



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월07일
(11) 등록번호 10-2506178
(24) 등록일자 2023년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/28 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) C08F 210/18 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/28 (2013.01)
C08F 10/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7007116
(22) 출원일자(국제) 2015년09월08일
심사청구일자 2020년09월07일
(85) 번역문제출일자 2017년03월15일
(65) 공개번호 10-2017-0056553
(43) 공개일자 2017년05월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/070498
(87) 국제공개번호 WO 2016/041818
국제공개일자 2016년03월24일
(30) 우선권주장
14185359.8 2014년09월18일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007529584 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아란세오 네덜란드 비.브이.
네덜란드 엔엘-6167 알디 켈린 워르몬더르반 24
(72) 발명자
카르바움, 페터
독일 53119 본 포르게비르크스슈트라쎄 66
스콧, 리처드, 토머스, 윌리엄
영국 티디1 2알제이 셸커커셔 갈러 쉘즈 커클런즈
크레이젠드 로드 스토헤우
반 드 모스디크, 욤
네덜란드 엔엘-6415 테이데이 헤이렌 메스다흐스
트라트 149
(74) 대리인
양영준, 이윤기

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 최경윤

(54) 발명의 명칭 아미딘 및 치환된 시클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 금속 착물

(57) 요약

화학식 1의 금속 착물.

<화학식 1>



여기서

M은 4족 금속이고,

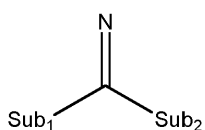
Z는 음이온성 리간드이고,

p는 1 내지 2의 수, 바람직하게는 2이고,

Cy는 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 통해 시클로펜타디에닐-유형 리간드, 특히 그의 시클로펜타디에닐 고리에 결합되는 적어도 1개의 지방족 C₃-C₂₀ 히드록시카르빌 기로 치환된 시클로펜타디에닐-유형 리간드이고,

L은 화학식 2의 아미디네이트 리간드이고,

<화학식 2>



(뒷면에 계속)

여기서 아미딘-함유 리간드는 이민 질소 원자를 통해 금속 M에 공유 결합되고, Sub1은 14족 원자를 포함하는 치환기이며, 상기 원자를 통해 Sub1이 이민 탄소 원자에 결합되고, Sub2는 15족 헤테로원자를 포함하는 치환기이며, 상기 헤테로원자를 통해 Sub2가 이민 탄소 원자에 결합되고,

A는 에테르, 티오에테르, 아민, 3급 포스판, 이민, 니트릴 및 이소니트릴로 이루어진 목록으로부터 선택된 중성 루이스 염기 리간드이고, 상기 금속 리간드의 수 "n"은 0 내지 18-전자 규칙을 명시하는 양의 범위이다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)

C08F 210/18 (2013.01)

C08F 4/6428 (2013.01)

C08F 4/6592 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1의 금속 착물.

<화학식 1>



여기서

M은 티타늄이고,

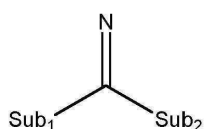
Z는 염소 및 C₁₋₄ 알킬로 이루어지는 군으로부터 선택된 음이온성 리간드이고,

p는 1 내지 2의 수이고,

Cy는 4급 탄소 원자를 통해 시클로펜타디에닐-유형 리간드의 시클로펜타디에닐 고리에 결합되는 적어도 1개의 지방족 C₄-C₂₀ 히드록카르빌 기로 치환된 시클로펜타디에닐-유형 리간드이고,

L은 화학식 2의 아미디네이트 리간드이고,

<화학식 2>



여기서 아미딘-함유 리간드는 이민 질소 원자를 통해 금속 M에 공유 결합되고, Sub1은 14족 원자를 포함하는 치환기이며, 상기 원자를 통해 Sub1이 이민 탄소 원자에 결합되고, Sub2는 15족 헤테로원자를 포함하는 치환기이며, 상기 헤테로원자를 통해 Sub2가 이민 탄소 원자에 결합되고,

Sub1은 페닐 또는 치환된 페닐 잔기이고, Sub2는 화학식 -NR⁴R⁵의 아미노 라디칼이고, 여기서 R⁴ 및 R⁵는 개별적으로 지방족 히드록카르빌, 할로젠화 지방족 히드록카르빌, 방향족 히드록카르빌, 할로젠화 방향족 히드록카르보닐 잔기의 군으로부터 선택되고, 그에 의해 R⁴는 임의로 R⁵ 또는 Sub1과 헤테로시클릭 구조를 형성하고,

A는 에테르, 티오에테르, 아민, 3급 포스판, 이민, 니트릴 및 이소니트릴로 이루어진 목록으로부터 선택된 중성 루이스 염기 리간드이고, 여기서 상기 금속 리간드의 수 "n"은 0 내지 18-전자 규칙을 명시하는 양의 범위이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

p는 2이고,

Cy는 tert-부틸시클로펜타디에닐이고,

L은 N,N-디이소프로필벤즈아미디네이트, 2,6-디플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미디네이트 또는 펜타플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미디네이트를 의미하고,

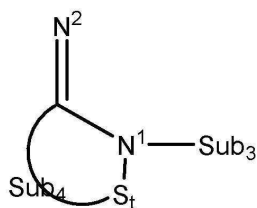
A는 THF이고, 여기서 n은 0 또는 1을 의미하는 것인

화학식 1의 금속 착물.

청구항 3

제1항에 있어서, 리간드 L이 화학식 2b로 나타내어지는 금속 착물.

<화학식 2b>



여기서 아미딘-함유 리간드는 이민 질소 원자 N^2 를 통해 금속 M에 공유 결합되고; S는 $-CH_2-$ 단위이고, t는 S의 수를 나타내는 정수이며, 1-4 범위이고;

Sub3은 14족 원자를 포함하는 지방족 또는 방향족 시클릭 또는 선형 치환기이며, 상기 원자를 통해 Sub3이 아민 질소 원자 N^1 에 결합되고;

Sub4는 임의로 치환된 두자리 C2 단위이고, 여기서 2개의 탄소 원자는 sp^2 또는 sp^3 혼성화될 수 있다.

청구항 4

제1항에 따른 화학식 1의 금속 착물을 제조하는 방법이며, 화학식 3의 금속 착물을

<화학식 3>



임의로 중성 루이스 염기 A와 반응시켜, 라디칼 Cy, A, M, p 및 n이 제1항에 따른 의미를 갖고, Z가 Cl, Br, 또는 F를 의미하는 것인 화학식 $CyMZ_{p+1}(A)_n$ 의 금속 착물을 형성하고, 후속적으로 L이 제1항에 따른 의미를 갖고, Z가 Cl, Br 또는 F를 의미하는 것인 화학식 LH의 아미딘 또는 그의 할로겐화수소산 염 $LH \cdot HZ$ 와 반응시키는, 제1항에 따른 화학식 1의 금속 착물을 제조하는 방법.

청구항 5

a) 제1항에 따른 화학식 1의 금속 착물,

b) 활성화제, 및

c) 임의로 스캐빈저

를 포함하는 촉매 시스템.

청구항 6

제5항에 있어서, 스캐빈저 c)가 1-13족 금속 또는 준금속의 히드로카르빌, 또는 그와 15 또는 16족 원자를 함유하는 적어도 1종의 입체 장애 화합물과의 반응 생성물인 촉매 시스템.

청구항 7

제5항에 있어서, 활성화제 b)가 보란, 보레이트 또는 유기알루미늄 화합물인 촉매 시스템.

청구항 8

제5항에 있어서,

스캐빈저 c)가 1-13족 금속 또는 준금속의 히드로카르빌, 또는 그와 15 또는 16족 원자를 함유하는 적어도 1종의 입체 장애 화합물과의 반응 생성물이고, 활성화제 b)가 보란, 보레이트 또는 유기알루미늄 화합물인 촉매 시스템.

청구항 9

적어도 1종의 올레핀계 단량체를 제1항에 따른 금속 착물 또는 제5항에 따른 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는, 상기 단량체를 중합시킴으로써 중합체를 제조하는 방법이며, 에틸렌, 적어도 1종의 C_{3-12} 알파 올레핀, 및 적어도 1종의 비-공액 디엔을 올레핀계 단량체로서 사용하는 것인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 에틸렌, 적어도 1종의 C_{3-12} 알파 올레핀, 및 적어도 1종의 비-공액 디엔을 올레핀계 단량체로서 사용하고, 비-공액 디엔이 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-비닐노르보르넨, 2,5-노르보르나디엔, 디시클로펜타디엔 및 비닐시클로헥센으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

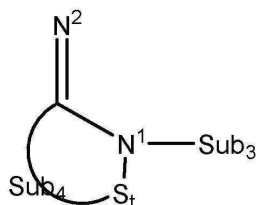
청구항 11

제9항에 있어서, 화학식 1에서 p는 2이고, Cy는 tert-부틸시클로펜타디에닐이고, L은 N,N-디이소프로필벤즈아미디네이트, 2,6-디플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미디네이트 또는 펜타플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미디네이트를 의미하고, A는 THF를 의미하고 여기서 n은 0 또는 1을 의미하는 것인 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 화학식 1에서 리간드 L이 화학식 2b로 나타내어지는 것인 방법.

<화학식 2b>



여기서 아미딘-함유 리간드는 이민 질소 원자 N^2 를 통해 금속 M에 공유 결합되고; S는 $-CH_2-$ 단위이고, t는 S의 수를 나타내는 정수이며, 1-4 범위이고;

Sub3은 14족 원자를 포함하는 지방족 또는 방향족 시클릭 또는 선형 치환기이며, 상기 원자를 통해 Sub3이 아민 질소 원자 N^1 에 결합되고;

Sub4는 임의로 치환된 두자리 C_2 단위이고, 여기서 2개의 탄소 원자는 sp^2 또는 sp^3 혼성화될 수 있다.

청구항 13

제9항에 있어서, 촉매 시스템이 제1항에 따른 화학식 1의 금속 착물을 포함하고, 추가로 활성화제 및 임의로 스캐빈저를 포함하며, 활성화제 b)가 보란, 보레이트 또는 유기알루미늄 화합물인 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 촉매 시스템이 사용되며, 상기 촉매 시스템은 제1항에 따른 화학식 1의 금속 착물을 포함하고, 추가로 활성화제 및 스캐빈저를 포함하며, 활성화제 b)가 보란, 보레이트 또는 유기알루미늄 화합물이고, 스캐빈저 c)가 1-13족 금속 또는 준금속의 히드록카르빌, 또는 그와 15 또는 16족 원자를 함유하는 적어도 1종의 입체 장애 화합물과의 반응 생성물인 방법.

청구항 15

제12항에 따른 방법에 의해 수득되는 중합체.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 통해 시클로펜타디에닐-유형 리간드에 결합되는 적어도 1개의 지방족

[0001]

C₃-C₂₀ 히드로카르빌 기로 치환된 시클로펜타디에닐 및 아미딘 리간드를 포함하는 금속 착물, 상기 금속 착물을 함유하는 촉매 시스템, 및 상기 금속 착물 또는 촉매 시스템이 사용되는 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 아미딘 리간드를 포함하는 중합 촉매 성분, 활성화제, 및 임의로 스캐빈저의 존재 하의 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 적어도 1종의 올레핀의 중합 방법은 W02005090418로부터 공지되어 있다. W02005090418은 에틸렌 및 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 적어도 1종의 추가의 알파 올레핀의 공중합 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 아미딘 리간드를 포함하는 4족 금속의 유기금속 착물; 및 활성화제를 포함하는 올레핀 중합을 위한 촉매 시스템을 특징으로 한다. W02005090418은 또한 에틸렌, 알파 올레핀 및 1종 이상의 비 공액 디엔의 공중합 방법을 개시하고 있다. W02005090418의 일부 실시양태에서, 높은 비-공액 디엔 혼입이 관찰되지만, 이들은 고분자량 중합체 생성 능력 또는 높은 촉매 생산성을 동반하지는 않는다. W02005090418의 다른 실시양태에서, 높은 촉매 생산성 및 고분자량 중합체 생성 능력이 관찰되지만, 이들은 비-공액 디엔의 높은 혼입을 동반하지는 않는다 (비교 실시예 참조).
- [0003] 놀랍게도 및 유리하게는, 특정 벌키 기 예컨대 tert-부틸 치환기를 보유하는 시클로펜타디에닐 고리를 갖는 촉매 성분은 예상외로, 고분자량 중합체 생성 능력 및 고도의 생산성을 보유하면서 비-공액 디엔 공단량체에 대해 높은 친화도를 나타내는 것으로 관찰된다.

발명의 내용

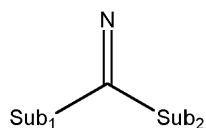
- [0004] 본 발명에 따른 방법은, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 5-에틸리텐-2-노르보르넨 및/또는 5-비닐-2-노르보르넨의 단량체 단위를 사용하며, 에틸렌에 비해 5-비닐-2-노르보르넨 뿐만 아니라 5-에틸리텐-2-노르보르넨에 대해 높은 상대 공중합 속도를 나타낸다. 이는 혼입된 5-에틸리텐-2-노르보르넨 및/또는 5-비닐-2-노르보르넨의 수준이 증가된 EPDM 중합체를 제공하면서 상기 중합 방법 동안 개선된 디엔 단량체 이용을 유발한다.
- [0005] 이중 결합 중 단지 1개만을 사용하여 중합되는 비 공액 디올레핀인 5-에틸리텐-2-노르보르넨 및/또는 5-비닐-2-노르보르넨과 같은 디엔의 보다 높은 분율로 인해, 중합체는 경화에 이용가능한 5-에틸리텐-2-노르보르넨 및/또는 5-비닐-2-노르보르넨으로부터 유래하는 증가된 수의 이중 결합을 포함한다. 5-에틸리텐-2-노르보르넨으로부터 유래하는 이중 결합은, 특히 황 기재의 경화 시스템이 사용되는 경우에, 높은 경화 속도를 제공하는 것으로 공지되어 있다.
- [0006] 이러한 이유로, 본 발명의 방법을 사용하여 제조된 중합체를 피복시드 경화 공정에서의 제조를 위해, 바람직하게는 호스, 케이블 및 와이어 피복재, 프로파일 및 열가소성 가황물의 제조를 위해 사용하는 것은 매우 바람직하다.
- [0007] 본 발명의 목적은 W02005090418에서 구현된 공지된 방법에서의 촉매 성분보다 높은 디엔 친화도 및 고분자량 능력의 유리한 조합을 제공하는 신규 촉매 성분을 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 상기 목적은 화학식 1의 금속 착물을 사용하여 달성된다.
- [0009] <화학식 1>
- [0010] CyLMZ_p(A)_n
- [0011] 여기서
- [0012] M은 4족 금속이고,
- [0013] Z는 음이온성 리간드이고,
- [0014] p는 1 내지 2의 수, 바람직하게는 2이고,
- [0015] Cy는 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 통해 시클로펜타디에닐-유형 리간드, 특히 그의 시클로펜타디에닐 고리에 결합되는 적어도 1개의 지방족 C₃-C₂₀ 히드로카르빌 기로 치환된 시클로펜타디에닐-유형 리간드이고,

[0016] L은 화학식 2의 아미다네이트 리간드이고,

[0017] <화학식 2>



[0018]

[0019] 여기서 아미딘-함유 리간드는 이민 질소 원자를 통해 금속 M에 공유 결합되고, Sub1은 14족 원자를 포함하는 치환기이며, 상기 원자를 통해 Sub1이 이민 탄소 원자에 결합되고, Sub2는 15족 헤테로원자를 포함하는 치환기이며, 상기 헤테로원자를 통해 Sub2가 이민 탄소 원자에 결합되고,

[0020] A는 에테르, 티오에테르, 아민, 3급 포스판, 이민, 니트릴 및 이소니트릴로 이루어진 목록으로부터 선택된 중성 루이스 염기 리간드이고, 상기 금속 리간드의 수 "n"은 0 내지 18-전자 규칙을 명시하는 양의 범위이다.

[0021] M

[0022] 바람직한 실시양태에서, 4족 금속 M은 티타늄 (Ti), 지르코늄 (Zr) 또는 하프늄 (Hf), 가장 바람직하게는 티타늄이다.

[0023] Cy

[0024] 본원에 사용된 용어 시클로펜타디에닐-유형 리간드는 그의 통상적인 의미, 즉 통상적으로 금속에 η^5 -배위를 채택함에 있어서 π -유형 결합을 통해 금속에 부착된 5-원 탄소 고리를 갖는 치환된 리간드를 광범위하게 전달하도록 의도된다.

[0025] 따라서, 용어 시클로펜타디에닐-유형은 시클로펜타디에닐, 인데닐 및 플루오레닐을 포함한다. 시클로펜타디에닐-유형 구조의 1개 이상의 방향족 수소 원자가 1개 이상의 다른 잔기에 의해 대체될 수 있다는 사실은 시클로펜타디에닐 리간드에 대해 1 내지 5, 인데닐 리간드에 대해 1 내지 7 및 플루오레닐 리간드에 대해 1 내지 9의 치환기의 수를 허용한다.

[0026] 바람직한 경우에, 시클로펜타디에닐-유형 리간드는 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 통해 시클로펜타디에닐-유형 리간드, 특히 시클로펜타디에닐 고리에 결합되는 1개의 지방족 C_3 - C_{20} 히드رو카르빌 치환기, 특히 지방족 C_4 - C_{20} 히드رو카르빌 치환기로 치환된다. 지방족 C_3 - C_{20} 히드رو카르빌 치환기는 할로젠, 특히 F, Cl 및 Br, 및 C_6 - C_{20} -아릴, 특히 페닐, 메틸페닐, 트리메틸페닐, 시클로헥실페닐, 나프틸, 부틸페닐, 부틸디메틸페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기에 의해 치환될 수 있다.

[0027] 2급, 3급 및/또는 4급 탄소 원자를 갖는 C_3 - C_{20} 히드رو카르빌 치환기의 비제한적 예는 이소-프로필, sec-부틸, tert-부틸, 3-펜틸, sec-펜틸, tert-펜틸, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐시클로헥실, 메틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로데실, 시클로도데실, 이소프로필도데실, 아다만틸, 노르보르닐, 트리스클로[5.2.1.0]데실이다.

[0028] 바람직한 실시양태에서, 시클로펜타디에닐 리간드는 tert-부틸에 의해 일치환되며, 결과적으로 Cy는 tert-부틸 시클로펜타디에닐, ^tBuCp이다.

[0029] 시클로펜타디에닐-유형 리간드는 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 통해 시클로펜타디에닐-유형 리간드에 결합되는 지방족 C_3 - C_{20} 히드رو카르빌 치환기 이외에도, 할로젠 (특히 F, Cl 및 Br이 언급될 수 있음) 및 게다가 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자 이외의 C-원자에 의해 시클로펜타디에닐 고리에 연결되는 다른 C_1 - C_{20} 선형 및 분지형 알킬 라디칼 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 및 데실, C_1 - C_{20} 히드رو카르빌-치환된 및 비치환된 아릴 라디칼 예컨대 페닐, 메틸페닐, 트리메틸페닐, 시클로헥실페닐, 나프틸, 부틸페닐, 부틸디메틸페닐; C_1 - C_{20} 치환된 히드رو카르빌 라디칼 예컨대 벤질, N,N-디메틸아미노벤질, N,N-디메틸아미노메틸, 메톡시메틸, 디페닐-포스피노메틸, 플루오로페닐, 트리플루오로메틸페닐, 플루오로메틸 및 시아노에틸을 포함한 추가의 치환기를 포함할 수 있다.

[0030]

Z

[0031]

바람직한 실시양태에서, Z는 독립적으로 할로젠 원자, C₁₋₁₀ 알킬 기, C₇₋₂₀ 아르알킬 기, C₆₋₂₀ 아릴 기 또는 C₁₋₂₀ 탄화수소-치환된 아미노 기, 보다 바람직하게는 할로젠 원자 및 C₁₋₁₀ 알킬 기, 가장 바람직하게는 Cl, F, Br, 메틸, 벤질, 메틸트리메틸실릴, 페닐, 메톡시페닐, 디메톡시페닐, N,N-디메틸아미노페닐, 비스-(N,N-디메틸아미노)페닐, 플루오로페닐, 디플루오로페닐, 트리플루오로페닐, 테트라플루오로페닐, 퍼플루오로페닐, 트리알킬실릴페닐, 비스(트리알킬실릴)페닐 및 트리스(트리알킬실릴)페닐을 의미한다. Cl 또는 메틸이 가장 바람직하다. p가 1 초과이며 p = 2를 의미하는 경우에, Z에 대해 주어진 의미는 독립적이다. 바람직하게는 p=2이고 둘 다의 Z는 동일하다.

[0032]

L

[0033]

본 발명의 바람직한 실시양태는 화학식 2의 아미딘-함유 리간드 L을 함유하는 화학식 1의 금속 착물에 관한 것이며, 여기서 Sub1은 치환 또는 비치환될 수 있는 아릴 잔기이다. 이러한 바람직한 아미디네이트-함유 리간드에 대한 전형적인 예는 Sub1이 페닐 또는 치환된 페닐 잔기, 바람직하게는 나프틸, 2,6-디메틸 페닐, 2,6-디클로로페닐 또는 2,6-디플루오로페닐인 화학식 2에 의해 나타내어진다.

[0034]

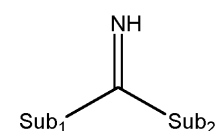
본 발명의 추가 실시양태는 화학식 2의 L을 갖는 화학식 1의 금속 착물에 관한 것이며, 여기서 Sub1은 알킬 잔기이다. 이러한 바람직한 Sub1에 대한 전형적인 예는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 잔기이며, 이는 비치환되거나 할로젠, 아미도, 실릴 또는 아릴 라디칼로 치환된다. 이러한 Sub1에 대한 예는 메틸, 헥실, 시클로헥실, 이소-프로필, tert-부틸, 벤질, 트리플루오로메틸, 2,6-디메틸 벤질, 2,6-디플루오로 벤질 및 2,6-디플루오로페닐이다.

[0035]

본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태는 화학식 2의 L을 갖는 화학식 1의 금속 착물에 관한 것이며, 여기서 Sub2는 화학식 -NR⁴R⁵를 갖고, 여기서 R⁴ 및 R⁵는 개별적으로 지방족 히드로카르빌, 할로젠화 지방족 히드로카르빌, 방향족 히드로카르빌 및 할로젠화 방향족 히드로카르보닐 잔기의 군으로부터 선택된다. R⁴는 임의로 R⁵ 또는 Sub1과 헤테로시클릭 구조를 형성한다. Sub2에 대한 예는 디메틸아미드, 디이소프로필아미드 및 비스시클로헥실 아미드이다. 화학식 2에 의해 나타내어진 아미디네이트-함유 리간드의 가장 바람직한 예는 화학식 2a의 프로티오-아미딘을 기재로 한다.

[0036]

<화학식 2a>



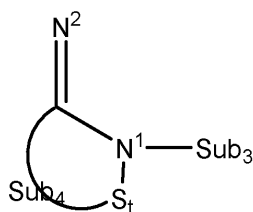
[0037]

예는 N,N-디메틸아세트이미드아미드, N,N-디이소프로필아세트이미드아미드, N,N-디시클로헥실아세트이미드아미드, N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸아세트이미드아미드, N,N-디메틸이소부티르이미드아미드, N,N-디이소프로필이소부티르이미드아미드, N,N-디시클로헥실이소부티르이미드아미드, N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸이소부티르이미드아미드, N,N-디메틸시클로헥산카르복사이미드아미드, N,N-디이소프로필시클로헥산카르복사이미드아미드, N,N-디시클로헥실시클로헥산카르복사이미드아미드, N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸시클로-헥산카르복사이미드아미드, N,N-디메틸피발이미드아미드, N,N-디이소프로필피발이미드아미드, N,N-디시클로헥실피발이미드아미드, N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸피발이미드아미드, 2,2,2-트리플루오로-N,N-디메틸아세트이미드아미드, 2,2,2-트리플루오로-N,N-디이소프로필아세트이미드아미드, N,N-디시클로헥실-2,2,2-트리플루오로아세트이미드아미드, N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸-2,2,2-트리플루오로아세트이미드아미드, 2-(페닐)-N,N-디메틸아세트이미드아미드, 2-(페닐)-N,N-디이소프로필아세트이미드아미드, N,N-디시클로헥실-2-(페닐)아세트이미드아미드, 2-(페닐)-N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸아세트이미드아미드, 2-(2,6-디메틸페닐)-N,N-디메틸아세트이미드아미드, 2-(2,6-디메틸페닐)-N,N-디이소프로필아세트이미드아미드, N,N-디시클로헥실-2-(2,6-디메틸페닐)아세트이미드아미드, N,2-비스(2,6-디메틸페닐)-N-에틸아세트이미드아미드, 2-(2,6-디플루오로페닐)-N,N-디메틸아세트이미드아미드, 2-(2,6-디플루오로페닐)-N,N-디이소프로필아세트이미드아미드, N,N-디시클로헥실-2-(2,6-디플루오로페닐)아세트이미드아미드, 2-(2,6-디플루오로페닐)-N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸-아세트이미드아미드, N,N-디메틸벤즈이미드아미드, N,N-디이소프로필벤즈이미드아미드, N,N-디시클로헥실벤즈이미드아미드, N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸벤즈이미드아미드, N,N-디메틸-1-나프티이미드아미드, N,N-디이소프로필-1-나프티이미드아미드, N,N-디시클로헥실-1-나프티이미드아미드, N-

(2,6-디메틸페닐)-N-에틸-1-나프티이미드아미드, N,N,2,6-테트라-메틸벤즈이미드아미드, N,N-디이소프로필-2,6-디메틸벤즈이미드아미드, N,N-디시클로헥실-2,6-디메틸벤즈이미드아미드, N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸-2,6-디메틸벤즈-이미드아미드, 2,6-디플루오로-N,N-디메틸벤즈이미드아미드, 2,6-디플루오로-N,N-디이소프로필-벤즈이미드아미드, N,N-디시클로헥실-2,6-디플루오로벤즈이미드아미드, N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸-2,6-디플루오로벤즈이미드아미드, 2,6-디클로로-N,N-디메틸벤즈이미드아미드, 2,6-디클로로-N,N-디이소프로필벤즈이미드아미드, 2,6-디클로로-N,N-디시클로헥실벤즈이미드아미드, 2,6-디클로로-N-(2,6-디메틸페닐)-N-에틸벤즈이미드아미드를 포함한다. 바람직한 예는 2,6-디플루오로-N,N-피페리딘벤즈아미딘, 2,4-디플루오로-N,N-디이소프로필벤즈-이미드아미드 (2,4-디플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미딘), 2,4,6-트리플루오로-N,N-디이소프로필벤즈-이미드아미드 (2,4,6-트리플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미딘), 3,5-디플루오로-N,N-디이소프로필벤즈-이미드아미드 (3,5-디플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미딘), 펜타플루오로-N,N-디이소프로필벤즈-이미드아미드 (펜타플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미딘), 2,6-디플루오로-N,N-디이소프로필벤즈-이미드아미드 (2,6-디플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미딘) 및 N,N-디이소프로필벤즈이미드아미드 (N,N-디이소프로필벤즈아미딘)이다.

[0039] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태는 화학식 2b의 리간드 L을 갖는 화학식 1의 금속 착물에 관한 것이며,

[0040] <화학식 2b>



[0041]

[0042] 여기서 아미딘-함유 리간드는 이민 질소 원자 N^2 를 통해 금속 M에 공유 결합되고; S는 $-CH_2-$ 단위이고, t는 S의 수를 나타내는 정수이며, 1-4 범위, 보다 바람직하게는 1-2 범위, 가장 바람직하게는 1이고;

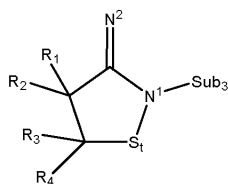
[0043] Sub3은 14족 원자를 포함하는 지방족 또는 방향족 시클릭 또는 선형 치환기이며, 상기 원자를 통해 Sub3이 아민 질소 원자 N^1 에 결합되고;

[0044] Sub4는 임의로 치환된 C2 단위이고, 여기서 2개의 탄소 원자는 sp^2 또는 sp^3 혼성화될 수 있다.

[0045] 본 발명의 바람직한 실시양태는 화학식 1의 금속 착물에 관한 것이며, 여기서 Sub3은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기이고, 이들은 각 경우에 비치환되거나 할로젠, 아미도, 실릴 또는 아릴 라디칼로 치환된다. 이러한 Sub3에 대한 예는 메틸, n-프로필, i-프로필, tert-부틸, 펜틸, 시클로펜틸, 헥실, 시클로헥실, 헵틸, 시클로헵틸, 옥틸, 시클로옥틸, 시클로도데실, 옥타데실, 아다만틸, 1-부테닐, 2-부테닐 및 프로페닐, 비치환된 페닐 또는 치환된 페닐 잔기, 바람직하게는 페닐, 나프틸, 2,6-디메틸페닐, 2,6-디클로로페닐 또는 2,6-디플루오로페닐이다.

[0046] 본 발명의 바람직한 실시양태는 화학식 2b의 L가 화학식 2c를 갖거나 또는 화학식 2b의 L이 화학식 2d를 갖는 것인 화학식 1의 금속 착물에 관한 것이며,

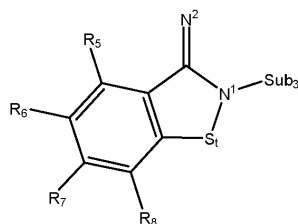
[0047] <화학식 2c>



[0048]

[0049] 여기서 R_1 - R_4 는 동일하거나 상이하며, 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 임의로 치환된 C1-10 알킬 기 또는 임의로 치환된 C1-10 알콕시 기를 나타내고, S, t 및 Sub3은 상기 언급된 의미를 갖고,

[0050] <화학식 2d>



[0051]

[0052] 여기서 R₅-R₈은 동일하거나 상이하며, 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 임의로 치환된 C1-10 알킬 기, 임의로 치환된 C1-10 알콕시 기를 나타내거나, 또는 인접한 R₅-R₈은 연결되어 임의로 치환된, 바람직하게는 비치환된 방향족 고리를 형성할 수 있고, S, t 및 Sub3은 상기 언급된 의미를 갖는다. 바람직한 R₅-R₈에 대한 전형적인 예는 수소 및 플루오린이다.

[0053] 바람직한 실시양태에서, 여기서 L은 R₁-R₄가 각각 수소 원자를 나타내는 것인 일반적 형태 2c, 또는 R₅-R₈이 각각 수소 원자를 나타내거나 또는 R₅가 플루오린 원자인 일반적 형태 2d를 가지며, 여기서 Sub3은 메틸, n-프로필, i-프로필, tert-부틸, 펜틸, 시클로펜틸, 헥실, 시클로헥실, 헵틸, 시클로헵틸, 옥틸, 시클로옥틸, 시클로도데실, 옥타데실, 아다만틸, 1-부테닐, 2-부테닐, 프로페닐, 페닐, 나프틸, 2,6-디메틸페닐, 2,6-디클로로페닐 또는 2,6-디플루오로페닐이고, S는 CH₂를 의미하고, t는 1이다.

[0054] A

[0055] A가 에테르, 티오에테르, 아민, 3급 포스판, 이민, 니트릴, 이소니트릴 또는 두자리 또는 올리고덴테이트 공여자인 화학식 1의 금속 착물이 바람직하다.

[0056] 1개 초과인 리간드 A가 존재하는 경우에, 이들은 상이한 의미를 가질 수 있다.

[0057] 화학식 1의 금속 착물에서의 중성 리간드의 수 "n"은 0 내지 관련 기술분야에 공지된 바와 같은 18-전자 규칙을 충족시키는 양의 범위일 수 있다. 바람직하게는 0 내지 2이다. 바람직한 실시양태에서 중성 리간드 A의 수 "n"은 0 또는 1이다.

[0058] 적합한 에테르는 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디헥실 에테르, 아니솔, 페넨톨, 부틸 페닐 에테르, 메톡시톨루엔, 벤질 에틸 에테르, 디페닐 에테르, 디벤질 에테르, 베라트톨, 2-에폭시프로판, 디옥산, 트리옥산, 푸란, 2,5-디메틸푸란, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,2-디에톡시에탄, 1,2-디부톡시에탄, 및 크라운 에테르이다. 적합한 티오에테르는 디메틸 술피드, 디에틸 술피드, 티오펜, 및 테트라히드로티오펜이다. 적합한 아민은 예컨대 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 프로필아민, 디이소프로필아민, 부틸아민, 이소부틸아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 펜틸아민, 디펜틸아민, 트리펜틸아민, 2-에틸헥실아민, 알릴아민, 아닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, 톨루이딘, 시클로헥실아민, 디시클로헥실아민, 피롤, 피페리딘, 피리딘, 피콜린, 2,4-루티딘, 2,6-루티딘, 2,6-디(t-부틸) 피리딘, 퀴놀린, 및 이소퀴놀린, 바람직하게는 3급 아민 예컨대 트리알킬아민, 피리딘, 비피리딘, 테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA), 및 (-)-스파르테인이다. 적합한 3급 포스판은 트리페닐포스핀 및 트리알킬포스핀이다. 이민 중 케티민, 구아니딘, 이미노이미다졸리딘, 포스핀이민 및 아미딘이 적합하다. 적합한 두자리 리간드는 디이민, 알킬 또는 아릴디포스판, 디메톡시에탄이다. 적합한 올리고덴테이트 리간드는 트리이민 (예컨대 트리스(피라졸릴)알칸), 13-17족 헤테로원자를 포함하는 시클릭 멀티덴테이트 리간드, 예컨대 13-17족 헤테로원자를 임의로 갖는 크라운 에테르, 13-17족 헤테로원자를 임의로 갖는 아조-크라운 에테르, 13-17족 헤테로원자를 임의로 갖는 포스파-크라운 에테르, 13-17족 헤테로원자를 임의로 갖는 15-16족 헤테로원자의 조합을 갖는 크라운 에테르 및 14-17족 헤테로원자를 함유하는 크라운 에테르 또는 그의 조합이다.

[0059] 적합한 니트릴은 화학식 R¹C≡N의 것들이며, 여기서 R¹은 개별적으로 지방족 히드로카르빌, 할로겐화 지방족 히드로카르빌, 방향족 히드로카르빌 및 할로겐화 방향족 히드로카르보닐 잔기의 군으로부터 선택된다. 바람직한 니트릴은 아세토니트릴, 아크릴로니트릴, 시클로헥산디니트릴, 벤조니트릴, 펜타플루오로벤조니트릴, 2,6-디플루오로벤조니트릴, 2,6-디클로로벤조니트릴, 2,6-디브로모벤조니트릴, 4-플루오로-2-트리플루오로메틸 벤조니트릴, 3-피리딘카르보니트릴이다.

- [0060] 적합한 이소니트릴은 화학식 $R^2N\equiv C$ 의 것들이며, 여기서 R^2 는 개별적으로 지방족 히드로카르빌, 할로젠화 지방족 히드로카르빌, 방향족 히드로카르빌 및 할로젠화 방향족 히드로카르보닐 잔기의 군으로부터 선택된다. 바람직한 이소니트릴은 tert-부틸 이소시아나이드 (tBuNC), 에틸 이소시아노아세테이트, p-톨루엔술폰닐메틸 이소시아나이드 및 시클로헥실 이소시아나이드, 바람직하게는 tert-부틸 이소니트릴 (tBuNC)이다.
- [0061] 바람직한 중성 루이스 염기 리간드 A는 테트라히드로푸란 (THF)을 의미한다.
- [0062] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 촉매 시스템은 화학식 1의 금속 착물을 함유하며, 여기서
- [0063] M은 Ti이고,
- [0064] Z는 염소 및 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 메틸이고,
- [0065] p는 2이고,
- [0066] Cy는 tert-부틸시클로펜타디에닐 리간드이고,
- [0067] L은 N,N-디이소프로필벤즈아미디네이트 또는 2,6-디플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미디네이트 또는 펜타플루오로-N,N-디이소프로필벤즈아미디네이트를 의미하고,
- [0068] A는 THF를 의미하며, 여기서 n은 0 또는 1이다. 바람직하게는 n = 0이다.
- [0069] 방법
- [0070] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 화학식 1의 금속 착물을 제조하는 방법이며, 여기서 화학식 3의 금속 착물을
- [0071] <화학식 3>
- [0072] $CyMZ_{p+1}$
- [0073] 임의로 중성 루이스 염기 A와 반응시켜, 라디칼 Cy, A, M, p 및 n이 상기 주어진 의미를 갖고, Z가 할로젠, 특히 Cl, Br 또는 F를 의미하는 것인 화학식 $CyMZ_{p+1}(A)_n$ 의 금속 착물을 형성하고, 후속적으로 L이 상기 언급된 의미를 갖고, Z가 할로젠, 특히 Cl, Br 또는 F를 의미하는 것인 화학식 LH의 아미딘 또는 그의 할로젠화수소산 염 LH·HZ와 반응시키는,
- [0074] 본 발명에 따른 화학식 1의 금속 착물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0075] LH 또는 그의 할로젠화수소산 염 LH·HZ와의 반응은 바람직하게는 적합한 용매 중에서 및 바람직하게는 적합한 염기의 존재 하에 수행된다.
- [0076] 적합한 염기는 유기 염기, 무기 염기 및 유기금속을 포함한다. 적합한 염기에 대한 전형적인 예는 트리에틸아민 및 메틸마그네슘 브로마이드/클로라이드이다.
- [0077] 적합한 용매는 바람직하게는 방향족 또는 지방족 탄화수소 용매이다. 반응은 바람직하게는 주위 압력, 바람직하게는 0.9 bar 내지 1.1 bar에서 및 0 내지 90℃ 범위의 온도에서 수행된다. 보다 바람직하게는 20 내지 60℃ 범위이다.
- [0078] $CyMZ_{p+1}(A)_n$ 에 대한 LH 또는 LH·HZ의 몰비는 바람직하게는 0.8 내지 1.5 범위이고, 가장 바람직하게는 비는 0.95 내지 1.050이다. LH, LH·HZ에 대한 적합한 염기의 몰비는 바람직하게는 1 내지 5 범위이고, 보다 바람직하게는 비는 2 내지 4이다.
- [0079] Z가 할로젠 원자를 의미하는 화학식 1의 금속 착물은, 임의의 무기 또는 유기 염 부산물을 제거하기 위해 여과, 이어서 감압 하의 휘발성 물질의 제거 또는 결정화와 여과 또는 경사분리에 의한 모액의 후속 제거에 의해 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지된 기술을 사용하여 단리될 수 있다. 임의로 조 혼합물은 추가의 후처리 또는 정제 단계 없이 중합 반응에 사용될 수 있다.
- [0080] 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지된 기술이, 바람직하게는 적합한 용매 중에서 염 복분해 반응에 적합한 히드로카르빌화 시약을 사용함으로써 Z가 할로젠 원자를 의미하는 화학식 1의 금속 착물로부터 Z가 C1-10 알킬 기, C7-20 아르알킬 기, C6-20 아릴 기를 의미하는 화학식 1의 금속 착물을 추가로 수득하는데 사용된다. 바람직하게는, 그리나르 시약 또는 유기리튬 시약이 알킬화제로서 사용된다. 화학식 1의 금속 착물에 대

한 히드로카르빌화제, 특히 알킬화제의 몰비는 바람직하게는 1.8 내지 5.0 범위, 보다 바람직하게는 2.0-2.5 범위이다. 알킬화제는 바람직하게는 메틸 마그네슘 클로라이드 또는 메틸 리튬이다. 이는 주위 압력, 바람직하게는 0.9 bar 내지 1.1 bar에서 및 0 내지 90℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 0 내지 30℃ 범위이다.

[0081] 대안적으로, Z가 C1-10 알킬 기, C7-20 아르알킬 기, C6-20 아릴 기를 의미하는 화학식 1의 금속 착물은 적합한 용매 중에서 LH 또는 LH·HZ를 $CyMZ_{p+1}(A)_n$ 과 조합함으로써 제조될 수 있으며, 여기서 Z는 C1-10 알킬 기, C7-20 아르알킬 기, C6-20 아릴 기를 의미하고, A, p 및 n은 상기 언급된 의미를 갖는다. 적합한 용매는 바람직하게는 방향족 또는 지방족 탄화수소 용매이다. 이는 주위 압력, 바람직하게는 0.9 bar 내지 1.1 bar에서, 바람직하게는 0 내지 120℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 보다 바람직하게는 70 내지 110℃ 범위이다.

[0082] 본 발명은

[0083] a) 본 발명에 따른 화학식 1의 금속 착물,

[0084] b) 활성화제, 및

[0085] c) 임의로 스캐빈저

[0086] 를 포함하는 촉매 시스템을 추가로 제공한다.

[0087] 화합물 a)의 바람직한 금속 착물은 상기 언급되어 있다. 스캐빈저 c)는 촉매에 유해한 본 발명의 방법에 존재하는 불순물과 반응하는 화합물이다.

[0088] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 촉매 시스템의 스캐빈저 c)는 1-13족 금속 또는 준금속의 히드로카르빌, 또는 그와 15 또는 16족 원자를 함유하는 적어도 1종의 입체 장애 화합물과의 반응 생성물이다.

[0089] 바람직하게는, 입체 장애 화합물의 15 또는 16족 원자는 양성자를 보유한다. 이들 입체 장애 화합물의 예는 tert-부탄올, 이소-프로판올, 트리페닐카르비놀, 2,6-디-tert-부틸페놀, 4-메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-에틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸아닐린, 4-메틸-2,6-디-tert-부틸아닐린, 4-에틸-2,6-디-tert-부틸아닐린, HMDS (헥사메틸디실라잔), 디이소프로필아민, 디-tert-부틸아민, 디페닐아민 등이다. 스캐빈저의 일부 비제한적 예는 부틸리튬 (그의 이성질체 포함), 디히드로카르빌마그네슘, 및 히드로카르빌아연, 및 그와 입체 장애 화합물 또는 산, 예컨대 HF, HCl, HBr, HI와의 반응 생성물이다. 게다가, 하기 정의된 바와 같은 유기알루미늄 화합물 (E), 특히 히드로카르빌알루미늄산 예컨대 메틸알루미늄산 (MAO)이 활성화제 b)로서 사용될 수 있다.

[0090] 단일-부위 촉매를 위한 성분 b)의 활성화제는 관련 기술분야에 매우 널리 공지되어 있다. 이들 활성화제는 종종 13족 원자, 예컨대 붕소 또는 알루미늄을 포함한다. 이들 활성화제의 예는 문헌 [Chem. Rev., 2000, 100, 1391 by E. Y-X. Chen and T.J. Marks]에 기재되어 있다. 바람직한 활성화제 b)는 보란 (C1), 보레이트 (C2, C3) 또는 유기알루미늄 화합물 (E) 예컨대 알킬알루미늄산 예컨대 메틸 알루미늄산 (MAO)이다. 활성화를 위한 활성화제는 바람직하게는 하기 (C1) 내지 (C3)의 임의의 붕소 화합물 및/또는 유기알루미늄 화합물 (E)이다. 유기알루미늄 화합물 (E)는 스캐빈저 및/또는 활성화제로서 사용될 수 있다.

[0091] (C1) 화학식 $BQ_1Q_2Q_3$ 에 의해 나타내어진 붕소 화합물

[0092] (C2) 화학식 $G(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 에 의해 나타내어진 붕소 화합물

[0093] (C3) 화학식 $(J-H)(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 에 의해 나타내어진 붕소 화합물

[0094] Q_1 내지 Q_3 은 할로젠 원자, 탄화수소 기, 할로젠화 탄화수소 기, 치환된 실릴 기, 알콕시 기 또는 이치환된 아미노 기이며, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. Q_1 내지 Q_3 은 바람직하게는 할로젠 원자, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 할로젠화 탄화수소 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 실릴 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기 또는 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아미노 기이고, 보다 바람직하게는 Q_1 내지 Q_3 은 할로젠 원자, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기, 또는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 할로젠화 탄화수소 기이다. 더욱 바람직하게는, Q_1 내지 Q_3 은 적어도 1개의 플루오린 원자를 함유하는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 플루오린화 탄화수소 기, 특히 바람직하게는 Q_1 내지 Q_3 은

적어도 1개의 플루오린 원자를 함유하는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 플루오린화 아틸 기이다. Q_4 는 라디칼 Q_1 내지 Q_3 중 1개와 동일한 의미를 가지며, Q_1 내지 Q_4 는 동일하거나 상이할 수 있다. G는 무기 또는 유기 양이온이고, J는 중성 루이스 염기이고, (J-H)는 브뢴스테드 산이다.

[0095] 화학식 $BQ_1Q_2Q_3$ 에 의해 나타내어진 붕소 화합물 (C1)에서, B는 3가 원자가 상태의 붕소 원자이고, Q_1 내지 Q_3 은 상기 언급된 의미를 가지며, 동일하거나 상이할 수 있다.

[0096] 화합물 (C1)의 구체적 예는 트리스(펜타플루오로페닐)보란, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보란, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보란, 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보란, 트리스(2,3,4-트리플루오로페닐)보란, 페닐-비스(펜타플루오로-페닐)보란 등을 포함하며, 트리스(펜타플루오로페닐)보란이 가장 바람직하다.

[0097] 화학식 $G(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 에 의해 나타내어진 붕소 화합물 (C2)에서, G^+ 는 무기 또는 유기 양이온이고, B는 3가 원자가 상태의 붕소 원자이고, Q_1 내지 Q_4 는 상기 언급된 (C1)에서 Q_1 내지 Q_3 에 대해 정의된 바와 같다.

[0098] 화학식 $G(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 에 의해 나타내어진 화합물에서의 무기 양이온 G의 구체적 예는 페로세늄 양이온, 알킬-치환된 페로세늄 양이온, 은 양이온 등을 포함하고, 그의 유기 양이온 G의 구체적 예는 트리페닐메틸 양이온 등을 포함한다. G는 바람직하게는 카르베늄 양이온, 특히 바람직하게는 트리페닐메틸 양이온이다.

[0099] ($BQ_1Q_2Q_3Q_4$)의 예는 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,4-트리플루오로페닐)보레이트, 페닐트리스(펜타플루오로-페닐) 보레이트, 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트 등을 포함한다.

[0100] 이들의 구체적 조합으로서, 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 1,1'-디메틸페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 은테트라키스(펜타플루오로-페닐)보레이트, 트리페닐메틸테트라키스-(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸-테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트 등이 열거되며, 트리페닐메틸테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 가장 바람직하다.

[0101] 화학식 $(J-H)^+(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 에 의해 나타내어진 붕소 화합물 (C3)에서, J는 중성 루이스 염기이고, (J-H)는 브뢴스테드 산이고, B는 3가 원자가 상태의 붕소 원자이고, Q_1 내지 Q_4 는 상기 언급된 루이스 산 (C1)에서 Q_1 내지 Q_3 에 대해 정의된 바와 같다.

[0102] 화학식 $(J-H)(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 에 의해 나타내어진 화합물에서 브뢴스테드 산 $(J-H)^+$ 의 구체적 예는 트리알킬-치환된 암모늄, N,N-디알킬아닐리늄, 디알킬암모늄, 트리아릴 포스포늄 등을 포함하고, ($BQ_1Q_2Q_3Q_4$)로서, 상기 기재된 바와 동일한 화합물이 열거된다. 이들의 구체적 조합으로서, 트리에틸암모늄테트라키스(펜타플루오로-페닐)-보레이트, 트리프로필암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸-페닐)보레이트, N,N-디메틸-아닐리늄테트라키스(펜타플루오로-페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄테트라키스(펜타-플루오로페닐)보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄-테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸-페닐)보레이트, 디소프로필-암모늄테트라키스(펜타-플루오로페닐)보레이트, 디시클로헥실-암모늄테트라키스-(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄테트라키스(펜타-플루오로페닐)보레이트, 트리(메틸페닐)포스포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(디메틸페닐)-포스포늄-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등이 열거되며, 트리(n-부틸)암모늄-테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 N,N-디메틸아닐리늄테트라-키스(펜타플루오로-페닐)보레이트가 가장 바람직하다.

[0103] 사용되는 금속 착물:활성화 조촉매 C1-C3의 몰비는 바람직하게는 1:10 내지 2:0 범위, 보다 바람직하게는 1:5 내지 1:0 범위, 가장 바람직하게는 1:3 내지 1:1이다.

[0104] 유기알루미늄 화합물 (E)는 탄소-알루미늄 결합을 갖는 알루미늄 화합물이고, 하기 (E1) 내지 (E3)으로부터 선택된 알루미늄 화합물 중 1종 이상이 바람직하다.

- [0105] (E1) 화학식 $T^1_aAlZ_{3-a}$ 에 의해 나타내어진 유기알루미늄 화합물
- [0106] (E2) 화학식 $\{-Al(T^2)-O-\}_b$ 에 의해 나타내어진 구조를 갖는 시클릭 알루미늄산
- [0107] (E3) 화학식 $T^3\{-Al(T^3)-O-\}_cAlT^3_2$ 에 의해 나타내어진 구조를 갖는 선형 알루미늄산
- [0108] (여기서, 각각의 T^1 , T^2 및 T^3 은 탄화수소 기이고, 모든 T^1 , 모든 T^2 및 모든 T^3 은 각각 동일하거나 상이할 수 있다. Z 는 수소 원자 또는 할로겐 원자를 나타내고, 모든 Z 는 동일하거나 상이할 수 있다. ' a '는 $0 < a \leq 3$ 을 충족시키는 수를 나타내고, ' b '는 2 이상의 정수이고, ' c '는 1 이상의 정수이다.).
- [0109] E1, E2 또는 E3에서의 탄화수소 기는 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기, 보다 바람직하게는 알킬 기이다.
- [0110] 화학식 $T^1_aAlZ_{3-a}$ 에 의해 나타내어진 유기알루미늄 화합물 (E1)의 구체적 예는 트리알킬알루미늄 예컨대 트리메틸알루미늄, 트리에틸-알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 등; 디알킬알루미늄 클로라이드 예컨대 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 디헥실알루미늄 클로라이드 등; 알킬알루미늄 디클로라이드 예컨대 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 프로필알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, 헥실알루미늄 디클로라이드 등; 디알킬알루미늄 히드라이드 예컨대 디메틸알루미늄 히드라이드, 디에틸알루미늄 히드라이드, 디프로필알루미늄 히드라이드, 디이소부틸알루미늄 히드라이드, 디헥실알루미늄 히드라이드 등; 및 기타를 포함한다.
- [0111] 바람직한 활성화제-스캐빈저 조합은 $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]/MAO$ 이다.
- [0112] 화학식 $\{-Al(T^2)-O-\}_b$ 에 의해 나타내어진 구조를 갖는 시클릭 알루미늄산 E2 및 화학식 $T^3\{-Al(T^3)-O-\}_cAlT^3_2$ 에 의해 나타내어진 구조를 갖는 선형 알루미늄산 E3의 구체적 예는 알킬 기 예컨대 메틸 기, 에틸 기, n -프로필 기, 이소프로필 기, n -부틸 기, 이소부틸 기, n -펜틸 기, 네오펜틸 기 등을 포함한다. b 는 2 이상의 정수이고, c 는 1 이상의 정수이다. 바람직하게는, T^2 및 T^3 은 메틸 기 또는 이소부틸 기를 나타내고, b 는 2 내지 40이고, c 는 1 내지 40이다.
- [0113] 상기 기재된 알루미늄산은 다양한 방법에 의해 제조된다. 이러한 방법은 특별히 제한되지는 않으며, 알루미늄산은 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 트리알킬알루미늄 (예를 들어, 트리메틸알루미늄 등)을 적합한 유기 용매 (벤젠, 지방족 탄화수소 등) 중에 용해시킴으로써 제조된 용액을 물과 접촉되도록 하여 알루미늄산을 제조한다. 추가로, 트리알킬알루미늄 (예컨대 트리메틸알루미늄 등)을 결정수를 함유하는 금속 염 (예를 들어, 황산구리 수화물 등)과 접촉되도록 하여 알루미늄산을 제조하는 방법이 예시된다.
- [0114] 사용되는 금속 착물 (1) : 스캐빈저 c 의 몰비는 바람직하게는 0.1 : 1000 내지 0.1 : 10 범위, 보다 바람직하게는 0.1 : 1000 내지 0.1 : 300 범위, 가장 바람직하게는 0.14 : 600 내지 0.14 : 400이다.
- [0115] 중합
- [0116] 본 발명은 적어도 1종의 올레핀계 단량체를 화학식 1의 금속 착물과 접촉시키는 것을 포함하는, 상기 단량체를 중합시킴으로써 중합체를 중합하는 방법을 제공한다.
- [0117] 화학식 1의 금속 착물은 또한 화학식 1의 유기금속 화합물, 지지 물질 및 임의로 활성화제 (b) 및/또는 스캐빈저 (c)를 포함하는 지지된 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0118] 지지 물질은 본 발명의 방법이 수행되는 불활성 탄화수소 용매 중에 용해되지 않는 무기 또는 유기 화합물로서 정의된다. 적합한 무기 지지체는 실리카, 마그네슘 할로겐화물, 예컨대 MgF_2 , $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2 , 제올라이트, 및 알루미늄을 포함한다. 적합한 유기 지지체는 중합체를 포함한다. 중합체 지지체의 일부 비제한적 예는 폴리오레핀 예컨대 폴리스티렌, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌, 중축합물 예컨대 폴리아미드 및 폴리에스테르, 및 그의 조합이다.
- [0119] 바람직한 중합 방법은 일반적으로 기체 상, 슬러리, 또는 불활성 용매 바람직하게는 탄화수소 용매 중 용액에서

적어도 1종의 올레핀계 단량체와 본 발명에 따른 화학식 1의 금속 착물 또는 촉매 시스템을 고려함으로써 결론 내려진다. 적합한 용매는 기체 상, 슬러리, 또는 불활성 용매, 바람직하게는 탄화수소 용매 중 용액에 존재한다. 적합한 용매는 C₅₋₁₂ 탄화수소 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 이성질체 및 그의 혼합물, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 펜타메틸 헵탄 및 수소화 나프타이다. 본 발명의 방법은 제조되는 생성물에 따라, 10 내지 250 °C의 온도에서 수행될 수 있다.

[0120] 단량체 정의

[0121] 올레핀계 단량체는 적어도 1개의 중합성 이중 결합을 함유하는 분자인 것으로 이해된다.

[0122] 적합한 올레핀계 단량체는 C₂₋₂₀ 올레핀이다. 바람직한 단량체는 에틸렌, 및 비치환되거나 2개 이하의 C₁₋₆ 알킬 라디칼에 의해 치환된 C₃₋₁₂ 알파 올레핀, 비치환되거나 C₁₋₄ 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이하의 치환기에 의해 치환된 C₈₋₁₂ 비닐 방향족 단량체, 및 비치환되거나 C₁₋₄ 알킬 라디칼에 의해 치환된 C₄₋₁₂ 직쇄형 또는 시클릭 히드로카르빌 라디칼을 포함한다. 이러한 α-올레핀의 예시적인 비제한적 예는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 9-메틸-1-데센, 11-메틸-1-도데센 및 12-에틸-1-테트라데센이다. 이들 α-올레핀은 조합되어 사용될 수 있다.

[0123] 단량체는 또한 적어도 2개의 이중 결합을 포함하는 폴리엔일 수 있다. 이중 결합은 쇠, 고리계 또는 그의 조합 내에서 공액 또는 비-공액일 수 있으며, 이들은 엔도시클릭 및/또는 엑소시클릭일 수 있고, 상이한 양 및 유형의 치환기를 가질 수 있다. 이는 폴리엔이 적어도 1개의 지방족, 지환족 또는 방향족 기, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0124] 적합한 폴리엔은 지방족 폴리엔 및 지환족 폴리엔을 포함한다. 보다 구체적으로, 지방족 폴리엔, 예컨대 1,4-헥사디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 4-에틸-1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 3-메틸-1,5-헥사디엔, 3,3-디메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헵타디엔, 5-에틸-1,4-헵타디엔, 5-메틸-1,5-헵타디엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 5-에틸-1,5-헵타디엔, 1,6-헵타디엔, 1,6-옥타디엔, 4-메틸-1,4-옥타디엔, 5-메틸-1,4-옥타디엔, 4-에틸-1,4-옥타디엔, 5-에틸-1,4-옥타디엔, 5-메틸-1,5-옥타디엔, 6-메틸-1,5-옥타디엔, 5-에틸-1,5-옥타디엔, 6-에틸-1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 6-메틸-1,6-옥타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 6-에틸-1,6-옥타디엔, 6-프로필-1,6-옥타디엔, 6-부틸-1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 4-메틸-1,4-노나디엔, 5-메틸-1,4-노나디엔, 4-에틸-1,4-노나디엔, 5-에틸-1,4-노나디엔, 5-메틸-1,5-노나디엔, 6-메틸-1,5-노나디엔, 5-에틸-1,5-노나디엔, 6-에틸-1,5-노나디엔, 6-메틸-1,6-노나디엔, 7-메틸-1,6-노나디엔, 6-에틸-1,6-노나디엔, 7-에틸-1,6-노나디엔, 7-메틸-1,7-노나디엔, 8-메틸-1,7-노나디엔, 7-에틸-1,7-노나디엔, 1,8-노나디엔, 5-메틸-1,4-데카디엔, 5-에틸-1,4-데카디엔, 5-메틸-1,5-데카디엔, 6-메틸-1,5-데카디엔, 5-에틸-1,5-데카디엔, 6-에틸-1,5-데카디엔, 6-메틸-1,6-데카디엔, 6-에틸-1,6-데카디엔, 7-메틸-1,6-데카디엔, 7-에틸-1,6-데카디엔, 7-메틸-1,7-데카디엔, 8-메틸-1,7-데카디엔, 7-에틸-1,7-데카디엔, 8-에틸-1,7-데카디엔, 8-메틸-1,8-데카디엔, 9-메틸-1,8-데카디엔, 8-에틸-1,8-데카디엔, 1,9-데카디엔, 1,5,9-데카트리엔, 6-메틸-1,6-운데카디엔, 9-메틸-1,8-운데카디엔 및 1,13-테트라데카디엔, 1,3-부타디엔, 이소프렌이 언급될 수 있다.

[0125] 지환족 폴리엔은 적어도 1개의 시클릭 단편으로 이루어질 수 있다. 이들 지환족 폴리엔의 예는 비닐시클로헥센, 비닐노르보르넨, 에틸리덴 노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 시클로옥타디엔, 2,5-노르보르나디엔, 1,4-디비닐시클로헥산, 1,3-디비닐시클로헥산, 1,3-디비닐시클로펜탄, 1,5-디비닐시클로옥탄, 1-알릴-4-비닐시클로-헥산, 1,4-디알릴시클로헥산, 1-알릴-5-비닐시클로옥탄, 1,5-디알릴시클로옥탄, 1-알릴-4-이소프로페닐시클로헥산, 1-이소프로페닐-4-비닐시클로헥산 및 1-이소프로페닐-3-비닐시클로펜탄, 및 1,4-시클로헥사디엔이다. 바람직한 폴리엔은 적어도 1개의 엔도시클릭 이중 결합 및 임의로 적어도 1개의 엑소시클릭 이중 결합을 갖는 폴리엔, 예컨대 5-메틸렌-2-노르보르넨 및 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-비닐노르보르넨, 및 2,5-노르보르나디엔, 디시클로펜타디엔 및 비닐시클로헥센이다.

[0126] 방향족 폴리엔의 예는 디비닐벤젠 (그의 이성질체 포함), 트리비닐-벤젠 (그의 이성질체 포함) 및 비닐이소프로페닐벤젠 (그의 이성질체 포함)이다.

[0127] 모든 상기 언급된 단량체는 13-17족 헤테로원자를 포함하는 적어도 1개의 기 또는 그의 조합으로 추가로 치환될

수 있다.

- [0128] 단독중합체, 공중합체 및 상기 언급된 올레핀계 단량체 중 3종 이상을 기재로 하는 공중합체 및 또한 그의 블렌드가 본 발명의 방법을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0129] 바람직한 실시양태에서, 에틸렌, 적어도 1종의 C_{3-12} 알파 올레핀, 바람직하게는 프로필렌, 및 적어도 1종의 비-공액 디엔, 바람직하게는 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-비닐노르보르넨, 2,5-노르보르나디엔, 디시클로펜타디엔 (DCPD) 및 비닐시클로헥센으로 이루어진 군, 바람직하게는 5-에틸리텐-2-노르보르넨 및 5-비닐노르보르넨으로 이루어진 군으로부터 선택된 디엔을 기재로 하는 공중합체가 본 발명의 금속 착물을 사용하여 제조된다.
- [0130] 본 발명은 추가로 본 발명의 금속 착물 또는 본 발명의 촉매 시스템을 사용하여 수득가능한 중합체에 관한 것이다. 이하, 본 발명은 하기 실시예 및 비교 실험을 기초로 하여 설명될 것이며, 이에 제한되지는 않는다.
- [0131] 실시예
- [0132] 시험 방법.
- [0133] 크기 배제 크로마토그래피와 IR 검출기 (SEC-IR)
- [0134] 장비: 프리슬레이트 라피드(Freeslate Rapid) GPC 시스템과 단일 검출 (폴리머 차르(Polymer Char) 제조의 적외선 검출기 IR4 독립형)
- [0135] 칼럼: 피엘겔 믹스드(PLGel Mixed)-B 10 μm (x3 300 x 7.5mm 칼럼)
- [0136] 보정: 선형 폴리스티렌 (PS) 표준물로 보정 (분자량 대략 30-3000 kg/mol)
- [0137] 온도: 160°C
- [0138] 유량: 1.5 ml/분
- [0139] 주입 부피: 125 μl
- [0140] 용매/용리액: 증류된 1,2,4-트리클로로벤젠, 0.4 g/l의 BHT 안정화제 포함
- [0141] 샘플 제조: 대략 160°C에서 2시간 동안 용해
- [0142] 2 및 0.5 마이크로미터 소결 유리 필터를 통해 여과
- [0143] 샘플 농도 1.5 mg/ml
- [0144] NMR (1H , 300 MHz, ^{13}C 75.4 MHz, ^{19}F 282 MHz) 스펙트럼을 브루커(Bruker) 아반스(Avance) 300 분광계 상에서 측정하였다.
- [0145] 푸리에(Fourier) 변환 적외선 분광분석법 (FT-IR)을 사용하여 관련 기술분야에 공지된 방법에 따라 공중합체의 조성을 결정하였다. FT-IR 측정은 다양한 단량체의 조성을 전체 조성물에 비해 중량 퍼센트 단위로 제공한다.
- [0146] 조성을 중간-범위 FT-IR 분광분석법을 사용하여 (표 1 및 2의 경우에, 금-코팅된 실리콘 웨이퍼 상에 침착된 중합체 샘플 사용) 결정하였다.
- [0147] 고유 점도 (IV) (표 3-6)를 용매로서의 테카히드로나프탈렌 중에서 135°C에서 측정하였다 (우베로데(Ubbelohde)). IV (표 1-2)를 M_w 값 (SEC-IR)으로부터 M_w (SEC-IR 160°C) 및 IV (우베로데 135°C)를 상관시킨 보정 라인을 참조하여 계산하였다.
- [0148] 파트 I: 리간드 및 화합물의 합성
- [0149] 일반사항.
- [0150] 모든 조작은 아르곤 또는 이질소 분위기 하에 표준 슬렌크(Schlenk) 라인 또는 드라이-박스 기술을 사용하여 수행하였다. 용매를 이질소로 폭기시킴으로써 탈기하고, 적절한 건조제의 칼럼에 통과시킴으로써 건조시켰다. 톨루엔을 나트륨 상에서 환류시키고, 증류시켰다. 중수소화 용매를 칼륨 (C_6D_6) 또는 P_2O_5 ($CDCl_3$ 및 CD_2Cl_2) 상에서 건조시키고, 감압 하에 증류시키고, 테플론 밸브 앰플 내에서 이질소 하에 저장하였다. NMR 샘플을 제이.영(J. Young) 테플론 밸브를 갖춘 5 mm 윌매드(Wilmad) 507-PP 튜브 내에서 이질소 하에 제조하였다. 1H 및

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ 스펙트럼을 주위 온도에서 기록하고, 잔류 프로티오-용매 (^1H) 또는 용매 (^{13}C) 공명에 대해 내부 참조하고, 테트라메틸실란 ($d = 0$ ppm)에 비해 보고하였다. 화학적 이동은 δ (ppm) 단위로, 커플링 상수는 Hz 단위로 인용되어 있다.

[0151] 리간드 및 문헌 화합물의 합성

[0152] 리간드 A (2-(페닐)-2,3-디히드로-이소인돌-1-일리텐아민)

[0153] 슐링크 튜브에 불활성 조건 하에 p-시멘 (50 mL) 중에 용해된 아닐린 (5.000 g, 53.69 mmol) 및 2-(브로모메틸)벤조니트릴 (10.526 g, 53.69 mmol)을 채웠다. 이를 150°C에서 16시간 동안 교반되도록 두었다. p-시멘을 여과에 의해 생성된 백색 분말로부터 제거하였다. 분말을 필터 캐놀라를 사용하여 3 x ~50 mL 톨루엔에 이어서 n-헥산 (3x50 mL)으로 세척하고, 잔류 n-헥산을 진공 하에 제거하여 리간드의 히드로브로마이드 염 14.33 g (92.3%)을 수득하였다. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, R.T.); δ 10.20 (s, 1H, NH), 9.20 (s, 1H, NH), 8.46-7.58 (m, 9H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, CH_2).

[0154] 중성 프로티오 리간드 A를 4 M NaOH (수성)을 사용한 히드로브로마이드 염의 디에틸에테르 용액의 중화, 수성 상의 제거 및 감압 하의 휘발성 물질의 증발에 의해 수득하였다.

[0155] 리간드 B ($\text{HNC}(\text{C}_6\text{F}_5)(^i\text{Pr}_2\text{N})$)

[0156] AlCl_3 (1.07 g, 8.00 mmol)을 마이크로웨이브 바이알에 넣고, 펜타플루오로벤조니트릴 (1.00 mL, 8.00 mmol)을 첨가하였다. 바이알을 마개로 막고, 110°C로 예열된 오일조에 넣었다. 균일한 용융물이 형성되었을 때, 디이소프로필아민 (1.35 mL, 9.60 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 3시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각되도록 하고, 빙수 (4 mL)의 첨가에 의해 켄칭하였다. 반응 혼합물을 HCl 용액 (1 M, 수성 20 mL)과 EtOAc (20 mL) 사이에 분배하였다. 유기 상을 HCl 용액 (1 M, 수성 20 mL)으로 추출하고, 합한 수성 분획을 염기성화 (NaOH, 4 M, 수성)시키고, EtOAc (3 x 20 mL)로 추출하였다. 이어서, 합한 유기 분획을 건조 (Mg_2SO_4)시키고, 여과하고, 진공 하에 농축시켜 생성물 (1.425 g, 60%)을 갈색빛 결정으로서 수득하였다. 65°C/0.6 mbar에서 후속 승화시켜 무색 결정 (1.35 g, 90%)을 수득하였다. 전체 수율은 54%였다.

[0157] ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.33 (1H, br. s., NH); 4.0-3.2 (2H, m., $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.9-0.9 (12H, m., $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -142.63 (2F, m., 오르토- C_6F_5); -154.65 (1F, m., 파라- C_6F_5); -160.75 (2F, m., 메타- C_6F_5).

[0158] 리간드 C ($\text{HNC}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(\text{NC}_5\text{H}_{10})$)

[0159] 톨루엔 (20 mL) 중 피페리딘 (5 mL, 50.6 mmol) 용액에 MeMgCl (THF 중 3.0 M, 16.9 mL, 50.6 mmol)을 첨가하였다. 용액을 50°C로 2시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각되도록 하고, 캐놀라를 사용하여 톨루엔 (20 mL) 중 2,6-디플루오로벤조니트릴 (7.03 g, 50.6 mmol)의 용액으로 옮겼다. 용액을 실온에서 16시간 동안 교반한 후, 이때 반응물을 물 (1 mL)의 첨가에 의해 켄칭하였다. 1시간 동안 교반한 후, 무수 황산나트륨을 첨가한 다음, 용액을 여과하여 염을 제거하였다. 이어서, 투명한 용액을 염수 (2 x 40 mL)로 세척한 후, 감압 하에 휘발성 물질을 제거하여 점성 황색 오일을 수득하였다. 이어서, 이를 추가 분량의 헥산 (15 mL)으로 희석하고, -20°C에서 2일 동안 두어 목적 생성물의 결정화를 유발하였다. 수율 = 8.7 g (77%). ^1H NMR (300 MHz) (CDCl_3) δ (ppm): 7.24 (m, 1 H, Ar); 6.86 (m, 2 H, Ar); 6.06 (m, 1 H, NH), 3.33 (br m, 4 H, NCH_2), 1.53 (br m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm. ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -113.30 ppm.

[0160] 리간드 D (2-(시클로옥틸)-2,3-디히드로-이소인돌-1-일리텐아민)

[0161] 2-(브로모메틸)벤조니트릴 (3.00 g, 15.3 mmol) 및 시클로옥틸아민 (1.95 g, 15.3 mmol)을 용매 없이 실온에서 혼합하였다. 반응을 실온에서 5 min 동안 수행하였다. 생성된 암색 겔을 디에틸에테르 (3x20 mL)로 세척하여 생성물 (3.72 g, 11.5 mmol, 75%)을 백색 고체로서 수득하였다. 리간드의 히드로브로마이드 염을 분말로 분리하고, 이를 하기에 의해 특정화하였다: ^1H NMR (300 MHz) (CDCl_3) δ (ppm): 1.7 (m, 15H); 4.7 (s, 2H); 5

(s, 1H); 7.6(m, 4H) 및 ^{13}C NMR (75 MHz) (CDCl_3) δ (ppm): 24.2; 27.4; 31.3; 52.3; 56.9; 126.7; 129.4; 160.8.

[0162] 중성 프로티오 리간드 D를 4 M NaOH (수성)를 사용한 히드로브로마이드 염의 디에틸에테르 용액의 중화에 의해 수득하였다.

[0163] 리간드 E ($\text{HNC}(\text{Ph})(^i\text{Pr}_2\text{N})$)는 WO 2005/090418에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0164] 리간드 F ($\text{HNC}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(^i\text{Pr}_2\text{N})$)

[0165] 리간드 B에 대해 기재된 절차에 따라 합성하여 704 mg (58%)을 수득하였다. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.84-6.73 (3H, m, ArH); 5.95 (1H, br. s., NH); 3.57 (2H, 칠중선, $J=6.8$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.32 (12H, d, $J=6.8$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 165.52 ($i\text{Pr}_2\text{NC}=\text{NH}$); 163.36 (d., $J=250.4$, 메타- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$); 163.20 (d., $J=250.4$, 메타- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$); 144.34 (t., $J=8.5$, 입소- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$); 109.55 (dd, $J=8.3$, 17.3, 오르토- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$); 103.99 (t., $J=25.2$, 파라- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$); 48.85 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 21.10 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -108.99 (2F, s., 메타- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$).

[0166] 리간드 G (2-(시클로헥실)-2,3-디히드로-이소인돌-1-일리텐아민)

[0167] 2-(브로모메틸)벤조니트릴 (4.90 g, 25.0 mmol)을 톨루엔 (10 mL) 중에 용해시키고, 톨루엔 (10 mL) 중에 용해된 시클로헥실아민 (2.48 g, 25.0 mmol)을 20 min 내에 적가하였다. 이를 밤새 50°C에서 교반하였다. 용매를 대략 10 mL까지 증발시키고, 디에틸에테르 (20 mL)를 첨가하였다. 이를 여과하고, 디에틸에테르 (2x20 mL)로 세척하고, 감압 하에 건조시켜 생성물 (6.71 g, 22.8 mmol, 91%)을 백색 고체로서 수득하였다.

[0168] 리간드의 히드로브로마이드 염을 분말로써 분리하고, 이를 하기에 의해 특징화하였다: ^1H NMR (300 MHz) (CDCl_3) δ (ppm): 1.10 - 2.14 (10H, m); 4.67 (2H, s); 4.95 (1H, m); 7.51 (1H, d); 7.58 - 7.68 (2H, m); 9.05 (1H, d); 9.81 (1H, s); 10.25 (1H, s).

[0169] 중성 프로티오 리간드 G를 4 M NaOH (수성)를 사용한 히드로브로마이드 염의 디클로로메탄 용액의 중화, 수성 상의 제거 및 감압 하의 휘발성 물질의 증발에 의해 수득하였다.

[0170] 리간드 H ($\text{HNC}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_3)(^i\text{Pr}_2\text{N})$)

[0171] 리간드 B에 대해 기재된 절차에 따라 합성하여 795 mg (44%)을 수득하였다. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.75-6.65 (2H, m, ArH); 6.15 (1H, br. s., NH); 3.94-3.22 (2H, m., $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.95-0.75 (12H, m., $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -108.08 (1F, t., $J=5.9$, 파라- C_6F_5); -111.44 (2F, d., $J=5.9$, 오르토- C_6F_5).

[0172] 리간드 I ($\text{HNC}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(^i\text{Pr}_2\text{N})$)는 WO 2005/090418에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0173] 리간드 J ($\text{HNC}(2,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2)(^i\text{Pr}_2\text{N})$)

[0174] 리간드 B에 대해 기재된 절차에 따라 합성하여 780 mg (46%)을 수득하였다. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.22 (1H, td., $J=8.2$, 6.4 오르토-ArH); 6.93-6.77 (2H, m., 메타-ArH); 6.00 (1H, br. s., NH); 3.58 (2H, 칠중선, $J=6.8$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.32 (12H, d, $J=6.8$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 162.97 (dd., $J=250.1$, 11.5, 오르토-CF); 161.17 ($i\text{Pr}_2\text{NC}=\text{NH}$); 158.44 (dd., $J=250.2$, 11.9, 파라-CF); 129.59 (dd., $J=9.6$, 5.5, 오르토-CH); 125.33 (dd., $J=18.4$, 4.1, 입소-CH); 112.03 (dd, $J=21.4$, 3.7, CFCHCH); 104.58 (t, $J=25.5$,

CFCHCF); 48.93 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 20.99 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -109.98 (d, $J=7.7$), -112.30 (d, $J=7.6$).

[0175] 리간드 K (2-(2,6-디플루오로페닐)-2,3-디히드로-이소인돌-1-일리텐아민)

[0176] 술텁크 튜브에 불활성 조건 하에 p-시멘 (5 mL) 중에 용해된 2,6-디플루오로아닐린 (1.000 g, 5.10 mmol) 및 2-(브로모메틸)벤조니트릴 (0.549 g, 5.10 mmol)을 채우고, 150°C에서 16시간 동안 가열하였다. 생성된 분말을 톨루엔 (3 x 5 mL)에 이어서, n-헥산 (3 x 5 mL)으로 세척하고, 진공 하에 건조시켜 리간드의 히드로브로마이드 염 1.58 g (95.3%)을 수득하였다.

[0177] ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d^6 , R.T.); δ 10.78 (s, 1H, NH), 9.96 (s, 1H, NH), 8.51-7.50 (7H, Ar-H), 7.80, 5.33 (s, 2H, CH_2). ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d^6 , R.T.); δ -118.05.

[0178] 중성 프로티오 리간드 K를 4 M NaOH (수성)를 사용한 히드로브로마이드 염의 디클로로메탄 용액의 중화, 수성 상의 제거 및 감압 하의 휘발성 물질의 증발에 의해 수득하였다.

[0179] 화합물 P Cp^*TiCl_3 은 볼더 사이언티픽 캄파니(Boulder Scientific Company)로부터 구입하고, 제공받은 대로 사용하였다.

[0180] 화합물 Q $^t\text{BuCpTiCl}_3$ 은 문헌 [Macromolecules 2000, 33, 2796-2800]에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0181] 화합물 T ($\text{CpTiCl}_2(\text{NC}(\text{Ph})(^i\text{Pr}_2\text{N}))$)는 WO 2005/090418에 화합물 5에 대해 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0182] 화합물 U $\text{Me}_5\text{CpTiCl}_2(\text{NC}(\text{Ph})(^i\text{Pr}_2\text{N}))$ 은 WO 2005/090418에 화합물 6에 대해 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0183] 화합물 UM $\text{Me}_5\text{CpTiMe}_2(\text{NC}(\text{Ph})(^i\text{Pr}_2\text{N}))$

[0184] $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{NC}(\text{Ph})\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{Cl}_2$ (화합물 B) (1.00 g, 2.20 mmol)의 교반 톨루엔 (15 mL) 용액에 MeLi (2.80 mL, Et_2O 중 1.6 M, 4.40 mmol)를 적가하고, 생성된 용액을 16시간 동안 교반하였다. 이어서, 휘발성 물질을 진공 하에 제거한 다음, 황색 고체를 n-헥산 (50 mL)으로 추출하였다. 용액을 대략 15 mL까지 농축시키고, -30°C에서 24시간 동안 후속 저장하여 큰 황색 결정으로서 목적 생성물의 결정화를 유발하고, 이를 단리하고, 진공 하에 건조시켰다. 수율 = 0.37 g (40%). 생성물을 ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR에 의해 특징화하였다. Cp^* 는 $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ 를 의미한다.

[0185] 화합물 V $\text{Me}_5\text{CpTiCl}_2(\text{NC}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(^i\text{Pr}_2\text{N}))$ 은 WO 2005/090418에 화합물 10에 대해 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0186] 화합물 VM $\text{Me}_5\text{CpTiMe}_2(\text{NC}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(^i\text{Pr}_2\text{N}))$ 은 WO 2005/090418에 화합물 10M에 대해 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0187] 화합물 W ($^n\text{BuCp}$) $\text{TiCl}_2(\text{NC}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(^i\text{Pr}_2\text{N}))$ 은 WO 2005/090418에 화합물 15에 대해 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0188] 화합물 X $\text{Me}_5\text{CpTiCl}_2(\text{NC}(\text{C}_{13}\text{FH}_9\text{N}))$

[0189] (2-(2,6-디플루오로페닐)-2,3-디히드로-이소인돌-1-일리텐아민) (리간드 K) (4.50 g, 18.4 mmol) 및 Cp^*TiCl_3 (5.33 g, 18.4 mmol)의 고체 혼합물에 톨루엔 (100 mL) 및 트리에틸아민 (11.3 mL, 46.1 mmol)을 첨가하였다. 용액을 실온에서 2일 동안 교반하였다. 휘발성 물질을 감압 하에 제거한 후, 생성된 오렌지색 고체를 톨루엔 (2 x 250 mL)으로 추출하였다. 여과 후, 용액을 100-120 mL까지 농축시키고, -35°C에서 2일 동안 저장하였다. 황색 결정질 고체를 여과에 의해 수집하고, 헥산 (3 x 15 mL)으로 조심스럽게 세척하였다. 수율 = 4.75 g (52%). ^1H NMR (300 MHz, C_6H_6 , R.T.); δ 8.03-8.00 (m, 1H, $\text{CHC}(\text{C}=\text{N})$), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar), 6.71-6.69

(m, 1H, Ar), 6.65-6.63 (m, 3H, Ar), 4.05 (s, 2H, NCH₂C), 1.98 (s, 15H, C₅Me₅) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, R.T.); δ 161.89-158.46 (dd, J = 253.6, 4.7 Hz, CF(Ar)), 159.74 (NC), 141.35 (Ar), 133.93 (Ar), 131.59 (Ar), 129.75-129.49 (t, J = 9.8 Hz, CFCHCHCHCF(Ar)), 128.63 (Ar), 127.90 (Ar), 125.31 (Ar), 122.96 (C₅Me₅), 116.43 (t (매우 약함), N=CNC₂CF), 112.40-112.09 (m, CFCHCHCHCF), 53.83 (NCH₂C), 13.02 (C₅Me₅) ppm. ¹⁹F NMR (300 MHz, C₆H₆, R.T.); δ -115.4 ppm.

[0190] 본 발명의 착물

[0191] 착물 1 (^tBuCp)TiCl₂(NC(Ph)(ⁱPr₂N))

[0192] 톨루엔 (30 mL) 중 N,N-디이소프로필벤즈아미딘 (리간드 E) (0.500 g, 2.45 mmol) 및 ^tBuCpTiCl₃ (0.674 g, 2.45 mmol)의 용액에 트리에틸아민 (1.35 mL)을 첨가하고, 혼합물을 50℃에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 여과하고, 진공 하에 농축시켜 생성물 (0.77 g, 70.5%)을 밝은 황색 분말로서 수득하였다.

[0193] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.50-7.16 (3H, ArH); 6.04 (2H, t, J=2.8 Hz, CpH); 5.77 (2H, t, J=2.8 Hz, CpH); 3.65 (2H, br. s., CH(CH₃)₂); 1.63 (6H, br. s., CH(CH₃)₂); 1.15 (9H, s, CpC(CH₃)₃); 1.12 (6H, br. s., CH(CH₃)₂) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 166.3, 145.3, 138.6, 129.6, 129.2, 126.2, 114.8, 114.3, 53.1, 49.1, 33.3, 31.4, 20.84 ppm

[0194] 착물 2 (^tBuCp)TiCl₂(NC(2,6-C₆H₃F₂)(ⁱPr₂N))

[0195] 화합물 1에 대해 기재된 절차를 사용하여 2,6-디플루오로-N,N-디이소프로필벤즈이미드아미드 (리간드 I)를 사용하여 제조하였다.

[0196] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.37 (1H, m, J=8.6, 6.4, p-ArH); 7.09-6.97 (2H, m, m-ArH); 6.29 (2H, t, J=2.7, CpH); 6.09 (2H, t, J=2.7, CpH); 3.75 (1H, sept, J=6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 3.63 (1H, sept, J=6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 1.68 (6H, d, J=6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 1.26 (9H, s, CpC(CH₃)₃); 1.20 (6H, d, J=6.8 Hz, CH(CH₃)₂) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 158.3 (dd, ¹J=250.1 Hz, ³J=7.3 Hz); 154.4; 146.3; 131.1 (t, ³J=9.5 Hz), 115.4 (t, ²J=23.3 Hz); 115.0; 114.45; 112.7-112.2 (m); 53.7; 49.3; 33.5; 31.3; 21.0; 20.8 ppm. ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ: -113.1 ppm.

[0197] 착물 2M (^tBuCp)TiMe₂(NC(2,6-C₆H₃F₂)(ⁱPr₂N))

[0198] 화합물 UM에 대해 상기 기재된 절차를 사용하여 화합물 2를 사용하여 제조하였다.

[0199] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.13 (1H, m, J=8.6 Hz, 6.4 Hz, p-ArH); 6.88-6.74 (2H, m, m-ArH); 5.82 (2H, t, J=2.7 Hz, CpH); 5.58 (2H, t, J=2.7 Hz, CpH); 3.70 (1H, sept, J=6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 3.62 (1H, sept, J=6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 1.61 (6H, d, J=6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 1.13 (9H, s, CpC(CH₃)₃); 1.04 (6H, d, J=6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 0.10 (6H, s, Ti(CH₃)₂) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 158.2 (dd, J=247.9 Hz, 8.3 Hz); 149.1; 141.1; 128.8 (t, J=9.4 Hz); 118.6 (t, J=24.3 Hz); 111.9-111.3 (m); 110.4; 107.8; 52.2; 47.5; 46.5; 32.4; 31.50; 21.1; 20.5 ppm. ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ: -114.7 ppm.

[0200] 파트 II - 계내 촉매 형성

[0201] 촉매를 C₅R₅TiCl₃ 착물 (P 및 Q) 및 당량의 프로티오 리간드 A-K 중 1종을 사용하는 조합 접근법을 사용함으로써 계내 제조하였다. 표 1에 제시된 계내-생성된 착물에 대해, 프로티오 리간드 (A-K)를 먼저 톨루엔 중에서 1 당량의 MeMgCl (THF 중 3.0M)을 사용하여 실온에서 30분 동안 탈양성자화시킨 후, P 또는 Q (1 몰 당량)의 톨루엔

용액을 첨가하였다. 리간드 A-K와 금속 전구체 Q의 각각의 조합은 본 발명의 촉매 성분을 제공한다. 농도를 최종 용액 중 티타늄의 전체 농도가 40 mM이도록 조정하였다. 이어서, 용액을 중합 반응 (파트 III)에 사용하였다.

[0202] 파트 III - 계내-생성된 촉매를 사용한 EPDM 공중합 (표 1 및 2)

[0203] 계내-생성된 촉매를 사용한 중합을 48개의 병렬 압력 반응기 (PPR48) 내에서 수행하였다. PPR 반응기 셀에 미리 칭량한 유리 바이알 인서트 및 일회용 교반 패들을 장착하였다. 반응기를 밀봉하고, 질소를 사용하여 130 psi에서 시험하여 0.1 psi min^{-1} 초과의 누출이 발생할 수 없음을 보장하였다. 이어서, 반응기 분위기를 프로펜으로 80 psi에서 3회 퍼징하고, 하기 조성: ENB (시그마 알드리치(Sigma Aldrich), 제공받은 대로 사용, 5% v/v) 34 mM (최종 반응기 농도), MMAO-3A (악조 노벨(AKZO NOBEL)) 50 mM 및 BHT (시그마 알드리치, 제공받은 대로 사용) 25 mM을 갖는 ENB/MMAO-3A/BHT 톨루엔 용액 200 mL과 함께, 톨루엔 3.9 mL를 첨가하였다 (톨루엔을 먼저 엠브라운(MBraun) SPS 혼합 층 칼럼에 통과시킴으로써 정제하였음). 액체 반응물을 밸브를 통해 각각의 셀에 주입하였다. 반응기를 40°C에서 가열하고, 셀을 800 rpm의 패들의 교반 속도를 사용하면서 50psi의 프로펜 (린데 가스(Linde Gas), 산소 및 수분 제거를 위해 셀렉소르브(Selexorb) 및 바스프(BASF) 촉매를 통해 추가로 정제하였음)으로 5분 동안 가압하였다. 압력 안정화 후, 반응기를 중합 온도 (90°C)에서 가열한 다음, 반응기를 20분 동안 평형화되도록 두었다. 이어서, 반응기를 130 psi의 최종 압력에 도달할 때까지 에텐으로 가압하였다. 전촉매 및 활성화제 (트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (TBF20)) 톨루엔 용액 (4 mM)을 셀에 주입하여 분배 니들에 존재하는 50 μL 질소 캡과의 접촉을 방지하였다. [B]:[Ti]의 비를 2로 설정하였다. 전촉매 담지량을 질량 수송 제한에 직면하지 않도록 조정하였다. 중합을 일정한 온도 및 에텐 분압에서 5분 동안 실행한 다음, 산소/질소 혼합물 (2% 산소 함량 v/v)로 50 psi (3.4 bar) 과압에서 켄칭하였다. 반응기를 냉각시키고, 환기시키고, N₂로 퍼징하여, 켄칭 기체로 인한 글로브 박스 오염을 방지하였다. 불활성 기체로 퍼징한 후, 반응기를 개방하고, 유리 인서트를 셀로부터 탈착하고, 원심분리/진공 건조 스테이션 (진백(Genevac) EZ-2 플러스)으로 옮기고, 휘발성 물질을 감압 하에 밤새 제거하였다. 이어서, 중합체 샘플을 칭량 스테이션 유닛 상에서 칭량하고, 중합체 수율을 기록하였다. 중합체를 분자량 (IV - Mw 값 (SEC-IR)으로부터 Mw (SEC-IR 160°C) 및 IV (우베로테 135°C)를 상관시킨 보정 라인을 참조하여 계산됨), Mw/Mn 및 조성 (FT-IR)에 대해 분석하였다.

[0204] 파트 IV - 배치 EPDM 공중합 (일반적 절차) (표 3-6)

[0205] 배치 공중합을 이중 인터믹 및 배플이 구비된 2-리터 배치 오토클레이브 내에서 수행하였다. 반응 온도를 90 +/- 3°C로 설정하고, 라우다(Lauda) 온도조절장치에 의해 제어하였다. 공급 스트림 (용매 및 단량체)을 다양한 흡착 매질과 접촉시킴으로써 정제하여, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같은 촉매 사멸 불순물 예컨대 물, 산소 및 극성 화합물을 제거하였다. 중합 동안 에틸렌 및 프로필렌 단량체를 반응기의 기체 캡에 연속적으로 공급하였다. 반응기의 압력을 배압 밸브에 의해 일정하게 유지하였다.

[0206] 질소의 불활성 분위기 하에, 반응기에 펜타메틸헥탄 (PMH) (950 mL), MAO-10T (크롬프톤(Crompton), 톨루엔 중 10 중량%), BHT 및, EPDM/EPDM 고 ENB 실험에 대해, 5-에틸리덴-2-노르보넨 (ENB) 및/또는 5-비닐-2-노르보넨 (VNB)을 채웠다. 반응기를 1350 rpm에서 교반하면서 90°C로 가열하였다. 반응기를 결정된 비의 에틸렌, 프로필렌 및, EPDM/EPDM 고 ENB 실험에 대해, 수소 (0.35 NL/h)로 가압 및 컨디셔닝하였다. 15분 후, 촉매 성분 (촉매 생산성에 따라 0.1 - 0.8 μmol)을 반응기에 첨가하고, 후속적으로 촉매 용기를 PMH (50 mL)로 행구었다. 중합 10분 후, 단량체 유동을 정지시키고, 용액을 이소-프로판올 중 이르가녹스(Irganox)-1076의 용액이 들어 있는 2 L 삼각 플라스크에 조심스럽게 붓고, 감압 하에 100°C에서 밤새 건조시켰다. 중합체를 고유 점도 (IV) 및 조성 (FT-IR)에 대해 분석하였다.

[0207] 실험 조건 및 결과는 표 3 내지 6에 제공되어 있다.

표 1:

실시예 번호	리간드	금속-전구체	중합의 수	분석된 중합체의 수	평균 M- 농도 ¹⁾ (ppm Ti)	평균 C2 ²⁾ (wt. %)	평균 ENB ²⁾ (wt. %)	평균 IV ²⁾ dL/g	평균 Mw/Mn ²⁾
1	A	화합물 P	6	6	8.1	33.6	2.2	3.9	2.1
2	A	화합물 Q	6	6	9.8	33.7	8.9	3.0	2.1
3	B	화합물 P	6	6	3.7	27.6	4.9	2.6	2.1
4	B	화합물 Q	6	6	18.3	30.0	11.3	2.9	2.1
5	C	화합물 P	6	6	3.3	32.8	6.8	4.2	2.3
6	C	화합물 Q	6	6	18.6	32.6	10.3	4.1	2.1
7	D	화합물 P	6	6	15.4	29.2	3.2	4.2	2.3
8	D	화합물 Q	6	3	32.3	26.9	11.5	3.6	2.1
9	E	화합물 P	6	6	2.9	35.1	8.8	3.9	2.1
10	E	화합물 Q	6	5	7.5	34.4	13.5	2.8	2.1
11	F	화합물 P	5	5	2.8	36.5	4.3	3.9	2.2
12	F	화합물 Q	6	4	6.9	32.9	11.4	3.2	2.2
13	G	화합물 P	6	3	25.9	27.9	7.5	4.2	2.3
14	G	화합물 Q	6	6	19.7	28.8	14.0	3.2	2.1
15	H	화합물 P	6	6	2.2	32.5	6.0	3.3	2.1
16	H	화합물 Q	6	6	7.7	34.3	10.9	3.1	2.1
17	I	화합물 P	5	6	1.9	32.6	6.3	3.5	2.2
18	I	화합물 Q	6	6	4.6	33.4	10.4	3.1	2.1
19	J	화합물 P	6	5	3.0	32.2	5.0	3.9	2.1
20	J	화합물 Q	6	6	7.9	33.4	12.4	2.9	2.1
21	K	화합물 P	5	5	4.9	24.0	3.4	3.6	2.1
22	K	화합물 Q	5	5	8.0	34.0	5.4	3.2	2.1

¹⁾각각의 중합의 수로부터 결정된 평균 값. ²⁾분석된 중합체의 수로부터 결정된 평균 값.

[0211] 표 2:

실시예 번호	금속 전구체/단리된 촉매	중합의 수	분석된 중합체의 수	평균 M- 농도 ¹⁾ (ppm Ti)	평균 C2 ²⁾ (wt. %)	평균 ENB ²⁾ (wt. %)	평균 IV ²⁾ dl/g
23	X	6	5	2.1	24.4	3.9	3.5
24	1	5	4	5.4	39.7	10.9	3.0
25	2	5	6	4.3	32.4	12.9	3.1
26	2M	6	6	5.7	35.4	10.2	3.1

[0212]

[0213] ¹⁾ 각각의 중합의 수로부터 결정된 평균 값.

[0214] ²⁾ 분석된 중합체의 수로부터 결정된 평균 값.

[0215] 표 3:

실시예 번호	작물	실험 유형	수량 (그램)	M-농도 (ppm TI)	C2 (wt. %)	C3 (wt. %)	IV dL/g
27	1	80:40	2.6	1.3	56.0	43.6	7.3
28	1	50:50	10.6	0.9	67.5	32.5	8.0
29	2	80:40	2.6	1.3	49.0	51.0	6.1
30	2	50:50	5.4	0.6	63.4	36.6	7.9
31	2M	80:40	10.2	0.9	49.1	50.9	5.2
32	2M	50:50	10.3	0.5	66.7	33.3	7.4

[0216]

[0217] 표 3. 90℃, 7 bar, 10 min, MAO/BHT ([BHT]=900 μmol/L; [Al]=450 μmol/L.

[0218] EPM 50/50: 250 NL/h C₃, 250 NL/h C₂, EPM 80/40: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂,

[0219] 표 4:

실시에 번호	작물	실험 유형	수율 (그램)	M-농도 (ppm Ti)	C2 (wt. %)	C3 (wt. %)	C9/ENB (wt. %)	VNB (wt. %)	IV dL/g
33	1	EPDM	2.3	2.1	50.2	43.0	4.1	2.8	4.1
34	1	EPDM 고 ENB	2.3	2.1	47.5	38.3	14.3	-	3.4
35	2	EPDM	1.5	3.3	45.8	48.1	3.5	2.6	nd
36	2	EPDM 고 ENB	1.5	3.2	43.8	42.8	13.5	-	nd
37	2M	EPDM	4.3	2.3	46.0	47.9	3.8	2.4	4.7
38	2M	EPDM 고 ENB	4.7	2.0	42.9	45.8	11.3	-	3.5

[0220]

[0221] 표 4. 90℃, 7 bar, 10 min, MAO/BHT ([BHT]=900 μmol/L; [Al]=450 μmol/L.

[0222] EPDM: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂, 0.35 NL/h H₂, 0.7 mL VNB, 0.7 mL ENB. 고 ENB: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂, 0.35 NL/h H₂, 2.8 mL ENB

[0223] 표 5:

비교예 실시에 번호	화합물	실험 유형	수율 (그램)	M-농도 (ppm TI)	C2 (wt. %)	C3 (wt. %)	IV dL/g
39	T	80:40	6.1	3.1	55.1	44.9	2.3
40	T	50:50	7.3	2.6	68.9	31.1	3.1
41	UM	80:40	12.5	0.2	52.6	47.4	7.5
42	UM	50:50	17.2	0.1	63.2	36.8	8.2
43	VM	80:40	13.8	0.2	47.7	52.3	5.5
44	VM	50:50	20.2	0.1	62.0	38.0	6.3

[0224]

[0225] 표 5. 90℃, 7 bar, 10 min, MAO/BHT ([BHT]=900 μmol/L; [A1]=450 μmol/L.

[0226] EPM 50/50: 250 NL/h C₃, 250 NL/h C₂, EPM 80/40: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂,

[0227] 표 6:

비교예 실시예 번호	화합물	실험 유형	수율 (그램)	M-농도 (ppm TI)	C2 (wt. %)	C3 (wt. %)	C9/ENB (wt. %)	VNB (wt. %)	IV dI/g
45	T	EPDM	1.8	8.0	48.3	44.6	4.1	3.1	nd
46	T	EPDM 고 ENB	2.7	11	45.7	40.5	13.8	-	2.5
47	U	EPDM	7.5	0.6	45.1	53.1	1.1	0.7	nd
48	V	EPDM	8.5	0.6	42.0	56.2	1.1	0.7	nd
49	VM	EPDM	10.6	0.6	48.0	50.2	1.1	0.8	2.7
50	VM	EPDM 고 ENB	14.5	0.3	45.9	50.5	3.6	-	nd
51	W	EPDM ^a	3.8	3.8	42.0	53.3	2.7	2.0	nd
52	W	EPDM ^{a,b}	4.8	3.0	54.0	41.2	2.7	2.1	nd

[0228]

[0229] 표 6. 90°C, 7 bar, 10 min, MAO/BHT ([BHT]=900 µmol/L; [Al]=450 µmol/L.

[0230] ^a MAO/BHT ([BHT]=1800 µmol/L; [Al]=900 µmol/L. EPDM: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂, 0.35 NL/h H₂

[0231] ^b 250 NL/h C₃, 250 NL/h, 0.35 NL/h H₂), 0.7 mL VNB, 0.7 mL ENB. 고 ENB: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂, 0.35 NL/h H₂, 2.8 mL ENB

[0232] 표 1로부터, 모든 경우에, 전구체 Q로부터 유도된 본 발명의 촉매는 주어진 리간드 (A-K)와 조합하여 전구체 P로부터 유도된 상응하는 촉매에 대해 관찰된 것보다 더 높은 ENB 혼입을 제공한다. 고유 점도 (IV)는 대부분의 경우에 유사하며, 리간드 B 및 전구체 Q의 본 발명의 조합을 사용하는 경우에는 리간드 B와 전구체 P에 비해 더 높다. 제3 단량체 (ENB)의 효과, 따라서 표 3 및 5에서 (제3 단량체의 부재 하의) 에틸렌-프로필렌 공중합체의 추가의 비교는 분자량 능력에서의 차이가 덜 용이하게 관찰되는 것을 유발할 수 있다. 표 2는 단리된 촉매 (X, 1, 2 및 2M)가 투입되는 경우에 표 1에 제시된 상응하는 계내 생성된 촉매 (P+K, Q+E, Q+I)와 비교한 중합체 특성의 유사성을 증명한다.

[0233] 본 발명의 화합물 (1, 2 및 2M)과 비교 화합물 (T, UM 및 VM)을 비교하여, 본 발명자들은 표 3 및 5로부터 고유 점도 IV (중합체의 분자량의 척도)가 본 발명의 화합물 및 UM 및 VM에 대해 유사한 것을 보았다. 화합물 T는 보다 낮은 고유 점도, 따라서 보다 낮은 분자량을 갖는 중합체를 생성시키며, 본 발명의 화합물보다 덜 활성이다.

- [0234] 본 발명의 화합물 (1, 2 및 2M)과 비교 화합물 (U, V, VM 및 W)을 비교하여, 본 발명자들은 표 4 및 6으로부터 본 발명의 화합물이 비교 화합물 U, V, VM 및 W에 비해 우세한 비-공액 디엔 (ENB) 및 (VNB)의 혼입을 제공하는 것을 보았다. 본 발명의 화합물의 ENB 및 VNB의 혼입은 화합물 T와 유사하다 (그러나, 상기 기재된 바와 같이 상기 화합물 T는 보다 적은 생산성이며 보다 저분자량 중합체가 생성되도록 제한적임).
- [0235] 따라서, 본 발명의 화합물 전체는 높은 디엔 친화도와 조합하여 고분자량 중합체 생성 능력을 동시에 유발한다.