(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월02일
(11) 등록번호 10-1414338
(24) 등록일자 2014년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/6592 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7014567
(22) 출원일자(국제) 2010년11월05일
심사청구일자 2012년06월05일
(85) 번역문제출일자 2012년06월05일
(65) 공개번호 10-2012-0091301
(43) 공개일자 2012년08월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/066905
(87) 국제공개번호 WO 2011/054927
국제공개일자 2011년05월12일
(30) 우선권주장
09175241.0 2009년11월06일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001516776 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
란세스 엘라스토머즈 비.브이.
네덜란드 6167 에이씨 겔린 메인바이 1
(72) 발명자
도레마엘레, 반, 헤라르뒤스, 헨리퀴스, 요세퓌스
네덜란드 엔엘-6132 하엔 시타르트 오프 데 회프 6
쥐데벨트, 마르틴, 알렉산더르
네덜란드 엔엘-6229 헤데이 마스트리흐트 에라스뮈스도메인 102아
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 **구아니디네이트 리간드를 갖는 올레핀 중합용 촉매 요소**

(57) 요 약

본 발명은 화학식 $CyLMZ_p$ (식 중, M은 제4족 내지 제6족 금속이고, Z는 음이온성 리간드이고, p는 음이온성 리간드의 개수이고, Cy는 단일치환 또는 다치환된 시클로펜타디에닐-유형 리간드이고, L은 화학식의 구아니디네이트 리간드임 (식 중, 각각의 A는 질소 또는 인으로부터 독립적으로 선택되고, R, R^1, R^2 및 R^3은 하나 이상의 할로겐, 아미도, 포스피도, 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 수소, 히드로카르빌, 실릴 및 게르밀 잔기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨))의 화합물을 포함하는, 올레핀의 중합을 위한 신규한 촉매 요소에 관한 것이다. 본 발명은 또한 올레핀의 중합을 위한 촉매 시스템, 및 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 올레핀의 중합 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

퀴로하 노람뷔에나, 빅토르, 피델

네덜란드 엔엘-6226 아엘 마스트리흐트 프리젠스트라트 13

르블랑, 알렉산드라

네덜란드 엔엘-6212 베이헤 마스트리흐트 신트 모널퓌스웨흐 16베이

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 $CyLMZ_p$

(식 중, M은 제4족 내지 제6족 금속이고,

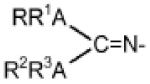
Cy는 시클릭 리간드이고,

L은 구아니디네이트 리간드이고,

Z는 음이온성 리간드이고,

p는 음이온성 리간드의 개수임)를 가지며,

Cy는 단일치환 또는 다치환된 시클로펜타디에닐-유형 리간드이고, L은 화학식



(식 중, 각각의 A는 질소 또는 인으로부터 독립적으로 선택되고, R, R^1, R^2 및 R^3은 하나 이상의 할로겐, 아미도, 포스피도, 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 수소, 히드로카르빌, 실릴 및 게르밀 잔기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)의 구아니디네이트 리간드인 것을 특징으로 하는,

올레핀의 중합을 위한 촉매 요소.

청구항 2

제1항에 있어서, M이 Ti, Zr 및 Hf으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 요소.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, Cy의 하나 이상의 치환기가 하나 이상의 할로겐, 아미도, 포스피도, 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼로 치환되거나 치환되지 않는 할로겐, 히드로카르빌, 실릴 및 게르밀 잔기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 요소.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, A가 질소이고, R, R^1, R^2 및 R^3이 수소 및 히드로카르빌 잔기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것인 촉매 요소.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 음이온성 리간드 Z가 C_{1-10} 히드로카르빌 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 요소.

청구항 6

활성화제, 스캐빈저 및 담체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분의 존재 하에, 제1항 또는 제2항에 따르는 촉매 요소인 것을 특징으로 하는 촉매 요소를 포함하는, 올레핀의 중합을 위한 촉매 시스템.

청구항 7

제6항에 있어서, 활성화제가 보레이트, 보란 및 알킬알루미녹산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 시스템.

청구항 8

활성화제의 존재 하에 하나 이상의 올레핀을 제1항 또는 제2항에 따른 촉매 요소와 접촉시키는 것을 특징으로

하는, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 올레핀의 중합 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 올레핀이 에틸렌인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 올레핀이 에틸렌 및 1-옥텐인 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 올레핀이 에틸렌 및 프로필렌인 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 올레핀이 에틸렌, 프로필렌 및 1종 이상의 비-공액 디엔인 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 올레핀의 중합을 위한 화학식 $CyLMZ_p$의 신규한 촉매 요소에 관한 것이며, 식 중,

[0002] M은 제4족 내지 제6족 금속이고,

[0003] Cy는 시클릭 리간드이고,

[0004] L은 구아니디네이트 리간드이고,

[0005] Z는 음이온성 리간드이고,

[0006] p는 음이온성 리간드의 개수이다.

[0007] 본 발명은 또한 올레핀의 중합을 위한 촉매 시스템에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 올레핀의 중합 방법에 관한 것이고, 본 발명의 방법으로 수득되는 중합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0008] 이러한 촉매 시스템은 US 6,420,300에 공지되어 있다. 상기 특허는, 제4족 금속 및 활성화제의 유기금속 착체인 촉매를 포함하며, 여기서 유기금속 착체가 케티미드 리간드를 함유하는 것인 올레핀 중합을 위한 촉매 시스템에 관한 것이다.

[0009] US 6,420,300에 기재된 방법의 단점은 구아니디네이트-유형 리간드를 함유하는 유기금속 착체가 비효율적인 올레핀 중합 촉매 시스템을 형성한다는 점이다.

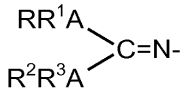
발명의 내용

[0010] 본 발명의 목적은 올레핀의 중합을 위한 고도로 활성인 촉매 시스템을 제공하는 구아니디네이트-유형 리간드를 포함하는 신규한 부류의 촉매 요소를 제공하는 것이다.

[0011] 이러한 목적은 화학식 $CyLMZ_p$의 화합물을 포함하는 촉매 요소에 의해 달성되며, 식 중,

[0012] Cy는 단일치환 또는 다치환된 시클로펜타디에닐-유형 리간드이고,

[0013] L은 화학식

[0014] 

[0015] (식 중, 각각의 A는 질소 또는 인으로부터 독립적으로 선택되고, R, R^1, R^2 및 R^3은 하나 이상의 할로겐, 아미도, 포스피도, 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 수소, 히드로카르빌, 실릴 및 게

르밀 잔기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)의 구아니디네이트 리간드이다.

[0016] 놀랍게도 본 발명에 따른 촉매 요소를 사용하면, 올레핀의 중합을 위한 고도로 활성인 촉매 시스템이 수득된다. 본 발명에 따른 촉매 요소의 또 다른 장점은 리간드 L이 시판되거나 간단한 합성 방법으로 제조될 수 있다는 점이다. 본 발명에 따른 촉매 요소의 추가적 장점은 탄화수소 용매 중의 우수한 용해도이다.

[0017] 인용된 선행 기술 문헌 US 6,420,300의 실시양태는 케티미드 리간드를 함유하는 제4족 금속 착체가 시클로펜타디에닐-유형 리간드를 추가로 함유함을 교시한다 (청구항 4). 시클로펜타디에닐 (Cp) 및 펜타메틸시클로펜타디에닐 (Cp^*) 리간드 둘 다 실시예 (실시예 1-11)에 보고되어 있다. US 6,420,300의 촉매 시스템 내에서 Cp를 Cp^*로 교체하여도 공중합 방법에서 촉매 활성의 증가가 거의 나타나지 않는다.

[0018] 또한, 인용된 선행 기술 문헌은 시클로펜타디에닐 및 또한 펜타메틸시클로펜타디에닐 형태 둘 다에 있어서 비스-tert-부틸케티미드 리간드 ($^tBu_2C=N-$) 함유 촉매 시스템의 높은 에틸렌 중합 활성을 입증한다 (각각 실시예 19 및 20). 대조적으로 실시예 21에서는 ($^tBu_2C=N-$)을 테트라메틸구아니디네이트 ($(Me_2N-)_2C=N-$)로 교체하면 6배 이상으로 감소된 중합 활성을 초래하는 것으로 나타난다.

[0019] 결과적으로 US 6,420,300에는 구아니디네이트 유형 리간드를 권장하지 않는 방향으로 교시되며, 바람직한 실시양태는 비스-tert-부틸케티미드 및 시클로펜타디에닐 리간드의 조합을 함유하는 제4족 금속 착체이다.

[0020] 더욱 놀랍게도, US 6,420,300의 실시예 21로부터의 저활성 구아니디네이트 함유 촉매 시스템으로부터 출발하여, Cp를 Cp^*로 교체하면, 비교 실험 C 및 실시예 2에서 입증되는 바와 같이 올레핀 중합 활성이 3000% 증가한다.

[0021] WO02/070569에는 승온, 바람직하게는 80℃ 이상에서의 중합 방법에서 고분자량 에틸렌 또는 α-올레핀 단독중합체, 에틸렌-α-올레핀 공중합체, 삼원공중합체 또는 사원공중합체의 제조를 위한 촉매 요소, 촉매 시스템 및 방법이 기재되어 있다. WO02/070569에는 제4족 내지 제6족 금속, 시클로펜타디에닐-유형 리간드, 및 모노합토 (monohapto) 결합된 N=Y-유형 리간드 L (식 중, L은 1,3-디아자-2-이미노 헤테로시클릭 리간드임)을 포함하는 화학식 $CyLMZ_p$의 촉매 요소가 기재되어 있다.

[0022] WO02/070669에 청구된 촉매 시스템의 단점은 1,3-디아자-2-이미노 리간드의 합성에 고도로 독성인 요소 브로민화시아노겐의 사용이 요구된다는 점이다. 추가적 단점은 이러한 촉매 시스템의 탄화수소 용매 중의 불량한 용해도이다.

[0023] 본 발명에 따른 촉매 시스템의 추가적 장점은 중합 공정 동안 존재하는 스캐빈저에 대한 그의 우수한 관용성 및 또한 80℃ 초과의 온도에서의 높은 중합 활성이다. 올레핀 중합 분야에서, 보다 높은 중합 온도가, 예를 들어, 공정 기술의 관점에서 유리한 것으로 널리 공지되어 있다.

[0024] WO02/070569는 촉매 활성에 대한 스캐빈저의 부정적인 효과 (WO02/070669에서 표 3), 및 80℃ 초과의 온도에서 구아니디네이트 함유 촉매 시스템의 올레핀 중합의 불활성 (WO02/070669에서 표 1 및 5)을 입증함으로써 구아니디네이트 함유 촉매 요소 (인용된 문헌의 요소 A 참고)의 사용을 권하지 않는다.

[0025] 본원의 실험으로 (본 출원에서 비교 실험 E 및 F), WO02/070569에 개시된 1,3-디아자-2-이미노 헤테로시클릭 리간드를 포함하는 촉매 요소의 시클로펜타디에닐 리간드의 펜타메틸치환이 보다 높은 중합 활성을 갖는 촉매 시스템을 초래하지 않는 것으로 나타났다.

[0026] 문헌 [Chemical Communications, 2002, p. 608]에서의 크레치머 (Kretschmer) 등의 발행물에는 이미노이미다졸리디니드 π-공여자 리간드를 갖는 티타늄 기재 올레핀 중합 촉매가 기재되어 있다. 상기 발행물에는 치환된 시클로펜타디에닐 리간드의 사용이 개시되어 있지 않지만, 이는 추가로 구아니디네이트-유형 리간드의 낮은 올레핀 중합 활성 때문에 이의 사용을 권하지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 상세한 설명

[0028] 본 발명은 올레핀의 중합을 위한 화학식 $CyLMZ_p$의 촉매 요소에 관한 것이며, 식 중

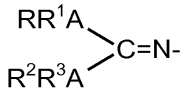
[0029] M은 제4족 내지 제6족 금속이고,

[0030] Z는 음이온성 리간드이고,

[0031] p는 음이온성 리간드의 개수이고,

[0032] Cy는 단일치환 또는 다치환된 시클로펜타디에닐-유형 리간드이고,

[0033] L은 화학식

[0034] 

[0035] (식 중, 각각의 A는 질소 또는 인으로부터 독립적으로 선택되고, R, R^1, R^2 및 R^3은 하나 이상의 할로겐, 아미도, 포스피도, 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 수소, 히드로카르빌, 실릴 및 게르밀 잔기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)의 구아니디네이트 리간드이다.

[0036] 구아니디네이트 및 케티미드 리간드의 공통적 특징은, 오직 하나의 탄소 원자가 질소 원자에 (이중으로) 결합(C=N)된다는 의미에서, 단일 치환된 질소 원자를 함유한다는 점이다. 구아니디네이트 리간드의 특이적 특징은 이러한 이중 결합된 탄소 원자가 상기 화학식에서 A로 나타내어지는 제15족 원자를 통해 두 치환기에 연결된다는 점이다.

[0037] 구아니디네이트 리간드 L의 치환기, "RR^1A" 및 "R^2R^3A"는 상호 고리 구조의 일부가 아니면서 동일하거나 상이할 수 있다.

[0038] 본 발명의 바람직한 실시양태는 화학식 $CyLMZ_p$의 화합물을 포함하는 촉매 요소로 이루어지며, 식 중, L은 $(RR^1N)(R^2R^3N)C=N-$이고, R, R^1, R^2 및 R^3은 수소 및 히드로카르빌 잔기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0039] 단일치환 또는 다치환된 시클로펜타디에닐-유형 리간드 Cy는 하나 이상의 할로겐, 아미도, 포스피도, 알콕시 또는 아릴옥시 라디칼로 임의로 치환된 할로겐, 히드로카르빌, 실릴 및 게르밀 잔기로 이루어진 군으로부터 선택되는 라디칼로 치환된다.

[0040] 본원에서 사용되는, 용어 치환된 시클로펜타디에닐-유형 리간드는 그의 통상적 의미, 즉, π-형 결합을 통해 금속에 결합된 5-원 탄소 고리를 갖는 치환된 리간드의 의미를 광범위하게 나타내는 것을 의도한다. 따라서, 용어 시클로펜타디에닐-유형에는 시클로펜타디에닐, 인데닐 및 플루오레닐이 포함된다. 용어 "단일치환 또는 다치환된"은 시클로펜타디에닐 구조의 하나 이상의 방향족 수소 원자가 하나 이상의 다른 잔기로 교체된 것을 지칭한다. 시클로펜타디에닐 리간드에 있어서 치환기의 개수는 1 내지 5이고, 인데닐 리간드에 있어서는 1 내지 7이고, 플루오레닐 리간드에 있어서는 1 내지 9이다. 시클로펜타디에닐 리간드에 있어서 치환기의 예시적 목록에는 C_{1-10} 히드로카르빌 라디칼 (히드로카르빌 치환기는 치환되지 않거나 추가로 치환됨), 할로겐 원자, C_{1-8} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 아릴옥시 라디칼; 2개 이하의 C_{1-8} 알킬 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 아미도 라디칼, 2개 이하의 C_{1-8} 알킬 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 포스피도 라디칼, 화학식 $-Si-(R^4)_3$ (식 중, 각각의 R^4는 수소, C_{1-8} 알킬 또는 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택됨)의 실릴 라디칼 및 화학식 $-Ge-(R^5)_3$ (식 중, 각각의 R^5는 수소, C_{1-8} 알킬 또는 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택됨)의 게르마닐 라디칼로 이루어진 군이 포함된다.

[0041] 바람직한 실시양태에서, 시클로펜타디에닐 리간드는 메틸기로 5치환되고, 결과적으로 Cy는 1,2,3,4,5-펜타메틸시클로펜타디에닐, C_5Me_5이고, 이는 통상적으로 Cp^*로 지칭된다.

[0042] 리간드 Cy 및 L의 임의적 특징은 하나 이상의 Cy의 치환기가 구아니디네이트 리간드 L의 화학적 구조를 가지도록 하는 방식으로 선택되어, 결과적으로 두 리간드 Cy 및 L의 조합을 단일 화학적 구조 내에 나타낼 수 있다는 점이다. 이러한 구조는 화학식 Cy-L로 쉽게 나타내어질 수 있으며, 통상적으로 가교된 리간드 구조로 지칭된다.

[0043] 본 발명의 촉매 요소는 음이온성 리간드를 포함하며, 이는 일부 경우, "활성화가능 리간드"로 지칭될 수 있다.

이는 하나 이상의 활성화 화합물 예컨대, 알루미녹산, 보레이트 및 보란에 의해 리간드가 제거되어 올레핀 중합을 촉진시킬 수 있는 것으로 이해된다. 예시적 활성화가능 리간드는 할로겐 원자, C_{1-10} 히드로카르빌 라디칼, C_{1-10} 알콕시 라디칼, C_{5-10} 아릴 옥시드 라디칼; 2개 이하의 C_{1-8} 알킬 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 포스피도 라디칼로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; 상기 히드로카르빌, 알콕시, 및 아릴 옥시드 라디칼은 각각 할로겐 원자, C_{1-8} 알킬 라디칼, C_{1-8} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 아릴옥시 라디칼, 규소 라디칼, 2개 이하의 C_{1-8} 알킬 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 아미도 라디칼로 추가로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

[0044] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 음이온성 리간드 Z는 C_{1-10} 히드로카르빌 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 음이온성 리간드 Z는 메틸 라디칼이다.

[0045] 촉매 요소가 2개 이상의 음이온성 리간드를 함유한다면, 이러한 리간드는 동일하거나 상이할 수 있으나, 동일한 음이온성 리간드가 합성 복잡성의 감소의 관점에서 바람직하다.

[0046] 음이온성 리간드의 개수는 금속의 원자가 및 음이온성 리간드의 원자가에 좌우된다. 제5족 및 제6족 금속의 원자가가 6+ 정도로 높을 수 있지만, 바람직한 촉매 금속은 가장 높은 산화 상태 (즉, 4+)에 있는 제4족 금속이고, 바람직한 음이온성 리간드는 모노음이온성 (예컨대, 할로겐 또는 히드로카르빌기 - 특히 메틸 및 벤질 -)이다. 따라서, 바람직한 촉매 요소는 구아니디네이트 리간드, 치환된 시클로펜타디에닐 리간드 및 제4족 금속에 결합된 2개의 클로라이드 (또는 메틸) 리간드를 함유한다. 대조적으로, 제5족 및 제6족 금속의 가장 높은 산화 상태는 각각 5+ 및 6+이고, 전자 요건을 충족시키기 위해 보다 많은 개수의 또는 보다 높은 음이온성 리간드 원자가가 요구될 것이다. 일부 경우, 촉매 요소의 금속은 가장 높은 산화 상태에 있지 않을 수 있다. 예를 들어, 티타늄 (III) 요소는 오직 1개의 음이온성 리간드를 함유할 것이다.

[0047] 본 발명에 따른 방법에 사용하기에 가장 바람지기한 촉매는, 구아니디네이트 리간드, 치환된 시클로펜타디에닐-유형 리간드 및 2개의 음이온성 리간드를 갖는 그의 가장 높은 산화 상태의 제4족 유기금속 착체이다. 이러한 요건은 바람직한 촉매에 대한 하기 화학식 $CyLMZ_p$ (식 중, M은 Ti, Hf 및 Zr로부터 선택되는 금속이고; L은 구아니디네이트 리간드이고, Cy는 치환된 시클로펜타디에닐, 치환된 인데닐, 치환된 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 리간드이고; Z는 음이온성 리간드이고, p는 음이온성 리간드의 개수임)를 사용하여 간결하게 기재할 수 있다.

[0048] 본 발명의 추가적 실시양태는, 활성화제, 스캐빈저 및 담체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분의 존재 하에서, 본 발명에 따른 상기 기재된 촉매 요소를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 시스템으로 이루어진다.

[0049] 활성화제는 다음으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0050] (i) 알루미녹산 및

[0051] (ii) 제4족 내지 제6족 금속 착체를 이온화시킬 수 있는 활성화제.

[0052] 알루미녹산은 활성화제로서 및/또는 촉매 독 스캐빈저로서 및/또는 알킬화제로서 사용될 수 있다. 가장 흔히 알루미녹산은 여러 유기알루미늄 화합물의 혼합물이다.

[0053] 알루미녹산은 아래 전체 화학식으로 존재할 수 있다.

[0054] $(R^6)_2AlO(R^6AlO)_mAl(R^6)_2$

[0055] 식 중, 각각의 R^6은 C_{1-20} 히드로카르빌 라디칼로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, m은 0 내지 50이고, 바람직하게는 R^6은 C_{1-4} 라디칼이고, m은 5 내지 30이다. 혼합물의 화합물 내 대부분의 R^6 기가 메틸인 메틸알루미녹산 (MAO)이 바람직한 알루미녹산이다.

[0056] 알루미녹산은 일반적으로 탄화수소 용매 중의 용액으로서 쉽게 입수가능한 상품이다.

[0057] 알루미녹산이 사용되는 경우, 이는 바람직하게는 10:1 내지 5000:1의 알루미늄 대 전이 금속 (촉매 내의) 몰비로 첨가된다. 바람직한 비율은 20:1 내지 1000:1이다. 가장 바람직한 비율은 50:1 내지 250:1이다.

[0058] 제4족 내지 제6족 금속 착체를 이온화시킬 수 있는 활성화제는 다음으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0059] (i) 화학식 $[R^7]^+[B(R^8)_4]^-$의 보레이트 화합물 (식 중, B는 붕소 원자이고, R^7은 시클릭 C_{5-7} 방향족 양이온 또는 트리페닐 메틸 양이온이고, 각각의 R^8은 플루오린 원자, 플루오린 원자로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-4} 알킬 또는 알콕시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되는 3 내지 5개의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 페닐 라디칼; 및 화학식 $-Si-(R^{10})_3$ (식 중, 각각의 R^{10}은 수소 원자 및 C_{1-4} 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)의 실릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨); 및

[0060] (ii) 화학식 $[(R^9)_tA'H]^+[B(R^8)_4]^-$의 보레이트 화합물 (식 중, B는 붕소 원자이고, H는 수소 원자이고, A'는 질소 원자 또는 인 원자이고, t는 2 또는 3이고, R^9는 C_{1-8} 알킬 라디칼, 3개 이하의 C_{1-4} 알킬 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 페닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 질소 원자와 함께 취해진 1개의 R^9는 아닐리늄 라디칼을 형성할 수 있고, R^8은 상기 정의된 바와 같음); 및

[0061] (iii) 화학식 $B(R^8)_3$의 보란 화합물 (식 중, R^8은 상기 정의된 바와 같음).

[0062] 제4족 내지 제6족 금속 착체를 이온화시킬 수 있는 시중에서 용이하게 입수가능한 활성화제에는 다음이 포함된다: N,N-디메틸아닐륨-테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트, 트리페닐메틸륨 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트 및 트리스펜타플루오로페닐 붕소.

[0063] 본 명세서에서 사용되는 용어 스캐빈저는 반응 용매로부터 극성 불순물을 제거하는데 효과적인 화합물을 포함하는 것을 의도한다. 이러한 불순물은 임의의 중합 반응 요소, 특히 용매, 단량체 및 촉매 공급물과 함께 부주의하게 도입되어 촉매 활성 및 안정성에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 이는 특히 제4족 내지 제6족 금속 착체를 이온화시킬 수 있는 활성화제가 또한 존재할 때, 촉매 활성의 감소 또는 심지어 제거를 초래할 수 있다. 알루미늄 알킬 및 알루미녹산이 적합한 스캐빈저이다. 통상적 예는 트리에틸알루미늄 (Et_3Al), 트리옥틸알루미늄 (Oct_3Al), 트리이소부틸알루미늄 ($i\text{-}Bu_3Al$), $(Et_2Al)_2O$, $(Oct_2Al)_2O$, $(i\text{-}Bu_2Al)_2O$ 및 이의 올리고머 예컨대, $[(Et_2Al)_2O]_n$ $[(Oct_2Al)_2O]_n$ 및 $[(i\text{-}Bu_2Al)_2O]_n$ ($n > 1$임)이다.

[0064] 담체 (또한 담체 물질 또는 지지체 물질로 지칭됨)의 예시적 목록에는 금속 산화물 (예컨대, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 티타니아 및 지르코니아); 금속 염화물 (예컨대, 염화마그네슘); 중합체 또는 활석이 포함된다.

[0065] 바람직한 지지체 물질은 실리카이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 실리카는 제4족 금속 착체의 침착 전에 알루미녹산 (특히 메틸알루미녹산 또는 MAO)으로 처리되었다. 실리카를 입자 크기, 세공 부피 및 잔류 실라놀 농도와 같은 파라미터로 특징화할 수 있음을 당업자는 인지할 것이다. 세공 크기 및 실라놀 농도는 열 처리 또는 하소에 의해 변경될 수 있다. 잔류 실라놀기는 알루미녹산과 실리카 사이의 잠재적 반응 부위를 제공한다. 이러한 반응은 알루미녹산을 실리카에 "앵커링"시키는 것을 도울 수 있다.

[0066] 일반적 지침으로서, 시판되는 실리카, 예컨대, W.R. 그레이스 (W.R. Grace)에서 상표 데이빗슨 (Davidson) 948 또는 데이빗슨 955로 판매되는 것을 사용하는 것이 적합하다.

[0067] 본 발명의 바람직한 실시양태는, 활성화제가 보레이트, 보란 및 알킬알루미녹산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 시스템으로 이루어진다.

[0068] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 촉매 요소의 존재 하에 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 올레핀의 중합 방법에 관한 것이다.

[0069] 본 발명에 따른 중합은 "기상", "슬러리", "고압" 및 "용액" 중합으로 공지된 것을 비롯한 널리 공지된 임의의 올레핀 중합 공정으로 수행할 수 있다.

[0070] 기상 및 슬러리 공정에 있어서 지지된 촉매를 사용하는 것이 바람직한 반면, 용액 공정에 있어서는 비-지지된 촉매가 바람직하다.

[0071] 본 발명에 따른 중합 공정에는 올레핀, 예를 들어, 에틸렌 또는 프로필렌이 사용되고, 이와 공중합가능한 다른 단량체 (예컨대, 다른 올레핀, 바람직하게는 프로필렌, 부텐, 헥센 또는 옥텐, 및 임의로 디엔 예컨대, 헥사디

엔 이성질체, 비닐 방향족 단량체 예컨대, 스티렌 또는 시클릭 올레핀 단량체 예컨대, 노르보르넨)가 포함될 수 있다.

[0072] 본 발명에 따라 제조할 수 있는 폴리에틸렌 중합체는 통상적으로 60 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상의 에틸렌을 포함하고, 나머지 하나 이상의 C_{4-10} 알파 올레핀은 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 따라 제조되는 폴리에틸렌은 약 0.910 내지 0.935 g/mL의 밀도를 갖는 선형 저밀도 폴리에틸렌일 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 0.910 g/mL 미만의 밀도를 갖는 폴리에틸렌 (소위 극저밀도 및 초저밀도 폴리에틸렌)을 제조하는데 사용된다.

[0073] 본 발명의 방법은 또한 에틸렌, 프로필렌 및 임의로 하나 이상의 디올레핀 단량체 (디엔)의 엘라스토머성 공중합체 및 삼원공중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 일반적으로, 이러한 엘라스토머성 중합체는 약 40 내지 약 80 중량% 에틸렌, 바람직하게는 약 50 내지 75 중량% 에틸렌 및 상응하여 60 내지 20 중량%, 바람직하게는 50 내지 25 중량%의 프로필렌을 각각 함유할 것이다. 단량체, 통상적으로 프로필렌 단량체의 일부는 비-공액 디올레핀으로 교체될 수 있다. 디올레핀은 중합체의 10 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있으나, 통상적으로는 약 3 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 생성된 중합체는 40 내지 80 중량%의 에틸렌, 60 내지 20 중량%의 프로필렌 및 100 중량%의 중합체를 제공하는 10 중량% 이하의 디엔 단량체를 포함하는 조성물을 가질 수 있다. 디엔의 바람직하지만 비제한적인 예는 디시클로펜타디엔 (DCPD), 1,4-헥사디엔 (HD), 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB) 및 5-비닐-2-노르보르넨 (VNB)이다. 특히 바람직한 디엔은 ENB 및 VNB이다.

[0074] 본 발명의 방법에 따라 제조되는 중합체는 10,000 내지 5,000,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 바람직하게는, 중합체는 20,000 내지 1,000,000 g/mol, 더 바람직하게는 50,000 내지 300,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가진다.

[0075] 본 발명의 바람직한 중합 공정은 중간 압력 용액 공정에서의 신규한 촉매 시스템의 사용을 포함한다. 본원에서 사용되는, 용어 "중간 압력 용액 공정"은 20 내지 150℃ (특히 40 내지 120℃)의 조작 온도 및 3 내지 35 bar의 전압력에서 중합체를 위한 용매 중에서 수행되는 중합을 지칭한다. 본 공정에서 분자량을 제어하기 위해 수소를 사용할 수 있다. 최적의 촉매 요소 농도는 온도 및 단량체 농도와 같은 변수에 의해 영향을 받지만, 본 발명이 아닌 시험을 통해 빠르게 최적화시킬 수 있다.

[0076] 본 발명의 가장 바람직한 방법은 에틸렌 프로필렌 디엔 엘라스토머 (EPDM)의 중합을 위한 용액 공정이다. 이러한 공정은 불활성 탄화수소 용매 예컨대, C_{1-4} 알킬기 예컨대, 펜탄, 메틸 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 수소화 나프타에 의해 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C_{5-12} 탄화수소의 존재 하에서 수행된다.

[0077] 중합체의 제조를 위한 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 단량체는 반응기에 공급되기 전에 용매 중에 용해/분산될 수 있다. 기체성 단량체에 있어서, 반응 혼합물 중에 용해되도록 단량체를 반응기에 공급할 수 있다. 혼합하기 전에, 용매 및 단량체를 바람직하게는 정제하여 잠재적 촉매 독 예컨대, 물 또는 산소를 제거한다. 공급원료의 정제는 당업계의 표준 실행에 따르며, 예를 들어, 분자체, 알루미나 층 및 산소 제거 촉매가 단량체의 정제를 위해 사용된다. 용매 자체 (예, 메틸펜탄, 시클로헥산, 헥산 또는 톨루엔)는 바람직하게는 유사한 방식으로 처리된다.

[0078] 공급원료는 중합 반응기에 공급하기 전에 가열하거나 냉각시킬 수 있다. 부가적 단량체 및 용매를 제2 반응기에 첨가할 수 있고, 반응기(들)를 가열하거나 냉각시킬 수 있다.

[0079] 일반적으로, 촉매 요소 및 성분 예컨대, 스캐빈저 및 활성화제는 반응기에 별도의 용액으로 첨가하거나 반응기에 첨가하기 전에 예비혼합할 수 있다.

[0080] 중합 반응기 내에서의 체류 시간은 반응기의 설계 및 용량에 좌우될 것이다. 일반적으로 반응기는 반응물의 철저한 혼합을 달성하도록 하는 조건 하에서 조작되어야 한다. 일련의 두 반응기가 사용된다면, 50 내지 95 중량%의 최종 중합체가 제1 반응기 내에서 중합되고, 나머지는 제2 반응기 내에서 중합되는 것이 바람직하다. 또한, 이중 평행 반응기 셋업을 사용하는 것이 가능하다. 반응기에서 나갈 때, 통상적인 방식으로 용매가 제거되고 생성된 중합체가 완성된다.

[0081] 2개 초과의 중합 반응기를 사용하는 것 또한 본 발명의 범주 내에 있다.

[0082] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법으로 수득가능한 중합체에 관한 것이다.

[0083] 본 발명에 따른 방법의 장점은 에틸렌, 프로필렌, 에틸리덴 노르보르넨 및 비닐리덴 노르보르넨의 단량체 단위를 사용하는 공정이 에틸렌과 비교하여 비닐리덴 노르보르넨 및 에틸리덴 노르보르넨에 있어서 높은 상대적 공중합 속도를 나타낸다는 것이다. 이는 중합 공정 동안의 개선된 디엔 단량체 이용률을 가져오는 한편, 증가된 수준으로 도입된 에틸리덴 및/또는 비닐리덴 노르보르넨을 갖는 EPDM 중합체를 제공한다. 특히, 비닐리덴 노르보르넨의 높은 도입 수준은 상기 기재된 촉매 시스템의 예상치 않은 특징부이다.

[0084] 오로지 하나의 이중 결합에 의해 중합되는 비닐리덴 노르보르넨 비-공액 디올레핀의 높은 분율에 기인하여, 중합체는 경화에 이용가능한 비닐리덴 노르보르넨으로부터 유래되는 다수의 이중 결합을 포함한다. 비닐리덴 노르보르넨으로부터 유래되는 이중 결합이 높은 경화 속도를 제공하는 것으로 공지되어 있는데; 특히 과산화물 기재 경화 시스템이 사용되는 경우에 그러하다.

[0085] 이러한 이유로, 과산화물 경화 공정으로 제조함에 있어서, 바람직하게는 호스, 케이블 및 전선 피복, 프로파일 및 열가소성 가황물을 제조함에 있어서, 본 발명의 방법에 따라 제조한 중합체를 사용하는 것이 매우 바람직하다.

[0086] 아래에서, 본 발명은 하기 실시예 및 비교 실험을 기초로 더 자세히 설명될 것이나, 본 발명이 이에 제한되지는 않는다.

[0087] 일반적인 고려사항

[0088] 모든 실험은 슐렝크 (Schlenk) 라인 기법을 사용하여 질소 하에서 수행했다. 벤조페논 케틸을 지시약으로 사용하여 나트륨 칼륨 합금으로부터 디에틸 에테르 및 헥산을 증류 건조시켰다. 벤조페논 케틸을 지시약으로 사용하여 나트륨으로부터 톨루엔을 증류 건조시켰다. 모든 다른 시약은 공급받은 대로 정제하지 않고 사용했다.

[0089] 이후 참고를 위해서, 평행 압력 반응기 내에서 계내 (in situ) 제조된 촉매를 스크리닝하는 일반적인 절차는 고효율 실험에 대한 과학 문헌 [T. R. Boussie et al., Journal of the American Chemical Society, 2003, 125, 4306]에 기재되어 있다.

[0090] 실험에 사용된 평행 압력 반응기 (48-PPR)는 미국 특허 6,306,658에 자세히 기재되어 있다. 고온 크기 배제 크로마토그래피는 예를 들어, 미국 특허 6,175,409; 6,294,388; 6,260,407; 6,296,771 및 6,265,226에 기재된 바와 같은 자동화 고속 GPC 시스템을 사용하여 수행했다. 모든 분자량 데이터는 선형 폴리스티렌 기준물과 비교하여 측정했다. 고속 FT-IR은 브루커 에퀴녹스 55 +IR 스코프 II (Bruker Equinox 55 +IR Scope II) 상에서 반사 모드로 수행하여, 공중합체에 도입된 1-옥텐의 수준을 측정했다. 샘플은 증발 침착 기법을 통해 박막 포맷으로 제조했다. 1-옥텐 함량은 1378 및 4335 cm^{-1}에서의 피크 높이의 비율로부터 수득했다. 이러한 방법은 공지된 1-옥텐 함량의 범위를 갖는 에틸렌-1-옥텐 공중합체의 세트를 사용하여 보정했다.

[0091] 선택된 개수의 계내 생성된 촉매 시스템을 사용한 공중합은 다음과 같이 48-셀 평행 중합 반응기 (48-PPR) 내에서 수행했다:

[0092] 촉매 조성물의 주입 전 48-셀 중합 반응기의 준비:

[0093] 불활성 대기 건조 박스 내 48-셀 시믹스 (Symyx) PPR®의 각각의 반응기 용기에 미리-칭량한 유리 바이알 삽입물 (대략 12 ml 총 부피) 및 일회용 교반 패들을 장착했다. 그 후, 반응기를 폐쇄하고, 에틸렌 가스 (4.2 bar)로 플러싱시켰다. 에틸렌을 방출시킨 후, 각각의 반응기 용기를 에틸렌 대기압 하에 두었다. 0.15 mL의 1-옥텐, MMAO-3A (아크조 노벨 (AKZO Nobel)로부터의 개질된 메틸알루미녹산) 및 4-메틸-2,6-디-tert-부틸페놀 (BHT) (MMAO-3A:BHT 몰비 1:1로서 톨루엔 중 0.05 M)의 0.10 mL의 새로 제조한 혼합물 용액, 및 3.85 mL 톨루엔을 밸브를 통해 각각의 반응기 용기에 주입했다. 톨루엔/1-옥텐 혼합물을 5.6 bar에서 30초 동안 에틸렌 가스에 노출시켰다. 그 후, 온도를 90℃로 설정하고, 교반 속도를 600 rpm으로 설정했다. 온도를 90℃에서 10분 동안 평형시키고, 반응 용기내의 톨루엔/1-옥텐 혼합물을 10.5 bar의 증가된 에틸렌 압력에 노출시키고, 교반 속도를 800 rpm으로 설정했다. 중합 실험이 끝날 때까지 컴퓨터 제어를 이용하여 압력, 온도 및 교반 속도 설정을 유지했다.

[0094] 리간드-금속 전구체 조성물의 계내 제조:

[0095] 리간드 용액 및 금속 전구체 용액은 톨루엔 중 각각의 리간드 및 금속 전구체의 4.0 mM 용액이었다. 불활성 대기 건조 박스 내 각각의 1.4 mL 유리 바이알에 0.625 mL의 각각의 리간드 용액 및 0.625 mL의 금속 전구체 용액을 첨가했다. 생성된 용액 (리간드 대 금속 전구체 몰비가 1:1인 2.0 mM)을 80℃에서 2시간 동안 가열했다.

그 후, 0.10 mL 톨루엔을 각각의 유리 바이알에 첨가하여 가열 동안 증발에 의해 손실된 용매를 보충했다. 사용하기 전에 용액을 충분히 진탕했다.

[0096] 압력 반응기 용기 내로의 촉매 용액의 주입:

[0097] MMAO-3A 및 BHT의 0.24 mL의 새로 제조한 혼합물 용액 (MMAO-3A 대 BHT 몰비가 1:1인 톨루엔 중 0.25 M)을 새로운 1.4 mL 유리 바이알에 첨가했다. 약 20초 후, 0.06 mL의 리간드-금속 전구체 용액 (계내 착화로부터의 톨루엔 중 2.0 mM)을, MMAO-3A/BHT 용액을 함유하는 동일한 1.4 mL 유리 바이알에 첨가했다. 약 30초 후, 0.05 mL TBF20 (톨루엔 중 5.0 mM)을 MMAO-3A/BHT를 함유하는 동일한 1.4 mL 유리 바이알에 첨가하고, 리간드-금속 전구체 용액을 계내 착화시켰다. 추가로 30초 후, 1.0 mL 톨루엔을 상기 1.4 mL 유리 바이알에 첨가했다. 그 후, 상기 1.4 mL 바이알로부터의 0.08 mL의 혼합물 용액, 그에 바로 이어 0.82 mL의 톨루엔을 가압 반응 용기에 주입했다.

[0098] 중합 반응:

[0099] 10분 또는 미리 정해진 에틸렌 소비량에 도달할 때까지의 시간 중 짧은 시간 동안 중합 반응을 계속했다. 이러한 중합 반응 기간 동안, 온도 및 압력은 컴퓨터 제어를 통해 그의 미리 정해진 수준 (10.5 bar 압력, 90℃)에서 유지했다. 그 후, 반응기 용기로의 에틸렌 흐름을 중단시키고 압축된 공기 (14 bar 압력)를 반응기 용기에 30초 동안 도입하여 중합 반응을 켄칭시켰다. 온도가 약 70℃로 감소되도록 하고, 셀 내의 에틸렌 압력을 천천히 해제시켰다.

[0100] 생성물 후처리:

[0101] 그 후, 중합체 생성물 및 용매를 함유하는 유리 바이알 삽입물을 압력 셀로부터 꺼내고, 불활성 대기 건조 박스로부터 꺼냈다. 휘발성 요소를 원심분리 진공 증발기를 사용하여 제거했다. 대부분의 휘발성 요소가 증발된 후, 바이알 내용물을 승온 감압하에서 증발시켜 철저히 건조시켰다. 그 후, 바이알을 칭량하여 중합체 생성물의 수율을 측정했다. 그 후, 중합체 생성물을 고속 GPC 및 FTIR 분광법으로 분석하여 중합체 생성물 중에 도입된 1-옥텐 대 에틸렌의 비율을 결정했다.

[0102] 대규모 회분식 공중합을 2단계 인터미그 (Intermig) 교반기 및 배플이 장착된 2-리터 회분식 오토클레이브 내에서 수행했다. 반응 온도를 90℃로 설정하고, 라우다 (Lauda) 온도조절기로 조절했다. 공급물 스트림 (용매 및 단량체)을 다양한 흡수 매질과 접촉시켜 정제함으로써 촉매 사멸 불순물 예컨대, 물, 산소 및 극성 화합물을 제거했다. 중합하는 동안 에틸렌 및 프로필렌 단량체를 반응기의 가스 캡으로 연속적으로 공급했다 (80:40 부피비, 500 NL/h). 반응기의 압력은 배압 밸브를 사용하여 8 bar로 일정하게 유지시켰다.

[0103] 회분식 공중합 실험을 다음과 같이 수행했다: 질소의 불활성 대기 중에서, 반응기에 950 mL 펜타메틸 헵탄 (PMH), MAO (크롬프턴 (Crompton), 톨루엔 중 10 중량%) 및 BHT (Al:BHT 몰비 1:1)를 충전했다. 1350 rpm으로 교반하면서 반응기를 90℃로 가열했다. 반응기를 8 bar로 가압시키고, 소정의 비율의 에틸렌 및 프로필렌 하에서 15분 동안 컨디셔닝시켰다. 그 후, 촉매 요소를 반응기에 첨가하고 (MAO:촉매 몰비 = 3000), 촉매 용기를 50 mL PMH로 헹궜다. 트리틸 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트 (TBF20)를 사용하는 경우, 촉매를 첨가한 직후, 붕소:촉매 몰비 = 1 또는 2의 TBF20을 첨가했다. 10분 동안 중합한 후, 단량체 흐름을 중단시키고, i-프로판올 중 이르가녹스(Irganox)-1076의 용액이 담겨있는 2 L 에를렌마이어 플라스크에 용액을 조심히 붓고, 밤새 100℃에서 감압하에서 건조시켰다.

[0104] 화합물 Cp^*TiBz_3 (c4) (문헌 [M. Mena et al., Organometallics 1989, 8, 476]), $CpTiBz_3$ (c13) (문헌 [M. Mena et al., J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1986, 1119]), $Cp^*[2,6\text{-}F_2C_6H_3C(=N)N^iPr_2]TiMe_2$ (c1) (E. G. Ijpeij et al., WO 2005 090418), $Cp[(Me_2N)_2C=N]TiCl_2$ (CG2) (J. McMeeking et al., US 6,114,481), $Cp[1,3\text{-}(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)_2C_2H_4N_2C=N]TiCl_2$ (CI1) (문헌 [Kretschmer et al., Chem. Com. 2002, 608]) 및 $Cp^*[1,3\text{-}(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)_2C_2H_4N_2C=N]TiCl_2$ (CI7) (Kretschmer et al., WO02/070569)를 공개된 방법에 따라 제조했다.

[0105] 테트라메틸구아니딘 (m14) 및 모든 다른 화학물을 구입하고 수령한 대로 사용했다.

[0106] CG5: $Cp^*[(Me_2N)_2C=N]TiCl_2$의 합성.

[0107] ^{n}BuLi (6.25 mL, 10 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 톨루엔 (15 mL) 중 $(Me_2N)_2C=NH$ (1.15 g, 10 mmol)의 용액에 -78℃에서 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 실온으로 가온시키고, 추가로 30분 동안 교반했다. 그 후, 이 용액을 톨루엔 (50 mL) 중 Cp^*TiCl_3 (2.89 g, 10 mmol)의 용액에 -78℃에서 첨가했다. 혼합물을 교반하고 실온으로 가온시켰다. 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 톨루엔 (50 mL)으로 추출했다. 후속하여 여과, 진공 농축 및 -20℃에서의 결정화로 적색 결정을 수득했다. 수율: 1.77 g (48%). ^{1}H NMR (C_6D_6, 300 MHz): δ 1.98 (s, 15 H), 1.15 (s, 18 H) ppm.

[0108] CG5M: $Cp^*[(Me_2N)_2C=N]TiMe_2$의 합성.

[0109] 메틸마그네슘 브로마이드 (1.1 mL, 3.3 mmol, 디에틸 에테르 중 3 M 용액)를 톨루엔 (40 mL) 중 CG5 (0.4 g, 1.1 mmol)의 용액에 -78℃에서 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 실온으로 가온시키고, 추가로 30분 동안 교반했다. 건조되도록 증발시켜 오일을 수득하고, 이를 헥산으로 추출했다. 건조되도록 증발시켜 어두운 황색 고체를 수득했다. 수율: 0.25 g (69%). ^{1}H NMR (C_6D_6, 300 MHz): δ 2.47 (s, 12 H), 1.97 (s, 15H), 0.50 (s, 6 H) ppm. ^{13}C NMR (C_6D_6, 75 MHz): δ 12.0, 39.9, 44.6, 119.1, 157.0 ppm.

[0110] m12: $[(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)N(Et)]_2C=NH$의 합성.

[0111] N-에틸리덴-2,6-디메틸아닐린의 합성. 2,6-디메틸아닐린 (61.8 g, 0.51 mol)을 테트라히드로푸란 (500 mL) 중 아세트알데히드 (35.5 g, 0.81 mol)의 교반된 용액에 첨가했다. 실온에서 1일 동안 반응 혼합물을 교반한 후, 휘발성 물질을 진공에서 제거하고, 잔류물을 THF (500 mL) 중에 용해시키고, 생성된 용액에 아세트알데히드 (35.5 g)를 첨가하고, 반응 혼합물을 추가로 1일 동안 반응하도록 실온에 두었다. 기체 크로마토그래피 분석으로 측정시 2,6-디메틸아닐린의 전환율이 98%를 초과할 때까지 이러한 절차를 수회 반복했다. 수율: 76.7 g (102%).

[0112] N-에틸-2,6-디메틸아닐린의 합성. 나트륨 보로히드라이드 (19.0 g, 0.5 mol)를 소량씩 THF (150 mL) 및 메탄올 (150 mL) 중 N-에틸리덴-2,6-디메틸아닐린 (36.3 g, 0.247 mol)의 교반된 용액에 첨가했다. 반응은 발열반응이었고, 물/얼음 조를 사용하여 혼합물을 냉각시켰다. 나트륨 보로히드라이드의 첨가 후, 상기 조를 제거하고 혼합물을 추가로 30분 동안 반응하도록 두었다. 그 후, 물 (150 mL)을 반응 혼합물에 첨가하고, 그동안 혼합물을 교반하고 물/얼음 조를 사용하여 냉각시켰다. 휘발성 물질을 진공에서 제거하고, 수성층을 디클로로메탄 (3 x 150 mL)으로 추출하고, 합한 유기층을 황산나트륨으로 건조시켰다. 휘발성 물질을 여과 및 회전 증발시켜 목적하는 생성물을 수득했다. 수율: 36.4 g (99%).

[0113] N-에틸-N-시아노-2,6-디메틸아닐린의 합성. N-에틸-2,6-디메틸아닐린 (5.9 g, 39.6 mmol)을 톨루엔 (50 mL) 중 브로민화시아노겐 (2.1 g, 19.8 mmol)의 교반된 용액에 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 실온에서 반응하도록 두었고, 그동안 고체가 형성되었다. 30℃로의 약간의 온도 증가가 관찰되었다. 현탁액을 여과하고, 잔류물을 톨루엔 (3 x 25 mL)으로 세척했다. 조합된 여과물을 회전 증발로 건조되도록 증발시키고, 생성된 잔류물을 쿠겔로 (Kugelrohr) 증류 (0.2 mbar, 110-125℃)로 정제하여 갈색 오일을 수득했다. 수율: 3.09 g (90%). 여과 단계의 잔류물 (N-에틸-2,6-디메틸아닐린 히드로브로마이드)을 하기 합성 단계에서 사용했다.

[0114] 1,3-비스(2,6-디메틸페닐)-1,3-디에틸구아니딘의 합성. n-부틸리튬 (20.5 mL, 헥산 중 1.6 M, 32.8 mmol)을 헥산 (40 mL) 중 N-에틸-2,6-디메틸아닐린 히드로브로마이드 (3.8 g, 16.5 mmol)의 교반된 현탁액에 0℃에서 적가했다. 반응 혼합물을 1시간 동안 실온에서 교반하고, 후속하여 -80℃로 냉각시켰다. N-에틸-N-시아노-2,6-디메틸아닐린 (2.92 g, 16.8 mmol)을 -80℃에서 적가한 후, 반응 혼합물을 실온으로 천천히 가온시켰다. 생성된 반응 혼합물을 2시간 동안 실온에서 교반했고, 그동안 헥산 (60 mL) 및 THF (20 mL)를 첨가하여 균질 용액을 형성했다. 반응 혼합물을 물 (100 mL)로 켄칭시키고 세척했다. 유기층을 분리하고, 수성층을 디에틸 에테르 (100 mL)로 추출하고, 합한 유기층을 Na_2SO_4로 건조시켰다. 휘발성 물질의 여과 및 회전 증발로 목적하는 구아니딘을 황색 왁스질 물질로 수득했다. 수율: 5.3 g (99%).

[0115] N,N-디시클로헥실피페리딜구아니딘의 합성.

[0116] 디에틸 에테르 (63 mL) 중 디시클로헥실아민 (4.0 mL, 20 mmol) 및 트리에틸아민 (6 mL, 43 mmol)의 용액을 디에틸 에테르 (30 mL) 중 트리포스겐 (2.0 g, 6.7 mmol)의 교반된 용액에 실온에서 적가했다. 반응 혼합물을 환류 조건 하에 밤새 교반했다. 그 후, 디에틸 에테르 (37 mL) 중 피페리딘 (1.9 mL, 19 mmol) 및 트리에틸아민 (5.8 mL, 42 mmol)의 용액을 첨가했다. 반응 혼합물을 환류 온도에서 밤새 교반했다. 반응 혼합물을 여과하고, 여과물을 건조되도록 증발시켜, N,N-디시클로헥실피페리딜우레아를 황색 오일로 수득했다. 수율: 2.0 g (35%). 옥살릴 클로라이드 (1.0 mL, 12 mmol)를 디에틸 에테르 (30 mL) 중 우레아 (2.0 g, 6.9 mmol)의 교반된 용액에 첨가했다. 반응 혼합물을 환류 온도에서 5시간 동안 교반한 후, 건조되도록 증발시켰다. 암모니아 (3 mL, 21 mmol, 메탄올 중 7 M 용액)를 디에틸 에테르 (50 mL) 및 THF (5 mL) 중 생성된 고체의 용액에 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열하고 건조되도록 증발시켰다. 생성물 혼합물을 수산화나트륨 수용액으로 처리했다. 유기층을 디에틸 에테르로 추출하고, 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 여과하고 건조되도록 증발시켜 목적하는 구아니딘을 황색 고체로 수득했다. 수율: 1.76 g (87%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 1.18-1.89 (m 20 H), 3.03 (m, 6 H) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 25.2, 26.1, 26.2, 32.4, 49.0, 57.8, 165.2 ppm.

[0117]

[0118] CG11: $Cp[(^cC_6H_{10})_2NC(=N)NC_5H_{10}]TiCl_2$의 합성.

[0119] ^{n}BuLi (4.9 mL, 7.8 mmol, 헥산 중 1.6 M)을 THF (38 mL) 중 N,N-디시클로헥실피페리딜구아니딘 (2.2 g, 7.5 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 추가 1시간 동안 교반했다. 그 후, 이 용액을 THF (23 mL) 중 $CpTiCl_3$ (1.66 g, 7.6 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 실온으로 가온시키고, 1일 동안 교반했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 여과, 진공 농축시키고, 저온에서 톨루엔-헥산 혼합물로부터 결정화하여 목적하는 화합물을 오렌지색 결정으로 수득했다. 수율: 3.18 g (84%). ^{1}H NMR (C_7D_8, 300 MHz): δ 1.12-1.91 (m 20 H), 3,27 (m, 10 H), 6.51 (s, 5 H) ppm. ^{13}C NMR (C_7D_8, 75 MHz): δ 25.6, 26.5, 27.5, 32.6, 49.5, 58.0, 121.6 ppm.

[0120]

[0121] CG12: $Cp^*[(^cC_6H_{10})_2NC(=N)NC_5H_{10}]TiCl_2$의 합성.

[0122] ^{n}BuLi (3.2 mL, 5.1 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 THF (25 mL) 중 N,N-디시클로헥실피페리딜구아니딘 (1.54 g, 5.3 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 추가 1시간 동안 교반했다. 그 후, 이 용액을 THF (16 mL) 중 Cp^*TiCl_3 (1.53 g, 5.3 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 1일 동안 교반했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 여과, 진공 농축시키고, 저온에서 톨루엔-헥산 혼합물로부터 결정화시켜 목적하는 화합물을 오렌지색 결정으로 수득했다. 수율: 0.58 g (20%). ^{1}H NMR (C_7D_8, 300 MHz): δ 1.21-2.19 (m, 20 H), 2.24 (s, 15 H), 2.89 (m, 10 H), 3.05 (m, 2 H) ppm. ^{13}C NMR (C_7D_8, 75 MHz): δ 13.3, 25.0, 25.9, 26.8, 32.1, 48.7, 57.3, 134.4 ppm.

[0123]

[0124] N,N,N',N'-테트라페닐구아니딘의 합성.

[0125] THF (62 mL) 중 디페닐아민 (3.05 g, 18 mmol) 및 트리에틸아민 (6 mL, 43 mmol)의 용액을 THF (37 mL) 중 트리포스겐 (1.99 g, 6.7 mmol)의 교반된 용액에 실온에서 적가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열했다. 그 후, THF (37 mL) 중 디페닐아민 (3.1 g, 18 mmol) 및 트리에틸아민 (5.8 mL, 42 mmol)의 용액을 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 온도에서 교반했다. 반응 혼합물을 여과하고 여과물을 건조되도록 증발시켜, 테트라페닐우레아를 황색 고체로 수득했다. 수율: 6.0 g (91%). 옥살릴 클로라이드 (1.8 mL, 21 mmol)를 디에틸 에테르 (65 mL) 중 우레아 (6.0 g, 16 mmol)의 교반된 용액에 첨가했다. 반응 혼합물을 환류에서 2일 동안 교반한

후, 건조되도록 증발시켰다. 메탄올 중 암모니아 (5 mL, 35 mmol, 7 M)의 용액을 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열하고, 건조되도록 증발시켰다. 생성물을 수산화나트륨 수용액으로 수회 처리하여 중화시키고 염화암모늄으로부터 정제했다. 유기층을 추출하고 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 저온에서 디에틸 에테르로부터 결정화시켜 목적하는 구아니딘을 백색 고체로 수득했다. 수율: 2.0 g (33%). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 121.4, 126.7, 128.6, 140.3, 164.5 ppm.

[0126] CG19: $Cp[Ph_2NC(=N)NPh_2]TiCl_2$의 합성.

[0127] ^{n}BuLi (1.7 mL, 2.6 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 THF (25 mL) 중 N,N,N',N'-테트라페닐구아니딘 (0.42 g, 2.5 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 추가 1시간 동안 교반했다. 그 후 이 용액을 THF (15 mL) 중 $CpTiCl_3$ (0.56 g, 2.5 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 1일 동안 교반했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 고온의 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 여과, 진공 농축시키고, 저온에서 톨루엔-헥산 혼합물로부터 결정화시켜 목적하는 화합물을 오렌지색 결정으로 수득했다. 수율: 0.62 g (45%). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 6.54 (s, 5 H), 6.80-7.40 (m, 20 H) ppm. ^{13}C

[0128] NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ 120.3, 126.5, 127.2, 128.4, 140.9, 161.5 ppm.

[0129] CG15: $Cp^{*}[Ph_2NC(=N)NPh_2]TiCl_2$의 합성.

[0130] ^{n}BuLi (1.7 mL, 2.7 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 THF (12 mL) 중 N,N,N',N'-테트라페닐구아니딘 (0.98 g, 2.7 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 추가 1시간 동안 교반했다. 그 후 이 용액을 THF (15 mL) 중 $Cp^{*}TiCl_3$ (0.72 g, 2.5 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 1일 동안 환류 가열했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 고온의 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 여과, 진공 농축시키고, 저온에서 톨루엔-헥산 혼합물로부터 결정화시켜 목적하는 화합물을 암적색 결정으로 수득했다. 수율: 0.65 g (42%). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 6.54 (s, 5

[0131] H), 6.80-7.40 (m, 20 H) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ 13.3, 117.7, 126.5, 128.4, 129.3, 135.0 ppm.

[0132] N,N-디이소프로필-N'-메틸-N'-이소부틸구아니딘의 합성.

[0133] THF (64 mL) 중 디이소프로필아민 (2.6 mL, 19 mmol) 및 트리에틸아민 (5.8 mL, 36 mmol)의 용액을 THF (36 mL) 중 트리포스겐 (1.99 g, 6.7 mmol)의 교반된 용액에 실온에서 적가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열했다. 그 후, THF (35 mL) 중 N-메틸이소부틸아민 (2.2 mL, 18 mmol) 및 트리에틸아민 (5.5 mL, 40 mmol)의 용액을 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 온도에서 교반했다. 반응 혼합물을 여과하고 여과물을 건조되도록 증발시켜, N-디이소프로필-N'-메틸-N'-이소부틸우레아를 황색 오일로 수득했다. 수율: 3.6 g (85%). 옥살릴 클로라이드 (1.5 mL, 17 mmol)를 디에틸 에테르 (65 mL) 중 우레아 (3.6 g, 17 mmol)의 교반된 용액에 첨가했다. 반응 혼합물을 2일 동안 실온에서 교반한 후, 건조되도록 증발시켰다. 메탄올 중 암모니아 (6.4 mL, 45 mmol, 7 M)의 용액을 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열하고, 건조되도록 증발시켰다. 생성물을 수산화나트륨 수용액으로 수회 처리하여 중화시키고 염화암모늄으로부터 정제했다. 유기층을 추출하고 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 건조되도록 증발시켜 목적하는 구아니딘을 갈색 오일로 수득했다. 수율: 3.0 g (82%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 0.80 (d, 6 H), 1.20 (d, 12 H), 1.8 (sept, 1

[0134] H), 2.66 (s, 3 H), 2.83 (d, 2 H), 3.52 (sept, 1 H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 19.1, 20.7, 25.6, 36.8, 46.4, 57.2, 164.7 ppm.

[0135] CG13: $Cp[Me^{i}BuNC(=N)N^{i}Pr_2]TiCl_2$의 합성.

[0136] ^{n}BuLi (2.4 mL, 3.8 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 THF (37 mL) 중 N,N-디이소프로필-N'-메틸-N'-이소부틸구아니딘

(1.06 g, 5.0 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 추가 1일 동안 교반했다. 그 후 이 용액을 THF (15 mL) 중 $CpTiCl_3$ (1.11 g, 5.1 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 1일 동안 교반했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 여과, 진공 농축시키고, 저온에서 톨루엔-헥산 혼합물로부터 결정화시켜 목적하는 화합물을 암갈색 고체로 수득했다. 수율: 0.76 g (39%). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 0.84 (d, 6 H), 1.20 (d, 12 H), 1.83 (sept, 1 H), 2.65 (s, 3 H), 2.82 (d, 2 H), 3.56 (sept, 2 H), 6.62 (s, 5 H) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ 20.0, 21.6, 26.7, 37.7, 47.4, 58.2, 119.3 ppm.

[0137]

[0138] CG17: $Cp^*[Me^iBuNC(=N)N^iPr_2]TiCl_2$의 합성.

[0139] ^{n}BuLi (2.4 mL, 3.8 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 THF (37 mL) 중 N,N-디이소프로필-N'-메틸-N'-이소부틸구아니딘 (1.06 g, 5.0 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 추가 1일 동안 교반했다. 그 후 이 용액을 THF (15 mL) 중 $CpTiCl_3$ (1.11 g, 5.1 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 1일 동안 교반했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 여과, 진공 농축시키고, 저온에서 톨루엔-헥산 혼합물로부터 결정화시켜 목적하는 화합물을 암갈색 고체로 수득했다. 수율: 0.76 g (39%). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 0.84 (d, 6 H), 1.24 (d, 12 H), 1.83 (sept, 1 H), 2.24 (s, 15 H), 2.36 (s, 3 H), 2.87 (m, 1 H) 3.58 (m, 1 H) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ 13.3, 14.4, 20.0, 26.7, 37.8, 58.3, 134.3, 166.4 ppm.

[0140]

[0141] N,N,N',N'-테트라시클로헥실구아니딘의 합성.

[0142] THF (64 mL) 중 디시클로헥실아민 (3.9 mL, 19 mmol) 및 트리에틸아민 (6 mL, 43 mmol)의 용액을 THF (35 mL) 중 트리포스겐 (1.99 g, 6.7 mmol)의 교반된 용액에 실온에서 적가했다. 반응 혼합물을 밤새 교반했다. 그 후, THF (37 mL) 중 디시클로헥실아민 (3.9 mL, 18 mmol) 및 트리에틸아민 (6 mL, 43 mmol)의 용액을 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 온도에서 교반했다. 반응 혼합물을 여과하고 여과물을 건조되도록 증발시켜, 테트라시클로헥실우레아를 황색 고체로 수득했다. 수율: 4.5 g (65%). 디클로로메탄 중 옥살릴 클로라이드 (1.1 mL, 13 mmol)의 용액을 THF (50 mL) 중 우레아 (4.5 g, 11 mmol)의 교반된 용액에 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열한 후, 건조되도록 증발시켰다. 메탄올 중 암모니아 (5 mL, 35 mmol, 7 M)의 용액을 THF (40 mL) 중 형성된 고체의 용액에 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열하고, 건조되도록 증발시켰다. 생성물을 수산화나트륨 수용액으로 중화시키고 처리했다. 유기층을 디에틸 에테르로 추출하고, 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 헥산으로부터 결정화하여 목적하는 구아니딘을 갈색 고체로 수득했다. 수율: 2.9 g (64%). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 25.4, 26.2, 31.8, 58.0, 156.2 ppm.

[0143] CG18: $Cp[Cy_2NC(=N)NCy_2]TiCl_2$의 합성.

[0144] ^{n}BuLi (0.9 mL, 1.4 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 THF (14 mL) 중 N,N,N',N'-테트라시클로헥실구아니딘 (0.59 g, 1.3 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 2시간 동안 교반했다. 그 후 이 용액을 THF (10 mL) 중 $CpTiCl_3$ (0.29 g, 1.3 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 4일 동안 교반했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 고온의 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 여과, 진공 농축시키고, 저온에서 톨루엔-헥산 혼합물로부터 결정화시켜 목적하는 화합물을 갈색 고체로 수득했다. 수율: 0.41 g (56%). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 1.24-1.75 (m, 40 H), 2.75 (m, 4 H), 6.54 (s, 5 H) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ 25.4, 26.4, 32.0, 58.1, 120.3 ppm.

[0145]

[0146] CG20: $Cp^*[Cy_2NC(=N)NCy_2]TiCl_2$의 합성.

[0147] ^{n}BuLi (1.65 mL, 2.6 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 THF (13 mL) 중 N,N,N',N'-테트라시클로-헥실구아니딘 (1.01 g,

2.6 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 밤새 교반했다. 그 후 이 용액을 THF (8 mL) 중 Cp^*TiCl_3 (0.75 g, 2.6 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 밤새 환류 가열했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 고온의 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 여과, 진공 농축시키고, 저온에서 톨루엔-헥산 혼합물로부터 결정화시켜 목적하는 화합물을 적색 결정으로 수득했다. 수율: 0.57 g (34%). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 0.89-1.75 (m, 40

[0148] H), 2.35 (s, 15 H), 2.77 (m, 4 H) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ 13.4, 25.4, 26.4, 32.0, 58.1, 138.7 ppm.

[0149] N-메틸-N-이소부틸-N',N'-디시클로헥실-구아니딘의 합성.

[0150] THF (64 mL) 중 디시클로헥실아민 (3.6 mL, 18 mmol) 및 트리에틸아민 (5.6 mL, 40 mmol)의 용액을 THF (35 mL) 중 트리포스겐 (1.98 g, 6.7 mmol)의 교반된 용액에 실온에서 적가했다. 반응 혼합물을 밤새 교반했다. 그 후, THF (35 mL) 중 N-메틸이소부틸아민 (2.2 mL, 18 mmol) 및 트리에틸아민 (5.5 mL, 40 mmol)의 용액을 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 온도에서 교반했다. 반응 혼합물을 여과하고 여과물을 건조되도록 증발시켜, N-메틸-N-이소부틸-N',N'-디시클로헥실우레아를 어두운 황색 오일로 수득했다. 수율: 4.8 g (90%). 옥살릴 클로라이드 (8 mL, 16 mmol, 디클로로메탄 중 2 M 용액)을 THF (65 mL) 중 우레아 (4.8 g, 16 mmol)의 교반된 용액에 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열하고, 건조되도록 증발시켰다. 메탄올 중 암모니아 (7 mL, 49 mmol, 메탄올 중 7 M 용액)를 THF 중 형성된 고체의 현탁액에 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열하고, 건조되도록 증발시켰다. 생성물을 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 중화시키고 정제했다. 유기층을 디에틸 에테르로 추출하고, 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 건조되도록 증발시켜 목적하는 구아니딘을 갈색 오일로 수득했다. 수율: 2.95 g (75%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 0.80 (d, 6 H), 1.20

[0151] (d, 12 H), 1.8 (sept, 1 H), 2.7 (s, 3 H), 2.83 (d, 2 H), 3.52 (sept, 1 H) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 19.1, 20.7, 25.6, 36.8, 46.4, 57.2, 164.7 ppm.

[0152] CG23: $Cp[Me^iBuNC(=N)NCy_2]TiCl_2$의 합성.

[0153] ^{n}BuLi (1.6 mL, 2.5 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 THF (13 mL) 중 N-메틸-N-이소부틸-N',N'-디시클로헥실구아니딘 (1.06 g, 5.0 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 4시간 동안 교반했다. 그 후 이 용액을 THF (10 mL) 중 $CpTiCl_3$ (0.54 g, 2.5 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 밤새 교반했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 고온의 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 진공 농축시켜 목적하는 화합물을 암갈색 고체로 수득했다. 수율: 0.18 g (16%). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 0.83 (d, 6 H),

[0154] 1.21-1.77 (m, 20 H), 2.19 (m, 1 H), 2.66 (s, 3 H), 2.81 (d, 2 H), 3.07 (m, 2 H), 6.54-7.07 (m, 5 H) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ 19.2, 24.3, 25.9, 28.6, 31.3, 37.0, 56.5, 57.5, 119.5 ppm.

[0155] CG24: $Cp^*[Me^iBuNC(=N)NCy_2]TiCl_2$의 합성.

[0156] ^{n}BuLi (1.33 mL, 2.5 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 THF (12 mL) 중 N-메틸-N-이소부틸-N',N'-디시클로헥실구아니딘 (0.74 g, 2.5 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 밤새 교반했다. 그 후 이 용액을 THF (10 mL) 중 Cp^*TiCl_3 (0.73 g, 2.5 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 수일 동안 교반했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 고온의 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 여과, 진공 농축시키고 건조되도록 증발시켜 어두운 색의 분말을 수득했다. 수율: 0.52 g (38%). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ

0.83 (d, 6 H), 1.26-1.77 (m, 20 H), 2.24 (s, 15 H), 2.65 (s, 3 H), 2.83 (d, 2 H) ppm. ^{13}C

[0157] NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ 13.3, 20.0, 25.9, 27.8, 32.2, 37.8, 57.3, 58.3, 134.3 ppm.

[0158] N,N'-디이소부틸-N,N-디메틸구아니딘의 합성.

[0159] THF (60 mL) 중 N-메틸이소부틸아민 (2.2 mL, 18 mmol) 및 트리에틸아민 (5.5 mL, 39 mmol)의 용액을 THF (37 mL) 중 트리포스겐 (1.98 g, 6.7 mmol)의 교반된 용액에 실온에서 적가했다. 반응 혼합물을 밤새 교반했다. 그 후, THF (35 mL) 중 N-메틸이소부틸아민 (2.2 mL, 18 mmol) 및 트리에틸아민 (5.5 mL, 40 mmol)의 용액을 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 온도에서 교반했다. 반응 혼합물을 여과하고 여과물을 건조되도록 증발시켜, N-메틸-N-이소부틸-N',N'-디시클로헥실우레아를 오렌지색 오일로 수득했다. 수율: 3.3 g (92%). 옥살릴 클로라이드 (1.45 mL, 17 mmol)를 THF (70 mL) 중 우레아 (3.3 g, 16 mmol)의 교반된 용액에 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열하고, 건조되도록 증발시켰다. 메탄올 중 암모니아 (7 mL, 49 mmol, 메탄올 중 7 M 용액)를 THF 중 형성된 고체의 현탁액에 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열하고, 건조되도록 증발시켰다. 생성물을 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 중화시키고 정제했다. 유기층을 디에틸 에테르로 추출하고, 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 건조되도록 증발시켜 목적하는 구아니딘을 갈색 오일로 수득했다. 수율: 2.78 g (82%).

[0160] ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 0.74 (d, 12 H), 1.76 (sept, 2 H), 2.66 (s, 6 H), 2.85 (d, 4 H) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 19.8, 26.3. 37.1, 57.6, 165.6 ppm.

[0161] CG21: $Cp^*[Me^iBuNC(=N)NMe^iBu]TiCl_2$의 합성.

[0162] ^{n}BuLi (1.6 mL, 2.5 mmol, 헥산 중 1.6 M)를 THF (13 mL) 중 N,N'-디이소부틸-N,N-디메틸구아니딘 (0.51 g, 2.5 mmol)의 용액에 0℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 4시간 동안 교반했다. 그 후 이 용액을 THF (8 mL) 중 Cp^*TiCl_3 (0.72 g, 2.5 mmol)의 용액에 -80℃에서 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온시키고, 밤새 교반했다. 생성된 현탁액을 건조되도록 증발시키고, 잔류물을 고온의 톨루엔으로 추출했다. 후속하여 진공 농축시켜 목적하는 화합물을 오렌지색 분말로 수득했다. 수율: 0.40 g (35%).

[0163] ^1H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 0.84 (d, 12 H) 1.86 (m, 2 H), 2.24 (s, 15 H),

2.75 (s, 6 H), 2.93 (d, 4 H) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz): δ 13.3, 19.9, 26.7,

[0164] 37.3, 57.9, 134.3 ppm.

[0165] CG21M: $Cp^*[Me^iBuNC(=N)NMe^iBu]TiMe_2$의 합성.

[0166] 메틸마그네슘 브로마이드 (0.9 mL, 2.6 mmol, 디에틸 에테르 중 3 M 용액)를 톨루엔 (7.5 mL) 중 CG21M (0.6 g, 1.3 mmol)의 용액에 -78℃에서 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 실온으로 가온시키고, 밤새 교반했다. 건조되도록 증발시켜 오일을 수득하고 이를 헥산으로 추출했다. 건조되도록 증발시킨 후 황색 분말을 수득했다. 수율: 0.37 g (69%). ^1H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 0.39 (s, 6 H), 0.92 (d, 11 H), 2.09 (s,

[0167] 15 H), 2.25 (s, 6 H), 2.47 (d, 4 H) ppm.

[0168] **에틸렌 및 1-옥텐의 공중합.**

[0169] 실시예 1 및 2

[0170] 촉매 시스템의 제조 및 또한 공중합 반응을 상기 기재된 평행 중합 장치 절차에 따라, 기재된 바와 같이 활성화제 및 스캐빈저의 존재 하에서 리간드 m12 및 m14의 용액과 금속 화합물 c4의 용액의 계내 반응으로 수행했다. 중합 결과는 표 1에 제시되어 있다.

표 1

에틸렌/1-옥텐 공중합 실험의 결과

실시예 번호	리간드	촉매 요소	촉매 적재량 (nmol)	시간 (s)	수율 (mg)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	1-옥텐 (mol%)	생산성 (ppm Ti)
1	m12	c4	1.5	602	38	2456	2.1	6.7	1.92
2	m14	c4	1.2	600	40	1545	2.4	4.8	1.44
조성물 A	0	c4	10	623	103	323	2.5	4.5	4.65
조성물 B	m12	c13	3	601	2	n.d.	n.d.	n.d.	59.85
조성물 C	m14	c13	3	600	3	n.d.	n.d.	n.d.	47.88

n.d. = 측정불가

[0171]

[0172] 구아니딘 리간드 m12 및 m14와 금속 화합물 c4로부터 형성된, 펜타메틸시클로펜타디에닐 리간드를 지니는 촉매 시스템은 본 발명에 따라 효율적인 에틸렌/1-옥텐 공중합 촉매를 생성했다.

[0173] 비교 실험 A

[0174] 금속 화합물 c4로부터 형성된 촉매 시스템을 구아니딘 리간드의 부재 하에 실시예 1의 중합 절차 및 조건에 따라 평가했다. 중합 결과는 표 1에 제시되어 있다. 구아니딘 리간드 m12 및 m14를 포함하는 촉매 요소를 포함하는 촉매 시스템 (표 1 , 실시예 1 및 2)이, 구아니디네이트 리간드가 부재하는 촉매 시스템보다 우수한 생산성을 지니고, 보다 높은 분자량의 공중합체를 제공한다는 것을 확인할 수 있다.

[0175] 비교 실험 B 및 C

[0176] 금속 화합물 c13으로부터 형성된 촉매 시스템을 각각 실시예 1 및 2의 중합 절차 및 조건에 따라 평가했다. 중합 결과는 표 1에 제시되어 있다 (비교 실험 B 및 C).

[0177] 형성된 촉매 시스템은 선행 기술에 공지된 바와 같이 비효율적인 에틸렌/1-옥텐 공중합 촉매이고, 이는 본 발명의 일부가 아니다.

[0178] **에틸렌 및 프로필렌의 공중합.**

[0179] 실시예

[0180] 실시예 3, 7, 8, 9, 10 및 11로서 보고된 상기한 촉매 요소를 사용하여 상기한 회분식 절차에 따라 공중합 반응을 수행했다. 중합 결과를 표 2에 제시한다.

[0181] 비교 실험

[0182] 사용된 촉매 요소가 치환되지 않은 Cp 리간드를 갖는 것만 달리하여 실시예 3, 7, 8, 9, 10 및 11과 동일한 실험을 수행했다 (각각 D, G, H, I, J, K). 보다 낮은 활성은 촉매 요소의 증가된 사용량으로 보충해야 했다. 중합 결과를 표 2에 제시한다.

표 2

에틸렌 프로필렌 공중합 실험의 결과

실시예 번호	촉매 요소	촉매 (μmol)	Al/Ti (몰)	TBF20/Ti (몰)	C3/C2 (몰)	수율 (g)	생산성 (ppm Ti)	C2 (중량%)	IV (dL/g)
3	CG05	0.40	1125	2	80/40	12.81	1.50	50.1	10.1
4	CG05M	0.20	2250	2	80/40	12.82	0.75	n.d	n.d
조성물 D	CG02	0.40	1125	2	80/40	0.76	25.20	n.d.	n.d
5	CG21	0.50	1000	2	50/50	13.42	1.78	52.1	1.2
6	CG21M	0.07	7143	2	50/50	10.28	0.33	n.d	n.d
조성물 E	CI01	0.20	2250	0	80/40	15.06	0.64	n.d	n.d
조성물 F	CI07	0.20	2250	0	80/40	14.73	0.65	n.d	n.d
7	CG12	0.10	5000	2	80/20	2.11	2.27	48.7	4.78
조성물 G	CG11	2.00	1000	1	80/40	1.53	62.59	n.d	n.d
8	CG15	0.30	1667	2	50/50	4.32	3.33	51.8	1.42
조성물 H	CG19	2.00	1000	2	50/50	2.87	33.37	n.d	n.d
9	CG17	0.30	1000	2	50/50	4.15	3.46	n.d	1.37
조성물 I	CG13	2.00	1000	1	80/40	1.35	70.93	n.d	n.d
10	CG20	0.50	1000	2	50/50	11.89	2.01	n.d	1.12
조성물 J	CG18	2.00	1000	2	50/50	2.06	46.49	n.d	n.d
11	CG24	0.50	1000	2	50/50	15.09	1.59	50.6	1.17
조성물 K	CG23	2.00	1000	2	50/50	8.42	11.37	n.d	3.15

n.d. = 측정불가

[0183]

[0184] 표 2에 제시된 중합 결과는 시클로펜타디에닐 구아니디네이트 티타늄 촉매 요소가 본 발명에 따른 펜타메틸시클로펜타디에닐 리간드 (실시예 3, 7, 8, 9, 10 및 11)를 포함할 때, 에틸렌 프로필렌 공중합을 위한 효율적인 촉매 시스템이 수득됨을 나타낸다. 치환되지 않은 시클로펜타디에닐 리간드를 갖는 촉매 요소를 포함하는 촉매 시스템 (비교 실험 D, G, H, I, J 및 K)은 상기 인용된 선행 기술에 공지된 바와 같이 불량한 중합 결과를 초래한다.

[0185] 비교 실험 E 및 F

[0186] 촉매 요소 CI1 및 CI7을 지니는 이미노이미다졸리딘을 사용한 에틸렌 프로필렌 공중합 실험은 회분식 방법에 따라 수행했다. 중합 결과를 표 2에 제시한다.

[0187] 형성된 이미노이미다졸리딘 기재 촉매 시스템이 선행 기술에 공지된 바와 같이 효율적인 에틸렌/프로필렌 공중합 촉매임을 확인할 수 있다. 치환된 시클로펜타디에닐 유도체의 도입 (CI7, 비교 실험 F)은, 치환되지 않은 시클로펜타디에닐 유도체 (CI1, 비교 실험 E)와 비교시, 생산성에 부정적인 영향을 준다. 선행 기술로부터의 이러한 거동은, 촉매 요소 중의 치환된 시클로펜타디에닐 리간드의 도입이 상기 기재된 바와 같이 촉매 시스템의 개선된 생산성을 초래하는 본 발명과 크게 대조적이다.

[0188] 실시예 4 및 6

[0189] 펜타메틸시클로펜타디에닐 구아니디네이트 티타늄 촉매 요소의 디메틸 형태를 이용하는 에틸렌 프로필렌 공중합 실험을 실시예 4 및 6에서 수행했다. 촉매 요소 CG5M 및 CG21M의 사용은, 각각 실시예 3 및 5로부터의 해당 디클로로 촉매 요소와 비교시, 중합 활성의 추가적 개선을 나타낸다.

[0190] **에틸렌, 프로필렌, ENB 및 VNB의 공중합.**

[0191] 실시예 12

[0192] 공중합을 아래 사항만 변화시켜 실시예 3 (촉매 요소 CG5)에 따라 회분식 중합 반응기 내에서 수행했다: 용매 (PMH)는 ENB (0.7 mL) 및 VNB (0.7 mL)를 함유하였고, 가압 반응기 안으로 촉매를 주입한 직후, 트리페닐메틸륨 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 (붕소:촉매 몰비 = 2)를 첨가하였고, C3/C2의 공급 몰비는 2였다. 중합 결과를 표 3에 제시한다.

표 3

에틸렌/프로필렌/VNB/ENB 실험의 결과

실시예 번호	촉매 요소	촉매 적재량 (μmol)	수율 (g)	C2 (중량%)	ENB (중량%)	VNB (중량%)	생산성 (ppm Ti)
12	CG5	0.40	5.91	47.8	1.42	0.96	3.24
조성물 L	c1	0.10	12.57	48.4	1.08	0.75	0.38

[0193]

[0194] 비교 실험 L

[0195] c1을 촉매 요소로서 사용한 것만 달리하여 실시예 4와 동일한 실험을 수행했다. 중합 결과를 표 3에 제시한다.

[0196] 표 3에 제시된 결과 (실시예 12 및 비교 실험 L)의 비교에서, 본 발명에 따른 촉매 시스템 (CG5)은, 참조 촉매 c1 (비교예 L)보다, ENB 및 VNB의 도입에 있어서 증가된 친화도를 나타낸다. 이는 증가된 수준의 공중합된 디엔 예컨대, ENB 및 VNB를 갖는 에틸렌-프로필렌 디엔 삼원공중합체의 보다 효율적인 생산 공정을 가능하게 하는 본 발명의 추가적 장점을 나타낸다.