 다른 이환 화합물이 EP-A-760 355에 발표되며 EP-A-849 273은 올레핀 중합에 적합한 이러한 리간드 함유 메탈로센 착화합물을 발표한다.

<15>

지르코늄 및 티타늄의 메탈로센을 사용하여 올레핀을 중합하는데 시클로펜타디엔일 링과 함께 축합된 포화 고리의 긍정적인 효과 역시 EP-A-849 273에 발표된 대로 에틸렌과 알파 올레핀의 공중합 반응에서 코-모노머의 포함 및 활성도 측면에서 인식되었다.

<16>

이 분야에서 획득된 고무적인 결과에도 불구하고 중합 촉매의 개선과 수득된 폴리 알파 올레핀의 품질 및 융통성 향상이 여전히 필요하다. 신속한 가황에 적합한 고 함량의 불포화기를 갖는 탄성 에틸렌 폴리머에 대한 요구는 수득된 제품의 평균 분자량을 크게 감소시키지 않고 지금보다 에틸렌 공중합체에 포함된 비-공액 디엔의 양을 증가시킬 수 있는 촉매에 관한 연구를 촉진하였다. 그러나 100°C 이상의 온도에서 고 수율 공정의 경우에 분자량이 증가된 폴리올레핀을 생성할 수 있는 촉매가 있다면 바람직할 것이다. 마지막으로 더욱 복잡하고 선택적인 구조를 가진 소위 브리지-형 메탈로센 촉매를 수단으로 고 입체규칙성도(tacticity)를 가진 폴리머를 제공하기 위해서 알파 올레핀의 입체 특이적 중합을 조절하는 방법의 개선이 필요하다.

발명의 상세한 설명

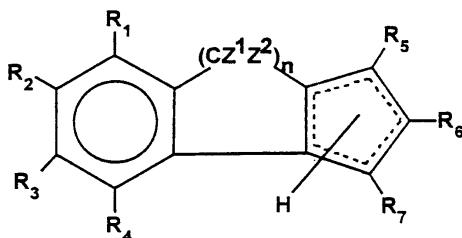
<17>

본 출원인은 위의 문제를 해결하는 촉매 제조에 적합한 새로운 다환 시클로펜타디엔일 화합물을 발견하였다.

<18>

본 발명의 제1 목적은 화학식2의 다환 시클로펜타디엔일 화합물에 관계한다.

화학식 2



<19>

<20>

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, Z^1$ 및 Z^2 는 수소나 1-10개의 탄소원자를 갖는 유기 치환체, 특히 1-8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 라디칼, 더더욱 적쇄나 측쇄 C₁-C₆알킬이고, 상기 R 또는 Z 중 하나, 특히 Z¹, Z², R₅, R₆, 또는 R₇중 하나는 5-20개의 탄소원자를 가지며 시클로펜타디엔일 기를 포함한 또 다른 유기 원자단에 결합된 2가 유기 원자단이며,

<21> n은 1-10, 특히 1-3의 정수이다.

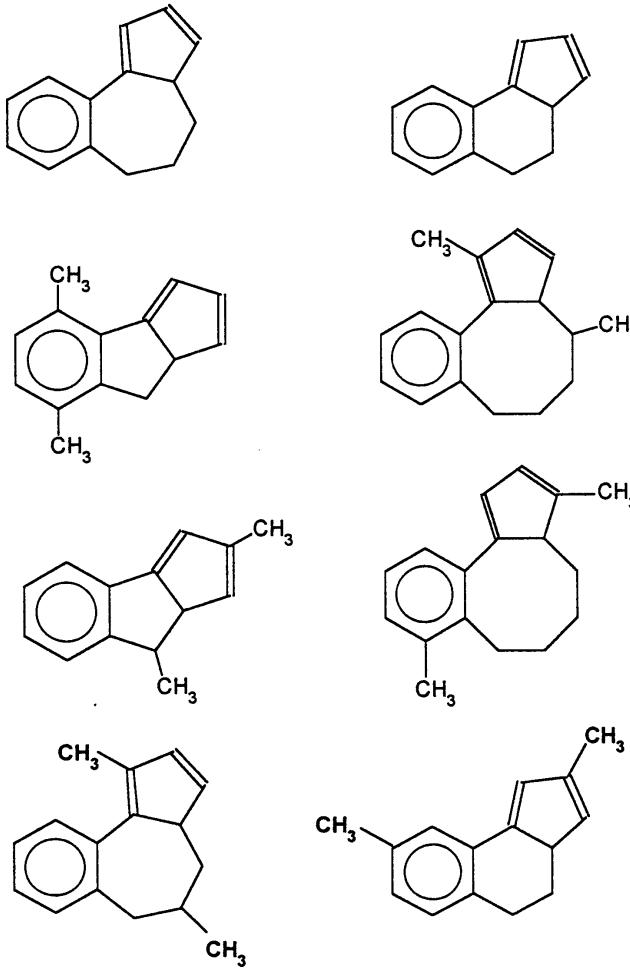
<22> 화학식2에서 시클로펜타디엔일 기는 원자가 조절에 의해 필요에 따라 고리의 수소원자 및 이중결합을 이동시켜 획득 가능한 모든 공명구조를 대표한다. 가령 부틸 리튬으로 처리하여 시클로펜타디엔일 음이온을 형성하고 산 성화 시켜서 이동이 실시되어 모두 5가지 이성질체가 획득되며, 상기 혼합물도 본 발명의 범위에 속한다.

<23> 한 측면에서 본 발명은 모든 R 및 Z가 수소인 화학식2 화합물에 관계한다. 또 다른 측면에서 Z¹ 및 Z²는 수소이고 R₁, R₂, R₃, R₄는 1-4개의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.

<24> 한 측면에서 R₅, R₆ 또는 R₇중 하나는 메틸 또는 에틸, 특히 메틸이다. 또 다른 측면에서 R₁ 및 R₃는 메틸이고 n은 2 또는 3이다.

<25> 한 측면에서 R₅, R₆ 또는 R₇중 하나, 특히 R₅ 또는 R₇는 시클로펜타디엔일, 인덴일, 플루오렌일 및 이의 동족그룹에서 선택된 5-20개의 탄소원자 함유 제2 시클로펜타디엔일 기에 결합된, 특히 시클로펜타디엔일 링의 탄소원자를 수단으로 R₅, R₆ 또는 R₇중 하나에 결합된 2-6개의 탄소원자를 갖는 2가 탄화수소나 실란 기이다.

<26> 화학식2 화합물의 예는 다음과 같다.



<27>

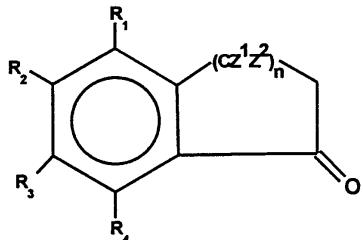
<28> 잘 알려진 디엘스-알더 반응에 따른 이합체 생성물의 형성 가능성 때문에 장기간 유지하기가 불편하지만 본 발명의 다환 시클로펜타디엔일 화합물은 안정적인 화합물이고 대기에 노출될 수 있다. 이러한 이유로 생성물을 일정 시간 유지할 필요성이 있을 때 공기에 존재하는 산소 및 수분에 민감할지라도 불활성 대기에서 유지되면 화학적 변경을 겪지 않는 알칼리금속이나 알칼리토금속의 염으로 이들을 전환시키는 것이 선호된다.

<29> 이러한 다환 화합물은 EP-A-760 355의 합성방법과 같은 공기 유기화학 기술에 의해 제조될 수 있다. 그러나 본

출원인은 제한된 수의 단계에서 양호한 수율로 이들 화합물을 획득할 수 있는 독창적인 합성방법을 개발하였다.

<30> 그러므로 본 발명의 제2목적은 화학식3의 벤조케톤으로부터 시작하여 화학식2의 다환 시클로펜타디엔일 화합물 제조방법에 관계하는데,

화학식 3



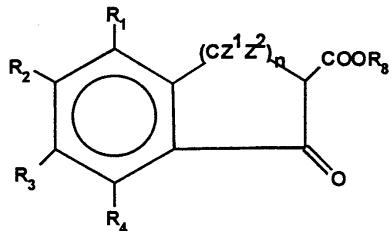
<31>

<32> 다양한 상징의 의미는 화학식2에서 정의된 것과 동일하며,

<33> i) 알칼리금속 수소화물이나 알킬과 반응시켜 카르보닐에 대해 알파 위치에서 수소 이온의 추출에 의해 화학식3 벤조케톤의 음이온을 형성하고,

<34> ii) 단계i)의 음이온을 화학식 OC(OR₈)의 알킬카보네이트와 반응시켜 (R₈은 1-6개의 탄소원자 함유 직쇄 또는 측쇄 알킬) 화학식4의 벤조케토에스테르를 획득하고,

화학식 4



<35>

<36> iii) 알칼리금속의 수소화물, 알콕사이드 또는 알킬과 같은 강한 유기 염기와 반응시켜 화학식4의 벤조케토에스테르의 음이온을 형성하고 상기 음이온을 화학식5의 프로파질 할라이드와 반응시켜 화학식6의 화합물을 획득하고,

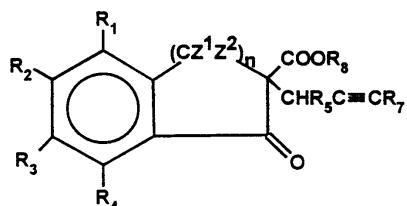
화학식 5



<37>

<38> R₅ 및 R₆은 화학식2의 경우와 동일한 의미이며 X는 불소를 배제한 할로겐, 특히 염소나 브롬이고,

화학식 6

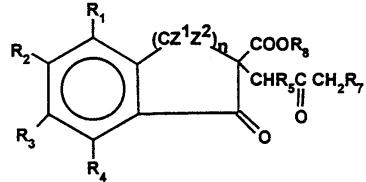


<39>

<40> iv) 아세틸렌 기를 케톤기로 전환하는 공지 방법, 예컨대 용매로서 메탄올에서 수은 산화물, 에테레이트 보론 트리플루오라이드, 트리클로로아세트산과 접촉 및 반응시켜 화학식6의 화합물을 수화하고 가수분해하여 화학식7의

화합물을 수득하고,

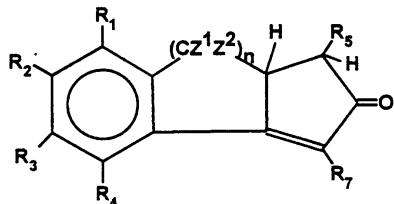
화학식 7



<41>

v) 20-100°C에서 KOH 또는 NaOH에 의한 강한 염기성 환경에서 자체-축합반응에 의해 화학식7의 화합물을 고리화 반응 시켜 화학식8의 불포화 고리 캐トン을 수득하고,

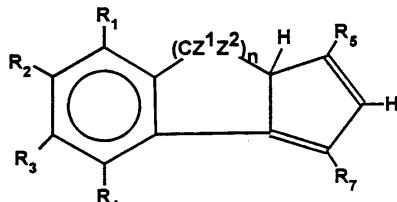
화학식 8



<43>

vi) 화학식8의 불포화 고리 캐トン을 리튬 알루미늄 수소화물과 같은 화합물로 환원시켜 R6이 수소인 화학식2화합물에 대응하는 화학식9의 다환 시클로펜타디엔일 화합물을 수득하거나,

화학식 9



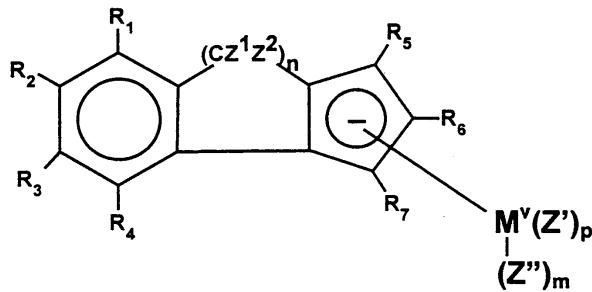
<45>

<46> 리튬 알킬, 그리냐드 시약, 마그네슘 디알킬, 알루미늄 트리알킬과 같은 R6기 함유 금속 알킬과 반응에 의해 화학식2의 화합물을 형성하는 단계를 포함한다.

<47> 위의 다환 시클로펜타디엔일 화합물은 전이금속, 특히 주기율표 4족의 유기금속 착화합물 형성에 사용될 수 있으며, 이것은 수소화반응, 산화반응 및 올레핀 중합반응에서 촉매로 사용될 수 있다.

<48> 그러므로 본 발명은 시클로펜타디엔일 링으로부터 H⁺ 이온 추출에 의해 화학식2 화합물로부터 다환 시클로펜타디엔일 음이온을 포함한 이온 화합물에 관계하며, π 타입 공유결합을 수단으로 전이금속에 배위결합된 시클로펜타디엔일 음이온을 포함한 금속 착화합물에도 관계한다. 특히 본 발명의 목적은 화학식10의 유기금속 화합물에 관계한다.

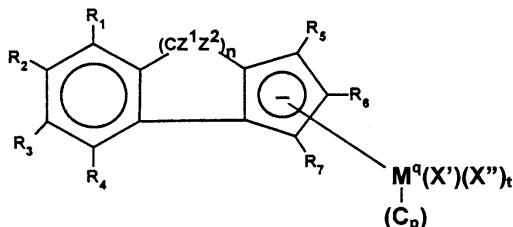
화학식 10



<49>

<50> $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, Z^1$ 및 Z^2 와 n은 화학식2의 경우와 동일한 의미를 가지며;<51> M^v 는 0보다 큰 산화상태(원자가) v를 갖는 금속이고;<52> Z' 는 이온쌍에서 음이온으로 금속 M^v 에 결합된 음이온성 기이거나 σ 타입 공유결합을 가진 기이며;<53> Z'' 는 5-30개의 탄소원자를 가지며 금속 M^v 에 결합된 시클로펜타디엔일 음이온을 포함한 유기 라디칼이고;<54> Z'' 가 화학식10 화합물에 존재하는지 여부에 따라 m은 0 또는 1이고;<55> p는 금속 M^v 의 형식 산화 전하 v를 중화하는데 필요한 Z' 기의 수이며 $p=(v-m-1)$ 이다.<56> 화학식10은 0보다 큰 산화상태의 금속 M^v 과 화학식2의 리간드로부터 유도된 음이온을 포함한 모든 화합물을 포함한다. 이들 화합물은 비-전이금속과 이온성이거나 금속의 저 에너지 오비탈이 π 형 결합 형성에 이용될 때 반-공유결합성 또는 공유결합성 배위결합 착화합물 형태이다.<57> 금속 M^v 가 란탄족 금속을 포함하여 주기율표 3-10족 금속에서 선택된 화학식10 화합물은 알파 올레핀의 수소화반응 또는 중합 반응의 촉매나 촉매 성분으로 유용하다.<58> 금속 M^v 는 특히 4-6족 금속, 더더욱 +4 산화상태의 Ti, Zr 또는 Hf이다. 이 경우에 화학식10의 Z'' 기가 화학식2의 화합물에서 선택된 제2 시클로펜타디엔일 음이온일 때 만족스러운 결과가 수득된다. 특히 선호되는 본 발명의 목적은 화학식11을 갖는 주기율표 4족 금속 M^q의 비스-시클로펜타디엔일 착화합물에 관계한다.

화학식 11



<59>

<60> $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, Z^1$ 및 Z^2 와 n은 화학식2 및 화학식10의 경우와 동일한 의미를 가지며;<61> M^q 는 산화상태(원자가) q인 Ti, Zr 및 Hf에서 선택된 금속이고 q는 3 또는 4, 특히 4이고;<62> t는 M^q의 원자가 q가 4이면 1이고 M^q의 원자가 q가 3이면 0이고;<63> X' 및 X''는 금속 M^q에 σ 결합된 1가 음이온성 기, 특히 하이드라이드, 할라이드, C₁-C₂₀알킬 또는 알킬아릴기,

C_3-C_{20} 알킬실릴기, C_5-C_{20} 시클로알킬기, C_6-C_{20} 아릴 또는 아릴알킬기, C_1-C_{20} 알콕시 또는 티오알콕시기, C_2-C_{20} 카르복실레이트 또는 카바메이트기, C_2-C_{20} 디알킬아미드기 또는 C_4-C_{20} 알킬실릴아미드기에서 선택되고;

<64> C_p 는 금속 M^q 에 배위결합된 5-30개의 탄소원자를 갖는 음이온성 n^5 -시클로펜타디엔일 또는 n^5 -헵테로시클로펜타디엔일 링을 포함한 유기 라디칼이다.

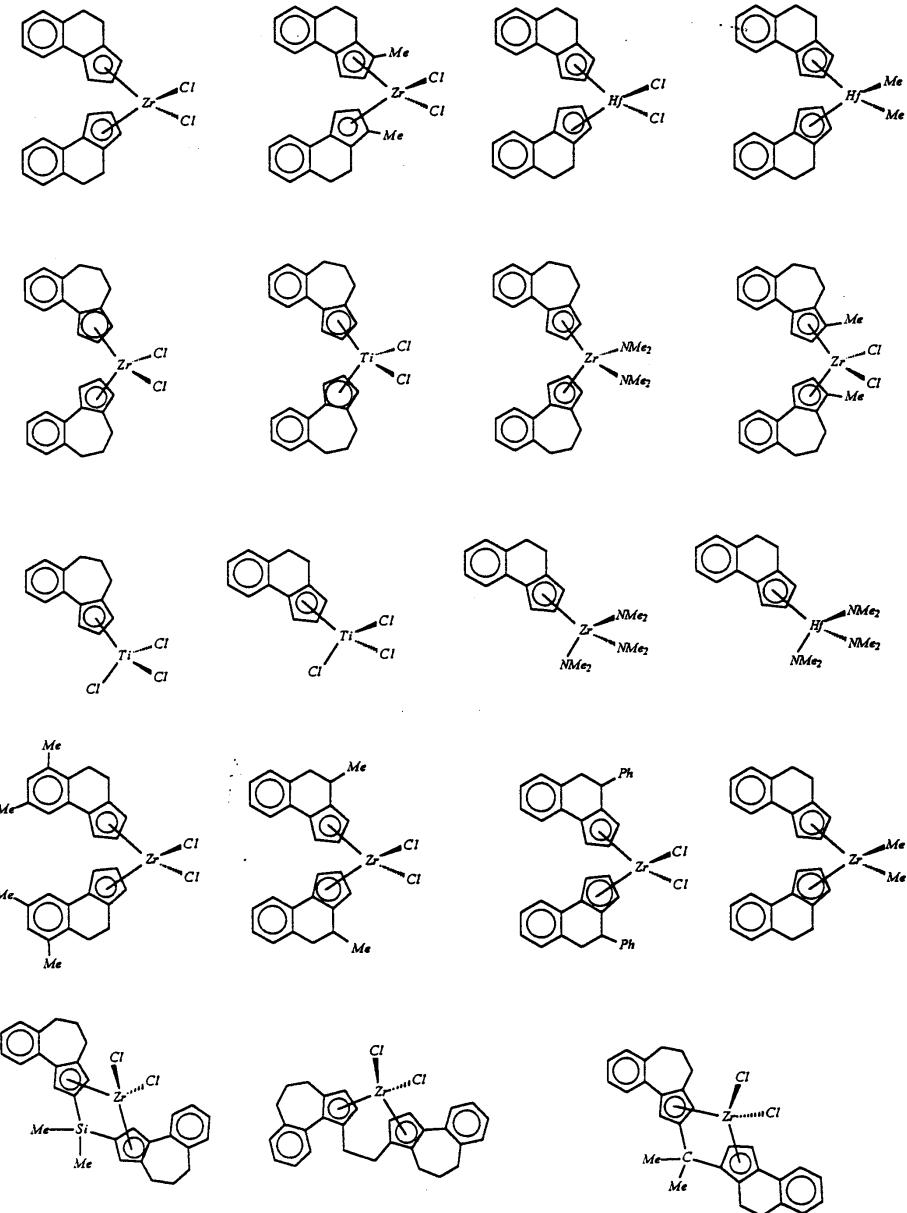
<65> 본 발명에서 화학식11의 X' 및 X'' 는 금속 M^q 에 σ 결합된 음이온성 기이다. 전형적인 X' 및 X'' 는 하이드라이드, 할라이드, 특히 클로라이드나 브로마이드, 메틸, 에틸, 부틸, 이소프로필, 이소아밀, 옥틸, 데실, 벤질과 같은 직쇄나 측쇄 알킬기, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리부틸실릴과 같은 알킬실릴기, 시클로펜틸, 시클로헥실, 4-메틸시클로헥실과 같은 시클로알킬기, 페닐 또는 톨루일과 같은 아릴기, 메톡실, 에톡실, 이소- 또는 s-부톡실, 에틸су파이드와 같은 알콕실 또는 티오알콕실기, 아세테이트, 트리플루오로아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 피발레이트, 스테아레이트, 벤조에이트와 같은 카르복실레이트기, 디에틸아미드, 디부틸아미드와 같은 디알킬아미드기, 또는 비스(트리메틸실릴)아미드나 에틸트리메틸실릴아미드와 같은 알킬실릴아미드이다. 2개의 X' 및 X'' 기는 서로 화학결합 하여 4-7개의 수소 이외의 원자를 가지며 금속 M^q 를 포함한 고리를 형성한다. 이의 예는 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 또는 에틸렌디옥시기와 같은 2가 음이온 기이다. 특히 선호되는 X' 및 X'' 기는 클로라이드, C_1-C_8 알콕사이드, 메틸, 에틸, C_3-C_{10} 카르복실레이트이다.

<66> 화학식11의 C_p 는 금속 M^q 에 배위결합된 n^5 -시클로펜타디엔일 링을 포함하며, H^+ 이온 추출에 의해 치환 또는 비-치환 시클로펜타디엔 분자로부터 유도된다. 일반적으로 2개의 n^5 -시클로펜타디엔일 기를 포함한 Ti, Zr, 또는 Hf의 메탈로센 착화합물의 전자 및 배위결합 구성과 π 형 분자결합은 당해분야에서 공지된다.

<67> 화학식11의 C_p 는 공지 시클로펜타디엔일, 인데닐 또는 프루오렌일기 및 이들의 동족 생성물에서 선택되며, 여기서 분자 골격의 하나 이상의 탄소원자(시클로펜타디엔일 링에 포함되거나 포함되지 않은)는 할로겐, 특히 염소나 브롬, 메틸, 트리플루오로메틸, 에틸, 부틸, 이소프로필, 이소아밀, 옥틸, 데실, 벤질과 같은 1-10개의 탄소함유 직쇄나 측쇄 알킬기(할로겐화 될 수 있는), 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리부틸실릴과 같은 알킬실릴기, 시클로펜틸, 시클로헥실, 4-메틸시클로헥실과 같은 시클로알킬기, 페닐, 펜타플루오로페닐 또는 톨루일과 같은 6-10개의 탄소 함유 아릴기(할로겐화 될 수 있는), 메톡실, 에톡실, 이소- 또는 sec-부톡실, 에틸су파이드와 같은 알콕실 또는 티오알콕실기에서 선택된 라디칼로 치환된다. C_p 는 4,5-벤조인데닐의 경우와 같이 여러 개의 축합된 방향족 링을 포함하며 특히 화학식2의 다환 시클로펜타디엔일 화합물의 음이온에서 선택된다.

<68> 중합의 입체적 조절(알파 올레핀의 규칙배열(isotactic) 또는 교대 배열(syndiotactic))이 중요한 중합의 경우나 에틸렌 공중합에서 코-모노머 도입의 조절이 중요한 경우에 금속 M^q 를 갖는 화학식10의 착화합물에서 음이온성 Z'' 와 화학식11의 착화합물에서 C_p 는 1-15, 특히 2-6개의 탄소 함유 2가 탄화수소나 실란기를 수단으로 화학식2의 화합물로부터 유도된 다환 시클로펜타디엔일 기에 공유결합 되어 메탈로센 화합물 분야에서 사용되는 용어인 소위 브리지 구조를 형성한다.

<69> 화학식10 및 11의 예가 다음과 같이 제시된다:



<70>

<71>

전이금속 함유 화학식10 착화합물, 특히 화학식11 착화합물이 적당한 활성화제와 조합되어 올레핀의 중합 및 공중합용 촉매 형성에 사용된다.

<72>

본 발명의 추가 목적은 에틸렌과 기타 알파 올레핀의 중합(공중합), 즉 에틸렌과 기타 알파 올레핀의 단일중합반응, 에틸렌과 하나 이상의 공중합 가능한 모노머, 알파 올레핀, 공액 또는-비-공액 디올레핀, 스티렌 및 그 유도체의 공중합반응, 알파 올레핀과 자신 또는 다른 공중합 가능한 모노머의 공중합용 촉매에 관계한다. 이러한 촉매는 화학식10 또는 11의 다환 메탈로센 착화합물을 메탈로센 중합 촉매 분야에서 공지된 활성화제, 특히 봉소, 알루미늄, 갈륨 및 주석에서 선택된 금속 M'의 유기 화합물과 조합(접촉 및 반응)하여 수득될 수 있다.

<73>

특히 본 발명의 촉매는 서로 접촉하는 다음 두 성분이나 이의 반응 생성물을 포함한다:

<74>

(i)금속M'가 주기율표 4-6족, 특히 4족인 화학식10의 메탈로센 착화합물;

<75>

(ii)주기율표 2, 12, 13 또는 14족에서 선택된 탄소 이외의 원소M'의 유기금속 화합물로 구성된 조-촉매.

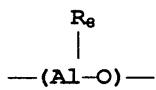
<76>

본 발명에 따르면 상기 원소M'는 봉소, 알루미늄, 아연, 마그네슘, 갈륨, 및 주석, 특히 봉소와 알루미늄에서 선택된다.

<77> 한 측면에서 성분(ii)은 알루미늄, 갈륨 또는 주석의 유기-산소첨가된 유도체이다. 이것은 M'가 산소원자와 1-6개의 탄소 함유 알킬기, 특히 메틸에 결합된 M'의 유기 화합물로 정의될 수 있다.

<78> 이 측면에서 성분(ii)으로 알루미노옥산이 선호된다. 알루미노옥산은 다양한 O/Al 비율로 Al-O-Al 결합을 함유한 화합물이며, 조절된 조건 하에서 알루미늄 알킬이나 알루미늄 알킬 할라이드를 물이나 이요 가능한 물을 함유한 화합물과 반응시켜, 가령 알루미늄 트리메틸을 황산알루미늄 6수화물, 황산구리 5수화물 또는 황산철 5수화물과 반응시켜 수득될 수 있다. 본 발명의 중합촉매 형성에 사용된 알루미노옥산은 화학식12의 반복단위를 갖는 올리고머 또는 폴리머 고리형 또는 직쇄형 화합물이다.

화학식 12



<79>

R₈은 C₁-C₆알킬기, 특히 메틸이다.

<81>

각 디알루미노옥산 분자는 상이한 R₈기를 포함한 4-70개의 반복단위를 포함한다.

<82>

상기 알루미노옥산, 특히 메틸알루미노옥산은 유기금속 화학에서 공지된 방법, 예컨대 트리메틸 알루미늄을 황산알루미늄 수화물 혼탁액에 첨가하여 획득될 수 있다.

<83>

알루미노옥산(ii)은 본 발명의 중합촉매 형성에 사용될 경우 Al과 전이금속 M의 원자비율이 10-10,000, 특히 100-5,000이 되도록 하는 비율로 성분(i)과 접촉된다. 착화합물(i)과 알루미노옥산(ii)이 접촉하는 순서는 중요하지 않다.

<84>

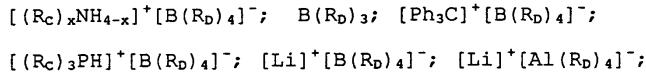
위의 알루미노옥산에 추가적으로 본 발명의 성분(ii)은 갈로옥산(알루미늄 대신에 갈륨이 존재하는)과 스탠옥산을 포함하며 메탈로센 촉매의 존재 하에서 올레핀 중합을 위한 조촉매로서 이의 용도는 미국특허 5128295 및 5258475에 밝혀졌다.

<85>

또 다른 측면에서 화학식10의 착화합물로 구성된 성분(i)을 화학식10의 착화합물과 반응할 수 있는 M'의 유기금속 화합물로 구성된 성분(ii)과 접촉시키고, 이로부터 σ 결합된 Z' 또는 Z"를 추출하여 한편으론 중성 화합물을 형성하고 다른 한편으론 금속 M^v을 함유한 메탈로센 양이온과 금속 M'를 함유한 유기 비-배위결합 음이온(음 전하가 다중-중심 구조에 비-편재된)을 형성한다.

<86>

이온화 시스템으로 적합한 성분(i)은 다음 화학식으로 표현되는 봉소 및 알루미늄 화합물에서 선택된다:



<87>

<88> 여기서 x는 0-3이고, 각 R_c는 1-10개의 탄소 함유 알킬 또는 아릴 라디칼이고 각 R_D는 6-20개의 탄소 함유 부분적 또는 완전 불화된 아릴 라디칼이다.

<89>

상기 화합물은 성분(ii)의 원자M'와 금속 메탈로센 착화합물에서 원자 M^v의 비율이 0.1-15, 특히 0.5-10, 더더욱 1-6이 되도록 사용된다.

<90>

성분(ii)은 단일 화합물, 보통 이온 화합물 또는 이 화합물과 MAO 또는 각 알킬기에 1-8개의 탄소를 함유한 AlMe₃, AlEt₃, Al(i-Bu)₃와 같은 트리알킬 알루미늄의 조합으로 구성된다.

<91>

일반적으로 본 발명에 따른 이온성 메탈로센 촉매의 형성은 불활성 액체, 특히 탄화수소에서 수행된다. 서로 조합되는 성분(i)과 (ii)의 선택과 사용된 방법은 필요한 문자구조 및 결과에 달려있다.

<92>

방법의 예는 아래와 같다:

<93>

(m1) 치환체 Z' 및 Z"의 적어도 하나, 특히 모두가 수소나 알킬기인 화학식10 또는 화학식11의 메탈로센을 양이온이 치환체 중 하나와 반응하여 중성 화합물을 형성할 수 있으며 음이온이 부피가 크고 비-배위결합성이고 음 전

하를 비-편재 시킬 수 있는 이온 화합물과 접촉시키는 방법;

<94> (m2)화학식10 또는 화학식11의 메탈로센을 10/1-500/1의 몰 과량으로 사용되는 알킬화제, 특히 트리알킬 알루미늄과 반응시키고 금속 M에 비해서 화학양론적인 양이나 약간 과량으로 트리스(펜타플루오로페닐)보론과 같은 강한 루이스 산과 반응시키는 방법;

<95> (m3)화학식10 또는 화학식11의 메탈로센을 10/1-1000/1, 특히 100/1-500/1의 몰 과량으로 다음 화학식의 트리알킬 알루미늄 또는 알킬알루미늄 할로라이드와 반응시키고,

<96> $\text{AlR}_m^9 \text{X}_{3-m}$

<97> R^9 은 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_8 알킬기 또는 이것의 혼합물 중 하나이고,

<98> X는 할로겐, 특히 염소나 브롬이고,

<99> m은 1-3이고,

<100> B 또는 Al과 메탈로센의 M^v의 비율이 0.1-15, 특히 1-6이 되도록 수득된 조성물에 위에서 언급된 이온 화합물을 첨가하는 방법.

<101> 본 발명에 따라서 메탈로센 착화합물과 반응하여 이온성 촉매 시스템을 생성할 수 있는 이온 화합물이나 다성분 반응 시스템의 예가 다음에서 발표된다:

<102> -EP-A 277,003, EP-A 277,004, EP-A 522,581, EP-A 495,375, EP-A 520,732, EP-A 478,913, EP-A 468,651, EP-A 427,697, EP-A 421,659, EP-A 418,044

<103> -WO 92/00333, WO 92/052008; WO 91/09882;

<104> -U.S. 5,064,802, U.S. 2,827,446, U.S. 5,066,739.

<105> 본 발명의 이온성 촉매 시스템 제조에 적합한 착화합물-조촉매 조합의 예가 표1에 제시된다.

표 1

본 발명에 따른 이온성 촉매 제조

방법	화학식 10의 메탈로센	조촉매 (ii)
(m ₁)	(THAZ) ₂ ZrMe ₂ (THAZ) ₂ TiMe ₂ (DHBI) ₂ ZrMe ₂ (DHBI) ₂ HfH ₂ (DHBI) CpZrMe ₂ (THAZ) ₂ TiPr ⁱ ₂ (DHBI) ₂ ZrH ₂ (DHBI) ₂ TiBz ₂	[Ph ₃ C] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ [Bu ₃ NH] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ [PhNMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻
(m ₃)	(7, 9-Me ₂ -DHBI) ₂ ZrCl ₂ (DHBI) ₂ TiBr ₂ (THAZ) ₂ ZrCl ₂ (DHBI) ₂ Zr(NMe ₂) ₂ (DHBI) ₂ ZrCl ₂ AlEt ₃ (DHBI) ₂ HfCl ₂ [PhNMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ (DHBI) ₂ TiCl ₂ AlBu ⁱ ₃ (DHBI) (Ind) ZrCl ₂ [Bu ₃ NH] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ (THAZ) ₂ HfCl ₂ (THAZ) ₂ Ti(NMe ₂) ₂	

<106>

- <107> 약어: Me=메틸, Et=에틸, Bu=n-부틸, Buⁱ=이소-부틸, Ph=페닐, Bz=벤질, Prⁱ=이소-프로필, Cp=시클로펜타디엔일, Ind=인데닐, DHBI=4,5-디히드로-벤조[d]인데닐, 7,9-Me₂-DHBI=7,9-디메틸-4,5-디히드로-벤조[d]인데닐, THAZ=4,5,6-트리히드로 벤조[e]아줄렌일
- <108> 서로 혼합된 2개 이상의 화학식10 또는 11의 착화합물을 포함한 촉매도 본 발명의 범주에 속한다. 상이한 촉매 활성도를 갖는 착화합물의 혼합물에 기초한 본 발명의 촉매는 넓은 분자량 분포의 폴리올레핀을 제조하는 중합 반응에서 유리하게 사용될 수 있다.
- <109> 한 측면에서 상기 촉매의 메탈로센 성분(i)은 산화상태+4의 금속 M^q을 갖는 화학식11의 착화합물로 구성된다.
- <110> 또 다른 측면에서 올레핀 중합용 촉매 형성을 위한 고체 성분을 제조하기 위해서 위의 착화합물이 실리카, 알루미나 또는 실리카-알루미네이트와 같은 Si 또는 Al 산화물로 구성된 불활성 고체상에 담지 된다. 상기 촉매 담지를 위해서 불활성 액체에서 200°C 이상으로 가열하여 활성화된 담체와 촉매의 성분(i) 또는 (ii)를 접촉시키는 기술이 사용된다. 본 발명의 목적을 위해 화학식10 또는 11의 착화합물이나 B, Al, Ga 또는 Sn의 유기화합물 중 하나만 담체 표면에 존재할 수 있으므로 두 성분이 모두 담지될 필요는 없다. 후자의 경우에 표면에 존재하지 않은 성분은 중합 촉매 형성 순간에 담지된 성분과 접촉된다.
- <111> 기능화 및 화학식10 또는 11에 포함된 메탈로센 착화합물과 고체 사이에 공유결합 형성에 의해 고체에 담지된 착화합물 및 이에 기초한 촉매 시스템도 본 발명에 속한다.
- <112> 본 발명에 따라 담지된 촉매 형성방법은 촉매의 존재 하에서 소량의 모노머를 예비-중합시켜 고체 미소 입자에 포함시키고 실제 반응기에 도입되어 추가 알파 올레핀의 존재 하에서 반응을 종결하는 과정을 포함한다. 이것은 수득된 폴리머 입자의 형상 및 치수 제어를 양호하게 한다.
- <113> 성분(i) 또는(ii)와 촉매에 하나 이상의 첨가제가 추가되어 특정 조건을 만족시키는데 적합한 촉매시스템이 획득될 수 있다. 수득된 촉매 시스템은 본 발명에 속한다. 본 발명의 촉매 제조에서 포함될 수 있는 첨가제나 성분은 지방족 또는 방향족 탄화수소, 지방족 또는 방향족 에테르와 같은 불활성 용매, 중합될 수 없는 올레핀, 에테르, 3차 아민 및 알코올에서 선택된 약한 배위결합 첨가제(루이스 염기), 실리콘 할라이드, 할로겐화탄화수소(특히 염화)와 같은 할로겐화제이며 에틸렌 및 알파 올레핀 중합(공중합)용 균질 메탈로센 촉매 제조분야에서 통용되는 그 밖의 성분을 포함한다.
- <114> 성분(i) 및 (ii)는 10초-1시간, 특히 30초-10분간 실온-60°C에서 접촉하여 본 발명의 촉매를 형성한다.
- <115> 본 발명의 촉매는 20-240°C에서 불활성 희석제의 존재 하에서 저압(0.1-1.0MPa), 중압(1.0-10MPa) 또는 고압(10-150MPa) 공정과 같이 하나 이상의 단계에서 연속식 또는 배치식으로 알파 올레핀을 중합(공중합)공정에서 탁월한 결과를 가져온다. 분자량 조절제로서 수소가 사용될 수 있다.
- <116> 그러므로 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 촉매의 존재 하에서 적합한 온도 및 압력에서 알파 올레핀을 중합 또는 공중합 시키는 공정에 관계한다.
- <117> 이러한 공정은 3-8개의 탄소 함유 지방족 또는 고리지방족 포화 탄화수소로 구성되거나 액체 프로필렌에서 에틸렌과 프로필렌의 공중합 공정과 같이 모노머로 구성된 액체 희석제에서 용액 또는 혼탁액에서 수해될 수 있다. 중합 혼합물에 도입된 촉매의 양은 전이금속 M^v 또는 M^q의 농도가 10⁻⁵-10⁻⁸몰/리터가 되도록 선택된다.
- <118> 혹은 0.5-5MPa의 압력과 50-150°C의 온도에서 유체 베드 반응기에서 기상에서 중합이 수행될 수 있다.
- <119> 본 발명에 따라 중합 또는 공중합될 수 있는 알파 올레핀은 알파 또는 일차 위치에서 적어도 하나의 >C=CH₂ 이중 결합을 갖는 올레핀 불포화 탄화수소이다. 상기 알파 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 부타디엔, 1-헥센, 1-옥тен, 1,4-헥사디엔 및 스티렌을 포함한다. 디시클로펜타디엔과 같이 신장된 링에 이중결합이 포함된 비-일차 올레핀도 본발명 촉매의 존재 하에서 동일하게 중합(공중합)될 수 있다.
- <120> 한 측면에서 알파 올레핀 중합(공중합)용 촉매는 성분(i) 및 (ii)의 접촉에 의해 별도로 제조되고 이후에 중합 반응기에 도입된다. 중합반응기에 촉매가 먼저 채워지고 중합될 올레핀 혼합물이나 올레핀을 함유한 시약 혼합물이 이미 시약 혼합물을 함유한 반응기에 도입되거나 시약 혼합물과 촉매가 동시에 반응기에 도입될 수 있다.
- <121> 또 다른 측면에서 선택된 올레핀 모노머를 함유한 중합 반응기에 별도로 성분(i) 및 (ii)를 도입하여 촉매가 현장에서 형성된다.

<122> 본 발명의 촉매가 사용되어 탁월한 결과로 에틸렌 중합에서 직쇄 폴리에틸렌을, 에틸렌과 프로필렌 또는 4-10개의 탄소 함유 알파 올레핀의 공중합에서 중합조건 및 알파 올레핀의 양과 구조에 따라 상이한 특성을 갖는 공중합체를 제공한다. 예컨대 0.880-0.940의 밀도와 10,000-2,000,000의 분자량을 갖는 직쇄 폴리에틸렌이 수득될 수 있다. 저밀도 또는 중 밀도 직쇄 폴리에틸렌(밀도에 따라 ULDPE, VLDPE 및 LLDPE)의 제조에서 에틸렌의 코-모노머로 사용되는 알파 올레핀은 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥тен이다.

<123> 본 발명의 촉매는 에틸렌과 프로필렌의 공중합반응에 사용되어 과산화물에 의해 경화 가능하며 시효 및 분해에 내성이 있는 포화 탄성 공중합체를 형성하거나 에틸렌, 프로필렌 및 5-20개의 탄소 함유 비-공액 디엔의 삼원 중합반응에서 경화 가능한 EPDM형 고무를 제공한다. 후자의 공정에서 본 발명의 촉매는 중합조건 하에서 고 함량 디엔과 평균 분자량을 갖는 폴리머를 제조할 수 있게 한다.

<124> EPDM제조의 경우에 삼원 중합체 제조에 사용될 수 있는 디엔은 다음과 같다:

<125> -1,4-헥사디엔 및 1,6-옥타디엔과 같은 직쇄 디엔;

<126> -5-메틸-1,4-헥사디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 및 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔과 같은 측쇄 디엔;

<127> -1,4-시클로헥사디엔, 1,5-시클로옥타디엔, 및 1,5-시클로도데카디엔과 같은 단일 링을 가진 디엔;

<128> -5-메틸렌-2-노보론엔, 5-에틸리덴-2-노보론엔(ENB), 5-프로페닐-2-노보론엔과 같은 알케닐, 알킬리덴, 시클로 알케닐 및 시클로알킬리덴 노보론엔, 디시클로펜타디엔, 비시클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔과 같은 브리지 축합 링을 갖는 디엔.

<129> 공중합체 제조에 전형적으로 사용되는 비-공액 디엔 중에서 신장된 링에 하나 이상의 이중결합을 함유한 디엔, 특히 5-에틸리덴-2-노보론엔(ENB), 1,4-헥사디엔 및 1,6-옥타디엔이 선호된다.

<130> EPDM 삼원 중합체의 경우에 디엔 모노머의 양은 15중량% 미만, 특히 2-10중량%이다. 프로필렌 함량은 20-50중량%이다.

<131> 본 발명의 촉매는 공기 기술에 따라 알파 올레핀의 단일- 및 공-중합 공정에 사용되어 화학식11의 메탈로센 착화합물의 구조 및 기하에 따라서 불규칙(atactic), 규칙 배열(isotactic) 또는 교대 배열(syndiotactic) 폴리머를 탁월한 수율로 제공한다. 이 목적에 적합한 알파 올레핀은 3-20개의 탄소원자를 가지며 할로겐 또는 방향족 핵을 포함하며 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-데켄 및 스티렌을 포함한다.

실시예

<132> 다음 실시예에서 언급된 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트로스코피에 의한 분석은 핵자기공명 스펙트로미터 mod. Bruker MSL-300에서 수행된다.

<133> 가스크로마토그래피/질량 스펙트로그래피(GC-mass)에 의한 생성물 및 유기 중간체의 분석이 Finnigan TSQ 700 기기로 수행된다.

<134> GPC를 수단으로 올레핀 폴리머의 분자량 측정이 수행된다. 탐지기로서 Waters 차등 굴절계를 사용하는 Waters 150-CV 크로마토그래프를 써서 135°C에서 1,2,4-트리클로로벤젠(Santonox로 안정화된)에서 샘플이 분석된다.

<135> 각각 $10^3, 10^4, 10^5 \text{ Å}$ 의 기공크기를 갖는 3개와 10^6 Å 의 기공크기를 갖는 2개로 구성된 μ -Styragel HT 칼럼 (Waters)을 써서 크로마토그래피 분리가 수행되고 용출제의 유속은 1ml/분이다.

<136> 데이터가 수득되고 Maxima 820 소프트웨어 버전 3.30(Millipore)에 의해 처리된다. 수평균 분자량(Mn)과 중량평균 분자량(Mw)이 보정을 위해 6,500,000-2,000의 분자량을 갖는 폴리스티렌 표준을 선택하여 계산된다.

<137> 폴리머에서 프로필렌 및 디엔으로부터 유도된 단위의 함량결정은 FTIR Perkin-Elmet 스펙트로미터 모델 1760을 사용하여 두께가 0.2mm인 필름에서 IR을 수단으로 수행된다. 4255cm^{-1} 에서 피크에 대해 특성 피크의 세기가 프로필렌의 경우 4390cm^{-1} 에서, ENB의 경우 1688cm^{-1} 에서 측정되고 표준 보정곡선을 사용하여 그 양이 결정된다.

<138> ASTM D-1238 D에 따라 폴리머의 MFI가 측정된다.

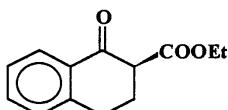
<139> 아래의 시약이 사용된다:

<140> 알파-테트랄론

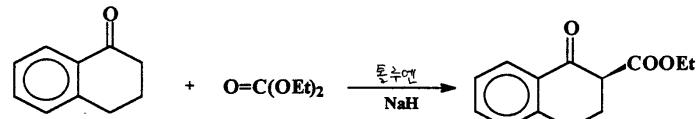
Aldrich

- <141> 알파-벤조수베론 Aldrich
- <142> 5,7-디메틸-1-테트랄론 Aldrich
- <143> 디에틸카보네이트 Carlo Erba
- <144> 프로파질클로라이드 Fluka
- <145> 디에틸에테르에서 LiMe 1.6M Aldrich
- <146> 헥산에서 LiBu 2.5M Aldrich
- <147> 사염화지르코늄 Fluka
- <148> 메틸알루미노옥산(MAO) Witco
- <149> (Eurecene 5100 10T, 툴루엔에서 A1의 10% 중량/부피)
- <150> 사용되지만 위에서 표시되지 않은 시야이나 용매가 모두 사용될 수 있다.
- <151> 실시예1: 비스-(4,5-디히드로-벤조[d]인데닐)-지르코늄 디클로라이드(화학식18)
- <152> 1a) 1-옥소-2-에틸옥시카르보닐-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(화학식13)의 합성

화학식 13



<153>



<154>

<155> 공업용 툴루엔 2.5리터와 NaH 22g(0.96몰)이 기계식 교반기 및 냉각기가 설비된 3리터 3목 유리플라스크에 도입되고 실온에서 교반 하에서 혼탁액을 2시간 방치하고 115ml의 디에틸카보네이트(0.94몰)가 첨가된다. 이후 혼합물이 80~90°C로 가열되고 80ml 툴루엔에 회석된 38ml 알파 테트랄론(0.28몰)이 적가 편넬에 의해 3시간에 걸쳐첨가된다. 반응혼합물을 90°C로 유지하고 TLC를 수단으로 경향이 주기적으로 조절된다. 24시간 이후에 알파 테트랄론이 완전 사라짐이 관찰된다.

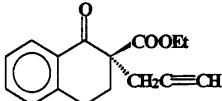
<156>

50ml 빙초산을 함유한 1kg의 얼음에 반응혼합물을 붓는다. 상이 분리되고 에틸에테르로 수성 상을 반복적으로 추출하고 유기 추출물을 중탄산나트륨 포화 수용액으로 세척하고 이후 중화될 때까지 물로 씻는다. 황산나트륨에서 물을 제거한 후에 유기상은 감압 하에서 증발되어 53g의 적색 오일 잔류물이 수득되고, 20cm. vigreux 칼럼에서 증류에 의해 정제된다. 화학식13의 1-옥소-2-에틸옥시카르보닐-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌 42.65g(밀도=1.15g/cm³)이 수득된다. ¹H-NMR (CDCl₃ δ, ppm rel. to TMS); 12.48(s, 0.45H 엔올); 7.81~7.14(m, 4H); 4.24(dq, 2H); 3.59(dd, 0.55H 케톤); 3.1~2.2(m, 4H); 1.31(dt, 3H).

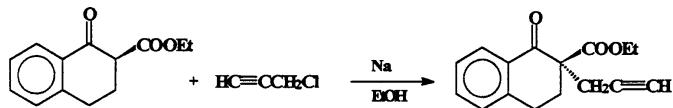
<157>

1b) 1-옥소-2-prop-2-inyl-2에톡시카르보닐-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(화학식14)의 합성

화학식 14



<158>



<159>

금속 나트륨 4.1g(0.178몰)이 1리터 플라스크에 도입되고 500ml 무수 에탄올이 첨가된다. 나트륨이 완전 용해된 이후에 42g(0.175몰)의 화학식13의 1-옥소-2-에틸옥시카르보닐-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌이 첨가된다. 즉시 연노랑 밀크빛 고체가 형성된다. 용매의 환류 온도로 혼합물이 가열되고 30% 툴루엔으로 희석된 42ml(0.4몰) 프로파질 클로라이드가 2시간에 걸쳐 적가 편넬로 첨가된다. 첨가 종료 후에 약 3시간 혼합물이 환류온도에 유지되고 실온으로 냉각되고 하룻밤 교반 하에서 방치한다. 이 단계에서 연노랑 밀크빛 고체가 사라지고 무색 결정성 고체가 형성된다. 감압 하에서 약 400ml의 에탄올을 증발시키고 혼합물을 물과 얼음으로 가수분해하고 다양한 비율의 에틸에테르로 추출한다. 에테르 추출물을 조합하고 중화될 때까지 물로 씻고 무수 황산나트륨으로 건조한다. 감압 하에서 용매가 증발되면 70중량% 화학식14 생성물로 구성된 45g의 적갈색 오일 잔류물이 수득된다 (GC 분석, 70%수율).

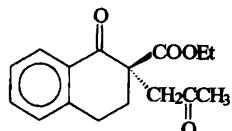
<161>

¹H-NMR (CDCl₃ δ, ppm rel. to TMS); 7.4-7.1(m, 4H); 4.14(q, 2H); 3.2-2.95(m, 2H); 2.88(d, 2H); 2.7-2.3(m, 2H); 2.00(t, 1H); 1.53(t, 3H).

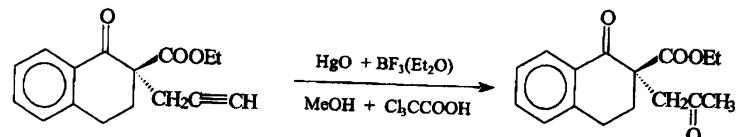
<162>

1c) 1-옥소-2-(2-옥소-프로필)-2에톡시카르보닐-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(화학식15)의 합성

화학식 15



<163>



<164>

200ml 메탄올, 0.32g(1.5밀리몰) 산화수은, 1.4ml(11밀리몰) 보론트리플루오라이드 애테레이트 및 0.07g(0.4밀리몰) 트리클로로아세트산이 500ml 유리 플라스크에 순서대로 도입된다.

<165>

단계b)에서 수득된 화학식14의 화합물 45g(0.123몰)이 50ml 메탄올에 용해되어 혼탁액에 첨가된다. 실온에서 18시간 반응혼합물을 교반 하에 유지하고 물로 가수분해 시키고 다양한 비율의 에틸에테르로 추출한다. 에테르 추출물을 조합하고 무수 황산나트륨으로 건조하고 감압 하에서 증발에 의해 농축하면 43.5g의 화학식15 생성물을 함유한 적색 오일 잔류물이 수득된다(GC 분석 65% 순도, 86%수율). 분석은 용매로서 메탄올 사용 때문에 화학식 15생성물의 트랜스에스테르화 반응으로 유도된 에틸 에스테르(45%) 및 메틸 에스테르(55%)가 존재함을 보여준다. 생성물은 추가로 정제되지 않는다.

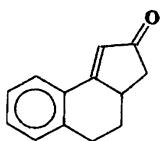
<167>

¹H-NMR (CDCl₃ δ, ppm rel. to TMS); 7.4-7.1(m, 4H); 4.14(q, 0.45x2H 에틸 에스테르); 3.67(s, 1.55x3H, 메틸 에스테르); 3.2-2.3(m, 6H); 2.22(s, 3H); 1.29(t, 0.45x3H, 에틸 에스테르).

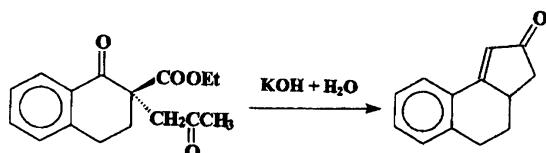
<168>

1d) 3a,4,5-테트라하이드로-시클로펜타[a]나프탈렌-2-온(화학식16)의 합성

화학식 16



<169>



<170>

<171> 43g의 2-에톡시카르보닐-2-(2-옥소프로필)-알파-테트랄론(화학식15)(순도 65%)을 함유한 1리터 유리 플라스크에 500ml의 물과 40g의 KOH가 도입된다. 10시간 동안 환류온도까지 혼합물이 가열되고 TLC로 반응 추이를 확인한다.

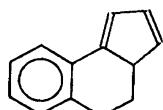
<172> 수성 혼탁액을 실온으로 냉각하고 다양한 비율의 에틸에테르로 추출한다. 에테르 추출물을 조합하고 염화암모늄 포화 수용액으로 세척하고 중화될 때까지 물로 씻고 무수 황산나트륨으로 건조하고 감압 하에서 증발에 의해 농축하면 26.5g의 화학식16 생성물을 함유한 적색 오일 잔류물이 수득된다(GC 분석 65% 순도, 93%수율). 용출액으로 헥산/에틸 아세테이트 70/30(부피) 혼합물과 고정상 SiO₂(Merck) 32-60Å를 사용하여 크로마토그래피에 의해 정제가 된다. 화학식16의 순수한 생성물 9.4g(51밀리몰)이 회수된다.

<173> ¹H-NMR (CDCl₃ δ, ppm rel. to TMS); 7.65(d, 1H); 7.4-7.2(m, 3H); 6.38(d, 1H); 3.1-2.9(m, 3H); 2.84-2.72(dd, 1H); 2.35-2.26(m, 1H); 2.25-2.14(dd, 1H); 1.77-1.55(m, 1H).

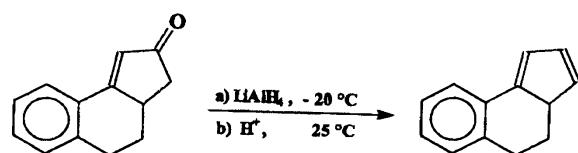
<174>

1e) 3a,4,5-트리하이드로-시클로펜타[a]나프탈렌(화학식17)의 합성

화학식 17



<175>



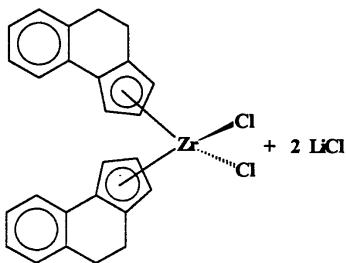
<176>

<177> 3.5g(92밀리몰)의 LiAlH₄와 250ml 에틸에테르가 500ml 플라스크에 도입된다. 형성된 혼탁액에 -20°C에서 1시간에 걸쳐서 화학식16의 생성물 4.0g(21.5밀리몰)을 도입한다. 이후 온도가 25°C가 되고 혼합물을 2시간 교반하면 황색 혼합물이 수득된다. 반응 혼합물을 물과 얼음에 냇고 HCl로 산성화시키고 다양한 비율의 에틸에테르로 추출하고 유기상이 무수 황산나트륨에서 건조되고 감압 하에서 용매가 증발되면 연황색 과립 고체로서 화학식17의 순수한 생성물 2.9g이 수득된다(수율 80%).

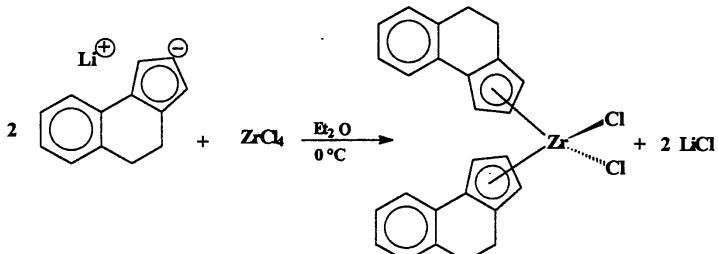
<178>

1f) 비스-(4,5-디하이드로 시클로펜타[a]나프탈렌일)지르코늄 디클로라이드(화학식18)의 합성

화학식 18



<179>



<180>

<181>

단계 e)에서 수득된 화학식18의 시클로펜타디엔일 화합물 2.9g(17.3밀리몰)과 200ml 헥산이 500ml 플라스크에 도입된다. 16ml(25.6밀리몰) LiBu(헥산에서 1.6M)가 30분에 걸쳐 첨가된다. 빠르게 황색 고체가 형성된다. 실온에서 18시간 혼합물을 교반하고 여과에 의해 고체를 회수하고 20ml 헥산으로 3회 세척하고 생성물을 감압 하에서 건조하면 화학식 17 시클로펜타디엔일 화합물의 리튬염 0.7g이 획득된다(수율 24%).

<182>

수득된 리튬염과 에틸에테르 100ml가 250ml 플라스크에 도입된다. 혼탁액이 수득되면 0°C로 냉각하고 0.5g(2.14밀리몰)의 ZrCl₄가 첨가된다. 반응 혼합물을 4시간 교반하면 백색 고체가 형성된다. 혼탁액을 여과하고 고체를 10ml 에틸에테르로 3회 세척한다. 에테르 용액을 실온에서 감압 하에서 증발하면 황색 고체 잔류물이 남고 톨루엔에서 결정화에 의해 순수한 착화합물(화학식18)이 수득된다.

<183>

¹H-NMR (CD₂Cl₃ δ, ppm rel. to TMS); 7.41(d, 1H); 7.35–7.15(m, 7H); 6.36(t, 1H); 6.30(dt, 2H); 6.05(dd, 1H); 5.90(dd, 1H); 5.77(s, 1H); 3.10–2.95(m, 3H); 2.90–2.60(m, 9H).

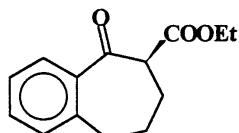
<184>

실시예2: 비스-(4,5,6-트리히드로 벤조[e]아졸렌일) 지르코늄 디클로라이드(화학식24)의 합성

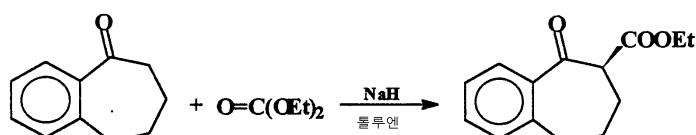
<185>

2a) 5-옥소-6-에톡시카르보닐-6,7,8,9-테트라히드로-5H-벤조시클로헵타디엔(화학식19)의 합성

화학식 19



<186>



<187>

<188>

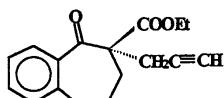
기포 냉각기가 설비된 1리터 유리 플라스크에서 600ml 공업용 톨루엔에 11.5g(0.48몰)의 NaH가 혼탁되고 2시간 실온에서 교반한다. 63ml의 디에틸카보네이트(0.52몰)가 첨가되고 혼합물을 90°C로 가열한 이후에 50ml 톨루엔에 용해된 25g의 알파-벤조수베론(0.156몰)이 3시간에 걸쳐서 첨가된다. TLC로 반응 추이가 검사되고 90°C에서 4

시간 이후에 알파벤조수비론이 완전 사라짐이 관찰된다. 50ml 빙초산을 함유한 1kg 얼음에 반응 혼합물을 붓는다. 사이 분리되고 수성상을 에틸에테르로 반복 추출하고 유기 추출물을 조합하고 탄산수소나트륨 포화용액으로 이후 물로 중화될 때까지 씻는다. 유기상을 황산나트륨으로 건조하고 용매를 감압 하에서 증발시키면 화학식19의 케토에스테르로 구성된 황색 오일 33.2g이 수득된다(순도 90%). $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 생성물(화학식19)이 용액에서 25/75의 비율로 케톤 및 엔을 형태로 존재함을 보여준다.

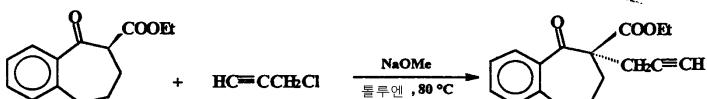
<189> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 δ, ppm rel. to TMS); 12.70(s, 0.75H 애놀); 7.7-7.1(m, 4H); 4.28(dq, 2H); 3.78(dd, 0.25H 케론); 2.93(m, 2x0.25H 케론); 2.63(t, 2x0.075 애놀); 2.3-1.8(m, 4H); 1.34(t, 3x0.75H 애놀); 1.25(t, 3x0.25H 케론).

<190> 2b)5-옥소-6-에톡시카르보닐-6-prop-2-inyl-6,7,8,9-테트라하이드로-5H-벤조시클로펜타디엔(화학식20)의 합성

화학식 20



<191>



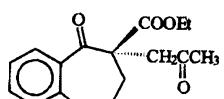
<192>

<193> 금속 나트륨 4.5g과 100ml 무수 메탄올이 500ml 플라스크에 도입된다. 나트륨이 완전 용해된 이후에 용매를 증발시키고 존재하는 메탄올의 대부분을 제거하기 위해서 수득된 고체가 더욱 건조된다.

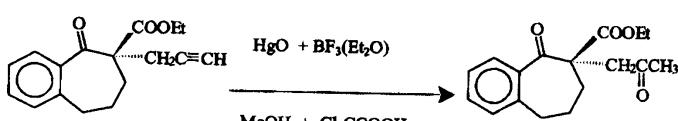
<194> 수득된 무색 고체를 200ml 톨루엔에 분산하고 케토에스테르(화학식19)가 첨가되고 혼탁액을 80°C로 가열하고 톨루엔에서 70%로 31ml(0.295몰) 프로파질 클로라이드가 1시간에 걸쳐 적가 편넬로 첨가된다. 24시간 이후에 반응 혼합물의 GC분석은 모든 케토에스테르(화학식19)가 전환되었음을 보여준다. 반응 혼합물을 물과 얼음으로 가수 분해하고 다양한 비율의 에틸에테르로 추출한다. 에테르 추출물을 조합하고 중화될 때까지 물로 씻고 무수 황산 나트륨으로 건조한다. 감압 하에서 용매가 증발되면 35중량% 화학식20 생성물로 구성된(GC 분석) 38.5g의 적갈색 오일 잔류물이 수득된다.

<195> 2c)5-옥소-6-에톡시카르보닐-6-(2-옥소-프로필)-6,7,8,9-테트라하이드로-5H-벤조시클로펜타디엔(화학식21)의 합성

화학식 21



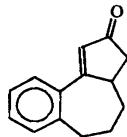
<196>



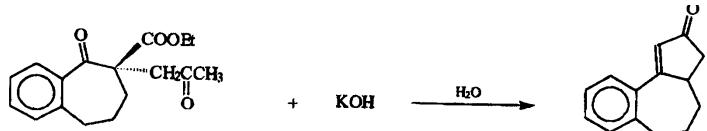
<197>

<198> 250ml 메탄올, 1.2g(5.6밀리몰) 산화수은, 1.5ml(11.8밀리몰) 보론트리플루오리아이드 에테레이트 및 0.07g(0.4밀리몰) 트리클로로아세트산 및 위에서 수득된 화학식20의 불순한 생성물(35%) 38.5g이 500ml 유리 플라스크에 순서대로 도입된다. 형성된 흑색 혼탁액이 4시간 동안 50°C로 가열하여 반응된다. 감압 하에서 메탄올이 제거되고 물이 잔류물에 첨가되어 혼탁액을 형성하고 다양한 비율의 에틸에테르로 추출한다. 에테르 추출물을 조합하고 중화될 때까지 물로 씻고 무수 황산나트륨으로 건조하고 감압 하에서 증발에 의해 농축하면 38g의 화학식21 생성물을 함유한 적갈색 오일 잔류물이 수득된다.

<199> 2d) 3,4,5,6-테트라히드로-3H-벤조[e]아줄렌-2-온(화학식22)의 합성

화학식 22

<200>

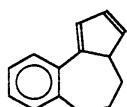


<201>

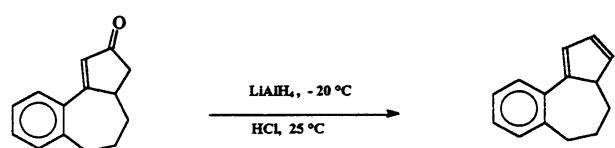
<202> 500ml 유리 플라스크에서 300ml의 물에 55g(0.98몰)의 KOH가 용해되고 위에서 수득된 화학식21 화합물 38g이 도입된다. 형성된 혼탁액을 10시간 동안 환류온도까지 가열하고 TLC로 반응 추이를 확인한다.

<203> 혼탁액을 실온으로 냉각하고 다양한 비율의 에틸에테르로 추출한다. 에테르 추출물을 조합하고 염화암모늄 포화 수용액으로 세척하고 중화될 때까지 물로 씻고 무수 황산나트륨으로 건조하고 감압 하에서 증발에 의해 농축하면 13g의 적색 오일 잔류물이 수득된다. 용출액으로 헥산/에틸 아세테이트 70/30(부피) 혼합물과 고정상 SiO₂(Merck) 32-60Å를 사용하여 크로마토그래피에 의해 정제가 된다. 화학식22의 순수한 생성물 2.2g이 회수된다.<204> ¹H-NMR (CDCl₃ δ, ppm rel. to TMS); 7.4-7.1(m, 4H); 6.20(d, 1H); 3.2-2.6(m, 4H); 2.4-1.2(m, 5H).

<205> 2e) 3a,4,5,6-테트라히드로-벤조[e]아줄렌(화학식23)의 합성

화학식 23

<206>

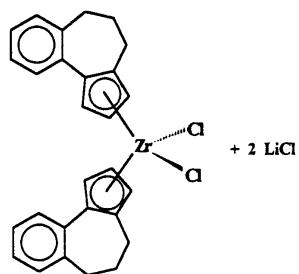


<207>

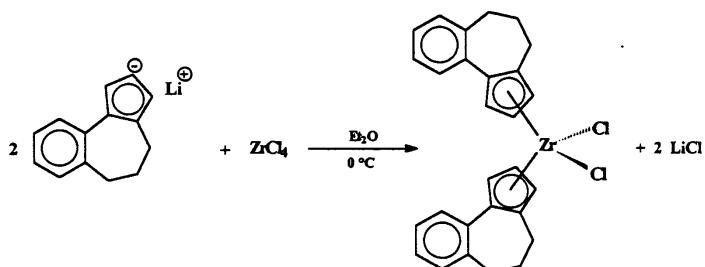
<208> 2.1g(55밀리몰)의 LiAlH₄와 100ml 에틸에테르가 250ml 플라스크에 도입된다. 형성된 혼탁액에 -20°C에서 1시간에 걸쳐서 20ml 에틸에테르에 용해된 화학식22의 생성물 2.2g 용액을 도입한다. 연황색 혼탁액이 수득되고 실온에서 추가 2시간 교반한다. 반응 혼합물을 물과 얼음에 끊고 HCl로 산성화 시키고 50ml 에틸에테르로 4회 추출하고 유기상은 과량의 p-톨루엔솔폰산으로 처리되고 18시간 4°C에 유지된다. 이후 탄산수소나트륨 포화용액으로 가수분해하고 중화될 때까지 세척한다. 무수 황산나트륨에서 건조되고 감압 하에서 용매가 증발되면 적색 오일로서 화학식23의 생성물 1.1g이 수득된다.

<209> 2f) 비스-(4,5,6-트리히드로-벤조[e]아줄렌일)지르코늄 디클로라이드(화학식24)의 합성

화학식 24



<210>



<211>

<212>

위에서 수득된 화학식23의 생성물 1.1g(6밀리몰)이 100ml 플라스크에서 에틸에테르에 용해되고 -20°C 로 냉각시킨 이후에 LiBu 10ml(16밀리몰) (헥산에서 1.6M)이 30분에 걸쳐 첨가된다. 실온에서 4시간 혼합물을 교반하면 연황색 고체가 수득되고 여과에 의해 고체를 회수하고 10ml 헥산으로 3회 세척하고 생성물을 감압 하에서 건조한다.

<213>

0.94g의 화학식23 화합물 리튬염이 수득되고(수율 83%) 에틸에테르 100ml 함유 250ml 플라스크에 도입된다. 혼탁액이 수득되면 0°C 로 냉각하고 0.52g의 ZrCl_4 가 첨가된다. 반응 혼합물을 4시간 교반하고 실온이 되게하고 고체를 10ml 에틸에테르로 3회 세척한다. 에테르 용액을 실온에서 감압 하에서 증발하면 오렌지색 오일 잔류물이 남고 톨루엔/헥산 1/1(부피) 혼합물로 처리한다. 가열 하에서 적색 불용성 부분을 여과로 제거하고 탄화수소 용액을 냉각시키면 황색-오렌지색 고체가 형성되고 여과에 의해 회수, 헥산(10ml)으로 세척, 감압 하에서 증발시키면 0.21g의 화학식24의 지르코늄 착화합물이 획득된다.

<214>

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 δ , ppm rel. to TMS); 7.4–7.0(m, 8H); 6.63(t, 1H); 6.60(t, 1H); 6.21(m, 4H); 3.1–2.9(m, 2H); 2.8–2.4(m, 6H); 2.3–1.9(m, 4H).

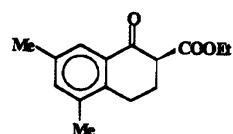
<215>

실시예3: 비스-(7,9-디메틸-4,5-디히드로 벤조[d]인데닐) 지르코늄 디클로라이드(화학식30)의 합성

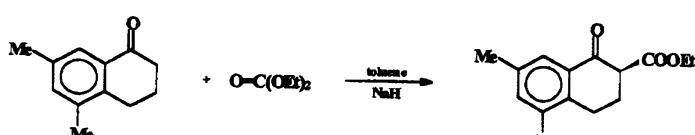
<216>

3a) 5,7-디메틸-1-옥소26-에톡시카르보닐-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌(화학식25)의 합성

화학식 25



<217>



<218>

2리터 플라스크에서 톨루엔 1리터에 12.2g(0.53몰)의 NaH가 혼탁되고 2시간 실온에서 교반한다. 85ml의 디에틸

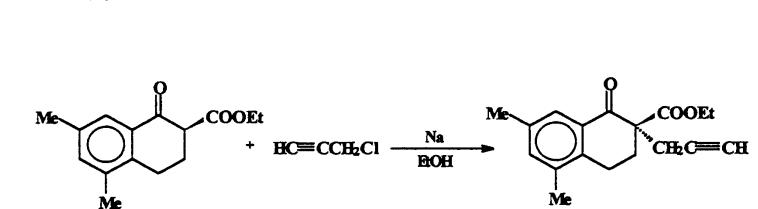
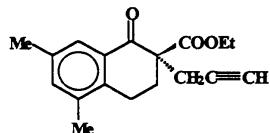
카보네이트(0.69몰)가 첨가되고 혼합물을 90°C로 가열한 이후에 150ml 툴루엔에 용해된 25g의 5,7-디메틸-1-테트랄론(0.14몰)이 2시간에 걸쳐서 첨가된다. 90°C에서 8시간 교반 유지하면 시약이 사라진다. 50ml 빙초산을 함유한 얼음에 반응 혼합물을 뜯는다. 상이 분리되고 에틸에테르로 반복 추출하고 유기 추출물을 조합하고 탄산수소나트륨 포화용액으로 이후 물로 중화될 때까지 씻는다. 유기상을 황산나트륨으로 건조하고 용매를 감압 하에서 증발시키면 화학식25의 케토에스테르로 구성된 적색 오일 33g이 수득된다(수율 96%). NMR 스펙트럼은 생성물이 용액에서 55/45의 비율로 케톤 및 엔올 형태로 존재함을 보여준다.

<220> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 δ, ppm rel. to TMS); 12.50(s, 0.45H); 7.71(s, 0.55H); 7.49(s, 0.45H); 7.17(s, 0.55H); 7.01(s, 0.45H); 4.25(dq, 2H); 3.53(dd, 0.55H); 3.1-2.2(m, 4H); 2.30(s, 3H); 2.24(s, 3H); 1.34(t, 0.45x3H); 1.28(t, 0.55x3H).

<221> $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 δ, ppm rel. to TMS); 194.38; 173.46; 170.96; 166.18; 136.77; 136.96; 136.63; 136.08; 135.44; 134.01; 132.66; 130.64; 129.81; 128.93; 97.07; 61.79; 61.11; 54.73; 26.43; 25.11; 24.23; 21.64; 21.47; 21.04; 19.89; 19.84; 15.04; 14.97.

<222> 3b) 5,7-1-옥소-2-에톡시카르보닐-2-(prop-2-inyl)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(화학식26)의 합성

화학식 26



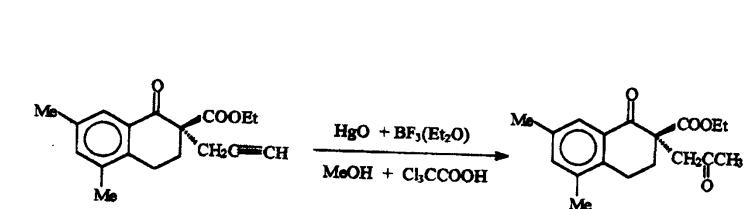
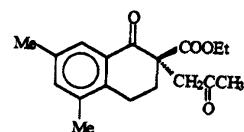
<223>

<225> 금속 나트륨 5.0g과 500ml 무수 메탄올이 1리터 플라스크에 도입된다. 나트륨이 완전 용해될 때까지 교반하고 케토에스테르(화학식25)가 첨가된다. 20ml 에탄올과 툴루엔 70ml에 용해된 30ml(0.285몰) 프로파질 클로라이드가 1시간에 걸쳐 적가 편넬로 첨가된다. 추가 8시간 환류온도에서 혼탁액을 교반하고 실온으로 냉각하고 물로 가수분해하고 다양한 비율의 에틸에테르로 추출한다. 에테르 추출물을 조합하고 중화될 때까지 물로 씻고 무수 황산나트륨으로 건조한다. 감압 하에서 용매가 증발되면 화학식 26의 적색 오일 25g이 65% 수율로 획득된다.

<226> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 δ, ppm rel. to TMS); 7.72(s, 1H); 7.19(s, 1H); 4.13(dq, 2H); 3.1-2.6(m, 2H); 2.86(dd, 2H); 2.5-2.2(m, 2H); 2.31(s, 3H); 2.24(s, 3H); 2.01(t, 1H); 1.14(t, 3H).

<227> 3c) 5,7-디메틸-1-옥소-2-에톡시카르보닐-2-(2-옥소-프로필)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(화학식27)의 합성

화학식 27



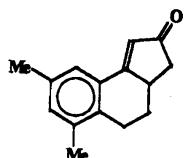
<229> -

<230> 1.5g(7밀리몰) 산화수은, 2ml(15.7밀리몰) 보론트리플루오라이드 에테레이트 0.015g(0.9밀리몰) 트리클로로아세트산, 400ml 메탄올 및 위에서 수득된 화학식26의 생성물(35%) 20g(0.07몰)이 1리터 유리 플라스크에 순서대로 도입된다. 반응혼합물이 50°C로 가열되고 이 온도에서 5시간 교반된다. 실온으로 냉각되고 물이 첨가되어 혼합물이 가수분해 되고 다양한 비율의 에틸에테르로 추출한다. 유기상으로부터 19.3g의 액체 오일이 수득되고 무수 황산나트륨으로 건조하고 감압 하에서 증발에 의해 농축하면 화학식27 생성물이 96% 수율로 수득된다.

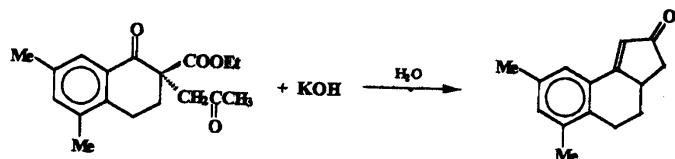
<231> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 δ , ppm rel. to TMS); 7.71(s, 1H); 7.18(s, 1H); 3.66(s, 3H); 3.01(s, 2H); 2.79(m, 2H); 2.45(m, 2H); 2.31(s, 3H); 2.23(s, 3H); 2.2(s, 3H).

<232> 3d) 6,8-디메틸-3,3a,4,5-테트라하이드로-시클로펜타[a]나프탈렌-2-온(화학식28)의 합성

화학식 28



<233>



<234>

<235> 500ml 유리 플라스크에 200ml의 물, 30g(0.53몰)의 KOH, 위에서 수득된 화학식27 화합물 10g(34.7밀리몰)이 도입된다. 형성된 혼합물을 50시간 동안 환류온도까지 가열하고 TLC로 반응 추이를 확인한다.

<236>

현탁액을 실온으로 냉각하고 다양한 비율의 에틸에테르로 추출한다. 에테르 추출물을 조합하고 염화암모늄 포화 수용액으로 세척하고 중화될 때까지 물로 쟁여 무수 황산나트륨으로 건조하고 감압 하에서 증발에 의해 농축하면 3.5g의 갈색 반-고체 잔류물이 수득된다(33% 수율로 70%의 화학식28의 시클로펜텐온을 함유한). 용출액으로 헥산/에틸 아세테이트 70/30(부피) 혼합물과 고정상 SiO_2 (Merck) 32-60Å를 사용하여 크로마토그래피에 의해 정제가 된다.

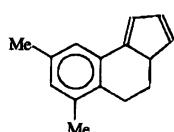
<237> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 δ , ppm rel. to TMS); 7.31(s, 1H); 7.08(s, 1H); 6.35(d, 1H); 3.1-2.6(m, 4H); 2.4-2.1(m, 2H); 2.32(s, 3H); 2.24(s, 3H); 1.8-1.5(m, 1H).

<238> $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 δ , ppm rel. to TMS); 208.87; 176.97; 137.75; 136.42; 135.48; 134.50; 130.55; 125.82; 123.96; 108.24; 107.23; 43.44; 40.09; 30.46; 27.47; 21.53; 20.13.

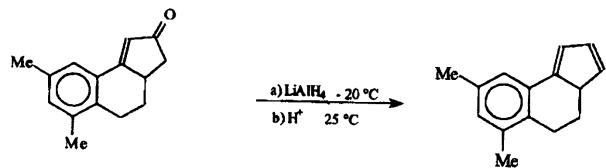
<239>

3e) 6,8-디메틸-3a,4,5-트리하이드로시클로펜타[a]나프탈렌(화학식29)의 합성

화학식 29



<240>



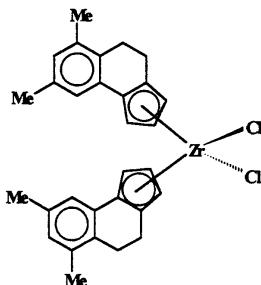
<241>

<242> 1.2g(31밀리몰)의 LiAlH_4 와 50ml 디에틸에테르가 100ml 플라스크에 도입된다. 형성된 혼탁액에 -20°C 에서 30분에 걸쳐서 20ml 에틸에테르에 용해된 화학식28의 생성물 1.6g(7.5밀리몰)용액을 도입한다. 온도가 25°C 가 되고 추가 3시간 교반한다. 반응 혼합물을 물과 얼음에 끓고 농축 HCl 5ml로 산성화 시키고 에틸에테르로 추출하고 유기상은 무수 황산나트륨에서 건조되고 감압 하에서 용매가 증발되면 연갈색 고체 생성물로 순수한 화학식29 생성물 1.4g이 수득된다.

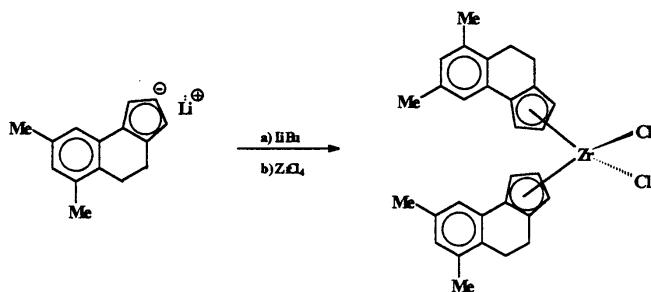
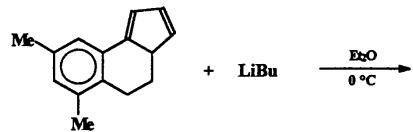
<243>

3f) 비스-(7,9-디메틸-4,5-디히드로-벤조[d]인테닐 지르코늄 디클로라이드(화학식30)의 합성

화학식 30



<244>



<245>

<246> 위에서 수득된 화학식29의 디엔 1.4g(6.6밀리몰)과 75ml 에틸에테르가 250ml 플라스크에 도입되고 0°C 로 냉각시킨 이후에 LiBu 10ml(16밀리몰) (헥산에서 1.6M)이 주사기로 첨가된다. 온도가 느리게 25°C 로 상승되고 18시간 혼합물을 교반한다. 감압 하에서 용매가 제거되고 100ml 헥산이 첨가된다. 형성된 연갈색 고체가 회수되고 20ml 헥산으로 3회 세척하고 생성물을 건조한다. 0.3g의 화학식29 화합물 리튬염이 수득된다.

<247>

리튬염(1.48밀리몰)이 에틸에테르 100ml 함유 250ml 플라스크에 도입된다. -20°C 로 냉각하고 0.16g의 ZrCl_4 가 첨가된다. 온도를 25°C 로 상승시키고 반응 혼합물을 4시간 교반한다. 에테르 용액을 톨루엔/펜тан에서 재-결정 시킨다. 화학식30의 메탈로센 착화합물이 회수된다.

<248>

실시예4-14: 조촉매로서 MAO를 써서 에틸렌의 공중합 반응

<249>

실시예4-14는 실시예1 및 2에서 수득된 메탈로센 착화합물과 조촉매 MAO를 포함한 촉매계를 사용하여 수행된 에틸렌/프로필렌/에틸리덴노보른엔(ENB)에 기초한 EP(D)M 탄성 중합체 제조를 위한 일련의 공중합 및 삼원 중합

테스트에 관계한다. 각 실시예의 중합조건과 결과가 표2에 제시되는데, 실시예 번호, 사용된 메탈로센 착화합물, 지르코늄 사용량, MAO의 Al과 메탈로센의 Zr의 원자비율, 총 중합 압력, ENB의 초기농도, 단위 시간당 Zr 그램당 폴리머 킬로그램으로 촉매계 활성도, 폴리머에서 C₃모노머 단위와 ENB의 상대적 중량, 중량평균분자량(Mw) 및 분자량 분산(Mw/Mn)이 제시된다.

<250> 자기 교반기와 온도조절을 위해 열교환기에 연결된 자켓이 설비된 0.5리터 압력 반응기에서 중합이 수행된다. 반응기는 2시간 이상 80°C에서 0.1파스칼로 미리 유지된다.

<251> 120g의 중합급 프로필렌과 ENB 디엔이 23°C에서 반응기에 도입되어 표2에 제시된 몰농도가 획득된다. 반응기 온도가 중합온도 40°C가 되고 총 평형 압력(2.0-2.7MPa)이 도달될 때까지 중합급 에틸렌 기체가 공급된다. 이러한 조건 하에서 적절한 액체-증기 테이블을 사용하여 계산된 대로 시스템의 총 압력에 따라 액상의 에틸렌 몰 비율은 11-23%이다.

<252> 톨루엔에서 1.5M용액(A1)으로서 MAO와 3×10^{-4} 내지 1×10^{-3} M의 톤루엔 용액으로서 메탈로센이 질소 하에 유지된 시험관에 도입된다. 형성된 촉매용액이 수 분간 실온으로 유지되고 불활성 가스 기류 하에서 금속용기에 전달되고 이로부터 과압의 질소에 의해 반응기에 도입된다.

<253> 40°C에서 중합이 이루어지고 반응된 에틸렌을 보상하는 에틸렌을 연속 공급하여 총 압력을 일정하게 유지하도록 한다. 15분 이후에 에틸렌 공급을 중단하고 잔류 모노머를 신속히 탈기 시켜 중합을 중단시킨다. 폴리머가 회수되고 에탄올로 세척한 이후에 8시간 이상 1000Pa의 감압 하에서 60°C에서 건조하여 잔류 모노머를 완전 제거한다. 수득된 고체의 무게를 재고 촉매 활성도가 계산된다. IR스펙트로스코피, Mw 및 Mn을 기초로 건조된 고체의 C₃모노머 단위와 ENB의 함량이 측정된다.

표 2

실험 번호	첨원형질 (예치류 $\times 10^6$)	Zr (mole $\times 10^6$)	Al/Zr (mol./mol.)	$P_{\frac{1}{2}}$ (MPa)	ENB $\bar{\tau}_{\text{eff}}$ (%)	η_{Zr}/M_n (kg $g_{\text{pol}}/g_{\text{Zr}} \times h$)	$C_3\text{-노르}$ ($\frac{\text{중량}}{\text{전체}}\%$)	ENB $\text{C}_3\text{-노르}$ ($\frac{\text{중량}}{\text{전체}}\%$)	M_w ($\times 10^3$)	M_n/M_w
4	(XVII)	0.40	3950	2.5	---	3360	34.5	---	378	3.1
5	(XVIII)	0.53	3600	2.2	---	912	53.3	---	131	3.0
6	(XVIII)	0.66	2350	2.5	0.4	1299	45.9	3.5	105	2.9
7	(XVIII)	0.27	5850	2.5	---	4721	38.5	---	160	3.8
8	(XVIII)	1.06	2230	2.5	0.8	1120	38.4	3.7	166	2.5
9	(XVIII)	0.20	7900	2.7	---	10769	36.3	---	229	3.0
10	(XVIII)	1.33	2200	2.7	1.2	793	33.4	4.9	218	2.7
11	(XXIV)	0.31	4950	2.5	---	1560	31.0	---	148	2.7
12	(XXIV)	0.43	3580	2.7	---	1533	28.3	---	362	2.9
13	(XXIV)	1.55	1990	2.2	---	1191	37.3	---	243	3.1
14	(XXIV)	0.93	3310	2.4	---	1134	31.8	---	138	2.8

<254>

<255> 실시예15-19

<256> 실시예15-19는 실시예1에서 수득된 화학식18의 메탈로센 착화합물, 알루미늄 알킬 및 조촉매 봉소 화합물을 포함한 촉매계(양이온 타입)를 사용하여 수행된 EPR 타입 탄성 중합체 제조를 위한 에틸렌과 프로필렌의 공중합 테스트에 관계한다. 각 실시예의 중합조건과 결과가 표3에 제시되는데, 실시예 번호, 지르코늄 사용량, Al과 Zr의 원자비율, B와 Zr의 원자비율, 총 중합 압력, Zr에 대한 촉매계 활성도, 폴리머에서 C_3 -노르 단위의 상대적 중량, 중량평균분자량(M_w) 및 분자량 분산(M_w/M_n)이 제시된다.

<257> 촉매계 제조

<258> 톨루엔에서 0.4M용액으로서 $Al(i\text{-Bu})_3$ 과 3×10^{-4} 내지 1×10^{-3} M의 톨루엔 용액으로서 메탈로센 착화합물(화학식 18)이 질소 하에서 유지되는 시험관에 도입된다. 형성된 용액이 15분간 23°C에서 교반 하에서 유지되고 이후 5

$\times 10^{-4}$ 내지 1×10^{-3} M의 톨루엔 용액으로서 $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ 이 첨가되고 수분 후에 불활성 가스 기류 하에서 금속용기에 전달되고 이로부터 과압의 질소에 의해 반응기에 도입된다.

<259> 중합

<260> 자기 교반기와 온도조절을 위해 열교환기에 연결된 자켓이 설비된 0.5리터 압력 반응기에서 중합이 수행된다. 반응기는 2시간 이상 80°C에서 0.1파스칼로 미리 유지된다.

<261> 5×10^{-3} M의 알루미늄 농도를 획득하기 위해서 정확한 양의 $Al(i-Bu)_3$ 과 120g의 액체 중합급 프로필렌이 23°C에 서 반응기에 도입된다. 반응기가 40°C의 중합온도가 되고 총 평형 압력(2.0~2.7MPa)이 도달될 때까지 중합급 에틸렌 기체가 공급된다. 이러한 조건 하에서 적절한 액체-증기 테이블을 사용하여 계산된 대로 시스템의 총 압력에 따라 액상의 에틸렌 몰 비율은 11~23%이다. 이 순간에 반응기에 연결된 용기로부터 과압의 질소에 의해 촉매계가 도입된다. 실시예4-14와 동일한 절차 및 조건 하에서 중합이 수행된다. 수득된 폴리머의 무게를 재고 시간당 지르코늄 그램당 폴리머 칼로그램($Kg_{폴리머}/g_{zr} \times h$)으로서 촉매 활성도가 계산된다. IR스펙트로스코피, M_w 및 M_n 을 기초로 건조된 고체의 프로필렌 함량이 측정된다.

표 3

시험 번호	Zr (moles $\times 10^6$)	Al/Zr (mol/mol)	B/Zr (mol/mol)	$P_{\bar{v}_g}$ (MPa)	$\frac{\partial P}{\partial T}$ (%) ($kg_{g_{zr}1}/g_{zr} \times h$)	$C_3 \times \frac{\partial P}{\partial T}$ (%) ($\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ %)	M_w ($\times 10^3$)	M_w/M_n
15	0.38	316	1.1	2.2	1157	40.4	180	3.4
16	0.38	316	1.1	2.5	1619	35.5	281	3.3
17	0.38	316	4.3	2.2	1215	44.3	186	2.5
18	0.38	316	2.1	2.5	1677	36.3	215	2.9
19	0.38	316	4.3	2.5	1735	37.2	214	2.6

표 3
부록 19-1901 폴리 에틸렌 중합실험 결과