(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월31일
(11) 등록번호 10-1060985
(24) 등록일자 2011년08월25일

(51) Int. Cl.
C08F 10/08 (2006.01) *C08F 4/642* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7021497
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년05월07일
심사청구일자 2009년04월27일
(85) 번역문제출일자 2005년11월11일
(65) 공개번호 10-2006-0009330
(43) 공개일자 2006년01월31일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/005078
(87) 국제공개번호 WO 2004/099269
국제공개일자 2004년11월18일
(30) 우선권주장
03101304.8 2003년05월12일
유럽특허청(EPO)(EP)
60/478.099 2003년06월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2003000706 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바젤 폴리올레핀 게엠베하
독일 50389 베셀링 브륄러 스트라쎄 60
(72) 발명자
레스코니 루이지
이탈리아 이-44100 페라라 비아 팔레스트로 101
(74) 대리인
특허법인코리아나

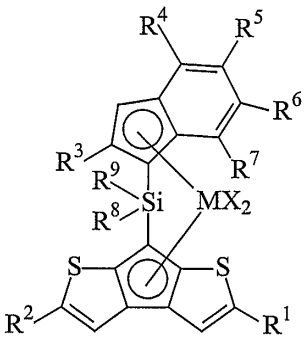
전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 김선아

(54) 1-부텐의 중합 방법

(57) 요 약

임의로는 30 몰% 이하의 에틸렌, 프로필렌 또는 화학식 CH_2=CHT (식 중, T 는 C_3-C_{10} 알킬이다) 의 알파올레핀과 함께, 화학식 I 의 메탈로센 화합물:

[화학식 I]



(I)

[식 중, M 은 전이 금속의 원소이며;

X 는 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄화수소기이며;

R^1, R^2, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9 는 수소 원자 또는 탄화수소기이며;

단, 하나 이상의 R^6 또는 R^7 은 C_1-C_{20} 알킬기이고, R^3 및 R^4 는 C_1-C_{20} 알킬기이다];

및 알루목산 및/또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물과 접촉시킴으로써 수득가능한 촉매계의 존재 하에서의 1-부텐의 중합 방법.

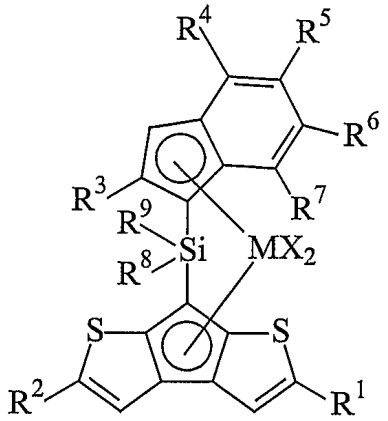
특허청구의 범위

청구항 1

하기 (A) 및 (B) 를 접촉시켜 수득가능한 촉매계의 존재 하에, 1-부텐의 중합, 또는 1-부텐과 에틸렌, 프로필렌 또는 화학식 CH_2=CHT (식 중, T 는 C_3-C_{10} 알킬기이다) 의 알파-올레핀과의 공중합을 수행하는 것을 포함하는, 1-부텐 중합체의 제조 방법:

(A) 하기 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물:

[화학식 (I)]



(I)

[식 중:

M 은 원소의 주기율표의 3 족, 4 족 또는 란탄족 또는 악티늄족에 속하는 것으로부터 선택되는 전이 금속의 원자이며;

X 는, 상동이거나 또는 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 R, OR, OR'O, OSO_2CF_3, OCOR, SR, NR_2 또는 PR_2 기 (식 중, R 은, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_6-C_{20}-아릴, C_7-C_{20}-알킬아릴 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬 라디칼이며; R' 은 C_1-C_{20}-알킬리덴, C_6-C_{20}-아릴리덴, C_7-C_{20}-알킬아릴리덴, 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬리덴 라디칼이다) 이며;

R^1, R^2, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9 은, 상동이거나 또는 상이하며, 수소 원자, 또는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_6-C_{20}-아릴, C_7-C_{20}-알킬아릴 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬 라디칼이고;

단, 하나 이상의 R^6 또는 R^7 는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이며;

R^3 및 R^4 는, 상동이거나 또는 상이하며, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이다]; 및

(B) 알루목산 또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 화학식 (I) 의 메탈로센에서 R^3, R^4 및 R^7 은 서로 동일 또는 상이하게, C_1-C_{10} 알킬 라디칼인 방법.

청구항 3

하기의 특징을 가진 1-부텐 단독중합체:

- 동일배열 펜타드 (mmmm) > 90;

- 테트라히드로나프탈렌 (THN) 중에서 135℃ 에서 측정된 고유 점도 (I.V.) > 1.2 ;

- 시차주사열량계(D.S.C.)로 측정된 융점은 100℃ 초과; 및

- 분자량 분포 Mw/Mn < 4.

청구항 4

제 1 항의 방법으로 수득가능하고, 하기의 특징을 가진 0.2 몰% 내지 15 몰% 로 함유되는 에틸렌 함량을 가진 1-부텐 및 에틸렌의 에틸렌 공중합체:

- 동일배열 펜타드 (mmmm) > 90;

- 테트라히드로나프탈렌 (THN) 중에서 135℃ 에서 측정된 고유 점도 (I.V.) C > 1.2;

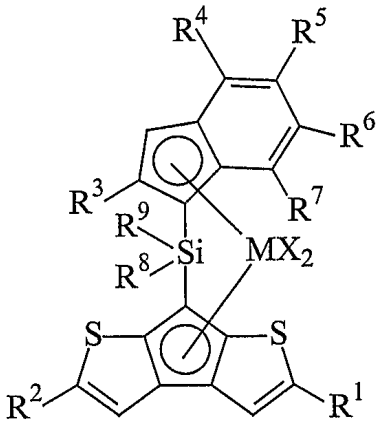
여기서, 중합체 중 에틸렌 함량 (C_2) (몰%) 및 중합체의 융점 (Tm) 은 하기 관계식을 만족시킴:

$Tm < -4.4C_2 + 92.0$.

청구항 5

화학식 (II) 의 메탈로센 화합물:

[화학식 (II)]



(II)

[식 중:

M 은 원소의 주기율표의 3 족, 4 족 또는 란탄족 또는 악티늄족에 속하는 것으로부터 선택되는 전이 금속의 원자이며;

X 는, 상동이거나 또는 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, R, OR, OR'O, OSO_2CF_3, OCOR, SR, NR_2 또는 PR_2 기 (식 중, R 은, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_6-C_{20}-아릴, C_7-C_{20}-알킬아릴 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬 라디칼이며; R' 은 C_1-C_{20}-알킬리덴, C_6-C_{20}-아릴리덴, C_7-C_{20}-알킬아릴리덴, 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬리덴 라디칼이다) 이며;

R^1, R^2, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9 는, 상동이거나 또는 상이하며, 수소 원자이거나, 또는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_6-C_{20}-아릴, C_7-C_{20}-알킬아릴 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬 라디칼이고;

R^3 및 R^4 는, 상동이거나 또는 상이하며, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이며;

R^6 는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이다].

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 메탈로센 화합물 이용에 의한 1-부텐의 중합 방법 및 이로써 수득되는 동일배열 1-부텐 중합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 동일배열 1-부텐 중합체는 당업계에 널리 공지되어 있다. 내압성, 내크리프성 (creep resistance) 및 충격강도 면에서의 이들의 우수한 특성에 있어서, 이들은 금속 파이프 대체에 이용되는 파이프, 개봉이 용이한 포장 및 필름의 제조와 같은 다수의 용도를 갖는다.

[0003] 1-부텐 (공) 중합체는 일반적으로 조촉매로서의 디에틸알루미늄 클로라이드 (DEAC) 와 함께 $TiCl_3$ 계 촉매 성분의 존재 하에서의 1-부텐의 (공)중합에 의해 제조된다.

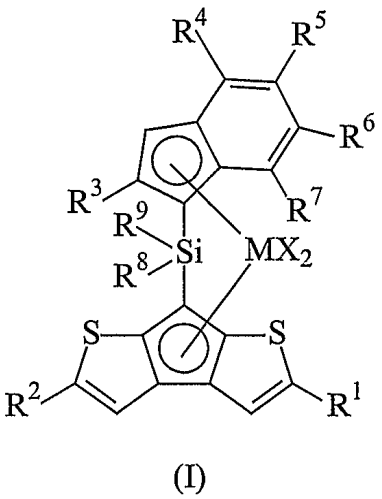
[0004] 일부의 경우, 디에틸 알루미늄 요오다이드 (DEAI) 가 또한 DEAC 와의 혼합물에 이용된다. 그러나, 이렇게 수득된 중합체는 일반적으로 만족할만한 기계적 특성을 나타내진 않는다. 더욱이, $TiCl_3$ 계 촉매로 수득가능한 낮은 수율 측면에서, 상기 촉매로 제조되는 1-부텐 중합체는 회분 제거 단계가 필요하게 만드는 중합체 특성을 저하시키는 고함량 (일반적으로 300 ppm 초과의 Ti) 의 촉매 잔류물을 갖는다.

[0005] 1-부텐 (공)중합체는 또한 (A) Ti 화합물 및 $MgCl_2$ 상에 지지된 전자 공여자 화합물을 포함하는 고체 성분; (B) 알킬알루미늄 화합물, 및 임의로는 (C) 외부 전자 공여자 화합물을 포함하는 입체특이적 촉매의 존재 하에서의 단량체의 중합에 의해 수득가능하다. 상기 유형의 공정은, 예를 들어 EP-A-172961 및 WO 99/45043 에서 개시되었다. 최근, 메탈로센 화합물이 1-부텐 중합체 제조를 위해 제안되었다. 문헌 [Macromolecules 1995, 28, 1739-1749] 에서, rac-디메틸실릴비스(4,5,6,7-테트라히드로-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸알루미녹산이 1-부텐의 중합에 이용되었다. 상기 공정의 수율은 표시되지 않았으며, 수득한 중합체의 분자량 (Mn) 은 매우 낮다. 문헌 [Macromol. Rapid Commun. 18, 581-589 (1997)] 에서, rac- 및 meso-[디메틸실릴렌비스(2,3,5-트리메틸-시클로펜타디에닐)]지르코늄 디클로라이드가 1-부텐의 중합체 이용되었다. 공정의 수율 및 수득된 중합체의 분자량이 여전히 낮다. WO 02/16450 에서, 동일배열성이 낮은 1-부텐 중합체가 제공된다. 상기 중합체는 특정 종류의 이중 가교 메탈로센 화합물을 이용하여 수득된다. 국제출원 WO 03/042258 에서, II 리간드가 시클로펜타디티오펜 부분인 메탈로센 화합물로 수득되는 1-부텐 중합체가 기재되어 있다. 메탈로센 화합물의 기타 II 부분에서의 특이적인 치환 패턴을 선택함으로써, 수득되는 중합체의 분자량은 더 증가할 수 있으며 동시에 고수율로 수득될 수 있음이 발견되었다.

[0006] 이에, 첫번째 국면에 따라, 본 발명은 1-부텐 중합체의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 하기의 성분들을 접촉시켜 수득가능한 촉매계의 존재 하에서의 1-부텐의 중합 또는 1-부텐과 에틸렌, 프로필렌 또는 화학식 CH_2=CHT (식 중, T 는 C3-C10 알킬기이다) 의 알파-올레핀과의 공중합을 포함한다:

[0007] (A) 화학식 I 의 메탈로센 화합물:

화학식 I



(I)

[0008]

[0009] [식 중:

[0010] M 은 원소의 주기율표의 3 족, 4 족 또는 란탄족 또는 악티늄족에 속하는 것으로부터 선택되는 전이 금속의 원자이며; 바람직하게는 M 은 지르코늄, 티탄 또는 하프늄이며;

[0011] X 는, 상동이거나 또는 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, R, OR, OR'O, OSO_2CF_3, OCOR, SR, NR_2 또는 PR_2 기 (식 중, R 은, 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_6-C_{20}-아릴, C_7-C_{20}-알킬아릴 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬 라디칼이며; R' 은 C_1-C_{20}-알킬리덴, C_6-C_{20}-아릴리덴, C_7-C_{20}-알킬아릴리덴, 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬리덴 라디칼이다) 이며; 바람직하게는 X 는 수소 원자, 할로겐 원자, OR'O 또는 R 기이며; 더욱 바람직하게는 X 는 염소 또는 메틸 라디칼이며;

[0012] R^1, R^2, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9 은, 상동이거나 또는 상이하며, 수소 원자, 또는 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_6-C_{20}-아릴, C_7-C_{20}-알킬아릴 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬 라디칼이거나; 또는 R^5 및 R^6, 및/또는 R^8 및 R^9 는 임의로 포화 또는 불포화, 5 또는 6 원 고리를 형성하며, 상기 고리는 C_1-C_{20} 알킬 라디칼을 치환기로서 포함할 수 있고; 단, 하나 이상의 R^6 또는 R^7 는, 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이며;

[0013] 바람직하게는 C_1-C_{10}-알킬 라디칼이고; 바람직하게는 R^1, R^2 는 상동이며, 임의로는 1 개 이상의 규소 원자를 포함하는 C_1-C_{10} 알킬 라디칼이며; 더욱 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 메틸 라디칼이며;

[0014] R^8 및 R^9 는, 상동이거나 또는 상이하며, 바람직하게는 C_1-C_{10} 알킬 또는 C_6-C_{20} 아릴 라디칼이며; 더욱 바람직하게는 이들은 메틸 라디칼이며;

[0015] R^5 는 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸 라디칼이며;

[0016] R^6 는 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸, 에틸 또는 이소프로필 라디칼이며;

[0017] R^7 는 바람직하게는, 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이며; 바람직하게는 C_1-C_{10}-알킬 라디칼이며; 더욱 바람직하게는 R^7 은 메틸 또는 에틸 라디칼이며; R^6 이 수소 원자가 아니라면, R^7 은 바람직하게는 수소 원자이며;

[0018] R^3 및 R^4 는, 상동이거나 또는 상이하며, 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이며; 바람직하게는 R^3 및 R^4 는 상동이거나 또는 상이하며, C_1-C_{10}-알킬 라디칼이고; 더욱 바람직하게는 R^3 는 메틸, 또는 에틸 라디칼이며; R^4 는 메틸, 에틸 또는 이소프로필 라디칼이다];

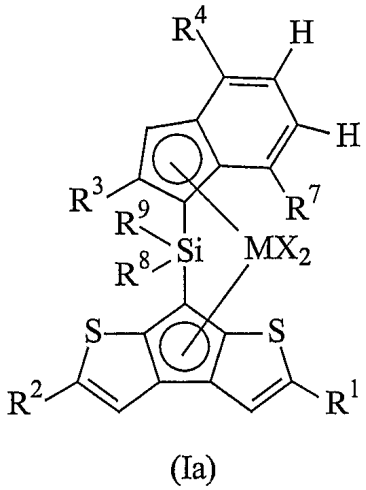
[0019] (B) 알루목산, 및/또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물; 및 임의로는

[0020] (C) 유기 알루미늄 화합물.

[0021] 화학식 I 의 메탈로센 화합물은 예를 들어, WO 01/47939 에 기재되어 있다.

[0022] 바람직하게는, 화학식 I 의 화합물은 화학식 Ia 또는 Ib 를 갖는다:

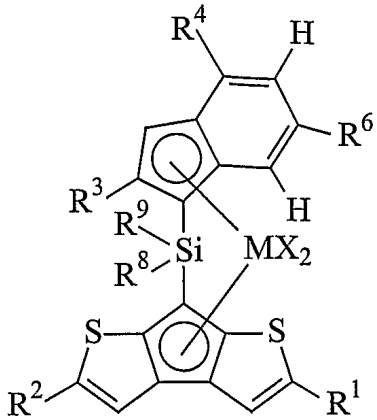
화학식 Ia



(Ia)

[0023]

화학식 Ib



(Ib)

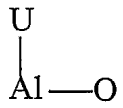
[0024]

[0025] [식 중, M, X, R^1, R^2, R^8 및 R^9 는 상기 기재되었으며;

[0026] R^3 및 R^4 는, 상동이거나 또는 상이하며, 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이며; 바람직하게는 R^3 및 R^4 는 상동이거나 또는 상이하며 C_1-C_{10}-알킬 라디칼이고; 더욱 바람직하게는 R^3 는 메틸, 또는 에틸 라디칼이며; R^4 는 메틸, 에틸 또는 이소프로필 라디칼이며; R^6 및 R^7 은, 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이며; 바람직하게는 C_1-C_{10}-알킬 라디칼이며; 더욱 바람직하게는 R^7 은 메틸 또는 에틸 라디칼이며; R^6 는 메틸, 에틸 또는 이소프로필 라디칼이다].

[0027] 성분 B) 로서 이용되는 알루목산은 물과 화학식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ (식 중, U 치환기는, 상동이거나 또는 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 규소 또는 게르마늄 원자를 임의로 포함하는, C_1-C_{20}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_6-C_{20}-아릴, C_7-C_{20}-알킬아릴 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬 라디칼이며, 단 하나 이상의 U 는 할로겐과 상이하며, j 는 0 내지 1 이며, 정수가 아닌 숫자이다) 의 유기-알루미늄 화합물의 반응으로 수득될 수 있다. 상기 반응에서, Al/물의 몰비는 바람직하게는 1:1 내지 100:1 이다. 알루미늄과 메탈로센의 금속 사이의 몰비는 일반적으로 약 10:1 내지 약 20,000:1 이며, 더욱 바람직하게는 약 100:1 내지 약 5,000:1 이다. 본 발명

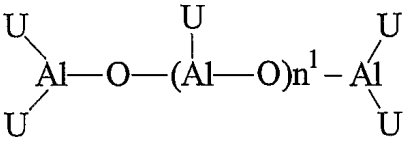
에 따라 촉매 중에 이용된 알루목산은 하나 이상의 하기 유형의 기를 포함하는 선형, 분지형 또는 환형 화합물이다:



[0028]

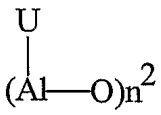
[0029] [식 중, 치환기 U 는, 상동이거나 또는 상이하며, 상기에 기재되어 있다].

[0030] 특히, 하기 화학식의 알루목산이:



[0031]

[0032] 선형 화합물의 경우 이용될 수 있거나 (여기서 n^1 은 0 또는 1 내지 40 의 정수이며, 치환기 U 는 상기 정의된 바와 같다), 또는 하기 화학식의 알루목산이:



[0033]

[0034] 환형 화합물의 경우 이용될 수 있다 (여기서, n^2 는 2 내지 40 의 정수이며, U 치환기는 상기 정의된 바와 같다). 본 발명에서의 사용에 적합한 알루목산의 예시는, 메틸알루목산 (MAO), 테트라-(이소부틸)알루목산 (TIBAO), 테트라-(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루목산 (TIOAO), 테트라-(2,3-디메틸부틸)알루목산 (TDMBAO) 및 테트라-(2,3,3-트리메틸부틸)알루목산(TTMBAO) 이다. 특히, 관심대상의 조촉매는 WO 99/21899 및 WO 01/21674 에 기재되어 있는 것으로, 알킬 및 아릴기가 특이적인 분지형 패턴을 갖는 것이다. WO 99/21899 및 WO 01/21674 에 따른 알루미늄 화합물의 비제한적 예시는: 트리스(2,3,3-트리메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-프로필-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소부틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-트리메틸실릴-프로필)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-프로필)알루미늄, 트리스[2-(4-플루오로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(4-클로로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(3-이소프로필-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스(2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(3-메틸-2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-펜틸)알루미늄, 트리스[2-(펜타플루오로페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2,2-디페닐-에틸]알루미늄 및 트리스[2-페닐-2-메틸-프로필]알루미늄, 뿐만 아니라, 히드로카르빌기 중 하나가 수소 원자로 치환된 상응하는 화합물 및 하나 또는 두 개의 히드로카르빌기가 이소부틸기로 치환된 상응하는 화합물이다.

[0035] 상기 알루미늄 화합물들 중에서도 특히, 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리이소부틸알루미늄(TIBAL), 트리스(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄(TIOA), 트리스(2,3-디메틸부틸)알루미늄(TDMBA) 및 트리스(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄(TTMBA) 이 바람직하다.

[0036] 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 비제한적 예시는, 화학식 D^+E^- (식 중, D^+ 는 양성자를 공여할 수 있고 화학식 I 의 메탈로센의 치환기 X 와 가역적으로 반응할 수 있는 브뢴스테드산이고, E^- 는 상용성인 음이온으로, 두 화합물의 반응으로부터 기원하는 활성 촉매종을 안정화시킬 수 있고, 올레핀계 단량체에 의해 제

거될 수 있을 정도로 충분히 불안정하다) 의 화합물이다. 바람직하게는, 음이온 E^- 는 하나 이상의 붕소 원자를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 음이온 E^- 는 화학식 $BAr_4^{(-)}$ (식 중, 상동이거나 또는 상이할 수 있는 치환기 Ar 은 아릴 라디칼, 예컨대 페닐, 펜타플루오로페닐 또는 비스(트리플루오로메틸)페닐이다) 의 음이온이다. 테트라키스-펜타플루오로페닐 보레이트가 WO 91/02012 에 기재된 화합물들 중 특히 바람직한 예시이다. 더욱이, 화학식 BAr_3 의 화합물이 편리하게 이용될 수 있다. 상기 유형의 화합물은, 예를 들어 공개된 국제 특허 출원 WO 92/00333 에 기재되어 있다. 알킬메탈로센을 형성할 수 있는 화합물의 기타 예시는 화학식 BAr_3P (식 중, P 는 치환 또는 비치환 피롤 라디칼이다) 의 화합물이다. 상기 화합물들은 WO 01/62764 에 기재되어 있다. 조촉매의 기타 예시는 EP 775707 및 DE 19917985 에 기재되어 있다. 붕소 원자를 포함하는 화합물은 DE-A-19962814 및 DE-A-19962910 의 명세서에 따라 편리하게 지지된다. 붕소 원자를 포함하는 모든 상기 화합물들은 붕소 및 메탈로센의 금속 사이의 몰 비가 약 1:1 내지 약 10:1; 바람직하게는 약 1:1 내지 2:1; 더욱 바람직하게는 약 1:1 의 비율로 이용될 수 있다.

[0037] 화학식 D^+E^- 의 화합물의 비제한적 예시는:

[0038] 트리에틸암모늄테트라(페닐)보레이트,

[0039] 트리부틸암모늄테트라(페닐)보레이트,

[0040] 트리메틸암모늄테트라(톨릴)보레이트,

[0041] 트리부틸암모늄테트라(톨릴)보레이트,

[0042] 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0043] 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)알루미네이트,

[0044] 트리프로필암모늄테트라(디메틸페닐)보레이트,

[0045] 트리부틸암모늄테트라(트리플루오로메틸페닐)보레이트,

[0046] 트리부틸암모늄테트라(4-플루오로페닐)보레이트,

[0047] N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트,

[0048] N,N-디에틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트,

[0049] N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0050] N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미네이트,

[0051] 디(프로필) 암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0052] 디(시클로헥실)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0053] 트리페닐포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,

[0054] 트리에틸포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,

[0055] 디페닐포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,

[0056] 트리(메틸페닐)포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,

[0057] 트리(디메틸페닐)포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,

[0058] 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0059] 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미네이트,

[0060] 트리페닐카르베늄테트라키스(페닐)알루미네이트,

[0061] 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0062] 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미네이트.

[0063] 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0064] N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트.

[0065] 화합물 C) 로서 이용되는 유기 알루미늄 화합물은 상기 기재된 화학식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ 의 것이다. 본 발명의 촉매는 또한 불활성 지지체 상에 지지될 수 있다. 이는 메탈로센 화합물 A) 또는 성분 B) 와 이들 반응의 생성물, 또는 성분 B) 를 담지시킨 후, 불활성 지지체, 예컨대 실리카, 알루미나, Al-Si, Al-Mg 혼합 산화물, 마그네슘 할라이드, 스티렌/디비닐벤젠 공중합체, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 상에 메탈로센 화합물 A) 를 담지시켜 수행된다. 상기 담지 과정은 탄화수소, 예를 들어 톨루엔, 헥산, 펜탄 또는 프로판과 같은 불활성 용매 중에서 0℃ 내지 100℃ 의 온도에서 수행되며, 바람직하게는 상기 과정은 25℃ 내지 90℃ 의 온도에서 수행되거나 또는 상기 과정은 실온에서 수행된다.

[0066] 이용될 수 있는 적합한 종류의 지지체는 활성 수소 원자를 가진 기로 관능화된 다공성 유기 지지체로 이루어진 것이다. 특히 적합한 것은, 유기 지지체가 부분적으로 가교된 스티렌 중합체인 것이다. 상기 유형의 지지체는 유럽 출원 EP-633272 에 기재되어 있다. 본 발명에 이용하기에 특히 적합한 또다른 종류의 불활성 지지체는 폴리올레핀 다공성 예비중합체, 특히 폴리에틸렌이다. 본 발명에 이용하기에 적합한 종류의 추가적인 불활성 지지체는 국제 출원 WO 95/32995 에 기재된 것과 같은 다공성 망간 할라이드의 것이다. 본 발명의 방법에 따르면, 그의 고유 점도 (I.V.) 및 높은 수율의 측면에서, 고분자량의 1-부텐 중합체를 수득하는 것이 가능하다. 이에 따라, 또다른 국면에 따르면, 본 발명은 하기의 특징을 가진 1-부텐 단독중합체를 제공한다:

[0067] - 동일배열 펜타드 (mmmm) > 90, 바람직하게는 > 95;

[0068] - 테트라히드로나프탈렌 (THN) 중에서 135℃ 에서 측정한 고유 점도 (I.V.) > 1.2, 바람직하게는 ≥ 1.5, 더욱 바람직하게는 > 1.9; 더욱더 바람직하게는 > 2.4 ;

[0069] - 융점 (D.S.C.) 은 100℃ 를 초과함;

[0070] - 분자량 분포 Mw/Mn < 4, 바람직하게는 < 3.5.

[0071] 본 발명의 1-부텐 단독중합체는 100.61 MHz 에서 작동하는 400 MHz 분광계로 탐지가능한 4,1 삽입 (위치오류) 이 없다.

[0072] 1-부텐이 에틸렌, 프로필렌 또는 화학식 CH_2=CHT (식 중, T 는 C_3-C_{10} 알킬기이다) 의 알파 올레핀과 공중합되는 경우, 공단량체 유도성 단위의 함량이 50 몰% 이하, 바람직하게는 20 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 몰% 내지 15 몰% 인 공중합체가 수득된다. 화학식 CH_2=CHT 의 알파올레핀의 예시는 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 1-데센, 1-도데센이다. 본 발명의 공정에 이용되는 바람직한 공단량체는 에틸렌, 프로필렌 및 1-헥센이다.

[0073] 특히, 본 발명의 공정에 따라 수득가능한 1-부텐 에틸렌 공중합체는 에틸렌 함량으로 인해 매우 낮은 융점을 갖게 되며, 이에 따라 소량의 에틸렌을 첨가함으로써 1-부텐-에틸렌 중합체의 융점을 낮추는 것이 가능하다. 추가로, 에틸렌은 본 발명의 공정에서 공단량체로서 이용되며, 수득되는 공중합체는 단독중합체에 비해 더 높은 분자량을 나타내며, 공정의 수율이 개선된다. 따라서, 본 발명의 추가적인 구현예는 상기 기재된 촉매계의 존재 하에서의 1-부텐 및 에틸렌의 공중합 단계를 포함하는, 1-부텐 및 에틸렌의 공중합체 제조 방법이다. 바람직하게는, 액상 중의 에틸렌의 양은 0.01 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량% 이다.

[0074] 바람직하게는, 1-부텐/에틸렌 공중합체에서는 에틸렌 함량이 0.2 몰% 내지 15 몰%; 바람직하게는 1 몰% 내지 10 몰%; 더욱 바람직하게는 2 몰% 내지 8 몰% 이다.

[0075] 따라서, 본 발명의 추가적인 대상은 에틸렌 함량이 0.2 몰% 내지 15 몰%; 바람직하게는 1 몰% 내지 10 몰%; 더욱 바람직하게는 2 몰% 내지8 몰% 인, 본 발명의 방법으로 수득가능하며 하기의 특징을 가진 1-부텐/에틸렌 공중합체이다:

[0076] - 동일배열 펜타드 (mmmm) > 90, 바람직하게는 > 95;

[0077] - 테트라히드로나프탈렌 (THN) 중에서 135℃ 에서 측정되는 고유 점도 (I.V.) > 1.2, 바람직하게는 ≥ 1.5, 더욱 바람직하게는 > 1.9; 더욱더 바람직하게는 > 2.4;

[0078] 여기서, 중합체 중의 에틸렌 함량의 몰 백분율 (C_2) 및 중합체의 융점 (Tm) 은 하기의 관계식을 만족시킨다:

[0079] $m < -4.4C_2 + 92.0$.

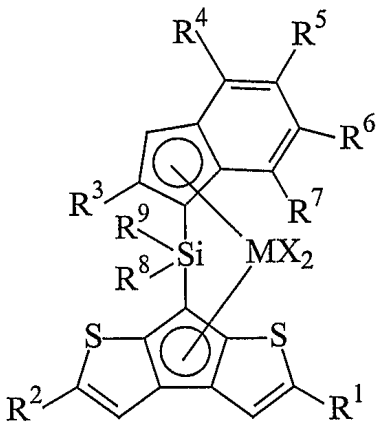
[0080] 바람직하게는 관계식은 $Tm < -4.4C_2 + 90.2$ 이며; 더욱 바람직하게는 $Tm < -4.4C_2 + 89.2$ 이다.

[0081] 본 발명의 중합 방법은, 임의로는 불활성 탄화수소 용매의 존재 하의, 액상 중에서, 또는 기상 중에서 수행될 수 있다. 상기 탄화수소 용매는 방향족 (예컨대 톨루엔) 또는 지방족 (예컨대 프로판, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 시클로헥산 및 2,2,4-트리메틸펜탄) 일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 중합 방법은 중합 매질로서 액체 1-부텐을 이용하여 수행된다. 중합 온도는 바람직하게는 0℃ 내지 250℃ 의 범위이며; 바람직하게는 20℃ 내지 150℃ 의 범위이며; 더욱 바람직하게는 50℃ 내지 90℃ 의 범위이다. 분자량 분포는 상이한 메탈로센의 혼합물을 이용하거나 또는 중합 온도 및/또는 분자량 조절제의 농도 및/또는 단량체 농도에 있어서 상이한 각종 단계에서의 중합 수행으로써 다양화될 수 있다. 더욱이, 화학식 I 의 2 가지 상이한 메탈로센 화합물을 이용하여 중합 공정을 수행함으로써, 광범위한 융점을 가진 중합체가 제조된다. 중합 수율은 촉매 중 전이 금속 유기금속 촉매 화합물 (A) 의 순도에 좌우되며, 따라서 상기 화합물은 그대로 이용될 수 있거나, 또는 사용 전 정제 처리될 수 있다.

[0082] 본 발명의 중합 방법은 수율 상승을 위해 수소의 존재 하에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 액상 중 수소의 농도는 0.5 ppm 내지 20 ppm; 더욱 바람직하게는 1 ppm 내지 6 ppm 이다. 상기 공정의 수율 개선 효과는 상기 설명된 에틸렌의 효과에 부가적이다.

[0083] 본 발명의 추가적인 대상은 화학식 II 의 메탈로센 화합물이다:

화학식 II



(II)

[0084]

[0085] [식 중:

[0086] M 은 원소의 주기율표의 3 족, 4 족 또는 란탄족 또는 악티늄족에 속하는 것으로부터 선택되는 전이 금속의 원자이며; 바람직하게는 M 은 지르코늄, 티탄 또는 하프늄이며; X 는, 상동이거나 또는 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, R, OR, OR'O, OSO_2CF_3, OCOR, SR, NR_2 또는 PR_2 기 (식 중, R 은, 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_6-C_{20}-아릴, C_7-C_{20}-알킬아릴 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬 라디칼이며; R' 은 C_1-C_{20}-알킬리덴, C_6-C_{20}-아릴리덴, C_7-C_{20}-알킬아릴리덴, 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬리덴 라디칼이며; 바람직하게는 X 는 수소 원자, 할로겐 원자, OR'O 또는 R 기이며; 더욱 바람직하게는 X 는 염소 또는 메틸 라디칼이며; R^1, R^2, R^5, R^7, R^8 및 R^9 는, 상동이거나 또는 상이하며, 수소 원자이거나, 또는 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_6-C_{20}-아릴, C_7-C_{20}-알킬아릴 또는 C_7-C_{20}-아릴알킬 라디칼이거나; 또는 R^8 및 R^9 는 포화 또는 불포화, 5 또는 6 원 고리를 임의로 형성할 수 있고;

바람직하게는 R^1, R^2 는 상동이며, 하나 이상의 규소 원자를 임의로 포함하는 C_1-C_{10} 알킬 라디칼이며; 더욱 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 메틸 라디칼이며;

[0087] R^8 및 R^9 는, 상동이거나 또는 상이하며, 바람직하게는 C_1-C_{10} 알킬 또는 C_6-C_{20} 아릴 라디칼이며; 더욱 바람직하게는 이들은 메틸 라디칼이며;

[0088] R^5 는 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸 라디칼이며;

[0089] R^7 는 바람직하게는 수소 원자이며;

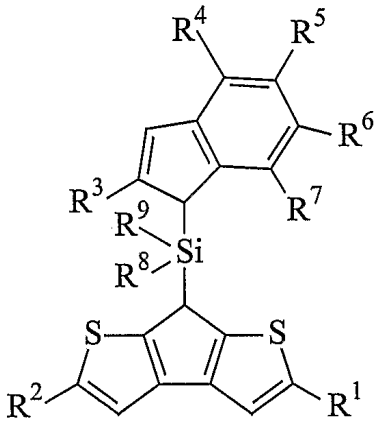
[0090] R^3 및 R^4 는, 상동이거나 또는 상이하며, 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이며; 바람직하게는 R^3 및 R^4 는 상동이거나 또는 상이하며 C_1-C_{10}-알킬 라디칼이고; 더욱 바람직하게는 R^3 는 메틸, 또는 에틸 라디칼이며; R^4 는 메틸, 에틸 또는 이소프로필 라디칼이며;

[0091] R^6 는, 원소의 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이거나; 또는 R^5 와 함께 포화 또는 불포화, 5 또는 6 원 고리를 임의로 형성할 수 있고, 상기 고리는 C_1-C_{20} 알킬 라디칼을 치환기로서 포함할 수 있고; 바람직하게는 R^6 는 C_1-C_{10}-알킬 라디칼이며; 더욱 바람직하게는 R^6 는 메틸, 에틸 또는 이소프로필 라디칼이다].

[0092] 상기 종류의 화합물을 본 발명의 방법에 이용함으로써, 그의 고유 점도 (I.V.) 에서 측정되는 분자량이 더 높고 수율이 높은 폴리부텐 단독중합체 또는 공중합체가 수득된다.

[0093] 본 발명의 추가적인 대상은 화학식 III 의 리간드이다:

화학식 III



(III)

[0094]

[0095] [식 중:

[0096] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9 는 상기 기재된 의미를 갖는다].

[0097] 화학식 II 의 메탈로센 화합물은 화학식 III 의 리간드를 그의 상응하는 2 가 음이온 화합물을 형성할 수 있는 화합물과 반응시킨 후, 화학식 MX^4 (식 중, M 및 X 는 상기 기재된 의미를 갖는다) 의 화합물과 반응시켜 수득될 수 있다. 2 가 음이온성 화합물을 형성할 수 있는 화합물의 예는, 알킬리튬, 예컨대 메틸 리튬 또는 부틸 리튬, 그리냐드 시약 또는 금속 나트륨 및 칼륨이다.

[0098] 하기의 실시예는 상세한 설명을 목적으로 하며, 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

[0099] **실시예**

[0100] **실험부**

[0101] 고유 점도 (I.V.) 를 테트라히드로나프탈렌 (THN) 중에서 135℃ 에서 측정했다.

[0102] 중합체의 융점 (Tm) 은 표준 방법에 따라 Perkin Elmer DSC-7 기기 상의 시차주사열량계 (D.S.C) 로 측정했다. 중합으로 수득한 칭량된 시료 (5-7 mg) 를 알루미늄 팬 내에 밀봉하고, 10℃/분으로 180℃ 까지 가열했다. 시료를 180℃ 에서 5 분 동안 유지한 후, 모든 결정들의 용융이 완결되도록 한 후, 20℃ 까지 10℃/분으로 냉각시켰다. 2 분 동안 20℃ 에서 정치시킨 후, 시료를 두번째로 180℃ 까지 10℃/분으로 가열했다. 제 2 의 가열 가동시, 정점 온도를 용융 온도 (Tm) 로 취했고, 피크 면적을 용융 엔탈피 (ΔH_f) 로 취했다.

[0103] 모든 시료에 대한 분자량 파라미터 및 분자량 분포는 4 개의 혼합겔 칼럼 PLgel 20 ㎛ Mixed-A LS (Polymer Laboratories, Church Stretton, United Kingdom) 이 장치된 Waters 150C ALC/GPC 장치 (Waters, Milford, Massachusetts, USA) 를 이용하여 측정했다. 칼럼의 치수는 300 ×7.8 mm 였다. 사용된 용매는 TCB 였으며, 유동 속도는 1.0 mL/분으로 유지했다. 용액 농도는 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB) 중에서 1.0 g/dL 였다. 0.1 g/L 의 2,6-디-t-부틸-4-메틸 페놀 (BHT) 를 첨가하여 분해를 방지하고, 주입 부피는 300 ㎕ 였다. 모든 측정은 135℃ 에서 수행했다. 1-부텐 중합체에 대해서는 널리 특징화된 좁은 분자량 분포 표준 기준이 이용가능하지 않으므로, GPC 보정은 복잡하다. 이에 따라, 분자량이 580 내지 13,200,000 인 12 가지의 폴리스티렌 표준 시료를 이용하여 범용 보정 곡선을 수득했다. Mark-Houwink 관계식의 K 값은 하기와 같이 추정된다: 폴리스티렌 및 폴리-1-부텐에 대해 각각 K_{PS} = 1.21 ×10^{-4} dL/g 및 K_{PB} = 1.78 ×10^{-4} dL/g 임. Mark-Houwink 지수 α 는 폴리스티렌에 대해 0.706 으로 추정되며, 폴리-1-부텐에 대해서는 0.725 로 추정된다. 상기 접근법에 있어서, 수득된 분자 파라미터는 오직 각각의 사슬의 유체역학적 부피의 추정치일 뿐이며, 이들은 상대적인 비교만이 가능하다.

[0104] ^{13}C-NMR 스펙트럼은 120℃ 에서의 푸리에 전환 모드에서 100.61 MHz 로 작동하는 DPX-400 분광기 상에서 수득된다. 시료를 1,1,2,2-테트라클로로에탄-d2 에 120℃ 에서 8% wt/v 의 농도로 용해시켰다. 각각의 스펙트럼을 90° 펄스에서 수득하고, 펄스와 CPD (waltz16) 사이에서 15 초를 지연시켜 ^{1}H-^{13}C 커플링을 제거했다. 6,000 Hz 의 스펙트럼창을 이용하여 32 K 의 데이터 포인트에서 약 3,000 전이 (transient) 를 저장했다. 메탈로센제 PB 의 동일배열도는 ^{13}C NMR 로 측정했고, 에틸렌 분지의 진단용 메틸렌의 mmmm 펜타드 정점의 상대적인 강도로서 정의한다. 27.72 ppm 에서의 상기 정점은 내부 표준으로서 이용했다. 펜타드 정렬은 문헌 [Macromolecules, 1992, 25, 6814-6817] 에 따라 제공된다. 기준선 정정 후, 상기 영역을 28.60 - 27.27 ppm (mmmm + mmmr +mmrr) 및 26.78-26.48 (mrrm) 사이에서 적분했다. 이어서, 두 개의 적분의 상을 정정하고, 27.4 ppm 에서 분열된 첫번째 적분값을 mmrr 펜타드 분포로 분리했다. mmmr 정점은 mmmm 펜타드의 기저값과 중첩되며, 분리될 수 없다. 펜타드 분포의 통계학적 모델링은 문헌 [Chem. Rev. 2000, 100, 1253-1345] 에 기재된 바와 같이 (바람직한 거울상면 (enantioface) 의 삽입에 대한) 확률 파라미터 b 의 함수로서의 거울상형 부위 대조군 (enantiomorphic site control) 을 기준으로 하는 모델을 이용하여 수행했다. mmmm 및 mmmr 펜타드 사이의 중첩을 고려하면, 하기의 수식이 이용된다:

[0105] $mmmm + mmmr = b^5 + (1-b)^5 + 2[b^4(1-b) + b(1-b)^4]$

[0106] $mmrr = 2[b^4(1-b) + b(1-b)^4]$

[0107] $mrrm = b^4(1-b) + b(1-b)^4$

[0108] 문헌 [V. Busico, R. Cipullo, A. Borriello, Macromol. Rapid. Commun. 1995, 16, 269-274] 에 따라 4,1 삽입의 배치를 했다.

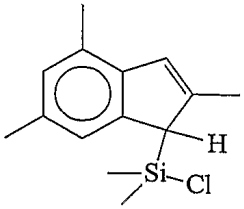
[0109] **촉매 화합물의 제조**

[0110] Rac 디메틸실릴{(2,4,7-트리메틸-1-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b;4,3-b']-디티오펜)}지르코늄 디클로라이드 (A-1); 디메틸실릴{(1-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)}지르코늄 디클로라

이드 (A-2); 디메틸실릴{(2-메틸-1-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)}지르코늄 디클로라이드 (A-3) 을 WO 01/47939 에 따라 제조했다.

[0111] **디메틸실릴[1-(2,4,6-트리메틸-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디틸펜틸)]지르코늄 디클로라이드 (A-4) 의 합성**

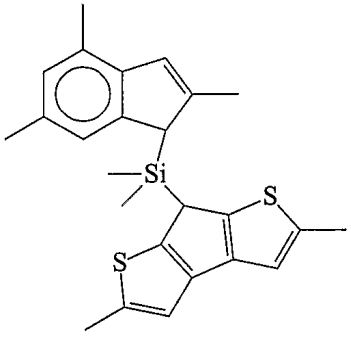
[0112] **a) 클로로(2,4,6-트리메틸-인데닐)디메틸실란의 합성**



[0113]

[0114] 헥산 중 2.5 M n-BuLi 의 용액 (37.2 mL, 0.093 mol) 을 0℃ 에서 질소 대기 하에, 500 mL 3-목 둥근바닥 플라스크에 있는 100 mL 의 Et_2O 중 14.00 g 의 2,4,6-트리메틸-인덴 (유럽 특허 출원 693,506 에 따라 제조) 의 용액에 적가했다. 적가 동안, 백색 현탁액이 형성되었다. 이어서, 혼합물을 실온까지 승온시키고, 30 분 동안 교반하여, 백색 현탁액이 최종 형성되었다. 이어서, Me_2SiCl_2 의 30 mL THF 중 용액 (98%, d = 1,064, 11.28 mL, 0.093 mol) 을 0℃ 로 냉각시켜, 리튬염 현탁액에 천천히 첨가하고 또한 0℃ 까지 냉각시켰다. 반응 혼합물을 실온까지 승온시키고, 2 시간 동안 교반하여 담황색 현탁액이 최종적으로 형성되도록 했다. 이어서, 용매를 진공 중에서 제거하고, 잔사를 150 mL 의 톨루엔으로 추출하여 LiCl 을 제거했다. 담황색 여과물을 진공 중에서 건조시켜 21.53 g 의 황색 오일을 수득하고, 표적 생성물로서 ^{1}NMR 분석으로 특징화했으며, 수율은 97.5% 였다. 상기 산물을 추가의 정제없이 이후 단계에서 그대로 사용했다.

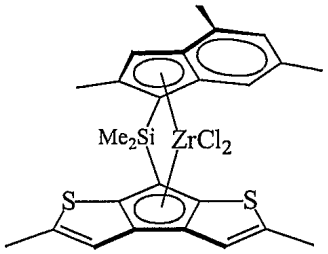
[0115] b) 1-(2,4,6-트리메틸-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']디티오펜)디메틸실란의 합성



[0116]

[0117] 헥산 중 2.5 M n-BuLi 용액 (16.74 mL, 41.85 mmol) 을 0℃ 에서 교반 하에, 500 mL 3-목 둥근바닥 플라스크에 있는 150 mL 의 Et_2O 중 8.21 g 의 2,5-디메틸-7H-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜 (39.79 mmol) 의 용액에 적가했다. 적가 종료 후, 수득한 암색 현탁액을 30 분 동안 실온에서 교반했다. 20 mL 의 THF 중 클로로 (2,4,6-트리메틸-인데닐)디메틸실란 (10.00 g, 39.87 mmol) 의 용액을 0℃ 로 냉각시키고, 상기 현탁액에 천천히 첨가하여, 암색 현탁액을 최종적으로 형성했다. 후자의 것을 실온까지 승온시키고, 3 시간 동안 교반했다. 이어서, 반응 혼합물을 감압 하에 농축하여 암색의 고체를 수득하고, 이를 실온에서 150 mL 의 톨루엔으로 추출하여 LiCl 을 제거했다. 추출물을 진공 중에서 건조시켜 17.37 g 의 암색의 착색된 점착성 발포체를 수득했다. ^{1}NMR 분석은 원하는 리간드가 소정의 불순물과 함께 존재한다는 것을 보여줬다. 산물을 추가 정제없이 이후 단계에서 그대로 이용했다.

[0118] c) 디메틸실릴[1-(2,4,6-트리메틸-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오페닐)]지르코늄 디클로라이드 (A-4) 의 합성

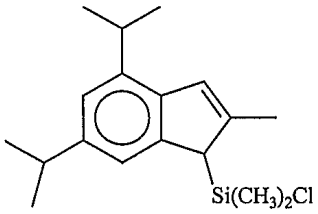


[0119]

[0120] 헥산 중 2.5 M n-BuLi 용액 (33.86 mL, 84.65 mmol) 을 0℃ 에서, 500 mL 3-목 둥근바닥 플라스크에 있는 200 mL 의 Et_2O 중 17.37 g 의 1-(2,4,6-트리메틸-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)디메틸실란 (41.29 mmol) 의 용액에 적가했다. 수득한 암색 현탁액을 실온까지 승온시키고 1 시간 동안 교반했다. 이어서, 100 mL 의 톨루엔 중 9.55 g 의 $ZrCl_4$ (40.98 mmol) 의 현탁액을 제조하여 0℃ 까지 냉각시키고, 미리 0℃ 까지 냉각시킨 리튬염 혼합물에 천천히 첨가했다. 수득한 반응 혼합물을 실온에서 12 시간 동안 교반했다. 용매를 진공에서 제거하여 잔사를 수득해, 실온에서 톨루엔 (2 x 150 mL) 으로 처리하고 G4 프릿 상에서 여과했다. 잔사를 추가로 톨루엔으로 세척하고, 여과액을 수집해 제거했다. 잔사를 진공 중에 건조시켜 17.24 g 의 적벽돌색 분말을 수득해, NMR 분석으로 약 20 중량% 의 LiCl 을 포함하는 원하는 착물을 수득했다 (수율 57.8%).

[0121] **디메틸실란디일{1-(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)}지르코늄 디클로라이드 (A-5) 의 합성**

[0122] **a) 클로로(2-메틸-4,6-디이소프로필-1-인데닐)디메틸실란의 합성**

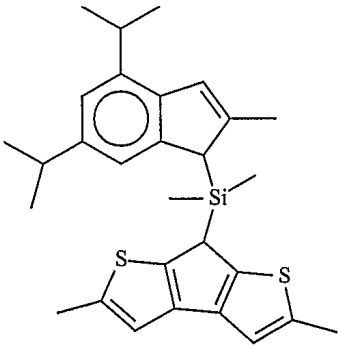


[0123]

[0124] 헥산 중 2.3 M HexLi 용액 (6.00 mL, 13.80 mmol) 을 0℃ 에서, 30 mL 의 Et_2O 중 2.93 g 의 2-메틸-4,6-디이소프로필-1-리덴(13.67 mmol) 의 용액에 적가했다. 적가 완료시, 수득한 백색 현탁액을 실온까지 승온시키고 1 시간 동안 교반했다. 10 mL 의 Et_2O 중 Me_2SiCl_2 (99%, 1.68 mL, d = 1.064, 13.68 mmol) 의 용액을 0℃ 에서, 미리 0℃ 로 냉각시킨 리튬염 용액에 첨가했다. 반응 혼합물을 실온까지 승온시키고 3 시간 동안 교반하여, 백색 현탁액을 최종 형성했다. 용매를 진공에서 제거하고, 잔사를 30 mL 의 톨루엔으로 추출하여 LiCl 를 제거했다. 여과액을 진공 중에서 40℃ 에서 건조시켜, 3.33 g 의 걸쭉한 오렌지색 오일을 수득했다. 미정제 수율 = 79.4%.

[0125] ^{1}H NMR (δ, ppm, $CDCl_3$): 0.12 (s, 3H, Si-CH_3); 0.45 (s, 3H, Si-CH_3); 1.28-1.36 (m, 12H, CH_3); 2.31 (m, 3H, CH_3); 2.97 (m, 1H, J = 7.43 Hz, CH); 3.24 (m, 1H, J = 7.43 Hz, CH); 3.58 (s, 1H, CH); 6.77 (m, 1H, Cp-H); 7.01 (bm, 1H, Ar); 7.20 (bm, 1H, Ar).

[0126] b) 1-(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)디메틸실란의 합성



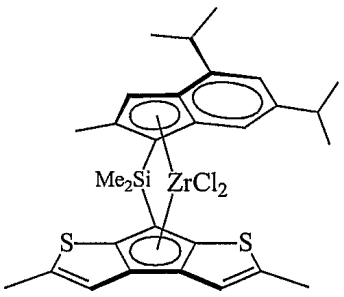
[0127]

[0128] 헥산 중 2.3 M HexLi 용액 (3.00 mL, 6.90 mmol) 을 0℃ 에서, 30 mL 의 Et_2O 중 1.41 g 의 2, 5-디메틸-7H-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜 (6.83 mmol) 의 현탁액에 적가했다. 수득한 갈색 용액을 0℃ 에서 1 시간 동안 교반한 후, 20 mL 의 Et_2O 중 2.10 g 의 클로로(2-메틸-4,6-디이소프로필-1-인데닐)디메틸실란 (6.84 mmol) 의 용액을 동일한 온도에서 첨가했다. 반응 혼합물을 실온까지 승온시킨 후, 3 시간 동안 교반하여 갈색 현탁액을 최종 형성했다. 용매를 감압 하에 증발시키고, 잔사를 30 mL 의 톨루엔으로 추출했다. 추출물을 진공에서 건조시켜 2.79 g 의 암색 암갈색 고체를 수득하여, ^{1}H-NMR 분광법으로 분석했다. 후자의 것은 예상했던 리간드가 존재하는 것으로 나타났으며, 미정제 수율은 68.5% 였다. 생성물을 추가정제없이 이 이후 단계에서 그대로 사용했다.

^{1}H NMR (δ, ppm, CD_2Cl_2): - 0.34 (s, 3H, Si-CH_3); - 0.32 (s, 3H, Si-CH_3); 1.27-1.39 (m, 12H, CH_3); 2.60 (s, 3H, CH_3); 2.62 (s, 3H, CH_3); 2.67 (s, 3H, CH_3); 2.96 (m, 1H, J = 7.24 Hz, CH); 3.29 (m, 1H, J = 7.24 Hz, CH); 3.87 (s, 1H, CH); 4.04 (s, 1H, CH); 6.82 (bs, 1H, Cp-H); 6.92 (m, 1H, CH); 6.94 (m, 1H, CH); 7.03 (bs, 1H, Ar); 7.23 (bs, 1H, Ar).

[0129]

[0130] **c) 디메틸실란디일{1-(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)-7-(2, 5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)}지르코늄 디클로라이드 (A-5) 의 합성**



[0131]

[0132] 2.3 M HexLi 용액 (5.1 mL, 11.73 mmol) 을 0℃ 에서, 30 mL 의 Et_2O 중 2.79 g 의 1-(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)디메틸실란 (5.85 mmol) 의 용액에 적가했다. 적가 종료시, 수득한 갈색 용액을 1 시간 동안 실온에서 교반했다. 이어서, 이를 다시 0℃ 로 하여, 미리 0℃ 로 냉각시킨 15 mL 의 톨루엔 중 1.36 g 의 $ZrCl_4$ (5.83 mmol) 의 현탁액에 첨가했다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 가온시키고, 16 시간 동안 교반하여 담갈색 현탁액을 최종 형성했다. 용매를 진공 중에서 제거하여, 미정제 잔사를 25 mL 의 톨루엔으로 처리했다. 수득한 현탁액을 여과하고, 여과액을 제거하고, 잔사를 건조시켜 2.25 g 의 오렌지색 분말을 수득해, 표적 착물을 수득했고, 수율은 LiCl 이 60.6% 였다. 0.9 g 의 상기 분말을 10 mL 의 톨루엔 및 2 mL 의 이소부탄올의 혼합물로 처리하고, 15 분 동안 실온에서 교반했다. 이어서, 혼합물을 여과하고, LiCl 및 분해로 인한 부산물을 함유하는 여과액을 제거했으며, 잔사는 진공 중에서 농축시켜, LiCl 이 없는 0.5 g 의 오렌지색 분말을 수득했다. 상기 분말

은 ^{1}H NMR 분석으로써 순수한 착물로 밝혀졌다.

[0133] ^{1}H NMR (δ, ppm, CD_2Cl_2): 1.18 (s, 3H, Si-CH_3); 1.34 (s, 3H, Si-CH_3); 1.19 (d, 3H, *J* = 6.85 Hz, CH_3); 1.20 (d, 3H, *J* = 6.85 Hz, CH_3); 1.26 (d, 3H, *J* = 6.85 Hz, CH_3); 1.35 (d, 3H, *J* = 6.85 Hz, CH_3); 2.39 (s, 3H, CH_3); 2.42 (d, 3H, *J* = 1.17 Hz, CH_3); 2.61 (d, 3H, *J* = 1.17 Hz, CH_3); 2.82 (m, 1H, *J* = 6.85 Hz, CH); 3.06 (m, 1H, *J* = 6.85 Hz, CH); 6.64 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 6.78 (q, 1H, J = 1.17 Hz, CH); 6.80 (s, 1H, Cp-H); 6.93 (bt, 1H, Ar, *H*5); 7.32 (bq, 1H, Ar, *H*7).

[0134] **rac 디메틸실릴{(2,4,7-트리메틸-1-인데닐)-7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)}지르코늄 디메틸 (A-6) 의 합성**

[0135] 리간드, [3-(2,4,7-트리메틸인데닐)][7-(2,5-디메틸-시클로펜타[1,2-b:4,3-b']-디티오펜)]디메틸 실란을 WO 01/47939 에 기재된 바와 같이 제조했다. 30.40 g 의 상기 리간드 (72.26 mmol) 및 170 ml 의 무수 THF 을 질소 하에, 자석 교반 막대가 장치된 원기둥형 유리 반응기 내에 충전시켰다. 상기 수득한 갈색 용액을 냉각시키고, 0℃ 로 냉각시켜 유지하면서, 헥산 중 58.4 ml 의 n-BuLi 2.5M (146 mmol) 을 적가 깔때기를 통해 적가했다. 적가 완료시, 암색 갈색 용액을 1 시간 동안 실온에서 교반한 후, -50℃ 로 냉각시킨 후, 48.6 mL 의, 디에톡시메탄 (148.2 mmol) 중 48.6 ml 의 MeLi 3.01 M 을 그곳에 첨가했다. Schlenk 에서, 16.84 g 의 $ZrCl_4$ (72.26 mmol) 를 170 ml 의 톨루엔 중에 슬러리화했다. 두 혼합물 모두를 -50℃ 에서 유지하고, $ZrCl_4$ 슬러리를 재빨리 리간드 2 가 음이온 용액에 첨가했다. 첨가 종료시, 반응 혼합물이 실온에 이르도록 하고 한시간 더 교반했다. 황녹색 현탁액을 수득했다. ^{1}H NMR 분석은, 표적 착물로의 완전한 전환을 나타냈다. 모든 휘발물질을 감압 하에 제거하고, 수득한 자유 유동 갈색 분말은 100 ml 의 Et_20 에 현탁시켰다. 수분 간 교반 후, 현탁액을 G4 프릿 상에서 여과했다. 이어서, 프릿 상의 고체를 Et_20 (세척 용매가 갈색에서 황색을 변할 때까지) 로 2 회 세척한 후, 진공 하에 건조시키고, 최종적으로 여과 용액이 황색에서 무색으로 변할 때까지 (약 650 ml 의 톨루엔) 프릿 상에서 온 톨루엔 (60℃) 으로 추출했다; 추출물을 감압 하에 건조시켜 28.6 g 의 황색 분말을 수득하여, ^{1}H-NMR 은 불순물이 없는 표적 착물임을 나타냈다. 리간드 기준의 수율은 73.3% 였다.

[0136] ^{1}H-NMR: (CD_2Cl_2, r.t.), ppm: -2.09 (s, 3H), -0.79 (s, 3H), 1.01(s, 3H), 1.04 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.43 (d, 3H, J = 1.37 Hz), 2.52 (s, 3H), 2.57 (d, 3 H, J = 1.37 Hz), 6.61(dq, 1

[0137] H, J = 7.04 Hz, J = 0.78 Hz), 6.81 (q, 1H, J = 1.37 Hz), 6.85 (dq, 1H, J = 7.04 Hz, J = 0.78 Hz), 6.87 (q, 1H, J = 1.37 Hz), 6.91 (s, 1H).

[0138] **중합 실시예 1-5 및 비교 실시예 6-7**

[0139] 조촉매 메틸알루목산 (MAO) 은 입수되는 대로 이용되는 시판되는 제품이다 (Witco AG, 10 % wt/vol 톨루엔 용액, Al 중 1.7 M). 상기 촉매 혼합물은, 원하는 양의 메탈로센을 적당량의 MAO 용액 (Al/Zr 비율 = 500) 에 용해시켜 제조되며, 수득되는 용액은 실온에서 10 분 동안 교반한 후, 오토클레이브에 넣는다.

[0140] **중합 (일반적인 과정)**

[0141] 6 mmol 의 Al(i-Bu)$_3$ (헥산 중 1 M 용액) 및 1,350 g 의 1-부텐을 실온에서, 자석 구동 교반기 및 35 mL 스테인레스-스틸 바이알이 장치되어 있으며, 온도 조절용 자동온도조절장치에 연결되어 있고, 헥산 중 Al(i-Bu)$_3$ 용액으로 세척하여 정제된 후 질소의 스트림으로 50℃ 에서 건조된, 쟈캣이 있는 4 L 의 스테인레스 스틸 오토클레이브에 충전했다. 이어서, 상기 오토클레이브를 중합 온도에서 자동온도조절한 후, 촉매/조촉매 혼합물을 포함하는 톨루엔 용액을, 스테인레스-스틸 바이알을 통해 질소 압력으로 오토클레이브에 주입하고, 중합을 표 1 에 표시된 시간 동안 일정한 온도에서 수행했다. 이어서, 교반을 중지하고; 오토클레이브에 대한 압력을 질소를 이용하여 20 bar-g 으로 상승시켰다. 바닥 방출 밸브를 열고, 1-부텐/폴리-1-부텐 혼합물을 70℃ 에서 물을 포함하는 가열된 강철 탱크로 방출했다. 탱크 가열 스위치를 끄고, 0.5 bar-g 에서의 질소 흐름

을 공급했다. 실온으로 냉각시킨 후, 강철 탱크를 열고, 젖은 중합체를 수집했다. 젖은 중합체를 감압 하에 70℃ 에서 오븐 내에서 건조시켰다. 중합 조건 및 수득된 중합체의 특징화 데이터는 표 1 에 보고한다.

[0142] [표 1]

실시예	Met	mg	T_{pol}	시간 (분)	수율 (g)	kg/(g_{cat}*h)	I.V. (dL/g)	M_w/M_n	mmmm %	4,1 위치오류	T_m (형태 II)
1	A-1	2	60	60	130	65.0	2.4	3.1	95.8	n.d.	105.5
2	A-1	2	70	60	125	62.5	2.0	3.9	95.3	n.d.	104.4
3	A-1	2	80	60	100	50.0	1.3	3.7	95.2	n.d.	103.9
4	A-4	3	70	60	82.5	27.5	1.7	n.a.	n.a.	n.a.	101
5	A-5	2	70	60	86.6	43.3	1.5	n.a.	n.a.	n.a.	100.2
3*	A-2	4	60	15	80	80.0	0.5	n.a.	85.5	n.d.	78
4*	A-3	3	70	60	109	36.3	1.3	3.1	89.0	n.d.	84

*= 비교

n.d. = 검출불가

n.a. = 이용불가

[0143]

[0144] **실시예 6-8 수소의 영향**

[0145] 실시예 1-5 의 과정을 메탈로센 화합물 A-1 및 Al(MAO)/Zr 비율 200 으로 반복했으나, 단 표 3 에 기록된 양의 H_2 를 오토클레이브에 넣은 후, 촉매 용액을 넣었다. 결과를 표 3 에 보고한다.

[0146] [표 3]

실시예	mg	T_{pol} °C	시간 (분)	H_2 NmL	H_2 ppm +	kg_{PB}/($g_{메탈로센}$×h)	I.V. dL/g, (THN)	M_v (IV_{THN})
6	2	70	60	0	0	82.5	2.34	479 800
7	2	70	60	100	2	163	n.a.	n.a.
8	2	70	60	200	4	220	1.44	245 600

n.a. 이용불가

+ 액상 중 ppm

[0147]

[0148] 상기 실시예로부터의 결과는, 수소는 최종 수율 증가를 위한 활성화제로서 이용될 수 있다는 것이다.

[0149] **실시예 9-12 에틸렌/1-부텐 공중합체**

[0150] 조촉매 메틸알루목산 (MAO) 은 입수되는대로 이용되는 시판되는 제품이다 (Crompton 10 중량%/부피 Al 중 1.7 M). 촉매 혼합물은, 2 mg 의 A-1 를 적당량의 MAO 용액 (Al/Zr 비율 = 200) 과 함께 용해시켜 제조하여, 수득한 용액을 10 분 동안 실온에서 교반하고, 오토클레이브에 넣는다.

[0151] 자석 교반 앵커 (일반적인 교반 속도는 550 rpm) 및 상이한 Flow Record & Control systems (FRC) 이 장치된 4.25 리터의 강철 오토클레이브로서, 1-부텐 에 대한 최대 유동 속도가 9.000 gr/시간인 FRC 및 에틸렌에 대한 최대 유동 속도가 500 및 30 g/h 인 2 가지 FRC 를 온 질소 (1.5 bar-g N_2, 70℃, 1 시간) 로 일소했다. 상기 언급된 오토클레이브의 일소 후, 교반을 시작하고, 6 mmol 의 $Al(i\text{-}Bu)_3$(TIBA) (헥산 중 1 M 용액으로서) 와 함께 표 4 에 보고된 양의 에틸렌과 1-부텐을 반응기에 주입했다 (1350 gr, 30℃). 후속적으로, 반응기 내부 온도는 30℃ 에서 중합 온도 70℃ 로 상승되면; 그 결과 압력은 증가한다. 압력 및 온도가 일정하면, 촉매 용액을 질소 과압의 반응기에 주입하고, 에틸렌만을 주입하며 중합 압력을 일정하게 유지한다 (표 3 에 나타낸 양). 중합은 60 분 동안 가동한다. 이어서, 교반을 중지하고; 질소를 이용하여 오토클레이브에 대한 압력을 20 bar-g 로 상승시킨다. 바닥 배출 밸브를 열고, 1-부텐/폴리-1-부텐 혼합물을, 70℃ 에서 물을 포함하는 강철 가열 탱크로 배출한다. 탱크 가열 스위치를 끄고, 0.5 bar-g 질소의 유출물을 주입했다. 실온에서의 1 시간 냉각 후, 강철 탱크를 열고 젖은 중합체를 수집했다. 젖은 중합체를 오븐에서 질소 하에 70℃ 에서 건조시켰다. 중합 조건 및 수득한 중합체의 특징적 데이터를 표 4 에 보고했다.

[0152] [표 4]

실시예	액상중 C_2 중량%	주입된 C_2 g	활성 $kg_{PB}/(g_{메탈로센} \times h)$	공중합체중 C_2 몰% (NMR)	R $(C_2/C_4)_{공중합체}/(C_2/C_4)_{액상}$	I.V. dL/g THN	T_m (형태 II)	mmmm %	ΔH J/g
9	0.19	2.6	58	2.28	6.1	2.61	77.8	>90	19.4
10	0.38	4.1	88	2.99	4.0	2.65	75.7	>90	15.7
11	0.64	7.4	122	6.24	5.2	2.56	60.9	>90	0.8
12	0.38	9	191	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. 허용불가

[0153]

[0154] 표 4 로부터 결과는, 본 발명의 방법의 수율은 에틸렌을 사용하거나 또는 에틸렌 및 수소를 모두 사용하여 (실시예 16) 증가될 수 있다는 것이다. 추가로, 에틸렌의 사용은 중합체의 분자량을 더 증가시킨다.