



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월27일

(11) 등록번호 10-2618904

(24) 등록일자 2023년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 17/00 (2006.01) C08F 10/06 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/02 (2006.01) C08F 2/34 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01) C08F 4/649 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07F 17/00 (2013.01)

C08F 10/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7022147

(22) 출원일자(국제) 2017년12월21일

심사청구일자 2020년12월16일

(85) 번역문제출일자 2019년07월26일

(65) 공개번호 10-2019-0095956

(43) 공개일자 2019년08월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/084273

(87) 국제공개번호 WO 2018/122134

국제공개일자 2018년07월05일

(30) 우선권주장

16207302.7 2016년12월29일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040072668 A*

KR1020060123293 A*

WO2015158790 A2

KR1020150103053 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

보레알리스 아게

오스트리아 1020 비엔나 트라브렌스트라쎄 6-8

(72) 발명자

토엘취 빌프리트

오스트리아 4021 린츠 세인트-페터-스트라쎄 25

보레알리스 폴리올레핀 게엠베하

슈바르첸베르거 시몬

오스트리아 4021 린츠 세인트-페터-스트라쎄 25

보레알리스 폴리올레핀 게엠베하

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 정상우

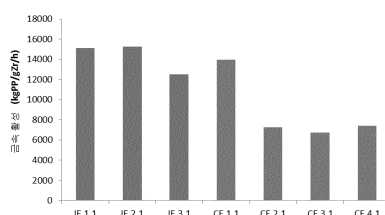
(54) 발명의 명칭 촉매

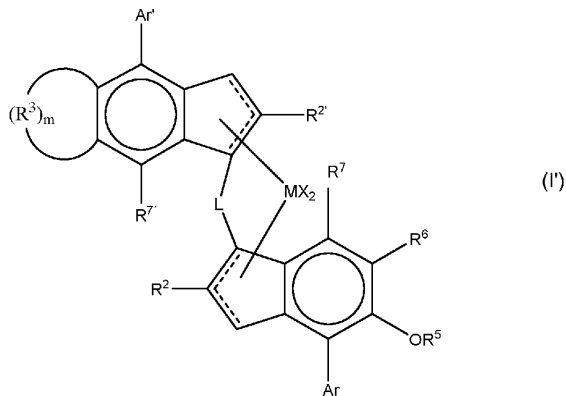
(57) 요약

본 발명은 화학식 (I)의 메탈로센-착체[화학식 (I')]에 관한 것이다:

(뒷면에 계속)

대표도





상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고,

L은 1-2 C- 또는 Si-원자를 포함하는 가교이고,

다른 변수는 청구범위에 정의된 바와 같다.

(52) CPC특허분류

C08F 110/06 (2013.01)

C08F 2/001 (2013.01)

C08F 2/02 (2013.01)

C08F 210/06 (2013.01)

C08F 4/6492 (2013.01)

C08F 4/65908 (2013.01)

C08F 4/65912 (2013.01)

C08F 4/65916 (2013.01)

C08F 4/65927 (2013.01)

(72) 발명자

레티니미 이스모

핀란드 06101 포르부 피오 박스 330 보레알리스 폴
리머스 오와이

레스코니 루이지

오스트리아 4021 린츠 세인트-페터-스트라쎄 25 보
레알리스 폴리올레핀 게엠베하

비르쿠넨 빌레

핀란드 06101 포르부 피오 박스 330 보레알리스 폴
리머스 오와이

아젤랄 누레딘

핀란드 06101 포르부 피오 박스 330 보레알리스 폴
리머스 오와이

이즈메르 바체슬라브 브이

러시아 117186 모스크바 레메조바 스트리트 2/19
아파트먼트 248

코노노비치 드미트리 에스

러시아 119234 모스크바 보로보비 고리 아파트먼트
브이-1016

보스코보이니코브 알렉산더 제트

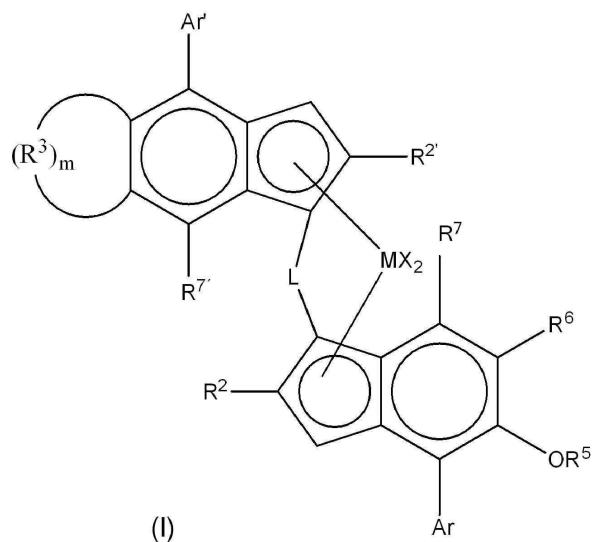
러시아 129515 모스크바 코롤레브 스트리트 빌딩 5
아파트먼트 93

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 착체:



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

각 X는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 화학식 $-(ER^8)_y-$ 의 가교(bridge)이고; y는 1 또는 2이고; E는 C 또는 Si이고; 각 R⁸은 독립적으로 C₁-C₂₀-하이드로카빌, 트리(C₁-C₂₀-알킬)실릴, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-아릴알킬 또는 C₇-C₂₀-알킬아릴이거나, 또는 L은 메틸렌 또는 에틸렌이고;

Ar 및 Ar'는 각각 독립적으로 1 내지 3 개의 기 R¹ 또는 R^{1'}에 의해 각각 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기이고;

R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기, C₇₋₂₀ 아릴알킬, C₇₋₂₀ 알킬아릴 기 또는 C₆₋₂₀ 아릴 기이고, 단 총 4 개 이상의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, R¹ 및 R^{1'} 중 하나 이상은 3급-부틸 이외의 것이고;

R² 및 R^{2'}는 동일하거나 상이하며 CH₂-R⁹ 기이고, 이때 R⁹는 H 또는 선형 또는 분지형 C₁₋₆-알킬 기, C₃₋₈ 사이클로알킬 기, 또는 C₆₋₁₀ 아릴 기이고;

각 R³은 -CH₂-, -CHRx- 또는 C(Rx)₂- 기이고, 이때 Rx는 C₁₋₄ 알킬이고, m은 2 내지 6이고;

R⁵는 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기, C₇₋₂₀ 아릴알킬, C₇₋₂₀ 알킬아릴 기 또는 C₆-C₂₀-아릴 기이고;

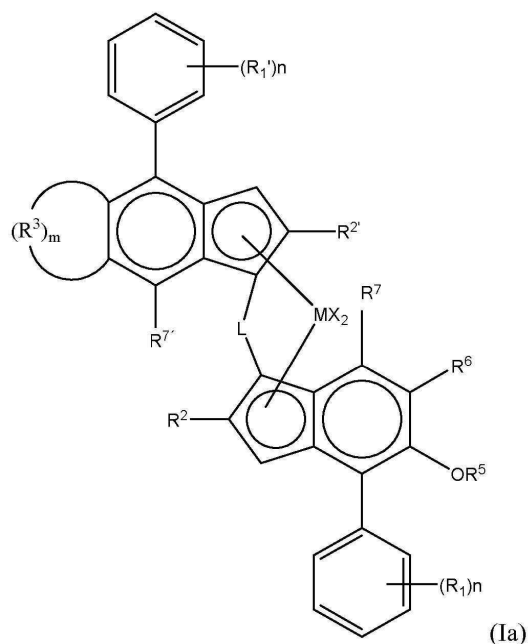
R⁶은 C(R¹⁰)₃ 기이고, 이때 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 기이고;

R⁷ 및 R^{7'}은 동일하거나 상이하며, H 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (Ia)를 갖는 착체:



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

각 X는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 화학식 $-(ER^8)_y-$ 의 가교이고; y는 1 또는 2이고; E는 C 또는 Si이고; 각 R⁸은 독립적으로 C₁-C₂₀-하이드로카빌, 트리(C₁-C₂₀-알킬)실릴, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-아릴알킬 또는 C₇-C₂₀-알킬아릴이거나, 또는 L은 알킬렌 기이고;

각 n은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고;

R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기, C₇₋₂₀ 아릴알킬, C₇₋₂₀ 알킬아릴 기 또는 C₆₋₂₀ 아릴 기이고, 단 총 4 개 이상의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, R¹ 및 R^{1'} 중 하나 이상은 3급-부틸 이외의 것이고;

R² 및 R^{2'}는 동일하거나 상이하며 CH₂-R⁹ 기이고, 이때 R⁹는 H 또는 선형 또는 분지형 C₁₋₆-알킬 기, C₃₋₈ 사이클로알킬 기, 또는 C₆₋₁₀ 아릴 기이고;

각 R³은 -CH₂-, -CHRx- 또는 C(Rx)₂- 기이고, 이때 Rx는 C₁₋₄ 알킬이고, m은 2 내지 6이고;

R⁵는 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기, C₇₋₂₀ 아릴알킬, C₇₋₂₀ 알킬아릴 기 또는 C₆-C₂₀-아릴 기이고;

R⁶은 C(R¹⁰)₃ 기이고, 이때 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 기이고;

R⁷ 및 R^{7'}은 동일하거나 상이하며, H 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이다.

청구항 3

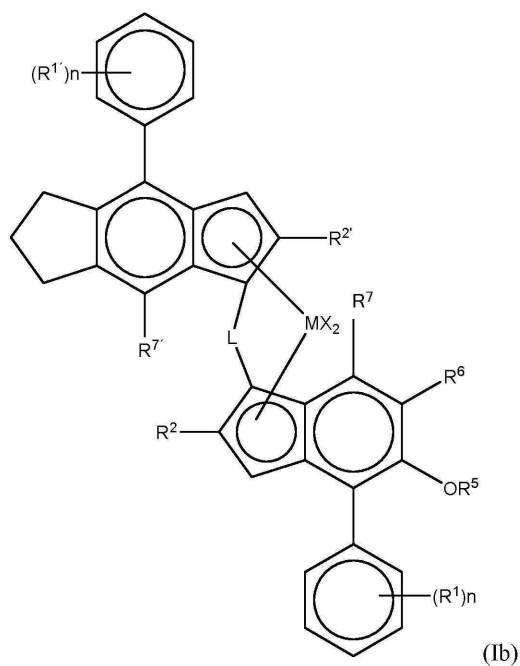
제 2 항에 있어서,

L은 화학식 $-\text{SiR}^8_2-$ 이고, 이때 각 R^8 은 독립적으로 C_1 - C_{20} -하이드로카빌, 트리(C_1 - C_{20} -알킬)실릴, C_6 - C_{20} -아릴, C_7 - C_{20} -아릴알킬 또는 C_7 - C_{20} -알킬아릴인, 착체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (Ib)를 갖는 착체:



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

각 X는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C_{1-6} 알콕시 기, C_{1-6} 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 알킬렌 가교 또는 화학식 $-\text{SiR}^8_2-$ 의 가교이고, 이때 각 R^8 은 독립적으로 C_1 - C_{20} -하이드로카빌, 트리(C_1 - C_{20} -알킬)실릴, C_6 - C_{20} -아릴, C_7 - C_{20} -아릴알킬 또는 C_7 - C_{20} -알킬아릴이고;

각 n은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고;

R^1 및 $\text{R}^{1'}$ 은 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기, C_{7-20} 아릴알킬, C_{7-20} 알킬아릴 기 또는 C_{6-20} 아릴 기이고, 단 총 4 개 이상의 R^1 및 $\text{R}^{1'}$ 기가 존재하는 경우, R^1 및 $\text{R}^{1'}$ 중 하나 이상은 3급-부틸 이외의 것이고;

R^2 및 $\text{R}^{2'}$ 는 동일하거나 상이하며 CH_2-R^9 기이고, 이때 R^9 은 H 또는 선형 또는 분지형 C_{1-6} -알킬 기, C_{3-8} 사이클로알킬 기, 또는 C_{6-10} 아릴 기이고;

R^5 는 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기, C_{7-20} 아릴알킬, C_{7-20} 알킬아릴 기 또는 C_6 - C_{20} -아릴 기이고;

R^6 은 $\text{C}(\text{R}^{10})_3$ 기이고, 이때 R^{10} 은 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 알킬 기이고;

R^7 및 $\text{R}^{7'}$ 은 동일하거나 상이하며, H 또는 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기이다.

청구항 5

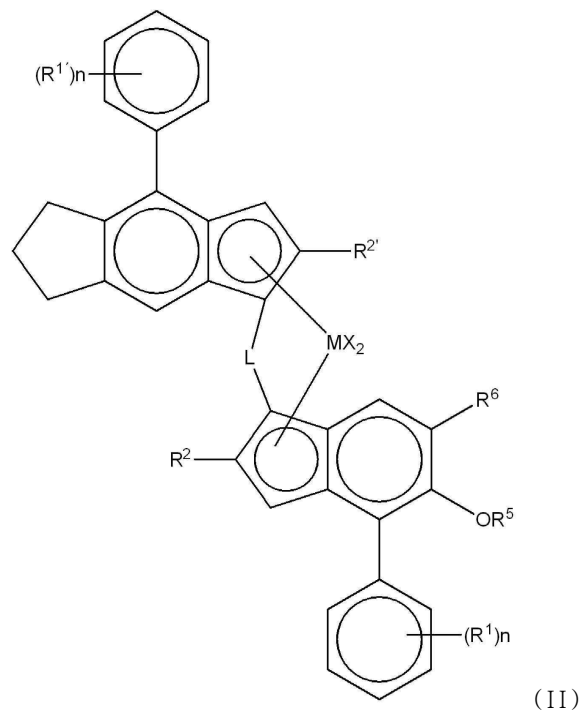
제 4 항에 있어서,

각 n 이 1 또는 2인, 착체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (II)를 갖는 착체:



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

각 X는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 알킬렌 가교 또는 화학식 -SiR⁸₂-의 가교이고, 이때 각 R⁸은 독립적으로 C₁-C₆-알킬, C₃₋₈ 사이클로알킬 또는 C₆-아릴 기이고;

각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고, 단 4 개의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

R² 및 R^{2'}는 동일하거나 상이하며 CH₂-R⁹ 기이고, 이때 R⁹은 H 또는 선형 또는 분지형 C₁₋₆-알킬 기이고;

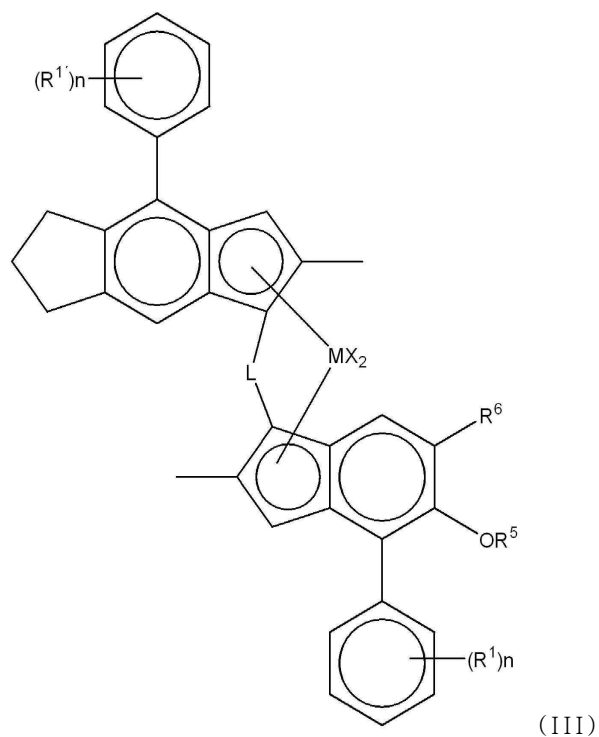
R⁵는 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고;

R⁶은 C(R¹⁰)₃ 기이고, 이때 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 기이다.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (III)를 갖는 착체:



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

각 X는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 -SiR⁸₂-이고, 이때 각 R⁸은 C₁₋₆-알킬 또는 C₃₋₈ 사이클로알킬이고;

각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁₋₆-알킬 기이고, 단 4 개의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

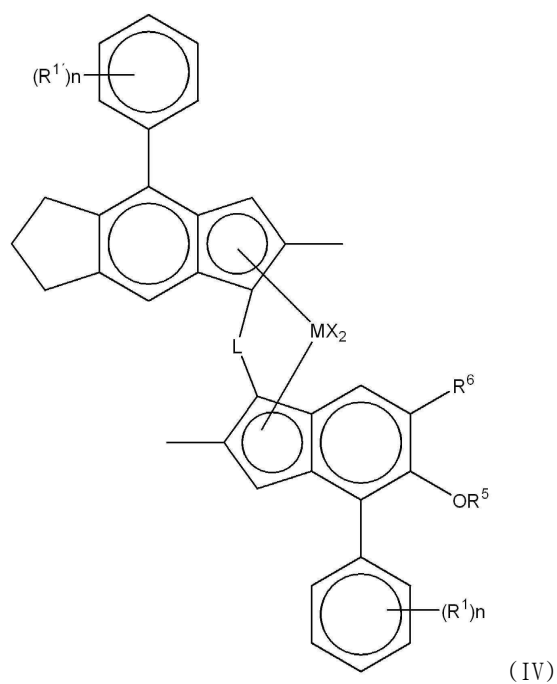
R⁵는 선형 또는 분지형 C₁₋₆-알킬 기이고;

R⁶은 C(R¹⁰)₃ 기이고, 이때 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁₋₆ 알킬 기이다.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (IV)를 갖는 착체:



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

각 X는 수소 원자, 할로젠 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 -SiR⁸₂-이고, 이때 각 R⁸은 C₁₋₄ 알킬 또는 C₅₋₆ 사이클로알킬이고;

각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁₋₆-알킬 기이고, 단 4 개의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

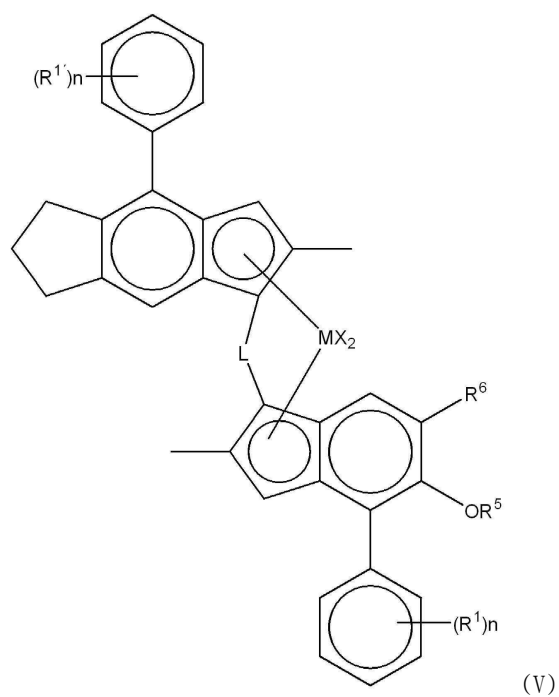
R⁵는 선형 또는 분지형 C₁₋₆-알킬 기이고;

R⁶은 C(R¹⁰)₃ 기이고, 이때 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁₋₆ 알킬 기이다.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (V)를 갖는 착체:



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

X는 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 -SiMe₂이고;

각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고, 단 4 개의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

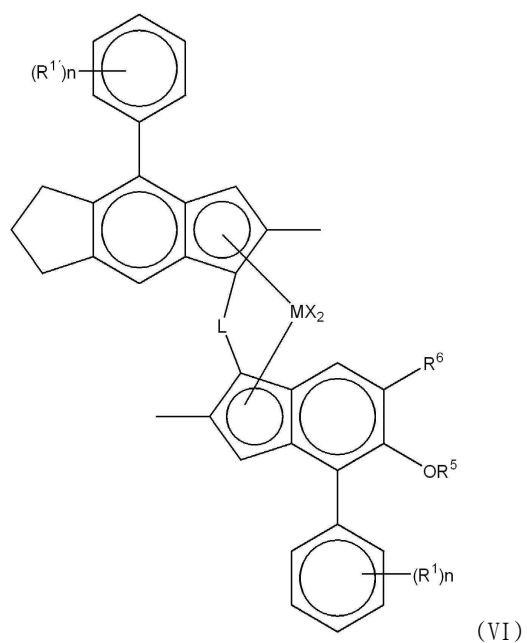
R⁵는 선형 또는 분지형 C₁-C₄-알킬 기이고;

R⁶은 C(R¹⁰)₃ 기이고, 이때 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁-C₄ 알킬 기이다.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (VI)를 갖는 착체:



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

X는 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 -SiMe₂이고;

각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고, 단 4 개의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

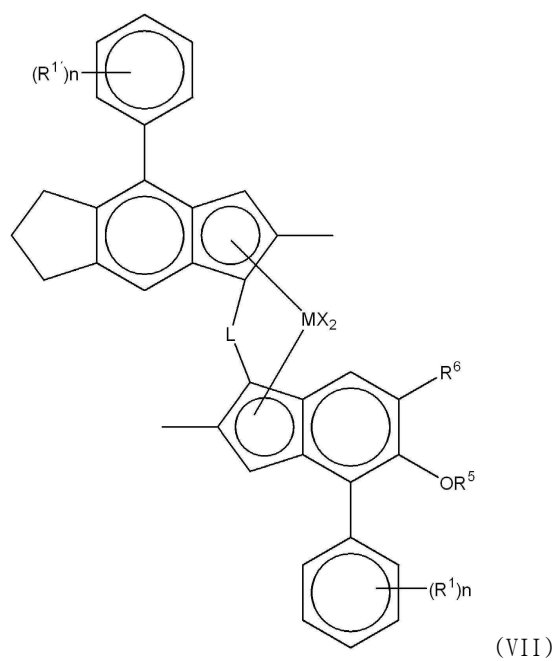
R⁵는 선형 C₁-C₄-알킬 기이고;

R⁶은 3급-부틸이다.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (VII)를 갖는 착체:



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

X는 수소 원자, 염소 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 -SiMe₂이고;

각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₄-알킬 기이고, 단 4 개의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

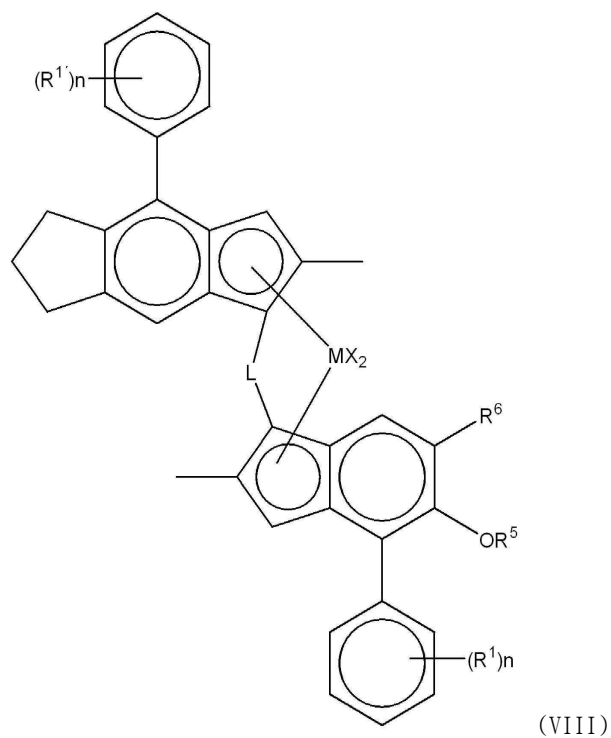
R⁵는 메틸이고;

R⁶은 3급-부틸이다.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (VIII)를 갖는 착체:



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

X는 Cl이고;

L은 $-\text{SiMe}_2$ 이고;

각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

R^1 및 $R^{1'}$ 은 각각 독립적으로 메틸 또는 3급-부틸이고, 단 4 개의 R^1 및 $R^{1'}$ 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

R^5 는 메틸이고;

R^6 은 3급-부틸이다.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

Ar 또는 Ar' 중 하나 이상이 3,5-디메틸 페닐인, 착체.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

Ar 또는 Ar' 중 하나 이상이 4-(3급-부틸)-페닐인, 착체.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

R^1 , $R^{1'}$ 및 각 n 값이, Ar 또는 Ar'가 3,5-디메틸 페닐, 3,5-디(3급-부틸)페닐 및/또는 4-(3급-부틸)-페닐이 되도록 선택되는, 착체.

청구항 16

- (i) 제 1 항에 따른 착체; 및
 - (ii) 조촉매
- 를 포함하는 촉매 시스템.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

붕소 함유 조촉매, 알루미늄 함유 조촉매, 또는 붕소 함유 조촉매 및 알루미늄 함유 조촉매 둘다를 포함하는, 촉매 시스템.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

외부 담체 상에 지지된 고체 형태, 또는 외부 담체가 없는 고체 미립자 형태인 촉매 시스템.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

실리카 상에 지지된 촉매 시스템.

청구항 20

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 착체 (i) 및 조촉매 (ii)를 포함하는, 제 16 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 시스템의 제조 방법으로서,

분산된 액적(droplet) 형태로 용매에 분산된 촉매 성분 (i) 및 (ii)의 용액을 포함하는 액체/액체 에멀전 시스템을 형성하는 단계; 및

상기 분산된 액적을 고형화시켜 상기 촉매 시스템의 고체 입자를 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 촉매의 오프 라인(off line) 예비중합을 추가로 포함하는 방법.

청구항 22

프로필렌, 프로필렌과 에틸렌, 또는 프로필렌과 C4-10 알파 올레핀을 제 16 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 시스템의 존재하에 중합시키는 것을 포함하는, 폴리프로필렌 단독중합체, 프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 프로필렌 C4-10 알파 올레핀 공중합체의 제조 방법.

청구항 23

(I) 제 16 항에 따른 촉매의 존재하에 프로필렌을 벌크 중합시켜 폴리프로필렌 단독중합체 매트릭스를 형성하는 단계; 및

(II) 상기 매트릭스 및 상기 촉매의 존재하에 기상(gas phase)에서 프로필렌 및 에틸렌을 중합시켜 단독중합체 매트릭스 및 에틸렌 프로필렌 고무(EPR)를 포함하는 헤테로상(heterophasic) 폴리프로필렌 공중합체를 형성하는 단계

를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체의 제조 방법.

청구항 24

(I) 제 16 항에 따른 촉매의 존재하에 프로필렌을 벌크 중합하여 폴리프로필렌 단독중합체를 형성하는 단계;

(II) 상기 단독중합체 및 상기 촉매의 존재하에 기상에서 프로필렌을 중합시켜 폴리프로필렌 단독중합체 매트릭

스를 형성하는 단계; 및

(III) 상기 매트릭스 및 상기 촉매의 존재하에 기상에서 프로필렌 및 에틸렌을 중합시켜 단독중합체 매트릭스 및 에틸렌 프로필렌 고무(EPR)를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체를 형성하는 단계

를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체의 제조 방법.

청구항 25

제 23 항 또는 제 24 항에 있어서,

상기 EPR 성분이 실온에서 자일렌에 완전 가용성인, 방법.

청구항 26

제 23 항 또는 제 24 항에 있어서,

상기 EPR의 고유 점도가, 데칼린 중에서 측정 시 2.0 dL/g 초과인, 방법.

청구항 27

제 23 항 또는 제 24 항에 있어서,

GPC로 측정 시 상기 폴리프로필렌 단독중합체 매트릭스 성분의 Mw/Mn이 3.5보다 큰, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 비스인덴일 리간드, 이의 착체 및 이들 착체를 포함하는 촉매에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 높은 활성 수준, 고 분자량, 따라서 낮은 MFR 및 이상적인 용점을 갖는 폴리프로필렌 단독중합체 또는 (특히 에틸렌과의) 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 새로운 비스인덴일 메탈로센 촉매의 용도에 관한 것이다. 상기 촉매는 프로필렌-에틸렌 공중합체의 제조에 특히 유용한데, 이러한 중합에서 탁월한 촉매 활성을 나타내기 때문이다.

배경 기술

[0002] 메탈로센 촉매는 수년간 폴리올레핀의 제조를 위해 사용되어 왔다. 무수한 학문적 및 특허 발행물은 올레핀 중합에서 이들 촉매의 용도를 기재한다. 메탈로센은 현재 산업적으로 사용되고, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 다양한 치환 패턴으로 사이클로펜타디에닐계 촉매 시스템을 사용하여 주로 제조된다.

[0003] 본 발명자들은 특히 프로필렌의 단독중합 또는 프로필렌과 에틸렌 간의 공중합의 경우 높은 활성을 제공하는 새로운 메탈로센을 찾았다. 목적하는 촉매는 또한 고 용융 온도 및 고 분자량 폴리프로필렌 단독중합체의 제조에서 개선된 성능을 가져야 한다. 목적하는 촉매는 또한, 예컨대 고 Mw 공중합체 생성물에 대한 높은 활성을 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체의 제조에서 개선된 성능을 가져야 한다. 목적하는 촉매는 또한, 요망되는 용점을 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체를 제공해야 한다. 다양한 선행 기술 참고문헌은 이들 특징 중 하나 이상을 목표로 한다.

[0004] 본 발명과 유사한 C₂-대칭 메탈로센은 예를 들어 W02007/116034에 개시되어 있다. 이 문헌은, 특히, 메탈로센 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd})_2\text{ZrCl}_2$ 의 합성 및 특성 규명과 프로필렌의 단독중합 및 및 용액 중합에서의 프로필렌과 에틸렌 및 고급 알파-올레핀의 공중합에서 MAO로 활성화한 후의 중합 촉매로서의 이의 용도를 보고한다.

[0005] W002/02576에는 특히, $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-(3,5-tBu}_2\text{Ph)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 및 $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-(3,5-tBu}_2\text{Ph)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (또한 W02014/096171 참조) 및 고 Mw 및 고 용점 폴리프로필렌의 제조에서의 이의 용도를 기술한다.

[0006] W006/097497은, 특히 실리카에 지지된 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일})_2\text{ZrCl}_2$ 및 단독중합 및 프로필렌과 에틸렌의 공중합에서의 이의 용도를 기술한다.

[0007] W02011/076780에는, 프로필렌 단독중합을 위한, 외부 담체없이 고체 미립자화된 형태로 메틸알루목산으로 활성

화된 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일})_2\text{ZrCl}_2$ 의 용도가 기재되어 있다.

- [0008] US 6,057,408은, 액체 슬러리에서 제조된 에틸렌-프로필렌 공중합체의 분자량에 대한 4-아틸 치환체의 영향을 기술한다.
- [0009] 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌을 제조할 수 있는 비대칭 메탈로센이 문헌에 기재되어 있다. W02013/007650에는, 디메틸실릴렌(η^5 -6-3급-부틸-5-메톡시-2-메틸-4-페닐-1H-인덴-1-일)-(η^5 -6-3급-부틸-2-메틸-4-페닐-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드와 같은 고리들 중 하나의 5번 위치에서 알콕시 기를 포함하는 특정의 비대칭 촉매를 기술한다. 이의 좋은 성능에도 불구하고, 이 문헌에 근거한 촉매는, 폴리프로필렌 단독중합체의 용융 온도, 낮은 MFR에서의 생산성 측면에서 제한적이다. 또한, 촉매의 전체 생산성은 여전히 개선될 필요가 있다.
- [0010] W02015/158790는 특히 착체 "2-Zr"[디메틸실란디일 [η^5 -6-3급-부틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-2-메틸인덴-1-일]-[η^5 -4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-2-메틸-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일] 지르코늄디클로라이드]를 개시하며, 이 착체의 용액 공정에서의 에틸렌/1-옥텐 공중합체 형성에서의 용도를 기술한다. 이 메탈로센, MAO 및 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트의 촉매 시스템을, 메탈로센이 또한 C_1 이고 2 개의 인데닐 리간드 "1-Zr"[안티-디메틸실릴렌(2-메틸-4-페닐-5-메톡시-6-3급-부틸-인데닐)(2-메틸-4-(4-3급-부틸-페닐)인데닐) 지르코늄 디클로라이드]이거나 또는 C_2 이고 2 개의 인다세닐 리간드 "3-Zr"[디메틸실릴렌비스-(2-i-부틸-4-(4'-3급-부틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일) 지르코늄 디클로라이드]인 등과 시스템과 직접 비교하였다. 2-Zr를 함유하는 촉매 시스템은 1-Zr 및 3-Zr를 함유하는 촉매 시스템에 비해 1-옥텐 혼입의 관점에서 열등한 것으로 밝혀졌다.
- [0011] 본 발명의 촉매는, 이상적으로 용액 형태 또는 통상적인 고체 지지체 형태(예를 들면, 실리카 또는 알루미나 지지체를 사용함)로 사용하기에 적합해야 하거나, 외부 지지체 또는 담체 없이 고체 형태로 사용할 수 있어야 한다.
- [0012] 본 출원인은 통상적인 무기 지지체에 대한 대안을 과거에 개발하였다. WO 03/051934에서, 발명자들은, 고체 형태로 제공되나 실리카와 같은 통상적인 외부 담체를 필요로 하지 않는 다른 형태의 촉매를 제안하였다. 이 발명은, 제어된 방법으로, 먼저 분산상(dispersed phase)으로서 균질한 촉매 시스템의 용액을 포함하고 연속 상으로서 이와 혼합되지 않는 용매를 포함하는 액체/액체 에멀전 시스템을 형성한 후, 상기 분산된 액적을 고형화하여 상기 촉매를 포함하는 고체 입자를 형성하는 것에 의해, 전이 금속의 유기금속 화합물을 포함하는 균질한 촉매 시스템이 균일한 고체 촉매 입자로 전환될 수 있음을 발견한 것에 근거한다.
- [0013] WO 03/051934에 기재된 발명은 예를 들어, 해당 기술 분야에 일반적으로 필요한 실리카와 같은 외부 다공성 담체 입자를 사용하지 않고 상기 유기전이 금속 촉매의 구형의 고체 촉매 입자의 형성을 가능하게 하였다. 그러므로, 촉매 실리카 잔여물에 관한 문제는 상기 촉매의 유형에 의해 해결될 수 있다. 또한, 개선된 형태(morphology)를 갖는 촉매 입자는 레플리카 효과(replica effect)로 인해 개선된 형태를 갖는 중합체 입자를 제공할 수 있는 것으로 보여진다. 본 발명의 촉매는 이 방법을 이용할 수 있어야 한다.
- [0014] 본 발명자들은, 개선된 중합 반응 거동, 촉매 생산성 증가, 고 분자량 폴리프로필렌 단독중합체의 제조에서의 개선된 성능 및 프로필렌-에틸렌 공중합체의 생성을 가능케 하는 에틸렌으로의 사슬 전달 감소를 갖는 새로운 메탈로센 촉매를 개발하였다. 공중합체 제조 동안, 에틸렌으로의 감소된 사슬 이동은 대안적 C_1 메탈로센을 사용하여 현재 달성가능한 것보다 높은 분자량을 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체의 생산을 가능하게 한다.

[0015] 많은 공지의 메탈로센이 하기 표에 개시된다:

CE3	CE2	CE1	CE4
<i>rac</i> - 디메틸실란디일비스[2- -메틸-4-(4-3 $\square$ - 부틸페닐)인덴-1- 일]디클로라이드	<i>rac</i> - <i>안E</i> - 디메틸실란디일(2- 메틸-4-(4'-3 $\square$ - 부틸페닐)인덴-1- 일)(2-메틸-4-페닐- 5-메톡시-6-3 $\square$ - 부틸인덴-1-일) 지르코늄 디클로라이드	<i>rac</i> - <i>안E</i> - 디메틸실란디일(2- 메틸-4-(4-3 $\square$ - 부틸페닐)인덴-1- 일)(2-메틸-4-(4'- 3 $\square$ -부틸페닐)-5- 메톡시-6-3 $\square$ -부틸 인덴-1-일) 지르코늄 디클로라이드	<i>rac</i> - <i>안E</i> - 디메틸실란디일[2- 메틸-4-(3',5'-디-3 $\square$ - 부틸페닐)-1,5,6,7- 테트라하이드로-s- 인다센-1-일][2-메틸- 4-(3',5'-디-3 $\square$ - 부틸페닐)-5-메톡시- 6-3 $\square$ -부틸인덴-1- 일]지르코늄 디클로라이드
WO98/040331	WO2013/007650	WO2013/007650	WO2015/158790

[0016]

[0017]

상기 메탈로센 구조는 적당한 활성을 나타내며, 고 융점 폴리프로필렌 또는 고 분자량 C2/C3 공중합체를 제공한 다. 그러나, 더 높은 활성을 가지며 고 분자량 폴리프로필렌 및 고 분자량 C2/C3 중합체를 제공하는 촉매를 제 공하는 것이 바람직 할 것이다. 본 발명은 이러한 문제점을 해결한다.

[0018]

본 발명자들은 이제, C1-대칭 메탈로센 리간드 구조의 추가 개질이 C3 단독 중합 및 C3/C2 랜덤 공중합 모두에 서 개선된 성능을 제공한다는 것을 발견했다.

[0019]

특히, 본 발명의 촉매는

[0020]

- 프로필렌 단독중합 및 프로필렌 에틸렌 공중합에서의 매우 높은 활성;

[0021]

- 고 분자량 프로필렌 단독중합체의 생산에서 개선된 성능;

[0022]

- 프로필렌 공중합체에 개선된 공단량체 혼입;

[0023]

- 고 Mw 중합체 생성물에 대한 높은 활성; 및

[0024]

- 바람직한 융점.

[0025]

더욱이, 구조가 고 분자량 등방성(isotactic) PP를 생산하도록 최적화된 대부분의 메탈로센은 기체 상으로 에틸 렌-프로필렌 공중합체를 제조하는데 사용되는 경우 분자량 한계를 나타낸다. 소정의 고무 공단량체 조성물에 대 한 헤테로상(heterophasic) PP/EPR의 인장 및 충격 특성은 고무상의 분자량을 증가시킴으로써 개선될 수 있음이 공지되어 있다(예를 들어, 문헌[J. Appl. Polym. Sci. 2002, vol. 85, pp. 2412-2418] 및 [J. Appl. Polym. Sci. 2003, vol. 87, pp. 1702-1712]에 기재됨). 또한, 종래의 메탈로센 촉매는 좁은 Mw/Mn(보통 3.0 미만)을 갖는 단독중합체 매트릭스(hPP)를 생성한다. hPP 매트릭스의 넓은 분자량 분포(GPC로 측정한 Mw/Mn)는 가공성 및 강성에 유리하다는 것이 공지되어 있다(예를 들어, 문헌[J. Appl. Polym. Sci. 1996, vol. 61, pp. 649-657]에 기재됨).

[0026]

본 발명자들은, 상이한 치환 패턴을 갖는 인데닐 리간드의 조합으로 인하여 본 발명의 메탈로센 착체가 종래 기 술의 메탈로센보다 더 높은 분자량을 갖는, 기상의 에틸렌 프로필렌 고무를 생성할 수 있다는 것을 발견하였다. 이는 또한, 헤테로상 PP/EPR 블렌드 내에서 hPP 성분의 Mw/Mn을 증가시킬 수 있다. 특히, 3 단계(3 개의 반응기)로 반응기 블렌드를 제조할 때, 단독중합체 매트릭스의 Mw/Mn은 비교적 넓게 만들어질 수 있다.

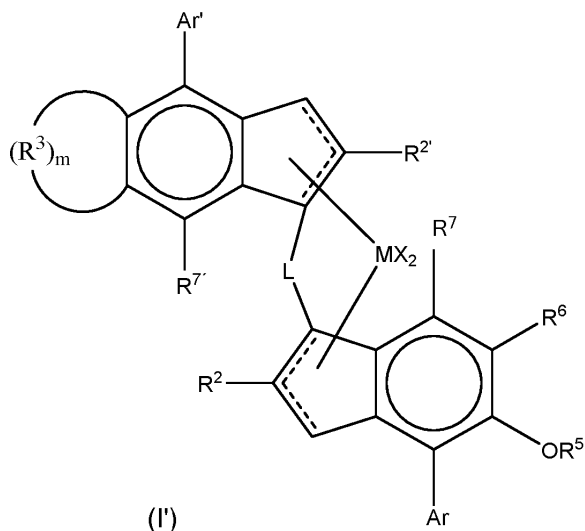
[0027]

헤테로상 PP/EPR 블렌드는 50 중량% 초과 고무 함량으로 제조할 수 있으며, 벌크 밀도가 양호하고 최고 고무

함량에서도 자유-유동한다.

발명의 내용

한 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 (I')[화학식 (I')]



상기 식에서,

M은 Hf 또는 Zr이고;

각 X는 시그마 리간드이고;

L은 화학식 $-(ER^8)_y-$ 의 가교이고; y는 1 또는 2이고; E는 C 또는 Si이고; 각 R^8 은 독립적으로 C_1-C_{20} -하이드로카빌, 트리(C_1-C_{20} -알킬)실릴, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -아릴알킬 또는 C_7-C_{20} -알킬아릴이거나, 또는 L은 메틸렌 또는 에틸렌과 같은 알킬렌 기이고;

Ar 및 Ar'는 각각 독립적으로 1 내지 3 개의 기 R^1 또는 $R^{1'}$ 에 의해 각각 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기이고;

R^1 및 $R^{1'}$ 은 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬 기, C_{7-20} 아릴알킬, C_{7-20} 알킬아릴 기 또는 C_{6-20} 아릴 기이고, 단 총 4 개 이상의 R^1 및 $R^{1'}$ 기가 존재하는 경우, R^1 및 $R^{1'}$ 중 하나 이상은 3급-부틸 이외의 것이고;

R^2 및 $R^{2'}$ 는 동일하거나 상이하며 CH_2-R^9 기이고, 이때 R^9 는 H 또는 선형 또는 분지형 C_1-6 -알킬 기, C_{3-8} 사이클로알킬 기, 또는 C_{6-10} 아릴 기이고;

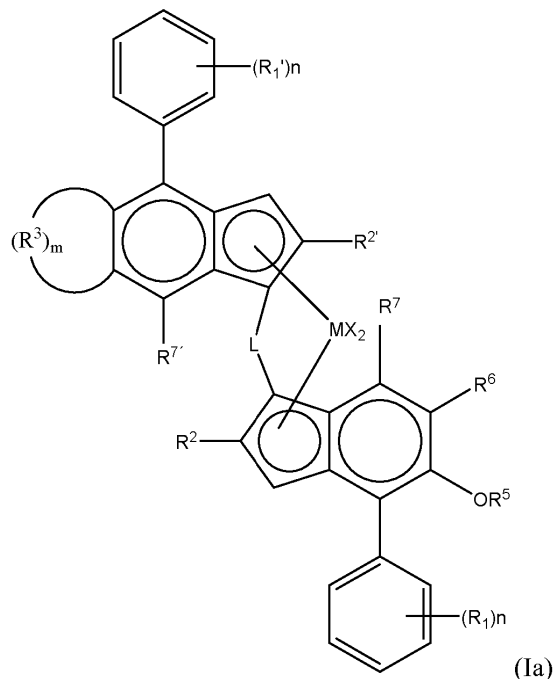
각 R^3 은 $-CH_2-$, $-CHR_x-$ 또는 $C(R_x)_2-$ 기이고, 이때 R_x 는 C_{1-4} 알킬이고, m은 2 내지 6이고;

R^5 는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬 기, C_{7-20} 아릴알킬, C_{7-20} 알킬아릴 기 또는 C_6-C_{20} -아릴 기이고;

R^6 은 $C(R^{10})_3$ 기이고, 이때 R^{10} 은 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬 기이고;

R^7 및 $R^{7'}$ 은 동일하거나 상이하며, H 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬 기이다.

[0041] 다른 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 (Ia)의 착체를 제공한다:



[0042]

[0043] 상기 식에서,

[0044] M은 Hf 또는 Zr이고;

[0045] 각 X는 시그마 리간드이고;

[0046] L은 화학식 $-(ER^8)_y-$ 의 가교이고; y는 1 또는 2이고; E는 C 또는 Si이고; 각 R^8 은 독립적으로 C_1-C_{20} -하이드로카빌, 트리(C_1-C_{20} -알킬)실릴, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -아릴알킬 또는 C_7-C_{20} -알킬아릴이거나, 또는 L은 메틸렌 또는 에틸렌과 같은 알킬렌 기이고;

[0047] 각 n은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고;

[0048] R^1 및 $R^{1'}$ 은 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬 기, C_{7-20} 아릴알킬, C_{7-20} 알킬아릴 기 또는 C_{6-20} 아릴 기이고, 단 총 4 개 이상의 R^1 및 $R^{1'}$ 기가 존재하는 경우, R^1 및 $R^{1'}$ 중 하나 이상은 3급-부틸 이외의 것이고;

[0049] R^2 및 $R^{2'}$ 는 동일하거나 상이하며 CH_2-R^9 기이고, 이때 R^9 는 H 또는 선형 또는 분지형 C_1-6 -알킬 기, C_{3-8} 사이클로알킬 기, 또는 C_{6-10} 아릴 기이고;

[0050] 각 R^3 은 $-CH_2-$, $-CHR^x-$ 또는 $C(R^x)_2-$ 기이고, 이때 R^x 는 C_{1-4} 알킬이고, m은 2 내지 6이고;

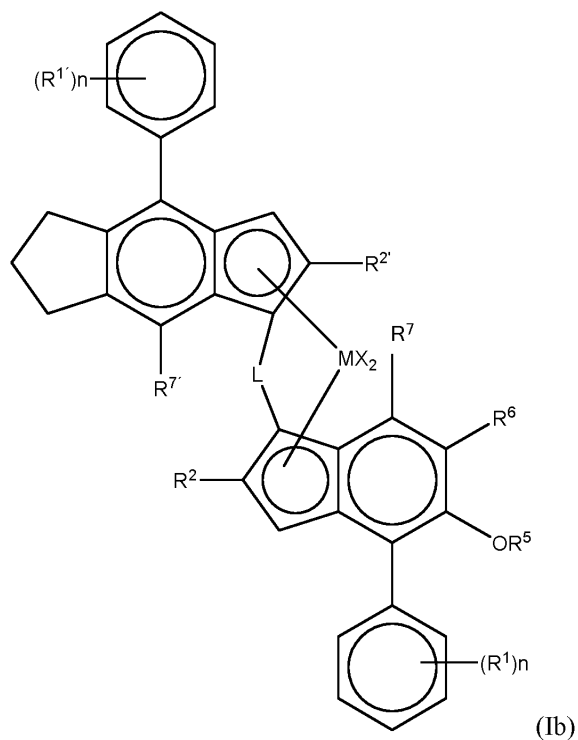
[0051] R^5 는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬 기, C_{7-20} 아릴알킬, C_{7-20} 알킬아릴 기 또는 C_6-C_{20} -아릴 기이고;

[0052] R^6 은 $C(R^{10})_3$ 기이고, 이때 R^{10} 은 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬 기이고;

[0053] R^7 및 $R^{7'}$ 은 동일하거나 상이하며, H 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬 기이다.

[0054] 화학식 (Ia)의 바람직한 실시양태에서, L은 화학식 $-SiR^8_2-$ 이고, 이때 각 R^8 은 독립적으로 C_1-C_{20} -하이드로카빌, 트리(C_1-C_{20} -알킬)실릴, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -아릴알킬 또는 C_7-C_{20} -알킬아릴이다.

[0055] 다른 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 (Ib)의 착체를 제공한다:



[0056]

[0057] 상기 식에서,

[0058] M은 Hf 또는 Zr이고;

[0059] 각 X는 시그마 리간드이고;

[0060] L은 알킬렌 가교(예컨대 메틸렌 또는 에틸렌) 또는 화학식 $-\text{SiR}_2^8-$ 의 가교이고, 이때 각 R^8 은 독립적으로 C_1 - C_{20} -하이드로카빌, 트리(C_1 - C_{20} -알킬)실릴, C_6 - C_{20} -아릴, C_7 - C_{20} -아릴알킬 또는 C_7 - C_{20} -알킬아릴이고;

[0061] 각 n은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고;

[0062] R^1 및 $\text{R}^{1'}$ 은 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기, C_{7-20} 아릴알킬, C_{7-20} 알킬아릴 기 또는 C_{6-20} 아릴 기이고, 단 총 4 개 이상의 R^1 및 $\text{R}^{1'}$ 기가 존재하는 경우, R^1 및 $\text{R}^{1'}$ 중 하나 이상은 3급-부틸 이외의 것이고;

[0063] R^2 및 $\text{R}^{2'}$ 는 동일하거나 상이하며 CH_2-R^9 기이고, 이때 R^9 은 H 또는 선형 또는 분지형 C_{1-6} -알킬 기, C_{3-8} 사이클로알킬 기, 또는 C_{6-10} 아릴 기이고;

[0064] R^5 는 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기, C_{7-20} 아릴알킬, C_{7-20} 알킬아릴 기 또는 C_6 - C_{20} -아릴 기이고;

[0065] R^6 은 $\text{C}(\text{R}^{10})_3$ 기이고, 이때 R^{10} 은 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 알킬 기이고;

[0066] R^7 및 $\text{R}^{7'}$ 은 동일하거나 상이하며, H 또는 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기이다.

[0067] 다른 측면에서, 본 발명은

[0068] (i) 상기 정의된 화학식 (I)의 착체; 및

[0069] (ii) 13 족 금속의 화합물을 포함하는 조촉매

[0070] 를 포함하는 촉매를 제공한다.

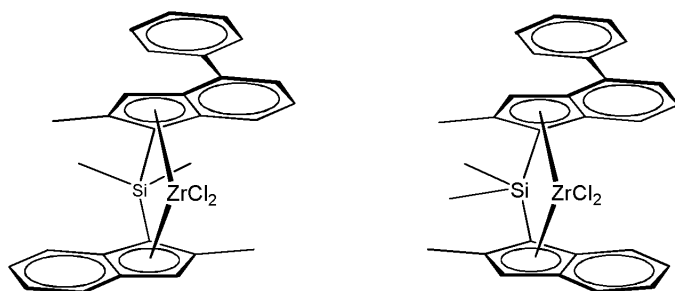
- [0071] 본 발명의 촉매는, 비-지지된 형태 또는 고체 형태로 사용될 수 있다. 본 발명의 촉매는 균일 촉매 또는 불균일 (heterogeneous) 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0072] 고체 형태, 바람직하게는 고체 미립자 형태의 본 발명의 촉매는 실리카 또는 알루미늄과 같은 외부 담체 물질 상에 지지될 수 있거나, 특히 바람직한 실시양태에서는 외부 담체가 없지만 여전히 고체 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어, 고체 촉매는
- [0073] (a) 분산된 액적을 형성하기 위해 용매에 분산된 촉매 성분 (i) 및 (ii)의 용액을 포함하는 액체/액체 에멀전 시스템을 형성하고;
- [0074] (b) 상기 분산된 액적을 고형화시켜 고체 입자를 형성하는
- [0075] 공정에 의해 수득할 수 있다.
- [0076] 다른 측면에서, 본 발명은,
- [0077] 상기 정의된 화학식 (I)의 착체 및 조촉매를 수득하는 단계; 및
- [0078] 용매에 분산된 촉매 성분 (i) 및 (ii)의 용액을 포함하는 액체/액체 에멀전 시스템을 형성하고, 상기 분산된 액적을 고형화시켜 고체 입자를 형성하는 단계
- [0079] 를 포함하는, 상기 정의된 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0080] 다른 측면에서, 본 발명은, 특히, 폴리프로필렌 단독중합체, 또는 프로필렌 공중합체, 예컨대 에틸렌 또는 C4-10 알파-올레핀, 예컨대 1-헥센과의 프로필렌 공중합체의 형성을 위한, 상기 정의된 촉매의 프로필렌 중합에서의 용도를 제공한다.
- [0081] 다른 측면에서, 본 발명은, 특히, 폴리프로필렌 단독중합체 또는 예컨대 에틸렌과의 프로필렌 공중합체의 형성을 위해, 프로필렌 및 임의적 공단량체를 전술한 촉매와 반응시키는 것을 포함하는 프로필렌의 중합 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0082] 도 1은, 벌크 프로필렌 단독중합 실험에서의 본 발명의 실시예 및 최근접 기준(비교예)의 금속 활성을 예시한다. MC-E1과 MC-E2는 둘다 기준에 비해 향상된 성능을 보여 주지만, MC-E3은 C1-대칭 기준 MC-CE1과 대등한 성능을 갖는다.
- 도 2는, 본 발명의 실시예 및 최근접 기준(비교예)으로 제조된 샘플에 대한 폴리프로필렌 단독중합체의 용융 온도를 예시한다. 본 발명의 실시예는, 공지된 C₁-대칭 메탈로센을 사용하여 제조된 중합체와 비교할 때 적어도 약 2°C 높은 용융 온도를 제공한다. C2-대칭 기준은 대등하거나 더 높은 용융 온도를 제공하지만, 확연히 낮은 활성을 갖는다.
- 도 3은, 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합에서의 본 발명의 실시예 및 최근접 기준(비교예)의 금속 활성을 예시한다. 모든 본 발명 실시예는 기준과 비교할 때 명확하게 향상된 성능을 제공한다.
- 도 4는, 벌크 프로필렌 단독중합 실험에서 본 발명의 실시예 및 최근접 기준(비교예)으로 제조된 프로필렌 단독중합체 샘플에 대한 Mw 결과를 예시한다. Mw 값은 C1-대칭 기준에서 얻은 결과와 대등하고 C2-대칭 기준에 의한 결과보다 향상되었다.
- 도 5는, 본 발명의 촉매가 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합에서 높은 Mw를 제공함을 예시한다. 또한, 도 5 및 도 4의 결과를 비교하면, 에틸렌이 본 발명의 촉매의 경우에 Mw에 강한 긍정적 효과를 갖는 반면, MC-CE1, MC-CE2 및 MC-CE4의 경우 Mw 결과는 대등함을 알 수 있다. MC-CE3의 경우 에틸렌은 Mw에 강한 부정적 영향을 미친다.
- 도 6은, 실리카 촉매(2 단계 실험)에 대한 생산성-MFR 상관 관계를 예시한다. 생산성은 메탈로센 양을 기준으로 한다.
- 도 7은, 실리카 촉매(자일렌 불용성 분획)로 제조된 헤테로상 공중합체(3 단계 실험)의 고무 상의 조성-분자량 상관 관계를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0083] **정의**
- [0084] 명세서 전반에 걸쳐 하기 정의가 사용되었다.
- [0085] "외부 담체가 없는(free from an external carrier)"은 촉매가 무기 지지체, 예를 들어, 실리카 또는 알루미늄과 같은 외부 지지체, 또는 유기 중합체 지지체 물질을 포함하지 않는 것을 의미한다.
- [0086] 용어 " C_{1-20} 하이드로카빌 기"는 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{3-20} 사이클로알케닐, C_{6-20} 아릴 기, C_{7-20} 알킬아릴 기 또는 C_{7-20} 아릴알킬 기, 또는 상기 기들의 혼합물, 예를 들어 알킬에 의해 치환된 사이클로알킬을 포함한다. 선형 및 분지형 하이드로카빌 기는 환형 유닛을 함유할 수 없다. 지방족 하이드로카빌 기는 아릴 고리를 함유할 수 없다.
- [0087] 다른 언급이 없는 한, 바람직한 C_{1-20} 하이드로카빌 기는 C_{1-20} 알킬, C_{4-20} 사이클로알킬, C_{5-20} 사이클로알킬-알킬 기, C_{7-20} 알킬아릴 기, C_{7-20} 아릴알킬 기 또는 C_{6-20} 아릴 기, 특히 C_{1-10} 알킬 기, C_{6-10} 아릴 기, 또는 C_{7-12} 아릴알킬 기, 예를 들어, C_{1-8} 알킬 기이다. 가장 바람직한 하이드로카빌 기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 3급-부틸, 이소부틸, C_{5-6} -사이클로알킬, 사이클로헥실메틸, 페닐 또는 벤질이다.
- [0088] 용어 "할로"는 착체 정의에 관한 것인 경우, 플루오르, 클로로, 브로모 및 요오도 기, 특히 클로로 또는 플루오로 기를 포함한다.
- [0089] 금속 이온의 산화 상태는 주로 해당 금속 이온의 특성 및 각각의 금속 이온의 개개의 산화 상태의 안정성에 의해 좌우된다.
- [0090] 본 발명의 착체에서, 상기 금속 이온 M은, 금속 이온의 원자가를 충족시키고 이의 이용가능한 배위 사이트를 채우도록, 리간드 X에 의해 배위결합됨은 자명할 것이다. 상기 σ -리간드의 특성은 매우 다양할 수 있다.
- [0091] 용어 "C4 페닐 고리" 및 "C4' 페닐 고리"는 인테닐 고리 및 인다세닐 고리의 4 및 4' 위치에 각각 결합된 치환된 페닐 고리에 관한 것이다. 이 고리의 번호는 본원에 기재된 구조로부터 자명하다.
- [0092] 본 원에서 촉매 활성은 생성된 중합체의 양/g 촉매/h로 정의된다. 본원에서 촉매 금속 활성은 생성된 중합체의 양/g 금속/h로 정의된다. 본원에서 용어 "생산성"은, 촉매의 단위 중량당 생성된 중합체의 양을 표시하지만, 때때로 촉매 활성을 나타내기 위해 사용된다.
- [0093] 용어 "분자량"은 달리 언급하지 않는 한 중량 평균 분자량 M_w 를 의미하기 위해 본원에서 사용된다.
- [0094] 화학식 (I)의 착체에 결합된 R^1 및 $R^{1'}$ 기는 6 개까지 존재할 수 있다. 4 개 이상의 R^1 및 $R^{1'}$ 기가 존재한다면, 적어도 하나는 3급-부틸이 아니어야 한다. 착체에는 0, 1, 2 또는 3 개의 3급-부틸 기가 존재할 수 있지만 그 이상은 안된다.
- [0095] **본 발명의 상세한 설명**
- [0096] 본 발명은, 프로필렌 중합에 이상적인 일련의 신규한 리간드, 리간드, 착체 및 따라서 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 착체는 비대칭이다. 비대칭이라는 것은, 단순히 메탈로센을 형성하는 두 개의 리간드가 다르다는 것을 의미한다. 즉, 각각의 리간드는 화학적으로 상이하다.
- [0097] 본 발명의 착체는 바람직하게는 키랄성, 라세미 가교형 비스인테닐 C_1 -대칭 메탈로센이다. 본 발명의 착체가 형식적으로 C_1 -대칭이지만, 상기 착체는, 이는 리간드 주변부가 아니더라도 금속 중심에 근접하여 C_2 -대칭을 유지하기 때문에 이상적으로 의사(pseudo)- C_2 -대칭을 유지한다. 그들의 화학적 성질 상, 착체의 합성 동안 안티(anti) 및 신(syn) 거울상 이성질체 쌍(C_1 -대칭 착체의 경우)이 형성된다. 본 발명의 목적 상, 아래의 그림과 같이, 라세미-안티란 두 개의 인테닐 리간드가 사이클로펜타디에닐-금속-사이클로펜타디에닐 평면에 대해 반대 방향으로 배향되는 것을 의미하고, 라세미-신은 두 개의 인테닐 리간드가, 사이클로펜타디에닐-금속-사이클로펜타디에닐 평면에 대해 동일한 방향으로 배향된다는 것을 의미한다.



라세미-안티

라세미-신

[0098]

[0099]

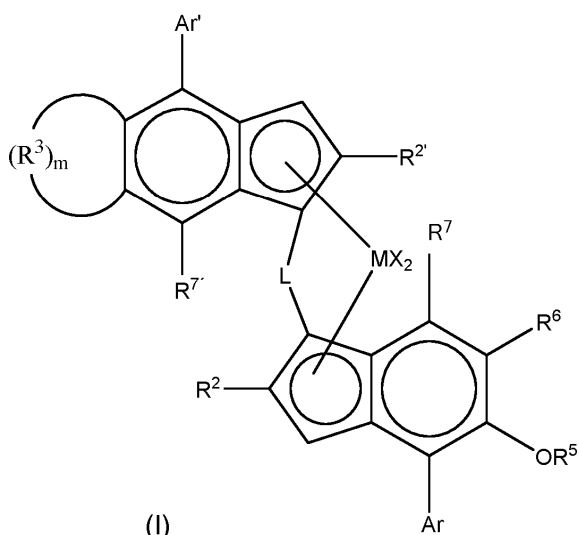
화학식 (I) 및 이의 임의의 하위 화학식은 신- 및 안티-배열 둘다를 포함하고자 한다. 바람직한 착체는 안티-배열로 되어 있다.

[0100]

본 발명의 메탈로센은 라세미 또는 라세미-안티 이성질체로서 사용되는 것이 바람직하다. 이상적으로, 적어도 95 몰%, 예컨대 98 몰% 이상, 특히 99 몰% 이상의 메탈로센은 라세미 또는 라세미-안티 이성질체 형태이다.

[0101]

본 발명의 촉매에서 다음과 같은 선호도가 적용된다. 본 발명에 따른 촉매는 하기 화학식 (I)의 것이다:



(II)

[0102]

[0103]

화학식 (I)의 착체에서, M은 Zr 또는 Hf, 바람직하게는 Zr인 경우가 바람직하다.

[0104]

각각의 X는 시그마 리간드이다. 가장 바람직하게는 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C₁₋₆ 알콕시기 또는 R 기이고, 이때 R은 C₁₋₆ 알킬, 페닐 또는 벤질 기이다. 가장 바람직하게는 X는 염소, 벤질 또는 메틸 기이다. 바람직하게는 두 개의 X 기가 동일하다. 가장 바람직한 옵션은 2 개의 클로라이드, 2 개의 메틸 또는 2 개의 벤질 기, 특히 2 개의 클로라이드이다.

[0105]

L은 $-(ER^8)_y-$ 이다. E가 Si인 경우 바람직하다. y가 1인 경우 바람직하다. $-(ER^8)_y-$ 는 바람직하게는 메틸렌 또는 에틸렌 연결기이거나, 또는 L은 화학식 $-SiR^8_2-$ 의 가교이고, 이때 각각의 R⁸은 독립적으로 C₁-C₂₀-하이드로카빌, 트리(C₁-C₂₀-알킬)실릴, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-아릴알킬 또는 C₇-C₂₀-알킬아릴이다. 따라서, 용어 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기는 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알케닐, C₆₋₂₀ 아릴 기, C₇₋₂₀ 알킬아릴 기 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬 기, 또는 물론, 상기 기들의 혼합물, 예컨대 알킬에 의해 치환된 사이클로알킬을 포함한다. 달리 언급하지 않는 한, 바람직한 C₁₋₂₀ 하이드로카빌 기는 C₁₋₂₀ 알킬, C₄₋₂₀ 사이클로알킬, C₅₋₂₀ 사이클로알킬-알킬 기, C₇₋₂₀ 알킬아릴 기, C₇₋₂₀ 아릴알킬 기 또는 C₆₋₂₀ 아릴 기이다. L이 알킬렌 연결기인 경우, 에틸렌 및 메틸렌이 바람직하다.

[0106]

바람직하게는, 두 R⁸ 기가 동일하다. R⁸이 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 3급-부틸, 이소부틸, C₅₋₆-사이클로

알킬, 사이클로헥실메틸, 페닐 또는 벤질과 같은 C_1 - C_{10} -탄화수소 또는 C_6 - C_{10} -아릴 기인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 R^8 은 둘다 C_1 - C_4 -알킬, C_{5-6} 사이클로알킬 또는 C_6 -아릴 기와 같은 C_1 - C_6 -알킬, C_{3-8} 사이클로알킬 또는 C_6 -아릴 기이고, 가장 바람직하게는 R^8 은 둘다 메틸이거나, 하나는 메틸이고 다른 하나는 사이클로헥실이다. 알킬렌 연결기는 바람직하게는 메틸렌 또는 에틸렌이다. L은 $-Si(CH_3)_2-$ 인 것이 가장 바람직하다.

- [0107] Ar 및 Ar'는 바람직하게는 페닐 고리이다.
- [0108] 각각의 치환기 R^1 및 $R^{1'}$ 는 독립적으로 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기 또는 C_{6-20} 아릴 기, 더욱 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1 - C_4 알킬 기이다. 바람직하게는, 각각의 R^1 및 각 $R^{1'}$ 은 독립적으로 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 $-CMe_3$, 특히 메틸 또는 $-CMe_3$ 이다. 바람직하게는 각각의 R^1 은 동일하고 각 $R^{1'}$ 은 동일하다.
- [0109] 각각의 n은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2이다. 2 개의 "n" 값의 합은 이상적으로 2, 3 또는 4이다. n이 1일 때, 고리는 바람직하게는 파라 위치(4 또는 4' 위치)에서 기 R^1 또는 $R^{1'}$ 으로 치환된다. n이 2 인 경우, 고리는 바람직하게는 오르토 위치(3 및 5, 또는 3' 및 5' 위치)에서 R^1 또는 $R^{1'}$ 기로 치환된다.
- [0110] 본 발명의 모든 실시양태에서, C(4) 및 C(4') 페닐 기의 치환은, 착체가 조합된 C(4') 및 C(4') 페닐 고리를 가로 질러 총 0, 1, 2 또는 3 개의 CMe_3 기로 치환되고, 바람직하게는 조합된 C(4') 및 C(4') 페닐 고리를 가로 질러 총 0, 1 또는 2 개의 CMe_3 기로 치환되도록 처리된다. 달리 언급하지 않으면, 2 개의 n 값 합이 4 이상인 경우, 존재하는 하나 이상의 R^1 또는 $R^{1'}$ 기가 3급-부틸을 나타낼 수 없다.
- [0111] 이상적으로, C(4) 또는 C(4') 고리는 2 개의 분지형 치환기를 포함하지 않을 것이다. C(4) 또는 C(4') 고리가 2 개의 치환기를 함유하면(즉, n이 2임), R^1 또는 $R^{1'}$ 이 C_1 -4 선형 알킬, 예를 들면, 메틸인 경우가 바람직하다.
- [0112] C(4) 또는 C(4') 고리가 하나의 치환기를 함유하면(즉, n이 1임), R^1 또는 $R^{1'}$ 은 분지형 C_4 -6 알킬, 예컨대 3급-부틸이다.
- [0113] 특정 실시양태에서, 화학식 I(또는 하기의 임의의 화학식)의 Ar 및 Ar'은 3,5- 또는 4-위치에서 선형 또는 분지형 C_1 - C_4 알킬 기로 치환된 페닐 고리로부터 독립적으로 선택되고; 즉 R^1 및 $R^{1'}$ 이 C_1 - C_4 알킬 기이고 n이 1 또는 2인 3,5 또는 4-위치 치환에 해당한다. 특정 실시양태에서, 화학식 I에서 Ar 및 Ar'은 독립적으로 3,5-디메틸 페닐, 3,5-디3급-부틸 및 4-(3급-부틸)-페닐로부터 선택된다. 따라서, 특정 실시양태에서, 화학식 I의 착체에서, Ar 및 Ar'은 모두 3,5-디메틸 페닐이거나, Ar 및 Ar'은 모두 4-(3급-부틸)-페닐이거나, 또는 Ar 및 Ar'은 3,5-디메틸 페닐이고 다른 하나는 4-(3급-부틸)-페닐이다. 다른 바람직한 선택은, Ar 또는 Ar' 중 하나가 3,5-디3급-부틸 페닐이고 다른 하나는 3,5-디메틸페닐 또는 4-3 급 부틸페닐인 것을 포함한다. 이들 특정 실시양태는, 기술적으로 실행가능한 본원에 기술된 모든 II-VIII 구조에 적용될 수 있다. 환언하면, 특정 실시양태에서, R^1 , $R^{1'}$ 및 n의 각각의 독립적인 값은 C(4) 또는 C(4') 페닐 고리가 3,5-디메틸 페닐, 3,5-디(3급-부틸)페닐 및/또는 4-(3급-부틸)-페닐이 되도록 선택된다.
- [0114] 일 실시양태에서, C(4) 또는 C(4') 페닐 고리 중 하나 이상은 3,5-디메틸 페닐이다.
- [0115] 일 실시양태에서, C(4) 또는 C(4') 페닐 고리 중 하나 이상은 4-(3급-부틸)-페닐이다.
- [0116] R^2 및 $R^{2'}$ 는 각각 동일하거나 상이하고, CH_2-R^9 기이고, 이때 R^9 은 H 또는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, sec-부틸 및 3급-부틸과 같은 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기, 또는 C_{3-8} 사이클로알킬(예: 사이클로헥실) 또는 C_{6-10} 아릴(바람직하게는 페닐)이다. 바람직하게는, R^2 및 $R^{2'}$ 는 동일하고 CH_2-R^9 기이고, 이때 R^9 은 H 또는 선형 또는 분지형 C_1 - C_4 -알킬 기이고, 보다 바람직하게는 R^2 및 $R^{2'}$ 는 동일하고 CH_2-R^9 기이며, 이때 R^9 은

H 또는 선형 또는 분지형 C_1 - C_3 -알킬 기이다. 가장 바람직하게는, R^2 및 $R^{2'}$ 는 모두 메틸이다.

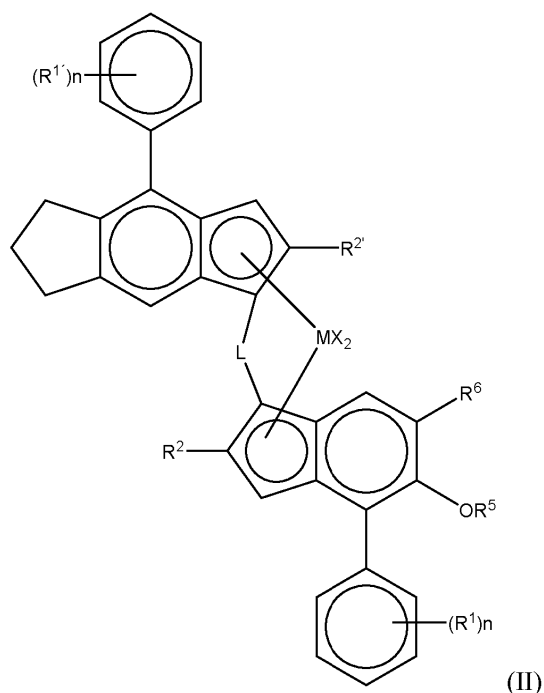
[0117] R^3 은 바람직하게는 $-CH_2-$ 이다. 첨자 m은 바람직하게는 2 내지 4, 예를 들어 3이다(따라서 5 원 고리를 형성한다).

[0118] R^5 는 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기 또는 C_6 - $_{20}$ 아틸 기, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, sec-부틸 및 3급-부틸, 바람직하게는 선형 C_1 - C_4 -알킬 기, 더욱 바람직하게는 C_1 - C_2 -알킬 기, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0119] R^6 은 $C(R^{10})_3$ 기이고, 이때 각 R^{10} 은 동일하거나 상이하며 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기이다. 바람직하게는 각각의 R^{10} 은 동일하거나 상이하고, 이때 R^{10} 은 선형 또는 분지형 C_1 - C_4 -알킬 기이고, 보다 바람직하게는 R^{10} 은 동일하고 C_1 - C_2 -알킬 기이다. 가장 바람직하게는 R^6 은 3급-부틸 기이며, 따라서 모든 R^{10} 기는 메틸이다.

[0120] R^7 및 $R^{7'}$ 은 각각 동일하거나 상이하고, H 또는 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기, 바람직하게는 H 또는 선형 또는 분지형 C_1 - C_4 -알킬 기이고, 보다 바람직하게는 H 또는 C_1 - C_2 -알킬 기이다. 일부 실시양태에서, R^7 또는 $R^{7'}$ 중 하나는 H이고, 다른 하나는 선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬 기, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1 - C_4 -알킬 기, 보다 바람직하게는 C_1 - C_2 -알킬 기이다. 특히 R^7 및 $R^{7'}$ 은 동일한 것이 바람직하다. R^7 및 $R^{7'}$ 모두가 H인 것이 가장 바람직하다.

[0121] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (II)의 착체를 제공한다:



[0122]

[0123] 상기 식에서,

[0124] M은 Hf 또는 Zr이고;

[0125] X는 시그마 리간드이고, 바람직하게는 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C_{1-6} 알콕시 기, C_{1-6} 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0126] L은 알킬렌 가교 또는 화학식 $-SiR^8_2-$ 의 가교이고, 이때 각 R^8 은 독립적으로 C_1 - C_6 -알킬, C_{3-8} 사이클로알킬 또는

C₆-아릴 기이고;

[0127] 각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

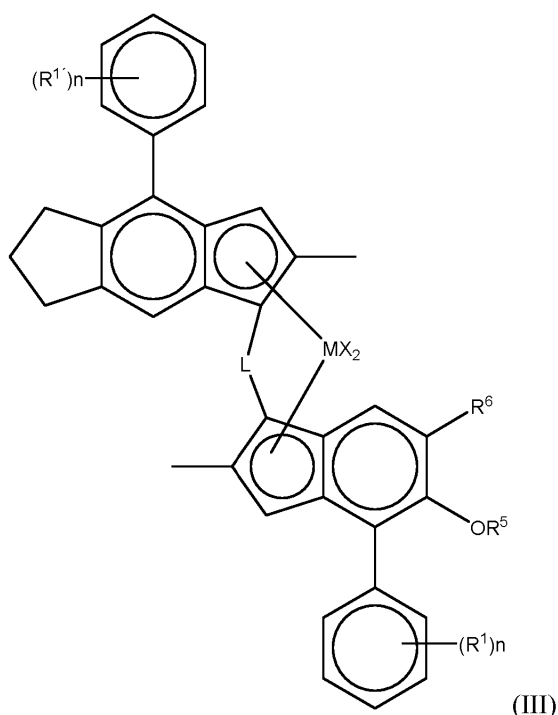
[0128] R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고, 단 총 4 개 이상의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

[0129] R² 및 R^{2'}은 동일하거나 상이하며 CH₂-R⁹ 기이고, 이때 R⁹는 H 또는 선형 또는 분지형 C₁₋₆-알킬 기이고;

[0130] R⁵는 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고;

[0131] R⁶은 C(R¹⁰)₃ 기이고, 이때 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 기이다.

[0132] 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (III)의 작체를 제공한다:



[0133]

[0134] 상기 식에서,

[0135] M은 Hf 또는 Zr이고;

[0136] 각 X는 시그마 리간드이고, 바람직하게는 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0137] L은 -SiR⁸₂-이고, 이때 각 R⁸은 C₁-C₆-알킬 또는 C₃₋₈ 사이클로알킬이고;

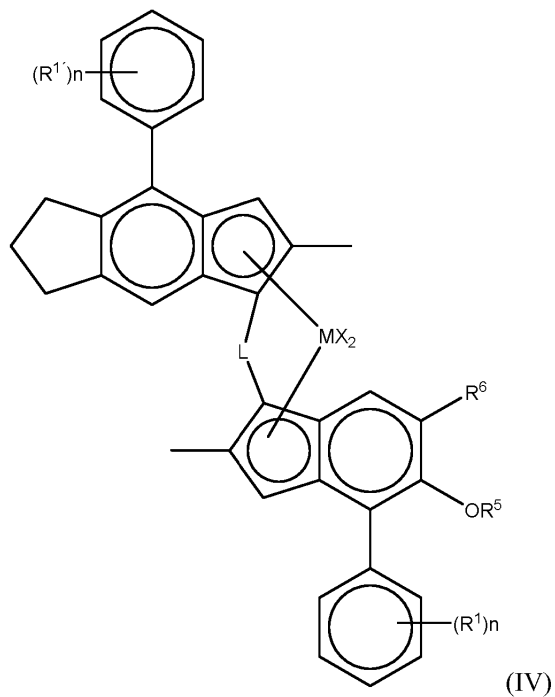
[0138] 각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

[0139] R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고, 단 총 4 개 이상의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

[0140] R⁵는 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고;

[0141] R⁶은 C(R¹⁰)₃ 기이고, 이때 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 기이다.

[0142] 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (IV)의 착체를 제공한다:



[0143]

[0144] 상기 식에서,

[0145] M은 Hf 또는 Zr이고;

[0146] 각 X는 수소 원자, 할로젠 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0147] L은 -SiR⁸₂-이고, 이때 각 R⁸은 C₁₋₄ 알킬 또는 C₅₋₆ 사이클로알킬이고;

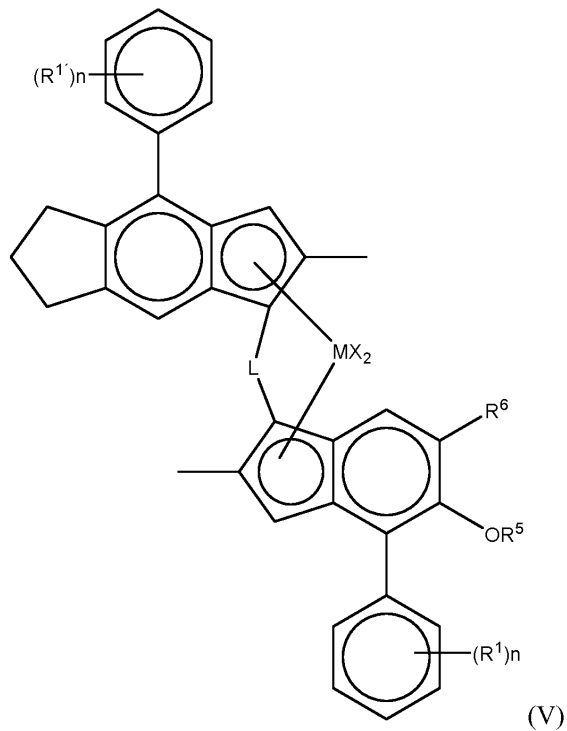
[0148] 각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

[0149] R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고, 단 총 4 개 이상의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

[0150] R⁵는 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고;

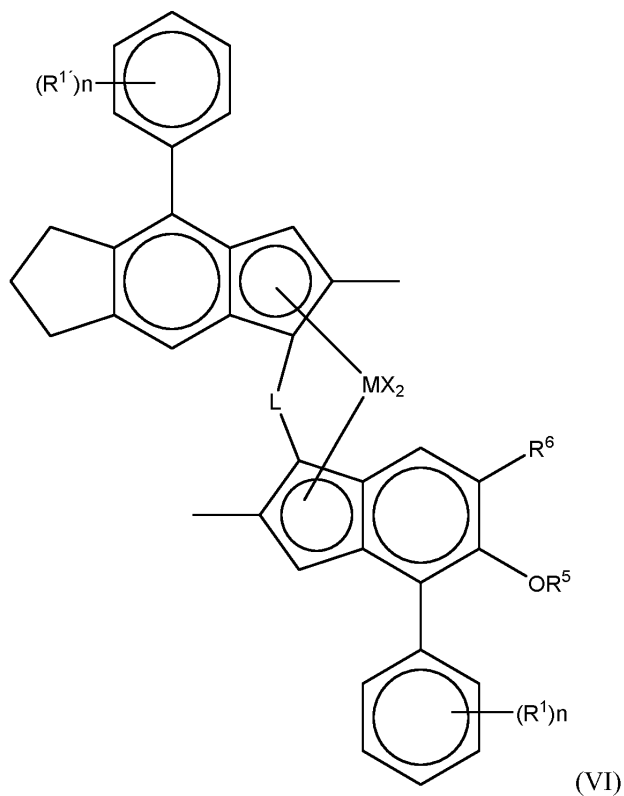
[0151] R⁶은 C(R¹⁰)₃ 기이고, 이때 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 기이다.

[0152] 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (V)의 착체를 제공한다:



- [0153]
- [0154] 상기 식에서,
- [0155] M은 Hf 또는 Zr이고;
- [0156] X는 수소 원자, 할로젠 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;
- [0157] L은 -SiMe₂이고;
- [0158] 각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;
- [0159] R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고, 단 총 4 개 이상의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;
- [0160] R⁵는 선형 또는 분지형 C₁-C₄-알킬 기이고;
- [0161] R⁶은 C(R¹⁰)₃ 기이고, 이때 R¹⁰은 선형 또는 분지형 C₁-C₄ 알킬 기이다.

[0162] 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (VI)의 착체를 제공한다:



[0163]

[0164] 상기 식에서,

[0165] M은 Hf 또는 Zr이고;

[0166] X는 수소 원자, 할로젠 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0167] L은 -SiMe₂이고;

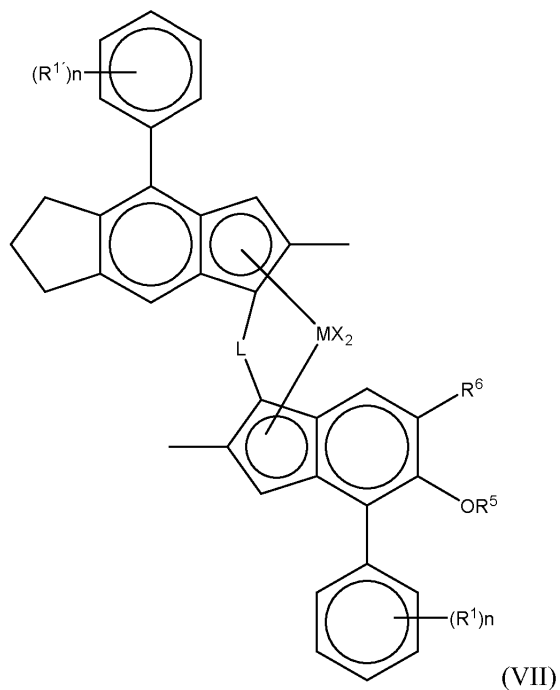
[0168] 각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

[0169] R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₆-알킬 기이고, 단 총 4 개 이상의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

[0170] R⁵는 선형 분지형 C₁-C₄-알킬 기, 예컨대 메틸이고;

[0171] R⁶은 3급-부틸이다.

[0172] 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (VII)의 착체를 제공한다:



[0173]

[0174] 상기 식에서,

[0175] M은 Hf 또는 Zr이고;

[0176] X는 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₆ 알콕시 기, C₁₋₆ 알킬 기, 페닐 또는 벤질 기, 특히 염소이고;

[0177] L은 -SiMe₂이고;

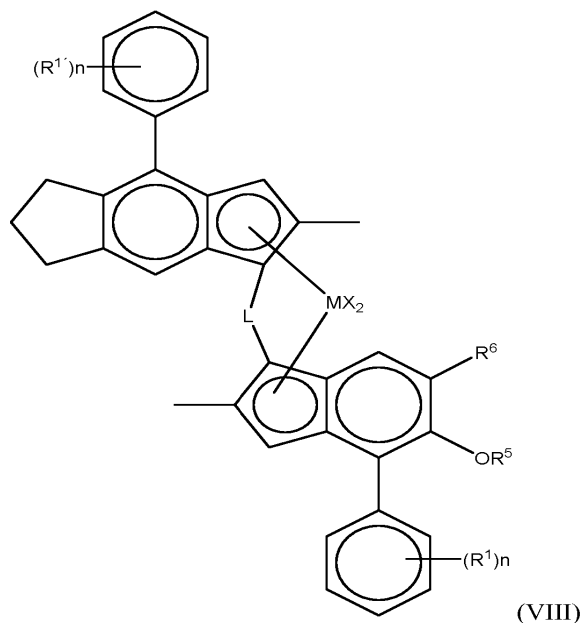
[0178] 각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

[0179] R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고 선형 또는 분지형 C₁-C₄-알킬 기이고, 단 총 4 개 이상의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

[0180] R⁵는 메틸이고;

[0181] R⁶은 3급-부틸이다.

[0182] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (VIII)의 착체를 제공한다:



[0183]

[0184] 상기 식에서,

[0185] M은 Hf 또는 Zr이고;

[0186] X는 Cl이고;

[0187] L은 -SiMe₂이고;

[0188] 각 n은 독립적으로 1 또는 2이고;

[0189] R¹ 및 R^{1'}은 각각 독립적으로 메틸 또는 3급-부틸이고, 단 총 4 개 이상의 R¹ 및 R^{1'} 기가 존재하는 경우, 4 개 모두가 동시에 3급-부틸일 수 없고;

[0190] R⁵는 메틸이고;

[0191] R⁶은 3급-부틸이다.

[0192] 화학식 (I) 내지 (VIII) 중 임의의 것에서, 인테닐 또는 인다세닐 고리상의 4-위치 치환기가 3,5-디메틸페닐- 또는 4-tBu-페닐 기인 경우가 바람직하다.

[0193] 화학식 (I) 내지 (VIII) 중 임의의 것에서, 인테닐 또는 인다세닐 고리 중 하나상의 4-위치 치환기가 3,5-디3급-부틸이고 다른 인테닐 또는 인다세닐 고리가 4-위치 3,5- 또는 4-tBu-페닐 기를 함유한다. 이러한 구조에서, 디3급-부틸 페닐이 인테닐 고리 상에 존재하는 것이 바람직하다.

[0194] 화학식 (I) 내지 (VIII) 중 임의의 것에서, n = 2이면, 두 R¹ 기가 동일한 것이 바람직하다.

[0195] 화학식 (I) 내지 (VIII) 중 임의의 것에서, n = 2이면 두 R^{1'} 기가 동일한 것이 바람직하다.

[0196] 화학식 (I) 내지 (VIII) 중 임의의 것에서, n = 2이면 R¹ 기는 3,5-위치에 있는 것이 바람직하다.

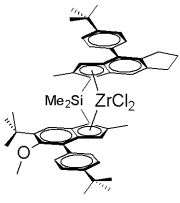
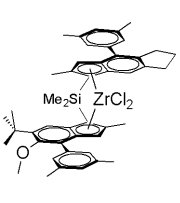
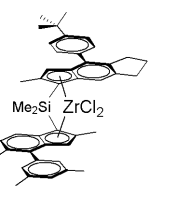
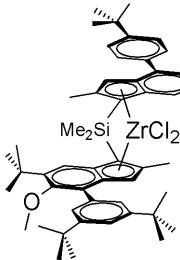
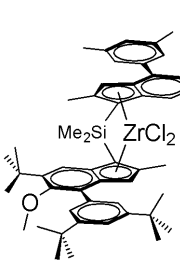
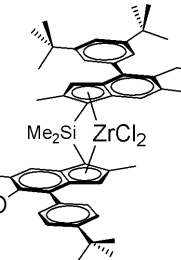
[0197] 화학식 (I) 내지 (VIII) 중 임의의 것에서, n = 2이면 R^{1'} 기가 3,5-위치에 있는 것이 바람직하다.

[0198] 화학식 (I) 내지 (VIII) 중 임의의 것에서, n = 1이면 R¹은 4-위치에 있는 것이 바람직하다.

[0199] 화학식 (I) 내지 (VIII) 중 임의의 것에서, n = 1이면 R^{1'}은 4-위치에 있는 것이 바람직하다.

[0200] 본 발명의 특정 착체는 하기를 포함한다:

- [0201] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0202] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-이소-부틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0203] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-네오-펜틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0204] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-벤질-4-(4-3급-부틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0205] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-사이클로헥실메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0206] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0207] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-이소-부틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0208] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-네오-펜틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0209] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-벤질-4-(3,5-디메틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0210] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-사이클로헥실메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0211] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-사이클로헥실메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0212] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-디(3급-부틸)페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0213] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-메틸-4-(3,5-디(3급-부틸)페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0214] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,
- [0215] 라세미-안티-디메틸실란디일[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5,6,7-트리하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인데닐 지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸,

		
MC-IE1	MC-IE2	MC-IE3
<i>rac</i> - <i>ansa</i> -디메틸실란디일 [2-메틸-4-(4'-3-급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(4'-3-급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3-급-부틸인덴-1-일] 지르코늄 디클로라이드	<i>rac</i> - <i>ansa</i> -디메틸실란디일 [2-메틸-4-(3',5'-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3-급-부틸인덴-1-일] 지르코늄 디클로라이드	<i>rac</i> - <i>ansa</i> -디메틸실란디일 [2-메틸-4-(4'-3-급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3-급-부틸인덴-1-일] 지르코늄 디클로라이드
		
MC-IE4	MC-IE5	MC-IE6
<i>rac</i> - <i>ansa</i> -디메틸실란디일[2-메틸-4-(4'-3-급-부틸 페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-디-3-급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3-급-부틸인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드	<i>rac</i> - <i>ansa</i> -디메틸실란디일[2-메틸-4-(3',5'-디메틸 페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-디-3-급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3-급-부틸인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드	<i>rac</i> - <i>ansa</i> -디메틸실란디일[2-메틸-4-(3',5'-디-3-급-부틸-페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(4'-3-급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3-급-부틸인덴-1-일]지르코늄 디클로라이드

[0216]

[0217]

의심의 여지를 피하기 위해, 위에서 제공된 치환기의 임의의 더 좁은 정의는 임의의 다른 치환기의 임의의 다른 광범위하거나 좁은 정의와 조합될 수 있다.

[0218]

치환기의 더 좁은 정의가 제시되는 상기 개시 내용 전반에 걸쳐, 보다 좁은 정의는 본 출원의 다른 치환기의 모든 더 넓고 좁은 정의와 관련하여 개시된 것으로 간주된다.

[0219]

합성

[0220]

본 발명의 촉매를 형성하는 데 필요한 리간드는 임의의 공정에 의해 합성될 수 있고, 숙련된 유기 화학자는 필요한 리간드 물질의 제조를 위한 다양한 합성 프로토콜을 고안할 수 있다. W02007/116034는 필수 화학 물질을 개시하고 본원에 참고로 인용된다. 합성 프로토콜은 또한 일반적으로 W02002/02576, W02011/135004, W02012/084961, W02012/001052, W02011/076780 및 W02015/158790에서 확인할 수 있다. 또한 실시예 부분은 당업자에게 충분한 방향을 제공한다.

[0221]

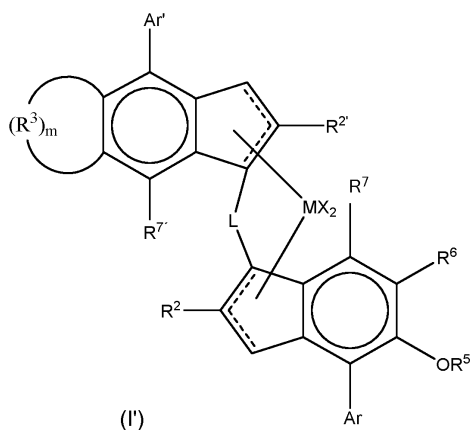
중간체

[0222]

본 발명은 주로 착체 및 이의 촉매에 관한 것이지만, 본 발명의 착체 및 이들 착체를 형성하는데 사용된 리간드도 또한 신규하다. 따라서 본 발명은 MX₂ 배위가 제거되고 양성자가 인데닐로 되돌아가는 화학식 (Ib')의 리간

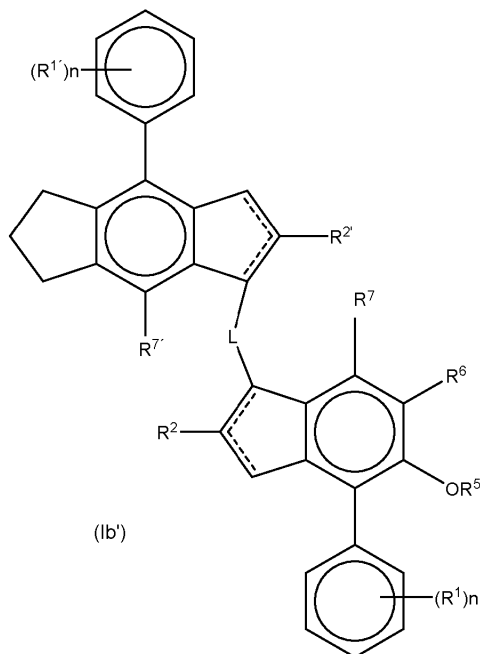
드에 관한 것이다.

[0223] 그러므로, 관심있는 리간드는 하기 화학식 (I')의 것이고,



[0224]

[0225] 바람직하게는 하기 화학식 (Ib')의 것이다:



[0226]

[0227] 상기 식에서, 치환기는 상기 정의된 바와 같고, 점선은 인데닐 고리의 탄소 1과 2 또는 2와 3 사이, 및 인다세닐 고리의 탄소 1'와 2' 또는 2'와 3' 사이에 존재하는 이중 결합을 나타낸다. 따라서, 이 분자는 이중 결합 이성질체를 함유하는 것으로 이해될 것이다. 이중 결합 이성질체는, 이환형 고리의 1 및 2 개의 원자보다는 2 및 3 개의 원자 사이에 이중 결합이 위치하는 화합물을 의미한다. 시료에 하나 초과와 이중 결합 이성질체가 존재할 수 있다. 바람직한 리간드는 MX_2 배위가 제거되고 양성자가 인데닐로 되돌아 간, 전술된 착체 (II) 내지 (VIII)의 유사체이다.

[0228] **조촉매**

[0229] 활성 촉매 종을 형성하기 위해서는 당업계에 공지된 조촉매를 사용하는 것이 일반적으로 필요하다. 메탈로센 촉매를 활성화시키는데 사용되는 유기 알루미늄 화합물 또는 보레이트와 같은, 13 족 금속의 하나 이상의 화합물을 포함하는 조촉매가 본 발명에 사용하기에 적합하다.

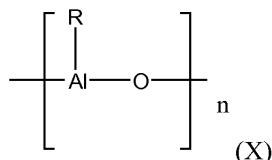
[0230] 본 발명의 올레핀 중합 촉매 시스템은, (i) 본원에 정의된 착체; 및 (ii) 알루미늄 알킬 화합물 (또는 다른 적절한 조촉매), 또는 그의 반응 생성물을 포함한다. 따라서, 조촉매는 바람직하게는 MAO와 같은 알루미늄 산, 또는 MAO 이외의 알루미늄 산이다.

[0231] 보레이트 조촉매가 또한 사용될 수 있다. 당업자는, 붕소계 조촉매가 사용되는 경우, 이와 TIBA와 같은 알루미늄

늄 알킬 화합물과의 반응에 의해 착체를 예비 활성화시키는 것이 일반적임을 이해할 것이다. 이 절차는 잘 알려져 있으며, 임의의 적합한 알루미늄 알킬, 예를 들면, $Al(C_{1-6} \text{ 알킬})_3$ 을 사용할 수 있다.

[0232] 또한 Al계 및 B계 조촉매의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0233] 알루미늄산 조촉매는 하기 화학식 (X)의 조촉매일 수 있다:



[0234]

[0235] 상기 식에서,

[0236] n은 일반적으로 6 내지 20이고 R은 하기 의미를 갖는다.

[0237] 알루미늄산은 유기 알루미늄 화합물, 예를 들어 화학식 AlR_3 , AlR_2Y 및 $Al_2R_3Y_3$ (여기서, R은 예를 들어 C1-C10 알킬, 바람직하게는 C1-C5 알킬 또는 C3-10 사이클로알킬, C7-C12-아릴알킬 또는 알킬아릴 및/또는 페닐 또는 나프틸이고, Y는 수소, 할로젠, 바람직하게는 염소 또는 브롬 또는 C1-C10 알콕시, 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시이다. 생성된 산소-함유 알루미늄산은 일반적으로 순수한 화합물이 아니라 화학식 (X)의 올리고머의 혼합물이다.

[0238] 바람직한 알루미늄산은 메틸 알루미늄산(MAO)이다. 조촉매로서 본 발명에 따라 사용되는 알루미늄산은 그들의 제조 방식으로 인해 순수한 화합물이 아니기 때문에 알루미늄산 용액의 물 농도는 그들의 알루미늄 함량에 기초한다.

[0239] 그러나 놀랍게도, 촉매가 임의의 외부 담체에 지지되지 않거나 상술한 바와 같이 지지되는 불균일(heterogeneous) 촉매 분해에서, 특정 경우에 붕소계 조촉매가 조촉매로서 또한 사용되는 경우보다 높은 활성이 달성될 수 있다는 것을 발견하였다. 당업자는 붕소계 조촉매가 사용되는 경우 TIBA와 같은 알루미늄 알킬 화합물과의 반응에 의해 착체를 예비 활성화시키는 것이 일반적임을 알 수 있을 것이다. 이 절차는 잘 알려져 있고 임의의 적합한 알루미늄 알킬, 바람직하게는, R이 선형 또는 분지형 C_2-C_8 -알킬 기인 화학식 (X) AlR_3 의 알루미늄 알킬 화합물이 사용될 수 있다.

[0240] 바람직한 알루미늄 알킬 화합물은 트리에틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄, 트리-이소헥실 알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄 및 트리-이소옥틸알루미늄이다.

[0241] 관심있는 붕소계 조촉매는 보레이트 3^+ 이온을 함유하는 붕소 화합물, 즉 보레이트 화합물을 포함한다. 이들 화합물은 일반적으로 하기 화학식의 음이온을 함유한다:

[0242] $(Z)_4B^-$ (XI)

[0243] 상기 식에서,

[0244] Z는 임의적으로 치환된 페닐 유도체이고, 상기 치환기는 할로-C₁₋₆-알킬 또는 할로 기이다. 바람직한 옵션은 플루오로 또는 트리플루오로메틸이다. 가장 바람직하게는, 페닐 기는 퍼플루오르화된다. 이러한 이온 조촉매는 바람직하게는 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트와 같은 비-배위 음이온을 함유한다.

[0245] 적합한 반대 이온은 양성자화된 아민 또는 아닐린 유도체 또는 포스포늄 이온이다. 이들은 화학식 (XII) 또는 (XIII)을 가질 수 있다:

[0246] NQ_4^+ (XI) 또는 PQ_4^+ (XIII)

[0247] 상기 식에서,

[0248] Q는 독립적으로 H, C₁₋₆-알킬, C₃₋₈ 사이클로알킬, 페닐 C₁₋₆-알킬렌 또는 임의적으로 치환된 Ph이다. 임의적 치환기는 C₁₋₆-알킬, 할로 또는 니트로일 수 있다. 이러한 치환기는 하나 이상 존재할 수 있다. 따라서 바람직한 치

환된 Ph 기는 파라-치환된 페닐, 바람직하게는 톨릴 또는 디메틸페닐을 포함한다.

[0249] 하나 이상의 Q 기이 H인 것이 바람직하며, 따라서 바람직한 화합물은 하기 화학식의 화합물이다.

[0250] NHQ_3^+ (VI) 또는 PHQ_3^+ (XIV)

[0251] 바람직한 페닐-C₁₋₆-알킬- 기는 벤질을 포함한다.

[0252] 따라서, 적합한 반대 이온은 메틸 암모늄, 아닐리늄, 디메틸 암모늄, 디에틸 암모늄, N-메틸 아닐리늄, 디페닐 암모늄, N,N-디메틸 아닐리늄, 트리메틸 암모늄, 트리에틸 암모늄, 트리-n-부틸 암모늄, 메틸디페닐 암모늄, p-브로모-N,N-디메틸 아닐리늄 또는 p-니트로-N,N-디메틸 아닐리늄, 특히 디메틸 암모늄 또는 N,N-디메틸 아닐리늄이다. 이온으로서의 페리디늄의 사용은 추가 옵션이다.

[0253] 관심있는 포스포늄 이온은 트리페닐 포스포늄, 트리에틸 포스포늄, 디페닐 포스포늄, 트리(메틸페닐) 포스포늄 및 트리(디메틸페닐) 포스포늄을 포함한다.

[0254] 보다 바람직한 반대 이온은, Ph 기가 하나 이상의 알킬 기를 갖도록 작용화된 트리틸(CPh_3^+) 또는 이의 유사체이다. 따라서, 본 발명에 사용되는 매우 바람직한 보레이트는 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 이온을 포함한다.

[0255] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 바람직한 이온 화합물은 다음을 포함한다:

[0256] 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(트리플루오로메틸페닐)보레이트,

[0257] 트리부틸암모늄테트라-(4-플루오로페닐)보레이트,

[0258] N,N-디메틸사이클로헥실암모늄테트라키스-(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0259] N,N-디메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0260] N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0261] N,N-디(프로필)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0262] 디(사이클로헥실)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0263] 트리페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는

[0264] 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트.

[0265] 하기의 것들이 바람직하다:

[0266] 트리페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0267] N,N-디메틸사이클로헥실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

[0268] N,N-디메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는

[0269] N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트.

[0270] 놀랍게도 특정 붕소 조촉매가 특히 바람직하다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 본 발명에 사용되는 바람직한 보레이트는 트리틸 이온을 포함한다. 따라서, N,N-디메틸암모늄-테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 및 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$ 및 유사체의 사용이 특히 선호된다.

[0271] 일 실시양태에서, 바람직하게는 조촉매, 알루미늄산 및 붕소계 조촉매 모두가 본 발명의 촉매 시스템에 사용된다.

[0272] 조촉매의 적절한 양은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0273] 붕소 대 메탈로센의 금속 이온의 몰비는 0.5 : 1 내지 10 : 1 몰/몰, 바람직하게는 1 : 1 내지 10 : 1, 특히 1 : 1 내지 5 : 1 몰/몰일 수 있다.

[0274] 알루미늄산 중의 Al 대 메탈로센의 금속 이온의 몰비는 1 : 1 내지 2000 : 1 몰/몰, 바람직하게는 10 : 1 내지 1000 : 1, 더욱 바람직하게는 50 : 1 내지 500 : 1 몰/몰일 수 있다.

- [0275] **촉매 제조**
- [0276] 본 발명의 메탈로센 착체는 해당 기술분야에 잘 알려진 바와 같이, 예를 들어, 톨루엔 또는 지방족 탄화수소(즉, 용액 내에서 중합을 위해)와 같은 용매 중에서 프로필렌을 중합하기 위한 촉매로서, 적합한 조촉매와 조합하여 사용될 수 있다. 바람직하게, 프로필렌의 중합은 촉합상 또는 기상에서 일어난다.
- [0277] 본 발명의 촉매는 지지된 형태 또는 지지되지 않은 형태로 사용될 수 있다. 사용되는 미립자 지지체 물질은 바람직하게는 실리카, 알루미나 또는 지르코니아 또는 혼합된 산화물(예컨대 실리카-알루미나)과 같은 무기 또는 무기 물질, 특히 실리카, 알루미나 또는 실리카-알루미나이다. 실리카 지지체의 사용이 바람직하다. 당업자는 메탈로센 촉매를 지지하는데 필요한 절차를 알고 있을 것이다.
- [0278] 특히 바람직하게는 상기 지지체는 예를 들어, W094/14856(모빌(Mobil)), W095/12622(보레알리스(Borealis)) 및 W02006/097497에 기재된 것과 유사한 공정을 사용하여, 착체가 지지체의 기공에 담지될 수 있도록 하는 다공성 물질이다. 입자 크기는 중요하지 않지만 바람직하게는 5 내지 200 μm , 더 바람직하게는 20 내지 80 μm 이다. 지지체의 사용이 해당 기술분야에서 일반적이다.
- [0279] 다른 실시양태에서, 어떤 지지체도 전혀 사용되지 않는다. 이러한 촉매는 메탈로센(고체 또는 용액으로서)을 조촉매, 예를 들어 이전에 방향족에 용해된 메틸 알루미늄옥산 또는 보란 또는 보레이트 염과 접촉시킴으로써 톨루엔과 같은 방향족 용매 중 용액 중에서 제조할 수 있거나, 용해된 촉매 성분을 중합 매질에 순차적으로 첨가함으로써 제조될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 메탈로센(X가 알킬 또는 수소와 상이할 때)은 알킬과 1 : 1 내지 1 : 500, 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 250의 금속/알루미늄의 비율로 예비 반응되고, 이어서, 별도의 용기에서 또는 중합 반응기로 직접 방향족 용매에 용해된 보란 또는 보레이트 조촉매의 용액과 합친다. 바람직한 금속/붕소 비는 1 : 1 내지 1 : 100, 보다 바람직하게는 1 : 1 내지 1:10이다.
- [0280] 하나의 특히 바람직한 실시양태에서, 외부 담체는 사용되지 않지만 촉매는 여전히 고체 미립자 형태로 제공된다. 따라서, 불활성 유기 또는 무기 담체와 같은 외부 지지체 물질, 예를 들어 전술한 바와 같은 실리카가 사용되지 않는다.
- [0281] 고체 형태이지만 외부 담체를 사용하지 않는 본 발명의 촉매를 제공하기 위해, 액체/액체 에멀전 시스템이 사용되는 경우가 바람직하다. 상기 공정은 용매에 촉매 성분 (i) 및 (ii)의 분산시키는 단계, 및 상기 분산된 액적을 고정화하여 고체 입자를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0282] 특히, 상기 방법은 하나 이상의 촉매 성분의 용액을 제조하는 단계; 상기 하나 이상의 촉매 성분이 분산상의 액적 내에 존재하는 에멀전을 형성하기 위해 용매에 상기 용액을 분산시키는 단계; 외부 미립자 다공성 지지체 없이, 분산된 액적 내의 촉매 성분을 고정시켜 상기 촉매를 포함하는 고체 입자를 형성하는 단계, 및 임의적으로 상기 입자를 회수하는 단계를 포함한다.
- [0283] 상기 공정은, 개선된 형태, 예를 들어 사전결정된 구형, 표면 특성 및 입자 크기를 갖고, 무기 산화물(예를 들어, 실리카)과 같은 추가된 외부 다공성 지지체 물질을 사용하지 않고, 활성 촉매 입자의 제조를 가능하게 한다.
- [0284] 상기 용어 "하나 이상의 촉매 성분의 용액을 제조하는 단계"는 촉매 형성 화합물들이 비혼화성 용매에 분산된 하나의 용액 중에서 혼합되거나, 또는 촉매 각각의 형성 화합물 부분에 대한 적어도 두 개의 개별 촉매 용액이 제조된 다음 용매에 연속적으로 분산되는 것을 의미한다.
- [0285] 바람직한 촉매 형성방법에서는 상기 촉매의 각각의 부분에 대한 적어도 두 개의 개별 용액이 제조된 다음 비혼화성 용매로 연속적으로 분산된다.
- [0286] 더 바람직하게는, 전이 금속 화합물 및 조촉매를 포함하는 착체의 용액을 상기 용매와 혼합하며 에멀전을 형성하고, 이때 비활성 용매는 연속 액체상을 형성하고 촉매 성분을 포함하는 용액은 분산된 액적의 형태로 분산상(비연속상)을 형성한다. 이후 상기 액적을 고정화하여 고체 촉매 입자를 형성하고, 상기 고체 입자를 액체로부터 분리하여 임의적으로 세척 및/또는 건조한다. 연속상을 형성하는 용매는 적어도 분산 단계 중에 사용된 조건(예를 들어, 온도)에서 상기 촉매 용액에 대해 비혼화성일 수 있다.
- [0287] 상기 표현 "촉매 용액과 비혼화성인"은 용매(연속상)가 분산상 용액과 완전히 혼화될 수 없거나 부분적으로 혼화될 수 없는(즉, 완전히 혼화성인 것은 아님)을 의미한다.
- [0288] 바람직하게는, 상기 용매는 제조될 촉매 시스템의 화합물에 대하여 비활성이다. 필요한 공정의 모든 설명은 본

원에 참조로 인용하는 W003/051934에서 찾을 수 있다.

- [0289] 상기 비활성 용매는 적어도 분산 단계 중에 사용된 조건(예를 들어, 온도)에서 화학적으로 비활성이어야 한다. 바람직하게는, 상기 연속상의 용매는 그 안에 용해된 촉매 형성 화합물의 유의적인 양을 포함하지 않는다. 따라서, 상기 촉매의 고체 입자는, 분산상으로부터 생성된 화합물로부터의 액적에서 형성된다(즉, 연속상에 분산된 용액 중의 에멀전으로 제공된다).
- [0290] 상기 용어 "고정화" 및 "고형화"는 본원에서 동일 목적으로, 즉 실리카와 같은 외부 다공성 미립자 담체 없이 자유 유동 고체 촉매 입자를 형성하기 위해, 호환적으로 사용된다. 그러므로 상기 고형화는 액적 내에서 일어난다. 상기 단계는 상기 W003/051934에 기재된 다양한 방법으로 이루어질 수 있다. 바람직하게는 고형화는 고형화를 야기하는 온도 변화와 같이 에멀전 시스템에 대한 외부 자극으로 인해 야기된다. 따라서 상기 단계에서 촉매 성분(들)은 형성된 고체 입자 내에 "고정된"채로 남아있다. 촉매 성분중 하나 이상이 고형화/고정화 반응에 참여하는 것도 가능하다.
- [0291] 따라서, 사전결정된 입자 크기 범위를 가지는, 조성적으로 균일한 고체 입자가 수득될 수 있다.
- [0292] 또한, 본 발명의 촉매 입자의 입자 크기는 용액 내의 액적의 크기에 의해 조절될 수 있고, 균일한 입자 크기 분포를 가지는 구형 입자가 수득할 수 있다.
- [0293] 본 발명은 또한, 고체 입자의 제조가 1-포트(one-pot) 공정으로 수행될 수 있으므로 산업적으로도 이점이 있다. 촉매의 제조에는 연속적 또는 반연속적 공정 또한 가능하다.
- [0294] **분산상**
- [0295] 이중상 에멀전 시스템 제조에 대한 원리는 화학 기술분야에 공지되어 있다. 따라서, 이중상 액체 시스템을 형성하기 위해, 촉매 성분(들)의 용액 및 연속 액체상으로서 사용된 용매는 본질적으로 적어도 분산 단계에서는 혼합되지 않아야 한다. 이는 공지된 방식, 예를 들어 상기 두 가지의 액체 및/또는 분산 단계의 온도/이에 따른 고형화 단계 선택에 의해 달성될 수 있다.
- [0296] 촉매 성분(들)의 용액을 형성하기 위해 용매가 사용될 수 있다. 상기 용매는 상기 촉매 성분(들)을 용해시키도록 선택될 수 있다. 상기 용매는 바람직하게는, 선형 또는 분지형 지방족, 지환족, 또는 방향족 탄화수소, 예컨대 선형 또는 환형 알칸, 방향족 탄화수소 및/또는 할로겐 함유 탄화수소와 같은 임의적으로 치환되는 탄화수소를 포함하는, 해당 기술분야에 사용되는 것과 같은 유기 용매일 수 있다.
- [0297] 방향족 탄화수소의 예는 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 부틸벤젠 및 자일렌이다. 톨루엔이 바람직한 용매이다. 상기 용액은 하나 이상의 용매를 포함할 수 있다. 상기 용매는 에멀전 형성을 용이하게 하기 위해 사용될 수 있고, 보통은 고형화된 입자의 부분을 형성하지 않으나, 예를 들어 연속상과 함께 고형화 단계 이후에 제거된다.
- [0298] 달리, 용매는 고형화에 참여할 수 있으며, 예를 들어, 40℃ 초과, 적절하게 70℃ 초과, 예를 들어, 80℃ 또는 90℃ 초과, 높은 용융점을 가지는 비활성 탄화수소(왁스)가, 형성된 액적 내에 촉매 화합물을 고정화시키기 위해 분산상의 용매로서 사용될 수 있다.
- [0299] 다른 실시양태에서, 상기 용매는 액체 단량체, 예를 들어 "에비중합" 고정화 단계에서 중합되도록 디자인된 액체 올레핀 단량체로 부분적으로 또는 전체적으로 이루어진다.
- [0300] **연속상**
- [0301] 연속 액체상 형성에 사용된 용매는 단일 용매 또는 다른 용매들의 혼합물이고, 적어도 분산단계에서 사용된 조건(예를 들어, 온도)에서 촉매 성분의 용액과 혼합되지 않을 수 있다. 바람직하게는 상기 용매는 상기 화합물에 대하여 비활성이다.
- [0302] 상기 "상기 화합물에 대하여 비활성"이라는 표현은 본원에서 연속상의 용매가 화학적으로 비활성인(즉 촉매 형성 성분과 화학적 반응이 일어나지 않는) 것을 의미한다. 따라서 상기 촉매의 고체 입자는, 분산상으로부터 생성된 화합물로부터의 액적으로 형성되고, 이는 즉, 연속상내로 분산된 용액 중의 에멀전이 제공된다.
- [0303] 고체 촉매 형성을 위해 사용된 촉매 성분은 연속 액체상의 용매에 용해되지 않는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 촉매 성분은 본질적으로 상기 연속상 형성 용매에서 불용성이다.
- [0304] 고형화는 본질적으로 상기 액적이 형성된 후에 일어난다. 즉 고형화는 예를 들어, 액적 내에 존재하는 화합물

간의 고형화 반응의 유발에 의해 액적 내에서 이루어질 수 있다. 또한, 일부 고형화제가 시스템에 별도로 첨가 될지라도, 이는 액적상 내에서 반응하고 촉매 형성 성분은 연속상으로 들어가지 않는다.

[0305] 본원에 사용된 상기 "에멀전"은 이중- 및 다중상 시스템을 모두 포괄한다.

[0306] 바람직한 실시양태에서 연속상을 형성하는 용매는, 할로겐화된 유기 용매 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 불화된 유기 용매 및 특히 반불화된(semi), 고도로 불화된 또는 과불화된 유기 용매 및 이의 작용화된 유도체를 포함하는 비활성 용매이다. 상기 언급된 용매의 예는, 알칸, 알켄 및 사이클로알칸과 같은 반불화된, 고도로 불화된 또는 과불화된 탄화수소, 예를 들어, 과불화된 에터와 같은 에터, 및 아민, 특히 삼급 아민, 및 이의 작용화된 유도체이다. 반불화된, 고도로 불화된 또는 과불화된, 특히 과불화된 탄화수소, 예를 들어 C_3 - C_{30} , 예컨대 C_4 - C_{10} 의 과불화탄화수소가 바람직하다. 적합한 과불화알칸 및 과불화사이클로알칸의 특정한 예는 과불화-헥산, -헵탄, -옥탄 및 -(메틸사이클로헥산)을 포함한다. 반불화된 탄화수소는 특히 과불화알킬-알칸과 같은 반불화된 n-알칸과 관련된다.

[0307] "반불화된" 탄화수소는 또한 -C-F 및 -C-H의 블록이 교대로 존재하는 탄화수소를 포함할 수 있다. "고도로 불화된"은 다수의 -C-H 단위가 -C-F 단위로 대체된 것을 의미한다. "과불화된"은 모든 -C-H 단위가 -C-F 단위로 대체된 것을 의미한다. 문헌[A. Enders and G. Maas in "Chemie in unserer Zeit", 34. Jahrg. 2000, Nr.6, and of Pierandrea Lo Nostro in "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, Elsevier Science] 참조.

[0308] 분산 단계

[0309] 에멀전은 당해 기술분야에 알려진 임의의 방법, 예컨대 혼합하는 방법, 예를 들어, 상기 용액을 연속상을 형성하는 상기 용매와 격렬히 교반하는 방법 또는 혼합밀(mixing mill) 사용, 또는 초음파 사용, 또는 먼저 균질한 시스템을 형성한 후 시스템의 온도를 변화시킴으로써 이중상 시스템으로 상변화시켜 액적을 생성하여 에멀전을 제조하는 상변화법에 의해 형성될 수 있다.

[0310] 상기 이중상 상태는 에멀전 형성 단계 및 고형화 단계에서, 예를 들어, 적절한 교반 하에 유지된다.

[0311] 부가적으로, 에멀전의 형성 및/또는 안정성을 촉진하기 위해 에멀전화제/에멀전 안정화제가 바람직하게는 해당 기술분야에 알려진 방식으로 사용될 수 있다. 상기 목적을 위해, 예를 들어, 계면활성제, 예를 들어 탄화수소계 부류(예를 들어 10,000 이하의 분자량을 갖고 임의적으로 헤테로원자(들)이 개재되어 있는 중합체성 탄화수소를 포함함), 바람직하게는 예를 들어, -OH, -SH, NH_2 , NR''_2 , -COOH, -COONH₂, 알켄의 산화물, -CR''=CH₂(이때, R''은 수소, 또는 C_1 - C_{20} 알킬, C_{2-20} -알케닐 또는 C_{2-20} -알킬닐 기이다), 옥소-기, 환형 에터 및/또는 알콕시 또는 카르복실산 알킬 에스터 기와 같은 상기 기의 반응성 유도체로부터 선택되는 작용기를 임의적으로 가지는 반불화된 또는 고도로 불화된 탄화수소와 같은 할로겐화된 탄화수소, 또는 바람직하게는 작용화된 말단을 가지는 반불화된, 고도로 불화된, 또는 과불화된 탄화수소가 사용될 수 있다. 에멀전의 형성을 용이하게 하고 에멀전을 안정화시키기 위해 상기 계면활성제는 에멀전의 분산상을 형성하는 촉매 용액에 첨가될 수 있다.

[0312] 달리, 에멀전화 및/또는 에멀전 안정화 보조제도 적어도 하나의 작용기를 가지는 계면활성제 전구체와 상기 작용기와 반응하는 화합물과의 반응에 의해 형성될 수 있고 촉매 용액 또는 연속상을 형성하는 용매에 존재할 수 있다. 수득한 반응 생성물은 형성된 에멀전 시스템에서 실제적인 에멀전화 보조제 및/또는 안정화제로 작용한다.

[0313] 상기 반응 생성물 형성에 사용가능한 계면활성제 전구체의 예는, -OH, -SH, NH_2 , NR''_2 , -COOH, -COONH₂, 알켄의 산화물, -CR''=CH₂(여기서 R''은 수소, 또는 C_1 - C_{20} 알킬, C_{2-20} -알케닐 또는 C_{2-20} -알킬닐 기이다), 옥소-기, 3 내지 5개의 고리 원자를 가지는 환형 에터, 및/또는 상기 기의 반응성 유도체(예컨대 알콕시 또는 카르복실산 알킬 에스터 기)으로부터 선택된 적어도 하나의 작용기를 포함하는 공지된 계면활성제, 예를 들어, 하나 또는 이상의 상기 작용기를 포함하는 반불화된, 고도로 불화된 또는 과불화된 탄화수소를 포함한다. 바람직하게는, 상기 계면활성제 전구체는 상기에서 정의한 바와 같은 말단 작용기를 가진다.

[0314] 상기 계면활성제 전구체와 반응하는 화합물은 바람직하게는 촉매 용액에 포함되고, 추가의 첨가제이거나 또는 촉매 형성 화합물 중 하나 이상일 수 있다. 상기 화합물은 예를 들어, 13족의 화합물(예를 들어, MAO 및/또는 알루미늄 알킬 화합물 및/또는 전이 금속 화합물)이다.

[0315] 계면활성제 전구체가 사용되는 경우, 이는 전이 금속 화합물의 첨가 이전에 촉매 용액의 화합물과 먼저 반응되

는 것이 바람직하다. 일 실시양태에서, 예를 들어 고도로 불화된 C_{1-n} (적절하게 C_{4-30} 또는 C_{5-15}) 알코올(예를 들어, 고도로 불화된 헵탄올, 옥탄올 또는 노나놀), 산화물(예를 들어, 프로펜옥사이드) 또는 아크릴레이트 에스터가 조촉매와 반응하여 "실제적인" 계면활성제를 형성한다. 이후, 추가량의 조촉매 및 전이 금속 화합물이 상기 용액에 첨가되고 수득한 용액은 연속상을 형성하는 용매로 분산된다. 상기 "실제적인" 계면활성제 용액은 분산 단계 이전에 또는 분산된 시스템에서 제조될 수 있다. 상기 용액이 분산 단계 이전에 제조될 경우, 이후, 제조된 "실제적인" 계면활성제 용액 및 전이 금속 용액은, 연속적으로(예를 들어 계면활성제 용액 먼저)비혼화성 용매에 분산되거나, 분산 단계 이전에 함께 혼합될 수 있다.

[0316] 고형화

[0317] 분산된 액적 내의 촉매 성분(들)의 고형화는 다양한 방법, 예를 들어, 액적 내에 존재하는 화합물의 반응 생성물을 형성하는 고체 촉매의 형성을 야기 또는 가속화시키는 것에 의해 수행될 수 있다. 이는, 시스템의 온도 변화와 같은 외부 자극과 함께 또는 외부 자극 없이, 사용된 화합물 및/또는 원하는 고형화 속도에 따라 수행될 수 있다.

[0318] 특히 바람직한 실시양태에서, 상기 고형화는 에멀전 시스템이 형성된 이후에 시스템에 온도 변화와 같은 외부자극을 가하는 것에 의해 수행된다. 온도 차이는, 예를 들어, 5 내지 100℃, 예컨대 10 내지 100℃ 또는 20 내지 90℃, 예컨대 50 내지 90℃이다.

[0319] 에멀전 시스템은 분산된 시스템에서 빠른 고형화를 야기시키기 위해 빠른 온도 변화를 겪을 수 있다. 분산상은 예를 들어, 액적 내의 성분(들)의 즉각적인 고형화를 달성하기 위해 즉각적으로(밀리초 내지 수초내) 온도변화를 겪을 수 있다. 성분의 원하는 고형화에 필요한 적절한 온도 변화, 즉, 에멀전 시스템의 온도의 증가 또는 감소는 특정한 범위로 제한되지 않으나 자연적으로 에멀전 시스템, 즉, 사용된 화합물 및 이의 농도/비뿐만 아니라 사용된 용매에 의존하고 이에 따라 선택된다. 원하는 고형화를 유도하기 위해, 충분한 가열 또는 냉각 효과를 분산된 시스템에 제공하기 위한 임의의 기술이 사용될 수 있음은 자명하다.

[0320] 일 실시양태에서 상기 가열 또는 냉각 효과는, 특정한 온도를 가지는 에멀전 시스템을 현저히 다른 온도(예를 들어, 상기에 언급한 바와 같은 온도)를 가지는 비활성 수용 매질(receiving medium)로 이동시킴에 의해 수득하고, 이를 통해 상기 에멀전 시스템의 온도 변화는 액적의 빠른 고형화를 야기시키기에 충분하다. 상기 수용 매질은 가스, 예를 들어, 공기, 또는 액체, 바람직하게는 용매, 또는 두 개 또는 그 이상의 용매의 혼합물일 수 있으며, 이때 상기 촉매 성분(들)은 비혼화성이고, 수용 매질은 촉매 성분(들)에 대하여 비활성이다. 예를 들어, 상기 수용 매질은 제 1 에멀전 형성 단계에서 연속상으로서 사용된 동일한 비혼화성 용매를 포함한다.

[0321] 상기 용매는 단독으로 또는 지방족 또는 방향족 탄화수소(예컨대 알칸)와 같은 다른 용매와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 바람직하게는 수용 매질로서 불화된 용매가 사용되고, 이는 에멀전 형성시의 연속상(예를 들어, 과불화된 탄화수소)과 동일할 수 있다.

[0322] 또한, 상기 온도 차이는 에멀전 시스템의 점진적인 가열, 예를 들어, 분당 10℃ 이하, 바람직하게는 분당 0.5 내지 6℃ 및 더 바람직하게는 분당 1 내지 5℃에 의해 달성될 수 있다.

[0323] 예를 들어, 탄화수소 용매의 용융액(melt)이 분산상의 형성에 사용된 경우, 상기 액적의 고형화는 상기 언급된 온도 차이를 사용한 시스템의 냉각에 의해 이루어질 수 있다.

[0324] 바람직하게는, 에멀전 형성에 사용 가능한 "하나의 상" 변화를, 역시 분산된 시스템의 온도 변화를 일으킴으로써, 에멀전 시스템의 액적 내의 활성 성분을 촉매반응으로 고형화하는데 사용할 수 있고, 이로써 액적에 사용된 용매가 연속상, 바람직하게는 상기에 정의된 바와 같은 플루오르성 연속상과 혼화성으로 되어 액적이 용매 결핍 상태가 되고 "액적" 내에 남아있는 고형화 성분이 고형화되기 시작한다. 따라서, 고형화 단계를 제어하기 위해, 불혼화성(immiscibility)은 용매 및 조건(온도)에 대해서 조절될 수 있다.

[0325] 예를 들어, 불소 함유 용매와 유기 용매의 불혼화성은 문헌으로부터 찾을 수 있고 당업자에 의해 선택될 수 있다. 또한 상변화에 필요한 임계적 온도는 문헌으로부터 수득하거나 해당 기술분야에 알려진 방법, 예를 들어, 힐데브란트-스캐차드 이론(Hildebrand-Scatchard-Theorie)을 이용하여 결정될 수 있다. 상기에서 인용된 문헌[A. Enders and G. and of Pierandrea Lo Nostro]도 참조 가능하다.

[0326] 본 발명에 따르면, 상기 액적의 전체 또는 단지 일부가 고체 형태로 변환될 수 있다. "고형화된" 액적의 크기는 본래 액적의 크기에 비해 더 작거나 더 클 수 있다(예를 들어, 예비중합에 사용된 단량체의 양이 상대적으로 크다면).

- [0327] 회수된 고체 촉매 입자는 프로필렌의 중합공정에서 선택적인 세척 단계 이후에 사용될 수 있다. 또한, 분리되고 선택적으로 세척된 고체 입자는 중합 단계에 사용하기 이전에 입자에 존재하는 용매를 제거하기 위해 건조될 수 있다. 상기 분리 및 선택적인 세척 단계는 알려진 방식, 예를 들어, 여과 및 적절한 용매에 의한 고체의 후속 세척에 의해 이루어질 수 있다.
- [0328] 입자의 액적 형태는 실질적으로 유지될 수 있다. 형성된 입자는 1 내지 500 μ m, 예를 들어, 5 내지 500 μ m, 유리 하계는 5 내지 200 μ m 또는 10 내지 150 μ m의 평균 크기 범위를 가질 수 있다. 심지어 5 내지 60 μ m의 평균 크기 범위가 가능하다. 상기 크기는 중합에 사용된 촉매에 따라 선택될 수 있다. 유리하계는, 상기 입자는 본질적으로 구형이며, 이는 낮은 공극률 및 낮은 표면적을 가진다.
- [0329] 용액의 형성은 0 내지 100 $^{\circ}$ C, 예를 들어, 20 내지 80 $^{\circ}$ C의 온도에서 이루어질 수 있다. 상기 분산 단계는 -20 $^{\circ}$ C 내지 100 $^{\circ}$ C, 예를 들어 약 -10 내지 70 $^{\circ}$ C, 예컨대 -5 내지 30 $^{\circ}$ C, 예를 들어 약 0 $^{\circ}$ C에서 이루어질 수 있다.
- [0330] 상기 수득한 분산상에 상기 정의된 바와 같은 에멀전화제가 액적 형성을 증진/안정화시키기 위해 첨가될 수 있다. 액적 내의 촉매 성분의 고형화는 바람직하게는 혼합물의 온도를, 예를 들어, 0 $^{\circ}$ C 온도에서 100 $^{\circ}$ C까지, 예를 들어 60 내지 90 $^{\circ}$ C까지, 예를 들어 점진적으로 1 내지 180분, 예를 들어 1 내지 90분 또는 5 내지 30분 동안 또는 빠른 열 변화로 상승시키는 것에 의해 이루어진다. 가열시간은 반응기의 크기에 의존한다.
- [0331] 바람직하게는 60 내지 100 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 약 75 내지 95 $^{\circ}$ C(용매의 끓는점 이하)에서 수행되는 고형화 단계 동안에, 상기 용매는 바람직하게는 제거될 수 있고, 선택적으로 상기 고체는 세척 용액으로 세척되고, 세척 용액은 상기에서 정의된 바와 같은 및/또는 당해 기술분야에서 사용되는 바와 같은 임의의 용매 또는 용매들의 혼합물, 바람직하게는 펜탄, 헥산 또는 헵탄과 같은 탄화수소, 적합하게는 헵탄일 수 있다. 상기 세척된 촉매는 건조될 수 있거나 오일 내로 슬러리화 되어 중합공정에서 촉매-오일 슬러리로서 사용될 수 있다.
- [0332] 제조단계의 전체 또는 일부는 연속적인 방식으로 수행될 수 있다. 에멀전화/고형화 방법을 통해 제조된 고체 촉매 유형의 연속적 또는 반연속적 제조 방법의 원리를 기재한 W02006/069733를 참조할 수 있다.
- [0333] **촉매 오프-라인 예비중합**
- [0334] 외부 지지체 물질이 사용되지 않는("자가-지지된" 촉매라고도 불림) 불균일 촉매의 사용은 단점으로서, 중합 매질에서 어느 정도 용해되는 경향을 가질 수 있고, 즉, 일부 활성 촉매 성분이 슬러리 중합 동안 촉매 입자로부터 침출되어, 촉매의 본래의 양호한 형태가 손실될 수 있다. 이러한 침출된 촉매 성분은 중합 반응 동안 문제를 일으킬 가능성이 매우 높다. 따라서, 침출된 성분의 양은 최소화되어야 하며, 즉 모든 촉매 성분은 비균질 형태로 유지되어야 한다.
- [0335] 또한, 자가-지지된 촉매는, 촉매 시스템에서의 다량의 촉매 활성 종으로 인해, 생성물 물질의 용융을 야기할 수 있는 중합 개시시에 고온을 발생시킨다. 두 효과, 즉 촉매 시스템의 부분 용해 및 열 생성은 중합체 물질 형태의 파울링, 쉬팅(sheeting) 및 열화를 야기할 수 있다.
- [0336] 고 활성 또는 침출과 관련된 가능한 문제점을 최소화하기 위해, 중합 공정에서 촉매를 사용하기 전에 촉매를 "오프-라인 예비중합"시키는 것이 가능하다.
- [0337] 이 점에서, 오프-라인 예비중합은 촉매 제조 공정의 일부이며, 고체 촉매가 형성된 후에 수행되는 단계임을 유의해야 한다. 촉매 오프 라인 예비중합 단계는, 예비중합 단계를 포함하는 실제 중합 공정 구성의 일부가 아니다. 촉매 오프 라인 예비중합 단계 후에, 고체 촉매는 중합에 사용될 수 있다.
- [0338] 촉매 "오프 라인 예비중합"은 액체-액체 에멀전 공정의 고형화 단계 후에 일어난다. 예비중합은 WO 2010/052263, WO 2010/052260 또는 WO 2010/052264에 기술된 것과 같은 당업계에 기재된 공지된 방법에 의해 일어날 수 있다. 본 발명의 이러한 측면의 바람직한 실시양태가 여기에 기재되어 있다.
- [0339] 촉매 오프-라인 예비중합 단계에서 단량체로서, 바람직하게는 알파-올레핀이 사용된다. 바람직한 C₂-C₁₀ 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 스티렌 및 비닐사이클로헥센이 사용된다. 가장 바람직한 알파-올레핀은 에틸렌 및 프로필렌, 특히 프로필렌이다.
- [0340] 촉매 오프-라인 예비중합은 기상 또는 불활성 희석제, 전형적으로 오일 또는 불화된 탄화수소, 바람직하게는 불화된 탄화수소 또는 불화된 탄화수소 혼합물 중에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 과불화된 탄화수소가 사용된다. 이러한 (과)불화된 탄화수소의 융점은 전형적으로 0 내지 140 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 30 내지 120 $^{\circ}$ C, 예컨대 50 내지 110 $^{\circ}$ C의 범위이다.

- [0341] 촉매 오프 라인 예비중합이 불화된 탄화수소에서 수행되는 경우 예비중합 단계의 온도는 예를 들어 70℃ 미만, 예컨대 -30 내지 70℃, 바람직하게는 0 내지 65℃, 보다 바람직하게는 20 내지 55℃의 범위이다. 반응 용기 내의 압력은 촉매 용기 내로의 공기 및/또는 수분의 최종 침출을 최소화하기 위해 대기압보다 높은 것이 바람직하다. 바람직하게는 압력은 1 내지 15 bar, 바람직하게는 2 내지 10 bar의 범위이다. 반응 용기는 바람직하게는 질소 또는 아르곤 또는 이와 유사한 대기 하에서 비활성 분위기에서 유지된다.
- [0342] 오프 라인 예비중합은 예비중합체 단계 전에 중합체 매트릭스의 중량/고체 촉매의 중량으로 정의된 원하는 예비중합도가 될 때까지 계속된다. 그 정도는 25 미만, 바람직하게는 0.5 내지 10.0, 보다 바람직하게는 1.0 내지 8.0, 가장 바람직하게는 2.0 내지 6.0이다.
- [0343] 오프-라인 촉매 예비중합 단계의 사용은 촉매 성분의 침출을 최소화하여 국부적인 과열을 최소화하는 이점을 제공한다.
- [0344] 오프-라인 예비중합 후, 촉매를 분리하고 저장할 수 있다.
- [0345] **중합**
- [0346] 본 발명에 따른 촉매는 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌-에틸렌 공중합체의 형성에 특히 적합하다. 이러한 프로필렌-에틸렌 중합체 중의 에틸렌 함량은 중합체의 목적하는 특성에 좌우되어 변할 수 있다. 전형적으로, 에틸렌 함량은 0.1 내지 10 몰% 범위일 것이다. 특히, 본 발명의 촉매는 프로필렌 단독중합체 또는 공단량체로서 에틸렌과의 프로필렌 랜덤 공중합체를 제조하기 위해 사용된다.
- [0347] 본 발명의 방법에서의 중합은 통상의 중합 기술을 사용하는 하나 이상의, 예를 들어, 1, 2 또는 3개의 중합 반응기, 예컨대 기상, 용액상, 슬러리 또는 벌크 중합 또는 이들의 조합, 예를 들면 슬러리 및 하나 이상의 기상 반응기의 조합에서 수행될 수 있다.
- [0348] 슬러리 반응기의 프로필렌 중합의 경우, 반응 온도는 일반적으로 60 내지 110℃(예: 60 내지 90℃)이며, 반응기 압력은 일반적으로 5 내지 80bar(예: 20 내지 60 bar)이고, 체류 시간은 일반적으로 0.1 내지 5 시간(예: 0.3 내지 2 시간)의 범위일 것이다. 단량체는 보통 반응 매질로서 사용된다.
- [0349] 기상 반응기의 경우, 사용되는 반응 온도는 일반적으로 60 내지 115℃(예: 70 내지 110℃)이고, 반응기 압력은 일반적으로 10 내지 25bar이며, 체류 시간은 일반적으로 0.5 내지 8 시간(예컨대, 0.5 내지 4 시간)일 것이다. 사용되는 기체는 임의적으로 질소 또는 프로판과 같은 비-반응성 기체와의 혼합물로서의 단량체일 것이다. 실제 중합 단계 및 반응기 이외에, 상기 공정은 예비중합 단계 및 당업계에 공지된 반응기 처리 단계 이후의 임의의 추가 중합 단계를 포함할 수 있다.
- [0350] 용액 중합의 경우, 지방족 또는 방향족 용매를 사용하여 단량체 및 중합체를 용해시킬 수 있으며, 중합 온도는 일반적으로 80 내지 200℃(예를 들어, 90 내지 150℃)일 것이다.
- [0351] 일반적으로, 사용되는 촉매의 양은 촉매의 성질, 반응기 유형 및 조건 및 중합체 생성물에 대해 요구되는 특성에 좌우될 것이다. 당해 분야에 잘 공지된 바와 같이, 수소는 중합체의 분자량을 조절하는데 사용될 수 있다.
- [0352] 본 발명의 메탈로센 촉매는 우수한 촉매 활성 및 우수한 공단량체 반응을 갖는다. 촉매는 또한 높은 중량 평균 분자량 Mw의 중합체를 제공할 수 있다.
- [0353] 또한, 본 발명의 메탈로센 촉매의 랜덤 공중합 거동은, 에틸렌으로의 사슬 전달의 감소된 경향을 나타낸다. 본 발명의 메탈로센으로 수득된 중합체는 정상 입자 형태를 갖는다.
- [0354] 본 발명의 촉매가 헤테로상 PP/EPR 블렌드의 제조에 사용되는 것이 특히 바람직하다. 이들 반응기 블렌드는 2 단계(벌크(in bulk) 단독폴리프로필렌 + 기상의 에틸렌-프로필렌 고무) 또는 3 단계(벌크 hPP + 기상의 hPP + 기상의 EPR)로 생성될 수 있다. 이러한 중합체는 전형적으로 하기 특징 중 하나 이상에 의해 특성화될 수 있다: EPR은 실온에서 자일렌에 완전히 용해된다. 데칼린 중에서 측정 시 iV(EPR)는 2.0 dL/g 초과이다. GPC로 측정 시 hPP의 Mw/Mn은 3.5 초과이다.
- [0355] 다른 측면에서, 본 발명은, 하기를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체의 제조 방법을 제공한다:
- [0356] (I) 본원에 정의된 촉매의 존재하에 프로필렌을 벌크 중합시켜 폴리프로필렌 단독중합체 매트릭스를 형성하는 단계; 및
- [0357] (II) 상기 매트릭스 및 상기 촉매의 존재하에 기상에서 프로필렌 및 에틸렌을 중합시켜 단독중합체 매트릭스 및

에틸렌 프로필렌 고무를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체를 형성하는 단계.

- [0358] 다른 측면에서, 본 발명은, 하기를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체의 제조 방법을 제공한다:
- [0359] (I) 본원에 정의된 촉매의 존재하에 프로필렌을 벌크 중합하여 폴리프로필렌 단독중합체를 형성하는 단계;
- [0360] (II) 상기 단독중합체 및 상기 촉매의 존재하에 기상에서 프로필렌을 중합시켜 폴리프로필렌 단독중합체 매트릭스를 형성하는 단계; 및
- [0361] (III) 상기 매트릭스 및 상기 촉매의 존재하에 기상에서 프로필렌 및 에틸렌을 중합시켜 단독중합체 매트릭스 및 에틸렌 프로필렌 고무(EPR)를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체를 형성하는 단계.
- [0362] 이러한 공정에서, EPR 성분이 실온에서 자일렌에 완전히 용해되는 것이 바람직하다. EPR 성분은 C2 함량이 15 내지 60 중량%일 수 있다. 데칼린 중에서 측정 시 EPR의 iV 가 2.0 dL/g 초과이면 바람직하다. 또한, GPC에 의해 측정 시 hPP 매트릭스 성분의 M_w/M_n 이 3.5보다 넓은, 예컨대 4.0 내지 8.0인 경우가 바람직하다. 자일렌 가용물 함량은 15 내지 60 중량% 범위일 수 있다.
- [0363] 당해 분야에 공지된 바와 같이, 촉매가 예비 중합될 수 있음을 이해할 것이다. 단계들 사이의 분할(split)는 다를 수 있다. 2 단계 공정에 있어서, 적절한 분할은 40 내지 70 중량% EPR 대 30 내지 60 중량% 단독중합체 성분, 예컨대 50 내지 70 EPR 대 50 내지 30 중량% 단독중합체이다.
- [0364] 3 단계 공정의 경우, 스플릿은 바람직하게는 단계 (I)에서 30 내지 50 중량%, 단계 (II)에서 30:50 중량% 및 단계 (III)에서 10 내지 30 중량%이다.
- [0365] **중합체**
- [0366] 청구된 촉매가 고 분자량을 갖는 중합체를 형성할 수 있다는 것이 본 발명의 특징이다. 이러한 특징은, 상업적으로 흥미로운 중합 온도, 예를 들면, 60℃ 이상에서 달성될 수 있다. 본 발명의 바람직한 특징은, 본 발명의 촉매가 적어도 60℃, 바람직하게는 적어도 65℃, 예컨대 적어도 70℃의 온도에서 프로필렌을 중합시키는데 사용된다는 것이다.
- [0367] 특정 실시양태에서, 본 발명의 촉매를 사용하여 수득된 프로필렌 중합체는 2.0 이상, 예컨대 2.2 내지 6.5의 다분산도 지수 (M_w/M_n)를 갖는다. 특히, 3 단계 중합 공정에서 수득된 프로필렌 중합체는, 4.5 내지 6.2의 넓은 다분산도를 가질 수 있다. 따라서, 특정 실시양태에서, 본 발명의 프로필렌 중합체는 2.0 내지 7.0, 예를 들어 3.0 내지 7.0 또는 4.0 내지 6.5의 다분산도 지수를 가질 수 있다.
- [0368] **폴리프로필렌 단독중합체**
- [0369] 본 발명의 메탈로센에 의해 제조된 폴리프로필렌 단독중합체는 용도 및 M_w 조절제로서 사용되는 수소의 양에 따라 40 내지 2,000 kg/몰, 바람직하게는 50 내지 1,500 kg/몰 범위의 M_w (중량 평균 분자량) 값으로 제조될 수 있다. 본 발명의 촉매는 높은 용점을 갖는 폴리프로필렌 단독중합체의 형성을 가능하게 한다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법에 의해 형성된 프로필렌 단독중합체는 149.0℃ 초과, 바람직하게는 149.5℃ 초과, 특히 150.0℃ 초과 용점을 갖는다. 158.0℃ 이하의 용점을 갖는 프로필렌 단독중합체가 가능하다.
- [0370] **프로필렌-에틸렌 공중합체**
- [0371] 본 발명의 메탈로센에 의해 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체는 공단량체 함량의 양 및/또는 용도 및 M_w 조절제로서 사용되는 수소의 양에 따라 40 내지 2,000 kg/몰의 범위, 바람직하게는 50 내지 1,500 kg/몰의 범위의 M_w 값으로 제조될 수 있다. 본 발명의 촉매에 의해 제조된 중합체는 모든 종류의 최종 물품, 예컨대 파이프, 필름(캐스트, 블로운(blow) 또는 BOPP 필름, 예를 들어 커패시터 필름용 BOPP), 섬유, 성형 물품(예: 사출 성형, 블로잉 성형, 회전 성형 물품), 압출 코팅 등에 유용하다.
- [0372] 본 발명의 촉매를 사용하여 수득된 특징의 헤테로상 프로필렌-에틸렌 공중합체는 높은 고유 점도(iV)를 갖는 것으로 밝혀졌다. 특히, EPR 성분에 대해 2.0 dL/g 이상의 값이 바람직하고, 예컨대 2.0 내지 5.0 dL/g이다. 따라서, 촉매는 높은 M_w EPR 성분의 형성을 가능하게 한다.
- [0373] 본 발명은 다음의 비제한적인 실시예를 참조하여 설명될 것이다.
- [0374] **분석 시험**
- [0375] **측정 방법 :**

- [0376] **Al 및 Zr 측정 (ICP-방법)**
- [0377] 촉매의 원소 분석은 드라이 아이스를 통해 냉각된 질량의 고체 샘플을 취하여 수행되었다. 질산(HNO_3 , 65 %, V의 5 %)과 새로운 탈이온(DI) 수 (V의 5 %)에 용해시켜 시료를 알려진 부피 V로 희석시켰다. 그 후, 용액을 하이드로플루오르산(HF , 40 %, V의 3 %)에 첨가하고, DI 수로 최종 부피 V로 희석하고, 2 시간 동안 안정화되도록 방치하였다.
- [0378] 분석은, 블랭크(탈이온수 중 5 % HNO_3 , 3 % HF 의 용액) 및 탈이온수 중 5 % HNO_3 , 3 % HF 의 용액 중 0.5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm 및 300 ppm의 Al 및 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm 및 100 ppm의 Hf 및 Zr의 6 개의 표준을 사용하여 보정된 써모 엘레멘탈(Thermo Elemental) iCAP 6300 유도 결합 플라즈마-광학 방출 분광기(ICP-OES)를 사용하여 실온에서 수행되었다.
- [0379] 분석 직전에 블랭크와 100ppm Al, 50ppm Hf, Zr 표준을 사용하여 보정을 '리슬로프(resloped)'하고, 품질 관리 샘플(DI 수 5 % HNO_3 , 3 % HF 의 용액 중 20ppm Al, 5ppm Hf 및 Zr)을 실행하여 리슬로프를 확인한다. QC 샘플은 매 5 번째 샘플 이후 및 예정된 분석 세트의 종점에서 실행된다.
- [0380] 하프늄의 함량은 282.022 nm 및 339.980 nm 라인을 사용하여 모니터링하고, 지르코늄의 함량은 339.198 nm 라인을 사용하여 모니터링하였다. 알루미늄의 함량은, ICP 시료의 Al 농도가 0 내지 10ppm(단지 100ppm까지 보정됨)인 경우 167.079nm 라인을 통해 모니터링되었고, 10ppm을 초과하는 Al 농도의 경우 396.152nm 라인을 통해 모니터링되었다.
- [0381] 보고된 값은 동일한 샘플로부터 취한 세 개의 연속적인 분취량의 평균이며, 샘플의 원래 질량 및 희석 부피를 소프트웨어에 입력함으로써 원래의 촉매와 다시 관련된다.
- [0382] 오프-라인 예비중합된 촉매의 원소 조성을 분석하는 경우, 중합체 부분은, 원소들이 산에 자유로이 용해될 수 있는 방식으로 애싱(ashing)시켜 다이제스팅(digesting)된다. 총 함량은 예비중합된 촉매에 대한 중량%에 상응하게 계산된다.
- [0383] **DSC 분석**
- [0384] 용융 온도 T_m 은 50 ml min^{-1} 의 질소 유동 속도하에 + 23 내지 +225 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 10 $^{\circ}\text{C}$ /분의 스캔 속도로 가열/냉각/가열 사이클에서 ISO11357-3에 따라 메틀러-톨레도(Mettler-Toledo) 822e 시차 주사 열량계(DSC)로 약 5 mg 샘플에서 측정하였다. 용융 온도는 제 2 가열 단계에서 각각 흡열 피크로서 취하였다. ISO 11357-1에 따라 H_2O , 납, 주석, 인듐으로 장치 보정을 수행했다.
- [0385] **용융 유동 속도**
- [0386] 용융 유동 속도(MFR)는 ISO 1133에 따라 측정되었고 g/10분으로 나타내었다. 상기 MFR은 중합체의 유동성의 지표이므로 가공성의 지표이다. 중합체의 용융 유동 속도가 높을수록 점도는 더 낮다. 상기 MFR은 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정되었고 2.16kg(MFR₂) 또는 21.6kg(MFR₂₁)과 같은 다른 하중에서 측정될 수 있다.
- [0387] **고유 점도**
- [0388] 고유 점도(η_{sp})는 DIN ISO 1628/1, 1999년 10월(135 $^{\circ}\text{C}$ 에서 테칼린 중)에 따라 측정되었다.
- [0389] **GPC: 분자량 평균, 분자량 분포, 및 다분산 지수(M_n , M_w , M_w/M_n)**
- [0390] 분자량 평균(M_w , M_n), 분자량 분포(MWD) 및 다분산 지수($\text{PDI} = M_w/M_n$, 여기서 M_n 은 수평균 분자량이고 M_w 는 중량 평균 분자량임)에 의해 기재된 분자량 분포폭(breadness)은 ISO 16014-4:2003 및 ASTM D 6474-99에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되었다.
- [0391] 160 $^{\circ}\text{C}$ 및 1mL/min의 일정한 유동 속도에서 적외선(IR) 검출기를 구비한 폴리머차(PolymerChar) GPC 장비가 폴리머 래보라토리즈(Polymer Laboratories)의 울렉시스(3회) 및 울렉시스 가드 컬럼(1회) 및 용매로서의 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB, 250mg/L 2,6-다이 3급-부틸-4-메틸-페놀로 안정화됨)과 함께 사용되었다. 200 μL 의 샘플 용액이 분석때 마다 주입되었다. 상기 컬럼 세트는 0.5kg/몰 내지 11500kg/몰의 범위에서 적어도 15개의 좁은 MWD 폴리스티렌(PS) 표준물로 범용 보정(ISO 16014-2:2003에 따름)에 의해 보정되었다. 사용된 PS, PE 및 PP의 마크 후윅크(Mark Houwink) 상수는 ASTM D 6474-99에 따라 기재된 바와 같다. 모든 샘플은, GPC 장비의 자동샘플링

장치에서 지속적인 약한 진탕 하에 PP의 경우 2.5 시간 동안 또는 PE의 경우 3 시간 동안 최대 160℃에서 안정화된 TCB(이동상과 동일) 8mL에(160℃에서) 5.0 - 9.0mg의 중합체를 용해시킴으로써 제조되었다.

[0392] **NMR 분광법에 의한 폴리프로필렌 단독중합체 미세구조의 정량화**

[0393] 정량적 핵-자기 공명(NMR) 분광법은 폴리프로필렌 단독중합체의 레지오-결합(regio-defect)의 이소택틱성 및 함량을 정량화하기 위해 사용되었다. ^1H 및 ^{13}C 각각에 대해 400.15 및 100.62 MHz에서 작동하는 브루커 어드밴스(Bruker Avance) III 400 NMR 분광기를 사용하여 용액 상태로 용액-상태로 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 기록하였다. 모든 스펙트럼은, 125℃에서 모든 공기압(pneumatic)용 질소 가스를 사용하여 ^{13}C 에 최적화된 10mm 선택적 여기 프로브헤드를 사용하여 기록했다. 약 200 mg의 물질을 12-테트라클로로에탄-d₂ (TCE-d₂)에 용해시켰다. 이 설정은 주로 입체규칙성(tacticity) 분포 정량화에 필요한 고해상도에 대해 주로 선택되었다(Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). NOE 및 이중-레벨(bi-level) WALTZ16 디커플링 방식을 이용한 표준 단일-펄스 여기가 사용되었다(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). 3 초 리사이클 지연을 사용하여 스펙트럼 당 총 6144의 과도 전류(transient)가 수집되었다. 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 처리하고, 유료 컴퓨터 프로그램을 사용하여 적분 값으로부터 관련 정량 특성을 결정하였다. 모든 화학적 이동은 내부에서 21.85 ppm에서의 이소택틱 펜타드 mmmm의 메틸 신호를 기준으로 한다.

[0394] 입체규칙성 분포는 관심있는 입체 서열과 관련이 없는 임의의 부위에 대해 23.6과 19.7ppm 사이의 메틸 영역의 통합을 통해 정량화되었다(Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). 펜타 드 이소택틱도는 메틸 영역의 직접 통합을 통해 결정되었고, 모든 입체 펜타드에 대한 이소택틱 펜타드 mmmm의 몰 분율 또는 퍼센트, 즉 $[\text{mmmm}] = \text{mmmm}/\text{모든 입체 펜타드의 합}$ 으로서 보고되었다. 적절하게는, 적분 값이 입체 펜타드와 직접적으로 관련이 없는 부위의 존재에 대해 보정된다.

[0395] 레지오 불규칙 프로펜 삽입에 해당하는 특성 신호가 관찰되었다(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). 2 차 삽입된 프로펜의 존재는 2,1 에리트로 레지오 결함의 형태로 17.7 및 17.2 ppm에서 2 개의 메틸 신호의 존재로 나타났으며 다른 특성 신호의 존재에 의해 확인되었다. 2,1 에리트로 레지오 결함의 양은 각각 17.7 및 17.2 ppm에서 관찰된 e6 및 e8 부위의 평균 적분 (e), 즉 $e = 0.5 * (e6 + e8)$ 을 사용하여 정량화하였다. 레지오 불규칙성의 다른 유형에 해당하는 특성 신호는 관찰되지 않았다(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). 1 차 삽입된 프로펜 (p)의 양은 메틸 영역 (CH₃)의 모든 신호의 23.6에서 19.7 ppm까지의 적분에 기초하여 정량화되었고, 이때 1 차 삽입과 관련되지 않은 적분에 포함된 다른 종에 대해 및 $p = \text{CH}_3 + 2 * e$ 가 되도록 이 영역에서 제외된 1차 삽입 신호에 대해 보정하는 것을 주의해야 한다. 특정 유형의 레지오 결함의 상대적인 함량은 모든 관찰된 형태의 프로펜 삽입, 즉 모든 1 차 (1,2), 2 차 (2,1) 및 3 차 (3,1) 삽입된 프로펜 단위체의 합에 대한 상기 레지오 결함의 몰 분율 또는 퍼센트, 예컨대 $[21e] = e/(p + e + t + i)$ 로서 보고되었다. 2,1- 에리트로 또는 2,1- 트레오 레지오 결함의 형태로 2 차 삽입 된 프로펜의 총량을 모든 상기 레지오 불규칙 단위의 합으로서, 즉 $[21] = [21e] + [21t]$ 로 정량화 하였다.

[0396] **NMR 분광법에 의한 공중합체 미세구조의 정량화**

[0397] 정량적 핵-자기 공명(NMR) 분광법은, 공중합체, 특히 프로필렌-코-에틸렌 공중합체의 공단량체 함량 및 공단량체 분포를 정량화하기 위해 사용되었다. ^1H 및 ^{13}C 각각에 대해 400.15 및 100.62 MHz에서 작동하는 브루커 어드밴스(Bruker Avance) III 400 NMR 분광기를 사용하여 용액-상태로 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 기록하였다. 모든 스펙트럼은, 125℃에서 모든 공기압용 질소 가스를 사용하여 ^{13}C 에 최적화된 10mm 선택적 여기 프로브헤드를 사용하여 기록했다. 약 200 mg의 물질을 크롬-(III)-아세틸아세토네이트($\text{Cr}(\text{acac})_3$)와 함께 1,2-테트라클로로에탄-d₂(TCE-d₂)에 용해시켜 용매 중 65mM의 이완제 용액을 생성하였었다(Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). 이 설정은 주로 정확한 에틸렌 함량 측정에 필요한 고해상도 및 정량적 스펙트럼을 위해 선택되었다. NOE 없이, 최적화된 팁 각도, 1 초 리사이클 지연 및 이중-레벨 WALTZ16 디커플링

방식을 이용한 표준 단일-펄스 여기가 사용되었다(Zhou, Z., Kummerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). 스펙트럼 당 총 6144 (6k)의 과도 전류가 수집되었다. 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 처리하고, 적분 값으로부터 관련 정량 특성을 결정하였다. 용매의 화학적 이동은 용매의 화학적 이동을 사용하여 30.00 ppm에서 에틸렌 블록(EEE)의 중심 메틸렌 기를 간접적으로 참조했다. 이 접근법은, 이 구조 단위가 존재하지 않을 때에도 비교 가능한 참조를 허용했다.

[0398] 레이저 불규칙 프로펜 삽입에 해당하는 특성 신호가 관찰되었다(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

[0399] 에틸렌의 혼입에 상응하는 특성 신호가 관찰되었다(Cheng, H. N., Macromolecules 17, 1984, 1950). 공단량체 함량은 왕(Wang) 등의 방법을 사용하여 전체 스펙트럼 ^{13}C 스펙트럼에 걸친 다중 신호의 통합을 통해 공중합체 내의 모든 단량체에 대한 혼입된 에틸렌의 몰 분율 또는 퍼센트로서 계산되었다(Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157). 이 분석 방법은, 견고한 특성, 및 필요시 레이저 불규칙 프로펜 삽입의 존재를 설명할 수 있는 능력 때문에 선택되었다. 적분 영역은, 전체 범위의 대면된 공단량체 함량에서 적용 가능성을 높이기 위해 약간 조정되었다.

[0400] 단리된 에틸렌 혼입 (PPEPP)만이 관찰된 시스템의 경우, 왕 등의 방법은, 고차 공단량체 서열을 정량화하는데 사용된 비-제로(non-zero) 적분의 영향을 감소시키기 위해 변형되었다. 이러한 경우, 절대 에틸렌 함량에 대한 용어는, 왕 등에서의와 같은 명명법을 사용하여 단지 $E = 0.5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$ 또는 $E = 0.5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D))$ 에 기초하여 결정되었다(Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157). 절대 프로필렌 함량 (P)에 사용된 용어는 변형되지 않았으며, 에틸렌의 몰 분율은 $[E] = E/(E + P)$ 로 계산되었다. 공단량체 함량(중량%)는 통상적인 방식으로 몰 분율로부터 계산되었다(즉, $[E \text{ 중량}\%] = 100 * ([E] * 28.06)/((([E] * 28.06) + ((1 - [E]) * 42.08)))$).

[0401] 실시예

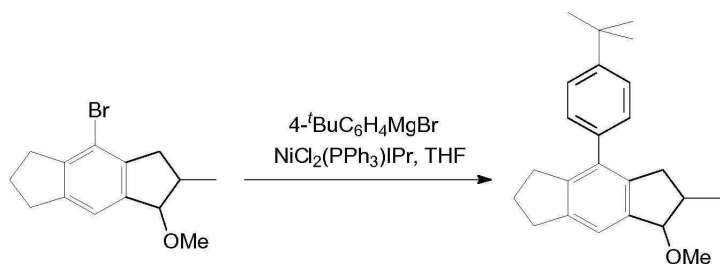
[0402] 메탈로센 합성

[0403] 시약

[0404] 2,6-디메틸아닐린(아크로스(Acros)), 1-브로모-3,5-디메틸벤젠(아크로스), 1-브로모-3,5-디-3급-부틸벤젠(아크로스), 비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸륨 클로라이드(알드리치(Aldrich)), 트라이페닐포스핀(아크로스), $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ (알드리치), 디클로로디메틸실란(메르크(Merck)), ZrCl_4 (메르크), 트라이메틸보레이트(아크로스), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (알드리치), NaBH_4 (아크로스), 헥산 중 2.5 M nBuLi(케메탈(Chemetal)), CuCN(메르크), 마그네슘 부스러기(아크로스), 실리카 겔 60, 40-63 μm (메르크), 브롬(메르크), 96% 황산(리킴(Reachim)), 나트륨 니트라이트(메르크), 구리 분말(알파(Alfa)), 수산화 칼륨(메르크), K_2CO_3 (메르크), 12 M HCl(리킴), TsOH(알드리치), MgSO_4 (메르크), Na_2CO_3 (메르크), Na_2SO_4 (아크조 노벨), 메탄올(메르크), 디에틸 에테르(메르크), 1,2-디메톡시에탄(DME, 알드리치), 95% 에탄(메르크), 디클로로메탄(메르크), 헥산(메르크), THF(메르크), 및 톨루엔(메르크)을 입수한 그대로 사용하였다. 유기금속 합성용 헥산, 톨루엔 및 디클로로메탄을 분자체 4A(메르크) 상에서 건조시켰다. 유기금속 합성용 디에틸 에테르, THF, 및 1,2-디메톡시에탄을 나트륨 벤조페논케틸 상에서 증류시켰다. CDCl_3 (듀테로 게엠베하(Deutero GmbH)) 및 CD_2Cl_2 (듀테로 게엠베하)를 분자체 4A 상에서 건조시켰다. 4-브로모-6-3급-부틸-5-메톡시-2-메틸인단-1-온을 W02013/007650에 기재된 바와 같이 수득하였다.

[0405] MC IE1의 합성

[0406] 4-(4-3급-부틸페닐)-1-메톡시-2-메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센



[0407]

[0408] 전구체 4-브로모-1-메톡시-2-메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센을 W02015/158790 A2(pp. 26-29)에 기재된 절차에 따라 제조하였다.

[0409] 1.5 g(1.92 mmol, 0.6 mol%)의 NiCl₂(PPh₃)IPr 및 89.5 g(318.3 mmol)의 4-브로모-1-메톡시-2-메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센의 혼합물에, 500 mL(500 mmol, 1.57 당량)의 THF 중 1.0 M 4-3급-부틸페닐 마그네슘 브로마이드를 가했다. 생성된 용액을 3 시간 동안 환류시키고, 이어서 실온으로 냉각시키고, 1000 mL의 0.5 M HCl를 가했다. 계속해서, 이 혼합물을 1000 mL의 디클로로메탄으로 추출하고, 유기 상을 분리하고, 수성 상을 250 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 증발 건조시켜, 녹색을 띤 오일을 수득하였다. 표제 생성물을, 실리카 겔 60 상의 플래시-크로마토그래피(40-63 μ m; 용리액: 헥산-디클로로메탄 = 3:1, vol., 이어서 1:3, vol.)로 분리하였다. 이 절차로, 107 g(약 100%)의 1-메톡시-2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센을 백색 고체 덩어리로서 수득하였다.

[0410] C₂₄H₃₀O에 대한 분석적 계산치: C, 86.18; H, 9.04. 검출치: C, 85.99; H, 9.18.

[0411] ¹H NMR (CDCl₃), 신-이성질체: δ 7.42-7.37 (m, 2H), 7.25-7.20 (m, 3H), 4.48 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 3.44 (s, 3H), 2.99-2.47 (m, 7H), 2.09-1.94 (m, 2H), 1.35 (s, 9H), 1.07 (d, J = 6.9 Hz, 3H); 안티-이성질체: δ 7.42-7.37 (m, 2H), 7.25-7.19 (m, 3H), 4.39 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 3.49 (s, 3H), 3.09 (dd, J = 15.9 Hz, J = 7.5 Hz, 1H), 2.94 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.78 (tm, J = 7.3 Hz, 2H), 2.51-2.39 (m, 1H), 2.29 (dd, J = 15.9 Hz, J = 5.0 Hz, 1H), 2.01 (5중항, J = 7.3 Hz, 2H), 1.36 (s, 9H), 1.11 (d, J = 7.1 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃), 신-이성질체: δ 149.31, 142.71, 142.58, 141.46, 140.03, 136.71, 135.07, 128.55, 124.77, 120.02, 86.23, 56.74, 39.41, 37.65, 34.49, 33.06, 32.45, 31.38, 25.95, 13.68; 안티-이성질체: δ 149.34, 143.21, 142.90, 140.86, 139.31, 136.69, 135.11, 128.49, 124.82, 119.98, 91.53, 56.50, 40.12, 37.76, 34.50, 33.04, 32.40, 31.38, 25.97, 19.35.

[0412] 4-(4-3급-부틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센



[0413]

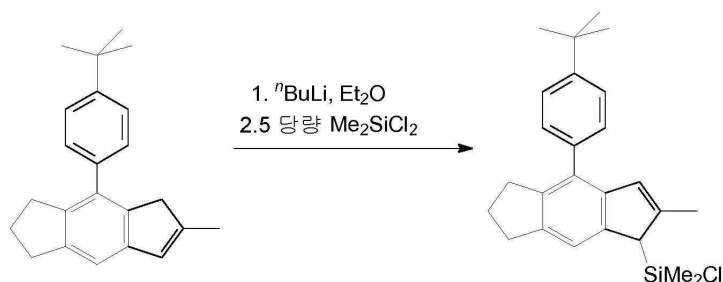
[0414] 700 mL의 톨루엔 중의 107 g의 1-메톡시-2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센(상기 제조됨)의 용액에, 600 mg의 TsOH를 가하고, 생성된 용액을 딘-스타크(Dean-Stark) 헤드를 사용하여 10 분 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 200 mL의 10% NaHCO₃로 세척하였다. 유기 상을 분리하고, 수성 상을 추가적으로 2x100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 증발 건조시켜, 적색 오일을 수득하였다. 생성물을 실리카 겔 60 상의 플래시-크로마토그래피(40-63 μ m; 용리액: 헥산, 이어서 헥산-디클로로메탄 = 5:1, vol.) 및 이어서 진공 증류(b.p. 210-216°C/5-6 mm Hg)로 정제하였다. 이 절차로, 77.1 g(80%)의 4-(4-3급-부틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센을 황색을 띤 유리질 물질로서 수득하였

다.

[0415] $C_{23}H_{26}$ 에 대한 분석적 계산치: C, 91.34; H, 8.66. 검출치: C, 91.47; H, 8.50.

[0416] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.44-7.37 (m, 2H), 7.33-7.26 (m, 2H), 7.10 (s, 1H), 6.45 (br.s, 1H), 3.17 (s, 2H), 2.95 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.78 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.07 (s, 3H), 2.02 (5중항, J = 7.3 Hz, 2H), 1.37 (s, 9H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 149.37, 145.54, 144.79, 142.91, 139.92, 138.05, 137.15, 134.06, 128.36, 127.02, 124.96, 114.84, 42.11, 34.53, 33.25, 32.16, 31.41, 25.96, 16.77.

[0417] 2-메틸-[4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일](클로로)디메틸실란

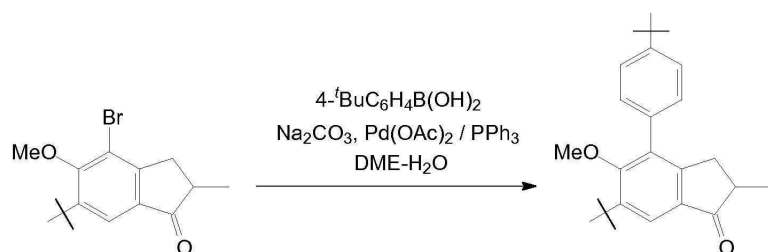


[0418]

[0419] $-50^\circ C$ 로 냉각시킨 300 mL의 에테르 중의 22.3 g(73.73 mmol)의 4-(4-3급-부틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센의 용액에, 30.4 mL(73.87 mmol)의 헥산 중 2.43 M $nBuLi$ 를 한꺼번에 가했다. 생성된 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 다량의 침전물을 갖는 생성된 현탁액을 $-78^\circ C$ 로 냉각시키고(이때, 침전물이 후속적으로 용해되어, 오렌지색 용액을 형성함), 47.6 g(369 mmol, 5 당량)의 디클로로디메틸실란을 한꺼번에 가했다. 수득된 용액을 실온에서 밤새도록 교반하고, 이어서 유리 프리트(G4)을 통해 여과하였다. 여액을 증발 건조시켜, 28.49 g(98%)의 2-메틸-[4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일](클로로)디메틸실란을 무색 유리로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0420] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.50-7.45 (m, 2H), 7.36 (s, 1H), 7.35-7.32 (m, 2H), 6.60 (s, 1H), 3.60 (s, 1H), 3.10-2.82 (m, 4H), 2.24 (s, 3H), 2.08 (5중항, J = 7.3 Hz, 2H), 1.42 (s, 9H), 0.48 (s, 3H), 0.22 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 149.27, 144.41, 142.15, 141.41, 139.94, 139.83, 136.85, 130.19, 129.07, 126.88, 124.86, 118.67, 49.76, 34.55, 33.27, 32.32, 31.44, 26.00, 17.6

[0421] 2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-인단-1-온



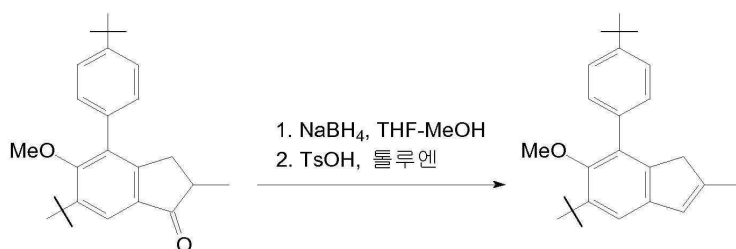
[0422]

[0423] 130 mL의 물 및 380 mL의 DME 중의 31.1g(100 mmol)의 2-메틸-4-브로모-5-메톡시-6-3급-부틸-인단-1-온, 25.0 g(140 mmol)의 4-3급-부틸페닐보론산, 29.4 g(280 mmol)의 Na_2CO_3 , 1.35 g(6.00 mmol, 6 mol%)의 $Pd(OAc)_2$, 및 3.15 g(12.0 mmol, 12 mol%)의 PPh_3 의 혼합물을 6 시간 동안 아르곤 대기 내에서 환류시켰다. 형성된 혼합물을 증발 건조시켰다. 잔사에, 500 mL의 디클로로메탄 및 500 mL의 물을 가했다. 유기 상을 분리하고, 수성 상을 추가적으로 100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 증발 건조시키고, 조 생성물을, 실리카 겔 60 상의 플래시 크로마토그래피(40-63 μm ; 용리액: 헥산-디클로로메탄 = 2:1, vol.)를 사용하여 분리하였다. 조 생성물을 n-헥산으로부터 재결정화시켜, 29.1 g(81%)의 백색 고체를 수득하였다.

[0424] $C_{25}H_{32}O_2$ 에 대한 분석적 계산치: C, 82.37; H, 8.85. 검출치: C, 82.26; H, 8.81.

[0425] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.74 (s, 1H, 인텐일 내 7-H), 7.48 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $C_6H_4^tBu$ 내 2,6-H), 7.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $C_6H_4^tBu$ 내 3,5-H), 3.27 (s, 3H, OMe), 3.15 (dd, $J = 17.3$ Hz, $J = 7.7$ Hz, 1H, 인단-1-온 내 3-H), 2.67-2.59 (m, 1H, 인단-1-온 내 2-H), 2.48 (dd, $J = 17.3$ Hz, $J = 3.7$ Hz, 인단-1-온 내 3'-H), 1.42 (s, 9H, $C_6H_4^tBu$ 내 tBu), 1.38 (s, 9H, 인단-1-온 내 6- tBu), 1.25 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, 인단-1-온 내 2-Me).

[0426] 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(4-3급-부틸페닐)-1H-인덴



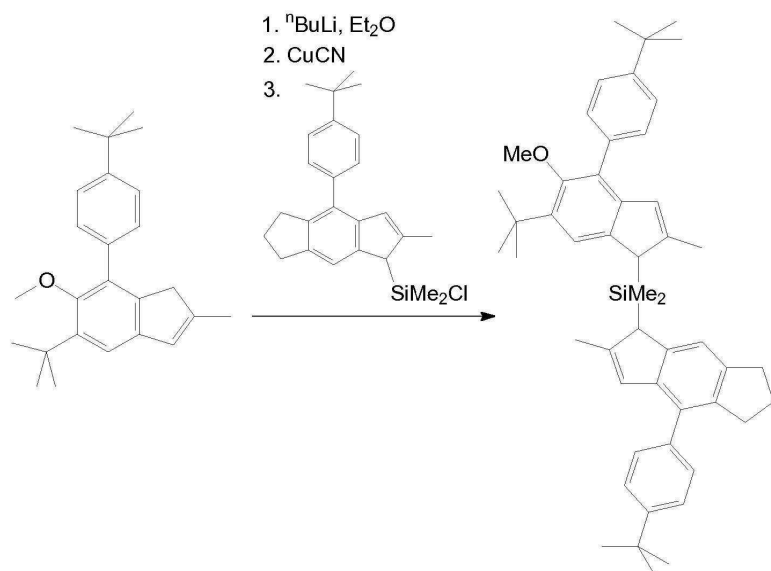
[0427]

[0428] 5℃로 냉각시킨 400 mL의 THF 중의 28.9 g(79.2 mmol)의 2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-인단-1-온의 용액에, 5.00 g(132 mmol)의 $NaBH_4$ 를 가했다. 계속해서, 이 혼합물에, 약 7 시간 동안 5℃에서 격렬한 교반 하에 100 mL의 메탄올을 가했다. 생성된 혼합물을 증발 건조시키고, 잔사를 500 mL의 디클로로메탄과 1000 mL의 0.5 M HCl 사이에 분배하였다. 유기 상을 분리하고, 수성 상을 추가적으로 100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 증발 건조시켜, 무색 오일을 수득하였다. 500 mL의 톨루엔 중의 상기 오일의 용액에, 1.0 g의 TsOH를 가했다. 형성된 혼합물을, 단-스타크 헤드를 사용하여 15 분 동안 환류시키고, 이어서 수욕을 사용하여 실온으로 냉각시켰다. 생성된 적색을 띤 용액을 10% 수성 Na_2CO_3 로 세척하고, 유기 상을 분리하고, 수성 상을 2x100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 K_2CO_3 상에서 건조시키고, 이어서 실리카 겔 60(40-63 μm)의 짧은 패드에 통과시켰다. 상기 실리카 겔 패드를 추가적으로 50 mL의 디클로로메탄으로 세척하였다. 합친 유기 용리물을 증발 건조시켜, 황색을 띤 결정질 덩어리를 수득하였다. 150 mL의 뜨거운 n-헥산으로부터 상기 덩어리를 재-결정화시킴으로써, 생성물을 단리하였다. 침전된 결정을 5℃에서 수집하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 23.8 g의 백색의 거대결정질 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(4-3급-부틸페닐)-1H-인덴을 수득하였다. 모액을 증발 건조시키고, 잔사를, 동일한 방식으로, 20 mL의 뜨거운 n-헥산으로부터 재결정화시켰다. 이 절차로, 추가의 2.28 g의 생성물을 수득하였다. 이에 따라, 표제 생성물의 총 수율은 26.1 g(95%)이었다.

[0429] $C_{25}H_{32}O$ 에 대한 분석적 계산치: C, 86.15; H, 9.25. 검출치: C, 86.24; H, 9.40.

[0430] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.44 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, $C_6H_4^tBu$ 내 2,6-H), 7.40 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, $C_6H_4^tBu$ 내 3,5-H), 7.21 (s, 1H, 인텐일 내 4-H), 6.43 (m, 1H, 인텐일 내 3-H), 3.20 (s, 3H, OMe), 3.15 (s, 2H, 인텐일 내 1-H), 2.05 (s, 3H, 인텐일 내 2-Me), 1.43 (s, 9H, 인텐일 내 5- tBu), 1.37 (s, 9H, $C_6H_4^tBu$ 내 tBu).

[0431] [2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란



[0432]

[0433]

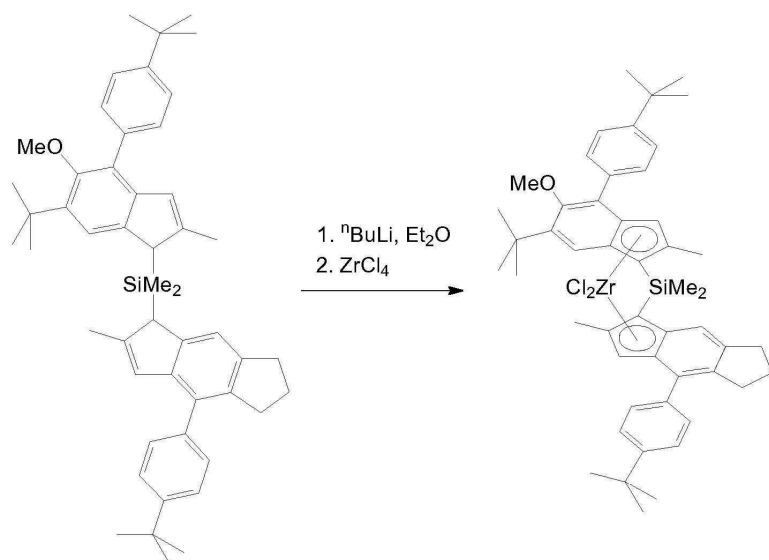
150 mL의 에테르 중의 8.38 g(24.04 mmol)의 2-메틸-5-3급-부틸-7-(4-3급-부틸페닐)-6-메톡시-1H-인덴의 용액에, 9.9 mL(24.06 mmol)의 헥산 중 2.43 M ⁿBuLi를 -50℃에서 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 황색 침전물을 갖는 생성된 황색 용액을 -50℃로 냉각시키고, 150 mg의 CuCN을 가했다. 수득된 혼합물을 -25℃에서 0.5 시간 동안 교반하고, 이어서 150 mL의 에테르 중의 9.5 g(24.05 mmol)의 2-메틸-[4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일](클로로)디메틸실란의 용액을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 실리카 겔 60(40-63 μm)의 패드를 통해 여과하고, 이를 추가적으로 2x50 mL의 디클로로메탄으로 세척하였다. 합친 여액을 감압 하에 증발시키고, 잔사를 승온에서 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 17.2 g(약 100%)의 [2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(NMR 분광법에 의하면 약 95% 순도, 입체 이성질체들의 대략 1:1 혼합물)을 황색을 띤 유리질 고체로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0434]

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.50 (s, 0.5H), 7.48-7.41 (m, 6H), 7.37-7.33 (m, 2.5H), 7.26 (s, 0.5H), 7.22 (s, 0.5H), 6.57 및 6.50 (2s, 합계 2H), 3.71, 3.69, 3.67 및 3.65 (4s, 합계 2H), 3.23 및 3.22 (2s, 합계 3H), 3.03-2.80 (m, 4H), 2.20, 2.16 및 2.14 (3s, 합계 6H), 2.08-1.99 (m, 2H), 1.43 및 1.41 (2s, 합계 9H), 1.39 (s, 18H), -0.19, -0.20, -0.21 및 -0.23 (4s, 합계 6H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 155.49, 155.46, 149.41, 149.14, 149.11, 147.48, 147.44, 146.01, 145.77, 143.95, 143.91, 143.76, 143.71, 142.14, 142.10, 139.52, 139.42, 139.34, 139.29, 139.20, 139.16, 137.10, 137.05, 137.03, 135.20, 130.05, 130.03, 129.73, 129.11, 127.25, 127.22, 126.20, 126.13, 125.98, 125.94, 125.05, 124.82, 120.59, 120.52, 118.51, 118.26, 60.51, 60.48, 47.31, 46.89, 46.72, 35.14, 34.55, 33.34, 33.28, 32.30, 31.47, 31.45, 31.24, 31.19, 26.02, 25.99, 17.95, 17.86.

[0435]

안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드



[0436]

[0437]

-50℃로 냉각시킨 250 mL의 에테르 중의 17.2 g(약 24.04 mmol)의 [2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(상기 제조됨)의 용액에, 19.8 mL(48.11 mmol)의 헥산 중 2.43 M ⁿBuLi를 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 실온에서 4 시간 동안 교반하고, 이어서 생성된 체리-적색 용액을 -60℃로 냉각시키고, 5.7 g(24.46 mmol)의 ZrCl₄를 가했다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 실온에서 교반하여, 오렌지색 침전물을 갖는 적색 용액을 수득하였다. 이 혼합물을 증발 건조시켰다. 잔사를 200 mL의 톨루엔과 함께 가열하고, 형성된 현탁액을 유리 프리트(G4)을 통해 여과하였다. 여액을 90 mL로 증발시켰다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 황색 분말을 수집하고, 10 mL의 차가운 톨루엔으로 세척하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 4.6 g(22%)의 안티- 및 신-지르코노센의 약 4:1 혼합물을 수득하였다. 모액을 약 40 mL로 증발시키고, 20 mL의 n-헥산을 가했다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 오렌지색 분말을 수집하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 6.2 g(30%)의 안티- 및 신-지르코노센의 약 1:1 혼합물을 수득하였다. 이에 따라, 상기 합성에서 단리된 안티- 및 신-지르코노센의 총 수율은 10.8 g(52%)이었다. 전술된 안티- 및 신-지르코노센의 약 4:1 혼합물의 4.6 g의 샘플을 20 mL의 톨루엔으로부터 결정화시킨 후, 순수한 안티-지르코노센을 수득하였다. 이 절차로, 1.2 g의 순수한 안티-지르코노센을 수득하였다.

[0438]

안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드:

[0439]

C₅₀H₆₀Cl₂OSiZr에 대한 분석적 계산치: C, 69.25; H, 6.97. 검출치: C, 69.43; H, 7.15.

[0440]

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.59-7.38 (m의 그룹, 10H), 6.74 (s, 1H), 6.61 (s, 1H), 3.37 (s, 3H), 3.08-2.90 (m, 3H), 2.86-2.78 (m, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.10-1.92 (m, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.33 (s, 18H), 1.30 (s, 3H), 1.29 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 159.94, 150.05, 149.86, 144.79, 144.01, 143.20, 135.50, 135.41, 133.87, 133.73, 133.62, 132.82, 132.29, 129.23, 128.74, 126.95, 126.87, 125.36, 125.12, 122.93, 121.68, 121.32, 120.84, 117.90, 81.65, 81.11, 62.57, 35.74, 34.58, 33.23, 32.17, 31.37, 31.36, 30.32, 26.60, 18.39, 18.30, 2.65, 2.57¹¹ Resonance originated from one carbon atom was not found because of overlapping with some other signal..

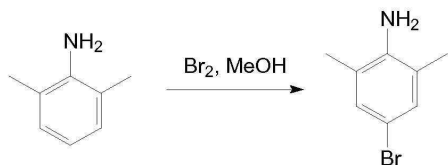
[0441]

(주) ¹ 하나의 탄소 원자로부터 유래된 공명이 발견되지 않았으며, 그 이유는, 몇몇 다른 신호와의 중첩 때문이다.

[0442]

MC-IE2의 합성

[0443] 4-브로모-2,6-디메틸아닐린

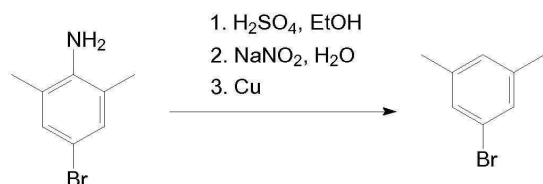


[0444]

[0445] 159.8 g(1.0 mol)의 브롬을, 500 mL의 메탄올 중의 121.2 g(1.0 mol)의 2,6-디메틸아닐린의 교반된 용액에 천 천히(2 시간에 걸쳐) 가했다. 생성된 어두운 적색 용액을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 1100 mL의 물 중의 140 g(2.5 mol)의 수산화 칼륨의 차가운 용액에 부었다. 유기 상을 분리하고, 수성 상을 500 mL의 디에틸 에테르로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 1000 mL의 물로 세척하고, K₂CO₃ 상에서 건조시키고, 진공 중에서 증 발시켜, 202.1 g의 4-브로모-2,6-디메틸아닐린(순도 약 90%)을 어두운 적색 오일로서 수득하였으며, 이는 실온 에서 정치 시 결정화되었다. 이 물질을 추가의 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0446] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.04 (s, 2H), 3.53 (br.s, 2H), 2.13 (s, 6H).

[0447] 1-브로모-3,5-디메틸벤젠

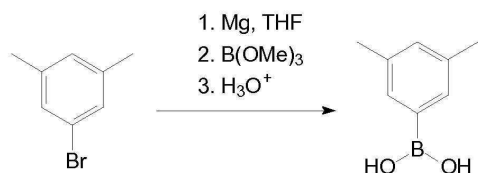


[0448]

[0449] 97 mL(1.82 mol)의 96% 황산을, -10℃로 냉각시킨 1400 mL의 95% 에탄올 중의 134.7 g(약 673 mmol)의 4-브로 모-2,6-디메틸아닐린(상기 제조됨, 순도 약 90%)의 용액에, 7℃ 미만으로 반응 온도를 유지하는 속도로 적가하 였다. 첨가가 완료된 후, 이 용액을 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 빙욕 내에서 냉각시키고, 150 mL의 물 중의 72.5 g(1.05 mol)의 나트륨 니트라이트의 용액을 약 1 시간에 걸쳐 적가하였다. 형성된 용액을 동일한 온도에서 30 분 동안 교반하였다. 이어서, 냉각 욕을 제거하고, 18 g의 구리 분말을 가 했다. 질소의 빠른 발생이 완료되었을 때, 구리 분말의 추가의 분획들(각각 약 5 g씩, 총 약 50 g)을, 기체 발 생이 완전히 멈출 때까지 10 분 간격으로 가했다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하고, 이어서 유리 그 릿(G3)을 통해 여과하고, 2배 부피의 물로 희석하고, 조 생성물을 4x150 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 추출물을 K₂CO₃ 상에서 건조시키고, 증발 건조시키고, 이어서 진공 중에서 증류시켜(b.p. 60-63℃/5 mm Hg), 황색을 띤 액체를 수득하였다. 이 생성물을 추가적으로 실리카 겔 60 상의 플래시-크로마토그래피(40-63 μm; 용리액: 헥산)로 정제하고, 한번 더 증류시켜(b.p. 51-52℃/3 mm Hg), 63.5 g(51%)의 1-브로모-3,5-디메 킬벤젠을 무색 액체로서 수득하였다.

[0450] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.12 (s, 2H), 6.89 (s, 1H), 2.27 (s, 6H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 139.81, 129.03, 128.61, 122.04, 20.99.

[0451] (3,5-디메틸페닐)보론산



[0452]

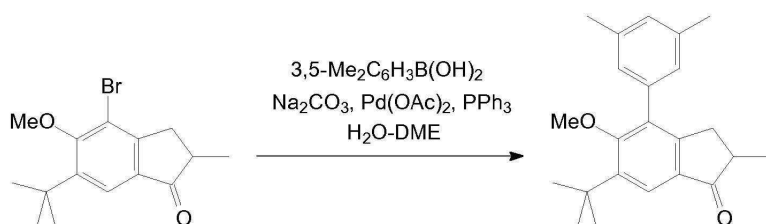
[0453] 1000 mL의 THF 중의 190.3 g(1.03 mol)의 1-브로모-3,5-디메틸벤젠 및 32 g(1.32 mol, 28% 과량)의 마그네슘 부스러기로부터 수득된 3,5-디메틸페닐마그네슘 브로마이드의 용액을 -78℃로 냉각시키고, 104 g(1.0 mol)의 트 라이메틸보레이트를 한꺼번에 가했다. 생성된 비균질 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하였다. 이 보론산 에 스테르를, 조심스럽게 1200 mL의 2 M HCl을 가하여 가수분해시켰다. 여기에 500 mL의 디에틸 에테르를 가하고,

유기 상을 분리하고, 수성 상을 추가적으로 2x500 mL의 디에틸 에테르로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 이어서 증발 건조시켜, 흰색 덩어리를 수득하였다. 후자를 200 mL의 n-헥산으로 마쇄하고, 유리 그릇(G3)을 통해 여과하고, 침전물을 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 114.6 g(74%)의 (3,5-디메틸페닐)보론산을 수득하였다.

[0454] $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BO}_2$ 에 대한 분석적 계산치: C, 64.06; H, 7.39. 검출치: C, 64.38; H, 7.72.

[0455] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 7.38 (s, 2H), 7.00 (s, 1H), 3.44(매우 br.s, 2H), 2.24 (s, 6H).

[0456] 2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-인단-1-온



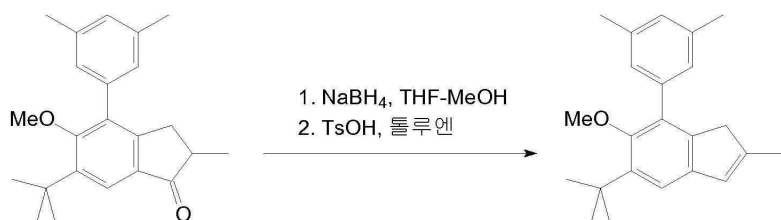
[0457]

[0458] 49.14 g(157.9 mmol)의 2-메틸-4-브로모-5-메톡시-6-3급-부틸인단-1-온, 29.6 g(197.4 mmol, 1.25 당량)의 (3,5-디메틸페닐)보론산, 45.2 g(427 mmol)의 Na_2CO_3 , 1.87 g(8.3 mmol, 5 mol%)의 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 4.36 g(16.6 mmol, 10 mol%)의 PPh_3 , 200 mL의 물, 및 500 mL의 1,2-디메톡시에탄의 혼합물을 6.5 시간 동안 환류시켰다. DME를 회전 증발기 상에서 증발시키고, 600 mL의 물 및 700 mL의 디클로로메탄을 잔사에 가했다. 유기 상을 분리하고, 수성 상을 추가적으로 200 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 추출물을 K_2CO_3 상에서 건조시키고, 이어서 증발 건조시켜, 흑색 오일을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 60 상의 플래시 크로마토그래피(40-63 μm , 헥산-디클로로메탄 = 1:1, vol., 이어서 1:3, vol.)로 정제하여, 48.43 g(91%)의 2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인단-1-온을 갈색을 띤 오일로서 수득하였다.

[0459] $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 에 대한 분석적 계산치: C, 82.10; H, 8.39. 검출치: C, 82.39; H, 8.52.

[0460] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.73 (s, 1H), 7.02 (s, 3H), 7.01 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 3.13 (dd, $J = 17.5$ Hz, $J = 7.8$ Hz, 1H), 2.68-2.57 (m, 1H), 2.44 (dd, $J = 17.5$ Hz, $J = 3.9$ Hz), 2.36 (s, 6H), 1.42 (s, 9H), 1.25 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 208.90, 163.50, 152.90, 143.32, 138.08, 136.26, 132.68, 130.84, 129.08, 127.18, 121.30, 60.52, 42.17, 35.37, 34.34, 30.52, 21.38, 16.40.

[0461] 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴



[0462]

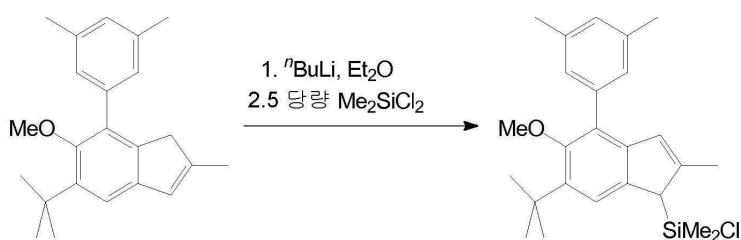
[0463] 8.2 g(217 mmol)의 NaBH_4 를, 5°C로 냉각시킨 300 mL의 THF 중의 48.43 g(143.9 mmol)의 2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인단-1-온의 용액에 가했다. 이어서, 이 혼합물에, 약 7 시간 동안 5°C에서 격렬한 교반 하에 150 mL의 메탄올을 적가하였다. 생성된 혼합물을 증발 건조시키고, 잔사를 500 mL의 디클로로메탄과 500 mL의 2 M HCl 사이에 분배하였다. 유기 상을 분리하고, 수성 상을 추가적으로 100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 증발 건조시켜, 약간 황색을 띤 오일을 수득하였다. 600 mL의 톨루엔 중의 상기 오일의 용액에, 400 mg의 TsOH를 가하고, 이 혼합물을, 단-스타크 헤드를 사용하여 10 분 동안 환류시키고, 이어서 수욕을 사용하여 실온으로 냉각시켰다. 형성된 용액을 10% Na_2CO_3 로 세척하고, 유기 상을

분리하고, 수성 상을 150 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 K_2CO_3 상에서 건조시키고, 이어서 실리카 겔 60(40-63 μm)의 짧은 층에 통과시켰다. 상기 실리카 겔 층을 추가적으로 100 mL의 디클로로메탄로 세척하였다. 합친 유기 용리물을 증발 건조시키고, 생성된 오일을 승온에서 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 45.34 g(98%)의 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴을 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0464] $C_{23}H_{28}O$ 에 대한 분석적 계산치: C, 86.20; H, 8.81. 검출치: C, 86.29; H, 9.07.

[0465] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.20 (s, 1H), 7.08 (br.s, 1H), 6.98 (br.s, 1H), 6.42 (m, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.11 (s, 2H), 2.36 (s, 6H), 2.06 (s, 3H), 1.43 (s, 9H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 154.20, 145.22, 141.78, 140.82, 140.64, 138.30, 137.64, 131.80, 128.44, 127.18, 126.85, 116.98, 60.65, 42.80, 35.12, 31.01, 21.41, 16.65.

[0466] [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일](클로로)디메틸실란

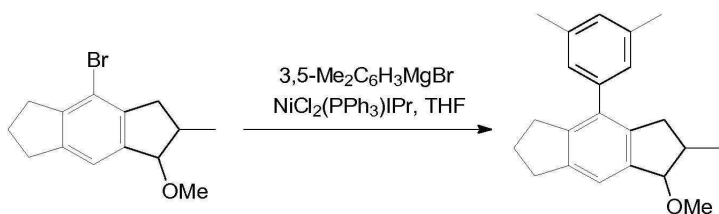


[0467]

[0468] $-50^\circ C$ 로 냉각시킨 150 mL의 에테르 중의 9.0 g(28.08 mmol)의 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴의 용액에, 11.6 mL(28.19 mmol)의 헥산 중 2.43 M $n-BuLi$ 를 한꺼번에 가했다. 생성된 혼합물을 6 시간 동안 실온에서 교반하고, 이어서 수득된 황색 현탁액을 $-60^\circ C$ 로 냉각시키고, 18.1 g(140.3 mmol, 5 당량)의 디클로로디메틸실란을 한꺼번에 가했다. 수득된 용액을 실온에서 밤새도록 교반하고, 이어서 유리 프리트(G 3)을 통해 여과하였다. 여액을 증발 건조시켜, [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일](클로로)디메틸실란을 약간 황색을 띤 오일로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0469] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.38 (s, 1H), 7.08 (s, 2H), 6.98 (s, 1H), 6.43 (s, 1H), 3.53 (s, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.37 (s, 6H), 2.19 (s, 3H), 1.43 (s, 9H), 0.43 (s, 3H), 0.17 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 155.78, 145.88, 143.73, 137.98, 137.56, 137.49, 136.74, 128.32, 127.86, 127.55, 126.64, 120.86, 60.46, 49.99, 35.15, 31.16, 21.41, 17.55, 1.11, -0.58 .

[0470] 1-메톡시-2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센



[0471]

[0472] 2.0 g(2.56 mmol, 1.8 mol%)의 $NiCl_2(PPh_3)IPr$ 및 40.0 g(142.3 mmol)의 4-브로모-1-메톡시-2-메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센의 혼합물에, 200 mL(200 mmol, 1.4 당량)의 3,5-디메틸페닐마그네슘 브로마이드(THF 중 1.0 M)를 가했다. 생성된 용액을 3 시간 동안 환류시키고, 이어서 실온으로 냉각시키고, 400 mL의 물 및 이어서 500 mL의 1.0 M HCl 용액을 가했다. 계속해서, 이 혼합물을 600 mL의 디클로로메탄으로 추출하고, 유기 상을 분리하고, 수성 상을 2x100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 증발 건조시켜, 약간 녹색을 띤 오일을 수득하였다. 생성물을, 실리카 겔 60 상의 플래시-크로마토그래피(40-63 μm ;

용리액: 헥산-디클로로메탄 = 2:1, vol., 이어서 1:2, vol.)로 분리하였다. 이 절차로, 43.02 g(99%)의 1-메톡시-2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센(2개의 부분입체 이성질체들의 혼합물로써)을 무색의 걸쭉한 오일로서 수득하였다.

[0473] $C_{22}H_{26}O$ 에 대한 분석적 계산치: C, 86.23; H, 8.55. 검출치: C, 86.07; H, 8.82.

[0474] 1H NMR ($CDCl_3$), 신-이성질체: δ 7.21 (s, 1H), 6.94 (br.s, 1H), 6.90 (br.s, 2H), 4.48 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 3.43 (s, 3H), 2.94 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.87-2.65 (m, 3H), 2.63-2.48 (m, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.02 (5중향, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.07 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H); 안티-이성질체: δ 7.22 (s, 1H), 6.94 (br.s, 1H), 6.89 (br.s, 2H), 4.38 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.06 (dd, $J = 16.0$ Hz, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.93 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.75 (td, $J = 7.3$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 2H), 2.51-2.40 (m, 1H), 2.34 (s, 6H), 2.25 (dd, $J = 16.0$ Hz, $J = 5.0$ Hz, 1H), 2.01 (5중향, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.11 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$), 신-이성질체: δ 142.69, 142.49, 141.43, 139.97, 139.80, 137.40, 135.46, 128.34, 126.73, 120.09, 86.29, 56.76, 39.43, 37.59, 33.11, 32.37, 25.92, 21.41, 13.73; 안티-이성질체: δ 143.11, 142.72, 140.76, 139.72, 139.16, 137.37, 135.43, 128.29, 126.60, 119.98, 91.53, 56.45, 40.06, 37.65, 33.03, 32.24, 25.88, 21.36, 19.36.

[0475] 4-(3,5-디메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센



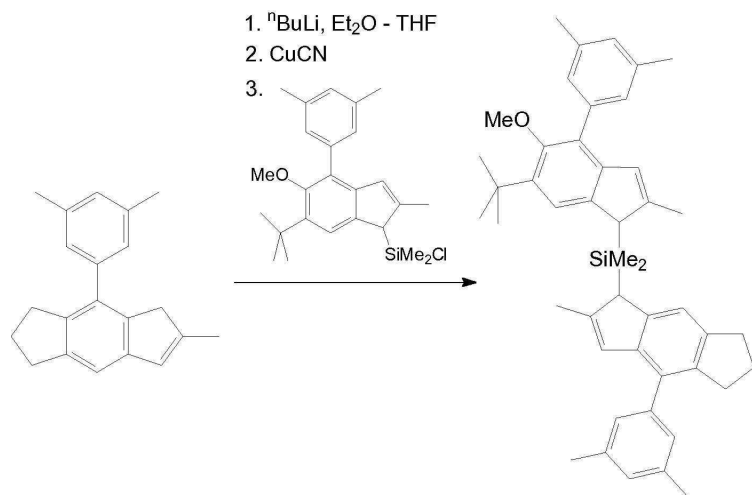
[0476]

[0477] 600 mL의 톨루엔 중의 43.02 g(140.4 mmol)의 1-메톡시-2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센의 용액에, 200 mg의 TsOH를 가하고, 생성된 용액을, 딥-스타크 헤드를 사용하여 15 분 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 200 mL의 10% $NaHCO_3$ 로 세척하였다. 유기 상을 분리하고, 수성 상을 추가적으로 300 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 증발 건조시켜, 연한 오렌지색 오일을 수득하였다. 생성물을, 실리카 겔 60 상의 플래시-크로마토그래피(40-63 μm ; 용리액: 헥산, 이어서 헥산-디클로로메탄 = 10:1, vol.)로 분리하였다. 이 절차로, 35.66 g(93%)의 4-(3,5-디메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센을 약간 황색을 띤 오일로서 수득하였으며, 이는 자발적으로 고화되어, 흰색 덩어리를 형성하였다.

[0478] $C_{21}H_{22}$ 에 대한 분석적 계산치: C, 91.92; H, 8.08. 검출치: C, 91.78; H, 8.25.

[0479] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.09 (s, 1H), 6.98 (br.s, 2H), 6.96 (br.s, 1H), 6.44 (m, 1H), 3.14 (s, 2H), 2.95 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.76 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.35 (s, 6H), 2.07 (s, 3H), 2.02 (5중향, $J = 7.3$ Hz, 2H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 145.46, 144.71, 142.81, 140.17, 139.80, 137.81, 137.50, 134.33, 128.35, 127.03, 126.48, 114.83, 42.00, 33.23, 32.00, 25.87, 21.38, 16.74.

[0480] [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란



[0481]

[0482]

150 mL의 에테르와 20 mL의 THF의 혼합물 중의 7.71 g(28.1 mmol)의 4-(3,5-디메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센의 용액에, 11.6 mL(28.19 mmol)의 hexan 중 2.43 M n -BuLi를 -50°C 에서 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 6 시간 동안 실온에서 교반하고, 이어서 생성된 오렌지색 용액을 -50°C 로 냉각시키고, 150 mg의 CuCN을 가했다. 수득된 혼합물을 -25°C 에서 0.5 시간 동안 교반하고, 이어서 150 mL의 에테르 중의 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일](클로로)디메틸실란(상기 제조됨, 약 28.08 mmol)의 용액을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 실리카 겔 60(40-63 μm)의 패드를 통해 여과하고, 이를 추가적으로 2x50 mL의 디클로로메탄으로 세척하였다. 합친 여액을 감압 하에 증발시켜, 황색 오일을 수득하였다. 생성물을, 실리카 겔 60 상의 플래시-크로마토그래피(40-63 μm ; 용리액: hexan-디클로로메탄 = 10:1, vol., 이어서 5:1, vol.)로 분리하였다. 이 절차로, 11.95 g(65%)의 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(입체 이성질체들의 약 1:1 혼합물로서)을 황색을 띤 유리질 고체로서 수득하였다.

[0483]

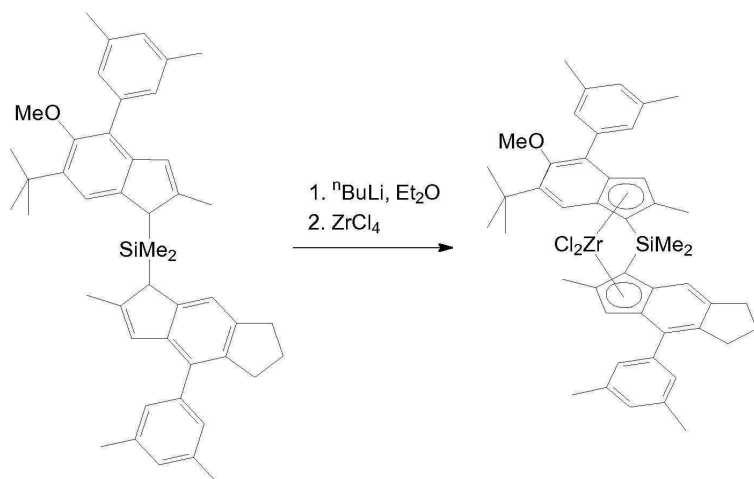
$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{OSi}$ 에 대한 분석적 계산치: C, 84.87; H, 8.36. 검출치: C, 85.12; H, 8.59.

[0484]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.48 및 7.33 (2s, 합계 1H), 7.26-7.18 (m, 1H), 7.16-7.07 (m, 2H), 7.04-6.95 (m, 4H), 6.51 및 6.45 (2s, 합계 2H), 3.69 및 3.65 (2s, 합계 2H), 3.28 및 3.26 (2s, 합계 3H), 3.01-2.74 (m, 4H), 2.38 및 2.37 (2s, 합계 12H), 2.20 및 2.15 (2s, 합계 6H), 2.09-1.97 (m, 2H), 1.43 및 1.42 (2s, 합계 9H), -0.17, -0.18, -0.19 및 -0.24 (4s, 합계 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 155.29, 147.45, 147.39, 145.99, 145.75, 143.93, 143.90, 143.72, 143.69, 142.06, 142.01, 140.08, 140.06, 139.46, 139.37, 139.26, 139.03, 139.00, 138.24, 137.50, 137.34, 137.07, 136.99, 130.39, 128.23, 128.14, 127.92, 127.50, 127.46, 127.26, 126.12, 126.05, 125.99, 125.94, 120.55, 120.51, 118.46, 118.27, 60.49, 47.33, 46.86, 46.76, 35.14, 33.33, 33.28, 32.18, 31.26, 31.21, 25.95, 25.91, 21.44, 17.96, 17.88, -5.27, -5.39, -5.50, -5.82.

[0485]

안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인덴-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드



[0486]

[0487]

-50℃로 냉각시킨 200 mL의 에테르 중의 11.95 g(18.36 mmol)의 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(상기 제조됨)의 용액에, 15.1 mL(35.7 mmol)의 헥산 중 2.43 M $n\text{BuLi}$ 을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 3 시간 동안 실온에서 교반하고, 이어서 생성된 적색 용액을 -78℃로 냉각시키고, 4.28 g(18.37 mmol)의 ZrCl_4 를 가했다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 실온에서 교반하여, 연한 오렌지색 침전물을 갖는 적색 용액을 수득하였다. 이 혼합물을 증발 건조시켰다. 잔사를 250 mL의 뜨거운 톨루엔으로 처리하고, 형성된 현탁액을 유리 프릿(G4)을 통해 여과하였다. 여액을 40 mL로 증발시켰다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 적색 분말을 수집하고, 10 mL의 차가운 톨루엔으로 세척하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 0.6 g의 신-지르코센을 수득하였다. 모액을 약 35 mL로 증발시키고, 이 따뜻한 용액에 15 mL의 n-헥산을 가했다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 적색 분말을 수집하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 3.49 g의 신-지르코센을 수득하였다. 모액을 약 20 mL로 증발시키고, 이 따뜻한 용액에 30 mL의 n-헥산을 가했다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 황색 분말을 수집하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 약 2%의 신-이성질체로 오염된 4.76 g의 안티-지르코센을 톨루엔과의 용매화물(x 0.6 톨루엔)로서 수득하였다. 이에 따라, 상기 합성에서 단리된 신- 및 안티-지르코센의 총 수율은 8.85 g(59%)이었다.

[0488]

안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인덴-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드:

[0489]

$\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{OSiZr} \times 0.6\text{C}_7\text{H}_8$ 에 대한 분석적 계산치: C, 69.59; H, 6.61. 검출치: C, 69.74; H, 6.68.

[0490]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.47 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.37-7.03 (m, 4H), 6.95 (s, 2H), 6.71 (s, 1H), 6.55 (s, 1H), 3.43 (s, 3H), 3.03-2.96 (m, 2H), 2.96-2.87 (m, 1H), 2.87-2.76 (m, 1H), 2.34 및 2.33 (2s, 합계 12H), 2.19 및 2.18 (2s, 합계 6H), 2.06-1.94 (m, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.28 (s, 3H), 1.27 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 159.73, 144.59, 143.99, 143.00, 138.26, 137.84, 137.59, 136.80, 135.35, 133.85, 133.63, 132.95, 132.52, 128.90, 128.80, 127.40, 126.95, 126.87, 126.65, 122.89, 121.61, 121.53, 120.82, 117.98, 81.77, 81.31, 62.62, 35.73, 33.20, 32.12, 30.37, 26.49, 21.47, 21.38, 18.40, 18.26, 2.64, 2.54.

[0491]

신-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인덴-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드:

[0492]

$\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$ 에 대한 분석적 계산치: C, 68.11; H, 6.46. 검출치: C, 68.37; H, 6.65.

[0493]

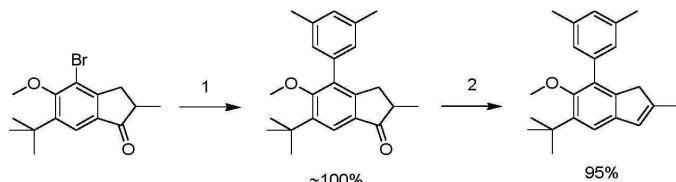
^1H NMR (CDCl_3): δ 7.51 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.36-6.99 (m, 4H), 6.95 (s, 2H), 6.60 (s, 1H), 6.44 (s, 1H), 3.27 (s, 3H), 2.91-2.75 (m, 4H), 2.38 및 2.34 (2s, 합계 18H), 1.99-1.87 (m, 1H), 1.87-1.74 (m, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.36 (s, 9H), 1.19 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 158.74, 143.41, 142.84, 142.31, 138.30, 137.77, 137.55, 136.85, 135.87, 135.73, 134.99, 134.75, 131.64, 128.83, 128.76, 127.97,

127.32, 126.82, 126.22, 123.91, 121.35, 121.02, 120.85, 118.56, 83.47, 83.08, 62.32, 35.53, 33.33, 31.96, 30.33, 26.53, 21.45 (2개의 공명), 18.56, 18.43, 2.93, 2.65.

[0494] MC-IE2의 대안적 합성

[0495] 2-메틸-4-브로모-5-메톡시-6-3급-부틸-인단-1-온을 전술된 바와 같이 수득하였다.

[0496] 2-메틸-4-브로모-5-메톡시-6-3급-부틸-인단-1-온으로부터 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴의 1-포트 합성



[0497]

[0498] 단계 1: 2 mol% $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$, 2-MeTHF, 환류 하에 7 시간

[0499] 2-메틸-4-브로모-5-메톡시-6-3급-부틸-인단-1-온(15.75 g, 50.61 mmol), (3,5-디메틸페닐)보론산(9.5 g, 63.34 mmol, 1.25 당량), Na_2CO_3 (14.5 g, 137 mmol), $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (0.51 g, 1 mmol), 66 mL의 물 및 165 mL의 2-메틸테트라하이드로푸란의 혼합물을 7 시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 유기 상을 분리하고, K_2CO_3 상에서 건조시키고, 생성된 용액을 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

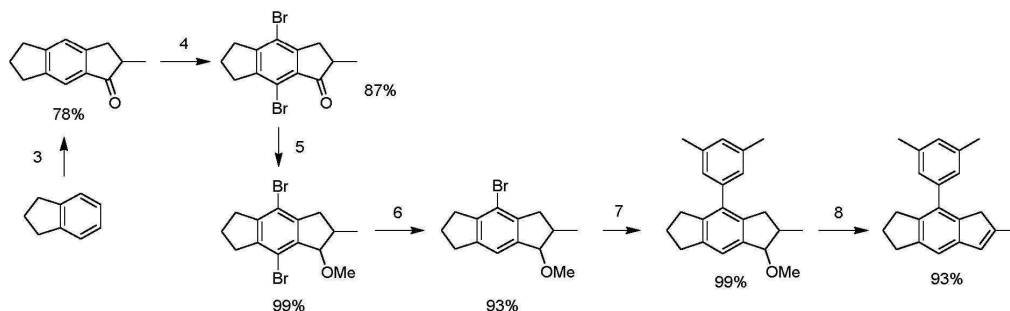
[0500] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.73 (s, 1H), 7.02 (s, 3H), 7.01 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 3.13 (dd, $J = 17.5$ Hz, $J = 7.8$ Hz, 1H), 2.68-2.57 (m, 1H), 2.44 (dd, $J = 17.5$ Hz, $J = 3.9$ Hz), 2.36 (s, 6H), 1.42 (s, 9H), 1.25 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 208.90, 163.50, 152.90, 143.32, 138.08, 136.26, 132.68, 130.84, 129.08, 127.18, 121.30, 60.52, 42.17, 35.37, 34.34, 30.52, 21.38, 16.40

[0501] 단계 2: a) NaBH_4 /2-MeTHF/MeOH; b) 환류 하에 TsOH/톨루엔

[0502] NaBH_4 (5.2 g, 138 mmol)를, 5°C로 냉각시킨 165 mL의 2-메틸테트라하이드로푸란 중의 2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-인단-1-온의 상기 용액에 가했다. 계속해서, 이 혼합물에, 80 mL의 메탄올을 약 7 시간 동안 5°C에서 적가하였다. 생성된 혼합물을 증발 건조시키고, 300 mL의 디클로로메탄 및 300 mL 물을 잔사에 가하고, 이로써 수득된 혼합물을 2 M HCl로 약 pH 6.5로 산성화시켰다. 유기 상을 분리하고, 수성 상을 추가적으로 100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 실리카 겔 60의 패드(약 200 mL)(40-63 μm ; 용리액: 디클로로메탄)에 통과시켰다. 수득된 용리물을 증발 건조시켜, 약간 갈색을 띤 오일을 수득하였다. 200 mL의 톨루엔 중의 상기 오일의 용액에, 200 mg의 TsOH를 가했다. 이 혼합물을, 딥-스타크 헤드를 사용하여 10 분 동안 환류시키고, 이어서 수욕을 사용하여 실온으로 냉각시켰다. 형성된 용액을 10% Na_2CO_3 로 세척하고, 유기 상을 분리하고, 수성 상을 50 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 K_2CO_3 상에서 건조시키고, 이어서 증발 건조시켰다. 잔사를 100 mL의 n-헥산에 용해시키고, 수득된 용액을 실리카 겔 60의 패드(약 200 mL)(40-63 μm ; 용리액: 디클로로메탄)에 통과시켰다. 상기 실리카 겔 층을 추가적으로 40 mL의 n-헥산으로 세척하였다. 합친 유기 용리물을 증발 건조시키고, 생성된 오일을 승온에서 진공 중에서 건조시켜, 15.35 g(95%)의 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인덴을 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0503] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.20 (s, 1H), 7.08 (br.s, 1H), 6.98 (br.s, 1H), 6.42 (m, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.11 (s, 2H), 2.36 (s, 6H), 2.06 (s, 3H), 1.43 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 154.20, 145.22, 141.78, 140.82, 140.64, 138.30, 137.64, 131.80, 128.44, 127.18, 126.85, 116.98, 60.65, 42.80, 35.12, 31.01, 21.41, 16.65.

[0504] 4-(3,5-디메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센의 합성



[0505]
[0506] 단계 3 내지 6은 특허 문헌(예를 들면, W02015/158790)을 따랐다.

[0507] 단계 7:

[0508] 200 mL(200 mmol, 1.4 당량)의 3,5-디메틸페닐마그네슘 브로마이드(THF 중 1.0 M)를, 2.0 g(2.56 mmol, 1.8 mol%)의 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 및 40.0 g(142.3 mmol)의 1-메톡시-2-메틸-4-브로모-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센의 혼합물에 가했다. 생성된 용액을 3 시간 동안 환류시키고, 이어서 실온으로 냉각시키고, 400 mL의 물 및 이어서 500 mL의 1.0 M HCl 용액을 가했다. 이어서, 이 혼합물을 600 mL의 디클로로메탄으로 추출하고, 유기 상을 분리하고, 수성 상을 2X100 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 증발 건조시켜, 약간 녹색을 띤 오일을 수득하였다. 생성물을, 실리카 겔 60 상의 플래시-크로마토그래피(40-63 μm ; 용리액: 헥산-디클로로메탄 = 2:1, vol., 이어서 1:2, vol.)로 분리하였다. 이 절차로, 43.02 g(99%)의 1-메톡시-2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센(2개의 부분입체 이성질체들의 혼합물로서)을 무색의 걸쭉한 오일로서 수득하였다.

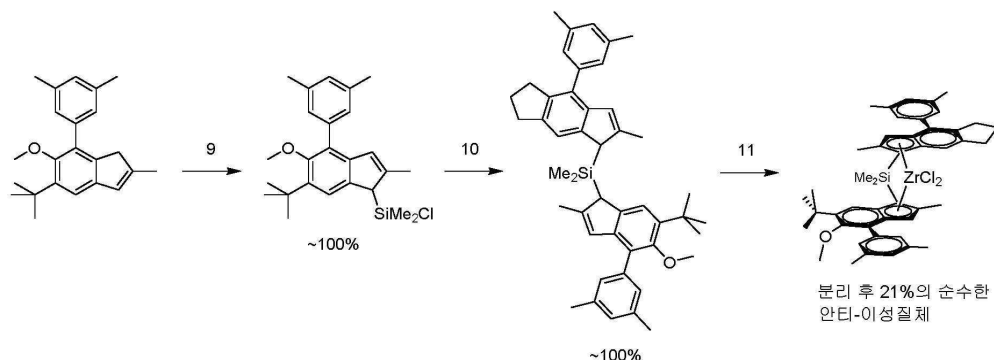
[0509] ^1H NMR (CDCl_3), 신-이성질체: δ 7.21 (s, 1H), 6.94 (br.s, 1H), 6.90 (br.s, 2H), 4.48 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 3.43 (s, 3H), 2.94 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.87-2.65 (m, 3H), 2.63-2.48 (m, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.02 (5중향, J = 7.5 Hz, 2H), 1.07 (d, J = 6.7 Hz, 3H); 안티-이성질체: δ 7.22 (s, 1H), 6.94 (br.s, 1H), 6.89 (br.s, 2H), 4.38 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.06 (dd, J = 16.0 Hz, J = 7.5 Hz, 1H), 2.93 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.75 (td, J = 7.3 Hz, J = 3.2 Hz, 2H), 2.51-2.40 (m, 1H), 2.34 (s, 6H), 2.25 (dd, J = 16.0 Hz, J = 5.0 Hz, 1H), 2.01 (5중향, J = 7.3 Hz, 2H), 1.11 (d, J = 7.1 Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3), 신-이성질체: δ 142.69, 142.49, 141.43, 139.97, 139.80, 137.40, 135.46, 128.34, 126.73, 120.09, 86.29, 56.76, 39.43, 37.59, 33.11, 32.37, 25.92, 21.41, 13.73; 안티-이성질체: δ 143.11, 142.72, 140.76, 139.72, 139.16, 137.37, 135.43, 128.29, 126.60, 119.98, 91.53, 56.45, 40.06, 37.65, 33.03, 32.24, 25.88, 21.36, 19.36.

[0510] 단계 8:

[0511] TsOH(200 mg)를, 600 mL의 톨루엔 중의 43.02 g(140.4 mmol)의 1-메톡시-2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센의 용액에 가하고, 생성된 용액을, 딘-스타크 헤드를 사용하여 15 분 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 200 mL의 10% NaHCO_3 로 세척하였다. 유기 상을 분리하고, 수성 상을 추가적으로 300 mL의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 증발 건조시켜, 연한 오렌지색 오일을 수득하였다. 생성물을, 실리카 겔 60 상의 플래시-크로마토그래피(40-63 μm ; 용리액: 헥산, 이어서 헥산-디클로로메탄 = 10:1, vol.)로 분리하였다. 이 절차로, 35.66 g(93%)의 4-(3,5-디메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센을 약간 황색을 띤 오일로서 수득하였으며, 이는 자발적으로 고화되어, 흰색 덩어리를 형성하였다.

[0512] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.09 (s, 1H), 6.98 (br.s, 2H), 6.96 (br.s, 1H), 6.44 (m, 1H), 3.14 (s, 2H), 2.95 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.76 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.35 (s, 6H), 2.07 (s, 3H), 2.02 (5중향, J = 7.3 Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 145.46, 144.71, 142.81, 140.17, 139.80, 137.81, 137.50, 134.33, 128.35, 127.03, 126.48, 114.83, 42.00, 33.23, 32.00, 25.87, 21.38, 16.74

[0513] MC-IE2의 합성



[0514]

[0515] 단계 9: a) $n\text{Bu}_2\text{O}$ 중 $n\text{BuLi}$, -5°C ; b) 5 당량의 Me_2SiCl_2 , THF, -30°C .

[0516]

핵산 중 $n\text{BuLi}$ (2.43 M, 20.2 mL, 49.09 mmol)를, -5°C 로 냉각시킨 250 mL의 디- n -부틸 에테르 중의 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인텐 (15.69 g, 48.96 mmol)의 용액에 한꺼번에 가했다. 생성된 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 다량의 침전물(이는, 효과적인 교반을 어렵게 만들)을 갖는 형성된 백색 현탁액을 -30°C 로 냉각시키고, THF(8 mL, 7.11 g, 즉, 출발 인텐에 대한 THF의 약 2.01 비가 사용됨)를 가하여, 투명한 오렌지색 용액을 수득하였다. 이 용액을 -30°C 로 냉각시키고, 이어서 디클로로디메틸실란(31.6 g, 244.9 mmol, 5 당량)을 한꺼번에 가했다. 수득된 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하고, 이어서 유리 프리트(G3)을 통해 여과하였다. 여액을 증발 건조시켜, [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인텐-1-일]클로로디메틸실란(디- n -부틸 에테르의 일부 제거가 어려운 불순물 함유)을 약간 황색을 띤 오일로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0517]

단계 10:

[0518]

핵산 중 $n\text{BuLi}$ (2.43 M, 20.1 mL, 48.84 mmol)를, 디- n -부틸 에테르(200 mL)와 THF(8 mL, 7.11 g, 즉, 출발 인텐에 대한 THF의 약 2.02 비)의 혼합물 중의 4-(3,5-디메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센 (13.43 g, 48.94 mmol)의 용액에 -10°C 에서 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하여, 오렌지색 현탁액을 수득하였다. 이 현탁액에, 120 mL의 디- n -부틸 에테르 중의 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인텐-1-일]클로로디메틸실란(상기 제조된 바와 같음, 약 48.96 mmol)의 용액을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하였다.

[0519]

단계 11:

[0520]

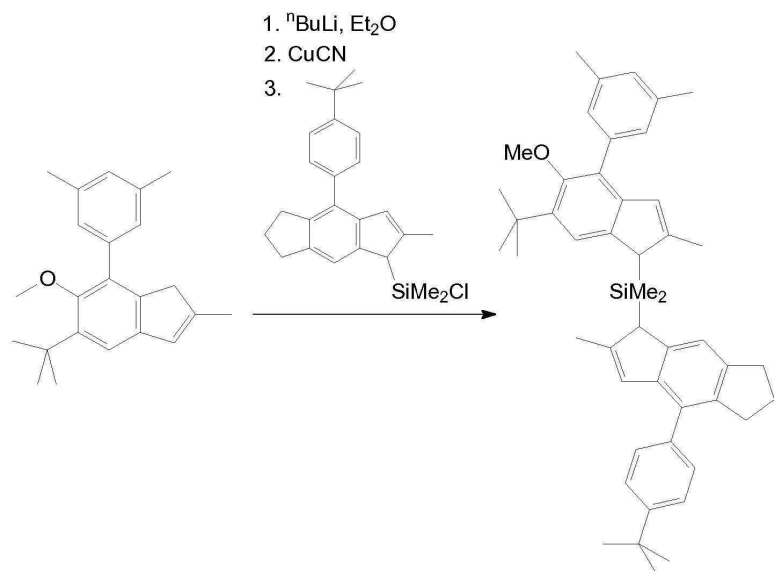
핵산 중 $n\text{BuLi}$ (2.43 M, 11.6 mL, 28.19 mmol)를, -30°C 로 냉각시킨 190 mL의 디- n -부틸 에테르 중의 9.16 g(14.07 mmol)의 [6-3급-부틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인텐-1-일][4-(3,5-디메틸페닐)-2-메틸-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란의 용액에 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 실온에서 4 시간 동안 교반하고, 이어서 생성된 루비색 용액을 -30°C 로 냉각시키고(일부 황색 침전물일 형성됨), 이어서 ZrCl_4 (3.28 g, 14.08 mmol)를 가했다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 실온에서 교반하여, 연한 오렌지색 침전물을 갖는 적색 용액을 수득하였다. 이 침전물을 여과하고(G4), 이어서 진공 중에서 건조시켜, 4.7 g의 신-복합체와 LiCl의 혼합물을 수득하였다(이에 따라, 신-복합체의 조절된 순 중량은 3.51 g이었다). 점성 오일이 수득될 때까지 여액을 증발시키고, 이어서 이를 40 mL의 n -핵산으로 마쇄하였다. 수득된 현탁액을 유리 그릇(G3)을 통해 여과하고, 이렇게 수득된 침전물을 진공 하에 건조시켰다. 이 절차로, 3.5 g의 순수한 안티-지르코센 다이클로라이드(D69)를 황색 분말로서 수득하였다. 상기 용액으로부터 침전된 황색 분말을 밤새도록 -25°C 에서 수집하고, 진공 하에 건조시켰다. 이 절차로, 5%의 이의 신-이성질체로 오염된 1.85 g의 안티-지르코센을 수득하였다. 이에 따라, 상기 합성에서 단리된 신- 및 안티-지르코센의 총 수율은 8.86 g(78%)이었다.

[0521]

MC-IE3의 합성

[0522]

[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인텐-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란



[0523]

[0524]

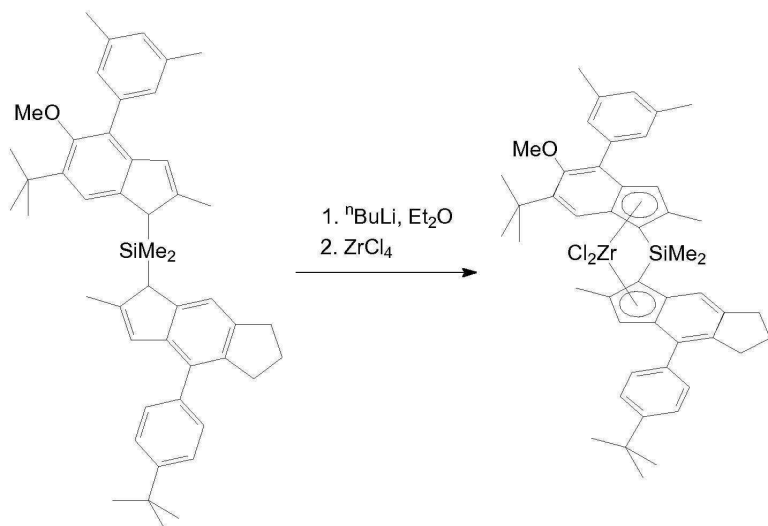
150 mL의 에테르 중의 7.87 g(24.56 mmol)의 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디메틸페닐)-1H-인텐의 용액에, 10.1 mL(24.54 mmol)의 헥산 중 2.43 M $n\text{BuLi}$ 를 -50°C 에서 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 다량의 황색 침전물을 갖는 생성된 황색 용액을 -50°C 로 냉각시키고(이때, 침전물이 완전히 사라짐), 150 mg의 CuCN 을 가했다. 수득된 혼합물을 -25°C 에서 0.5 시간 동안 교반하고, 이어서 150 mL의 에테르 중의 9.70 g(24.55 mmol)의 2-메틸-[4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일](클로로)디메틸실란의 용액을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 실리카 겔 60(40-63 μm)의 패드를 통해 여과하고, 이를 추가적으로 2x50 mL의 디클로로메탄으로 세척하였다. 합친 여액을 감압하에 증발시키고, 잔사를 승온에서 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 16.2 g(97%)의 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인텐-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(NMR에 의하면 95% 초과 순도, 입체 이성질체들의 대략 1:1 혼합물)을 황색을 띤 유리질 고체로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0525]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.49 (s, 0.5H), 7.47-7.42 (m, 2H), 7.37-7.32 (m, 2.5H), 7.25 (s, 0.5H), 7.22 (s, 0.5H), 7.15-7.09 (m, 2H), 7.01-6.97 (m, 1H), 6.57, 6.56 및 6.45 (3s, 합계 2H), 3.70, 3.69, 3.67 및 3.65 (4s, 합계 2H), 3.28 및 3.27 (2s, 합계 3H), 3.01-2.79 (m, 4H), 2.38 (s, 6H), 2.19, 2.16 및 2.13 (3s, 합계 6H), 2.07-2.00 (m, 2H), 1.43 및 1.41 (2s, 합계 9H), 1.38 (s, 9H), -0.18, -0.19, -0.20 및 -0.23 (4s, 합계 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 155.30, 155.27, 149.14, 149.10, 147.45, 147.38, 146.01, 145.77, 143.98, 143.92, 143.73, 143.68, 142.13, 142.09, 139.51, 139.41, 139.26, 139.23, 139.19, 139.15, 138.22, 137.51, 137.08, 137.05, 136.98, 130.05, 130.01, 129.11, 128.22, 127.90, 127.48, 127.44, 126.18, 126.13, 125.97, 125.92, 124.82, 120.55, 120.49, 118.50, 118.27, 60.54, 60.50, 47.34, 47.33, 46.87, 46.72, 35.14, 34.54, 33.34, 33.28, 32.30, 31.44, 31.25, 31.20, 26.02, 26.01, 21.45, 17.95, 17.87.

[0526]

안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인텐-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드



[0527]

[0528]

-50℃로 냉각시킨 250 mL의 에테르 중의 16.2 g(23.86 mmol)의 [2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(상기 제조됨)의 용액에, 19.7 mL(47.87 mmol)의 헥산 중 2.43 M $n\text{BuLi}$ 을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 실온에서 4 시간 동안 교반하고, 이어서 생성된 적색 용액을 -50℃로 냉각시키고, 5.57 g(23.9 mmol)의 ZrCl_4 를 가했다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 실온에서 교반하여, 오렌지색 침전물을 갖는 적색 용액을 수득하였다. 이 혼합물을 증발 건조시켰다. 잔사를 150 mL의 뜨거운 톨루엔으로 처리하고, 형성된 현탁액을 유리 프리트(G4)을 통해 여과하였다. 여액을 50 mL로 증발시키고, 이어서 20 mL의 n-헥산을 가했다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 오렌지색 결정을 수집하고, 10 mL의 차가운 톨루엔으로 세척하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 5.02 g(25%)의 안티-지르코센을, 톨루엔과의 용매화물(x 0.75 톨루엔)로서 수득하였다. 모액을 약 30 mL로 증발시키고, 30 mL의 n-헥산을 가했다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 오렌지색 분말을 수집하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 6.89 g(34%)의 안티- 및 신-지르코노센의 약 3:7 혼합물을 수득하였다. 이에 따라, 상기 합성에서 단리된 rac-지르코센의 총 수율은 11.91 g(60%)이었다.

[0529]

안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드:

[0530]

$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{Osizr} \times 0.75\text{C}_7\text{H}_8$ 에 대한 분석적 계산치: C, 70.42; H, 6.88. 검출치: C, 70.51; H, 6.99.

[0531]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.63-7.03 (매우 br.s, 2H), 7.59-7.51 (br.m, 2H), 7.51-7.42 (m, 4H), 6.98 (s, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 3.46 (s, 3H), 3.11-3.04 (m, 1H), 3.04-2.93 (m, 2H), 2.88-2.81 (m, 1H), 2.36 (s, 6H), 2.22 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.12-1.94 (m, 2H), 1.41 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 1.32 (s, 3H), 1.31 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 159.78, 149.90, 144.67, 144.07, 143.07, 136.75, 135.44, 135.40, 133.97, 133.51, 132.90, 132.23, 128.84, 128.76, 127.34, 127.01, 126.73, 125.28, 125.17, 122.89, 121.68, 121.59, 120.84, 117.94, 81.60, 81.26, 62.61, 35.73, 34.60, 33.20, 32.17, 31.36, 30.34, 26.56, 21.40, 18.41, 18.26, 2.65, 2.54.

[0532]

MC-IE4의 합성

[0533] 클로로[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란

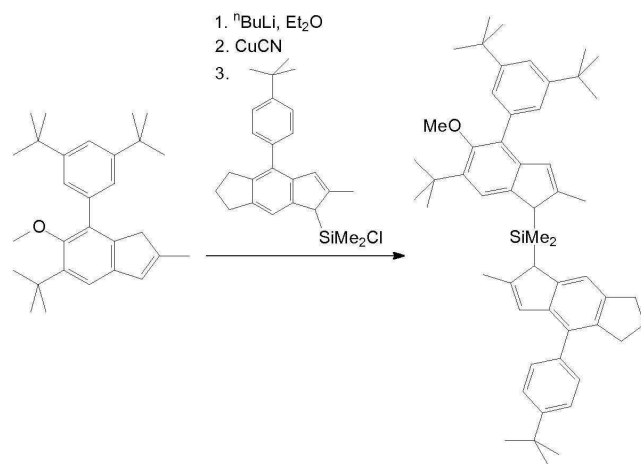


[0534]

[0535] 헥산 중 n -BuLi(2.43 M, 16.9 mL, 41.07 mmol)를, -50°C 로 냉각시킨 200 mL의 에테르 중의 12.43 g(41.1 mmol)의 4-(4-3급-부틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센의 용액에 한꺼번에 가했다. 생성된 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 생성된 황색 슬러리(다량의 황색 침전물을 갖는 연한 오렌지색 용액)를 -50°C 로 냉각시키고, 냉각 동안 침전물을 완전히 용해시켜, 오렌지색 용액을 형성하고, 26.5 g(205 mmol, 5 당량)의 디클로로디메틸실란을 한꺼번에 가했다. 수득된 용액을 실온에서 밤새도록 교반하고, 이어서 유리 그릿(G3)을 통해 여과하고, 상기 플라스크 및 필터 케이크를 50 mL의 톨루엔으로 세척하였다. 여액을 증발 건조시켜, 16 g(99%)의 클로로[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란을 약간 황색을 띤 오일로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0536] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.47-7.41 (m, 2H), 7.34-7.27 (m, 3H), 6.56 (s, 1H), 3.56 (s, 1H), 3.05-2.78 (m, 4H), 2.20 (s, 3H), 2.04 (5중항, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.38 (s, 9H), 0.44 (s, 3H), 0.18 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 149.27, 144.42, 142.14, 141.40, 139.94, 139.83, 136.84, 130.18, 129.07, 126.87, 124.86, 118.67, 49.76, 34.55, 33.26, 32.31, 31.43, 26.00, 17.60, 1.17, -0.60

[0537] [2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란



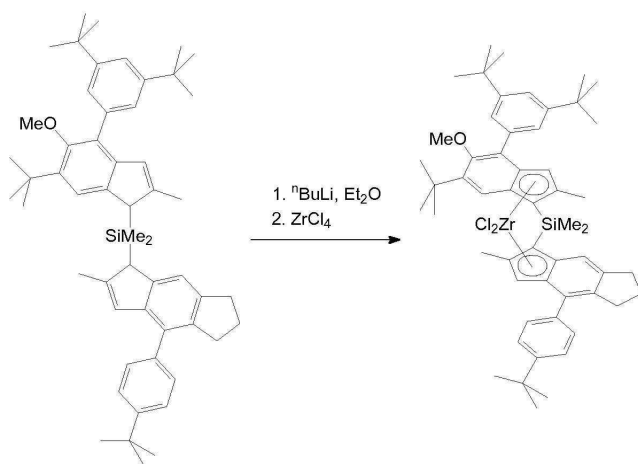
[0538]

[0539] 헥산 중 n -BuLi(2.43 M, 13.8 mL, 33.53 mmol)를 200 mL의 에테르 중의 13.55 g(33.49 mmol)의 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디-3급-부틸페닐)-1H-인덴의 용액에 -50°C 에서 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 5시간 동안 실온에서 교반하고, 이어서 다량의 황색 침전물을 갖는 생성된 오렌지색 슬러리를 -50°C 로 냉각시키고, 150 mg의 CuCN을 가했다. 수득된 혼합물을 -25°C 에서 0.5 시간 동안 교반하고, 이어서 150 mL의 에테르 중의 13.23 g(33.49 mmol)의 클로로[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란의 용액을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 실리카 겔 60(40-63 μm)의 패드를 통해 여과하고, 이를 추가적으로 2 X 50 mL의 디클로로메탄으로 세척하였다. 합친 여액을 감압 하에 증발시키고, 생성물을, 실리카 겔 60 상의 플래시-크로마토그래피(40-63 μm ; 용리액: 헥산-디클로로메탄 = 10:1, 이어서 3:1 vol)로 분리하였다. 이 절차로, 18.4 g(72%)의 [2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][4-(4-3급-부틸페닐)-2-메틸-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(NMR에 의하면 95% 초과 순도, 입체 이성질체들의 약 1:1 혼합물)을 황색을 띤 유리로 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 사용

하였다.

[0540] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.52-7.40 (m, 3H), 7.40-7.30 (m, 4H), 7.27 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.57, 6.52 및 6.51 (3s, 합계 2H), 3.71, 3.69 및 3.66 (3s, 합계 2H), 3.20 및 3.19 (2s, 합계 3H), 3.02-2.77 (m, 4H), 2.20, 2.18 및 2.16 (3s, 합계 6H), 2.09-1.97 (m, 2H), 1.43 및 1.42 (2s, 합계 9H), 1.38 및 1.37 (2s, 합계 27H), -0.18, -0.19 및 -0.23 (3s, 합계 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 155.49, 150.23, 149.15, 149.11, 147.36, 147.29, 146.04, 145.83, 143.99, 143.70, 142.15, 142.10, 139.53, 139.42, 139.24, 139.18, 139.13, 137.21, 137.17, 137.10, 130.07, 130.02, 129.13, 128.06, 126.18, 124.82, 124.72, 120.46, 120.40, 119.84, 118.54, 118.31, 60.08, 47.29, 46.92, 46.80, 35.17, 34.86, 34.54, 33.31, 32.31, 31.57, 31.46, 31.23, 31.19, 26.01, 18.08, 18.04, 17.99, 17.88, -5.30, -5.57, -5.62, -5.84.

[0541] 안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5,6,7-트라이하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드 MC-IE4



[0542]

[0543] 헥산 중 $n\text{-BuLi}$ (2.43 M, 19.9 mL, 48.36 mmol)를, -60°C 로 냉각시킨 200 mL의 에테르 중의 18.4 g (24.11 mmol)의 [2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(상기 제조된 바와 같음)의 용액에 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 생성된 오렌지색 슬러리를 -60°C 로 냉각시키고, 5.62 g (24.12 mmol)의 ZrCl_4 를 가했다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 실온에서 교반하여, 소량의 침전물을 갖는 적색 용액을 수득하였다. 이 혼합물을 증발 건조시켰다. 잔사를 150 mL의 톨루엔과 함께 가열하고, 형성된 현탁액을 유리 프리트(G4)을 통해 여과하였다. 여액을 80 mL로 증발시키고, 이어서 20 mL의 n-헥산을 가했다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 오렌지색 분말을 수집하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 약 2%의 안티-이성질체로 오염된 6.02 g (27%)의 신-지르코센을, 톨루엔과의 용매화물(x 1 PhMe)로서 수득하였다. 모액을 약 30 mL로 증발시키고, 30 mL의 n-헥산을 가했다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 오렌지색 분말을 수집하고, 진공 하에 건조시켰다. 이 절차로, 약 8%의 안티-이성질체로 오염된 1.38 g (6%)의 신-지르코센을, 톨루엔과의 용매화물(x 1 PhMe)로서 수득하였다. 모액을 오일 상태로 증발시키고, 이 오일을 50 mL의 n-헥산에 용해시켰다. 2일에 걸쳐 -30°C 에서 상기 용액으로부터 침전된 황색 분말을 수집하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 약 3%의 신-이성질체로 오염된 7.3 g (33%)의 안티-지르코센을 수득하였다. 이에 따라, 상기 합성에서 분리된 안티- 및 신-지르코노센의 총 수율은 14.7 g (66%)이었다.

[0544] 약 3%의 신-이성질체로 오염된 7.3 g (33%)의 안티-지르코센을 추가적으로 15 mL의 톨루엔과 30 mL의 n-헥산의 뜨거운 혼합물로부터 재결정화시켰다. 연한 오렌지색의 침전된 결정을 밤새도록 실온에서 수집하고, 진공 하에 건조시켰다. 이 절차로, 4.6 g의 순수한 안티-지르코센을 톨루엔과의 용매화물(x 0.8 PhMe)로서 수득하였다.

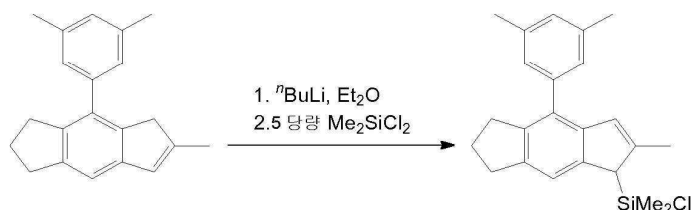
[0545] 안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인덴-1-일][2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5,6,7-트라이하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드:

[0546] $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{OSiZr} \times 0.8\text{C}_7\text{H}_8$ 에 대한 분석적 계산치: C, 71.80; H, 7.52. 검출치: C, 72.04; H, 7.75.

[0547] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.60–7.30 (신호들의 세트, 합계 9H), 6.73 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 3.33 (s, 3H), 3.16–3.02 (m, 1H), 3.02–2.88 (m, 2H), 2.88–2.77 (m, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.11–1.91 (m, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.34 (s, 9H), 1.33 (s, 18H), 1.29 (s, 3H), 1.28 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 160.02, 149.90, 144.69, 143.96, 143.05, 135.95, 135.51, 135.40, 133.99, 133.72, 132.85, 132.16, 128.80, 127.54, 126.97, 125.16, 124.25, 122.74, 121.76, 121.12, 120.68, 120.45, 117.96, 81.85, 81.23, 62.26, 35.77, 34.96, 34.61, 33.18, 32.14, 31.56, 31.38, 30.32, 26.53, 18.39 (2개의 공명), 2.66, 2.61.

[0548] **MC-IE5의 합성**

[0549] 클로로[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란

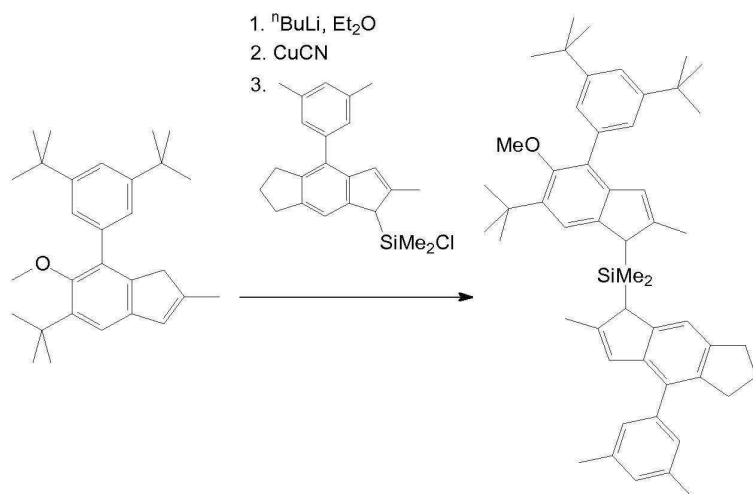


[0550]

[0551] 헥산 중 $n\text{-BuLi}$ (2.43 M, 12.6 mL, 30.62 mmol)를, -50°C 로 냉각시킨 150 mL의 에테르와 10 mL의 THF의 혼합물 중의 8.4 g (30.61 mmol)의 4-(3,5-디메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센의 용액에 한꺼번에 가했다. 생성된 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 수득된 적색 용액을 -50°C 로 냉각시키고, 19.8 g (153.4 mmol, 5.01 당량)의 디클로로디메틸실란을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하고, 이어서 유리 그릿(G3)을 통해 여과하고, 상기 플라스크 및 필터 케이크를 50 mL의 톨루엔으로 세척하였다. 여액을 증발 건조시켜, 11.3 g (약 100%)의 클로로[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란을 적색을 띤 오일로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0552] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.29 (s, 1H), 6.97 (s, 3H), 6.50 (m, 1H), 3.55 (s, 1H), 3.06–2.72 (m, 4H), 2.37 (s, 6H), 2.20 (s, 3H), 2.04 (5중항, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.43 (s, 3H), 0.19 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 144.39, 142.06, 141.36, 139.81, 139.78, 137.40, 130.49, 128.24, 127.20, 126.80, 118.65, 49.74, 33.25, 32.20, 25.93, 21.43, 17.63, 1.16, -0.53 .

[0553] [2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란



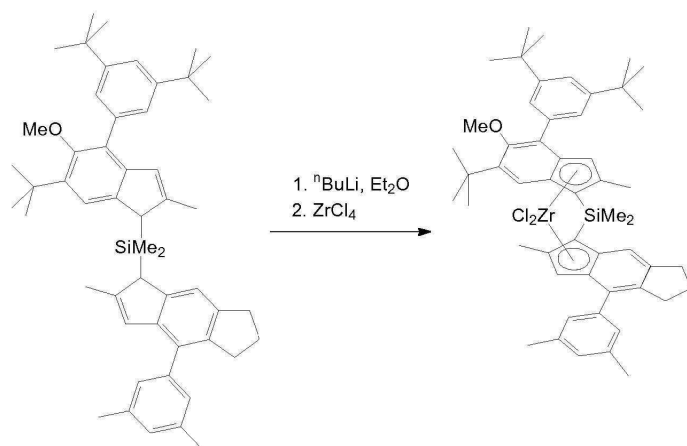
[0554]

[0555] 헥산 중 $n\text{-BuLi}$ (2.43 M, 12.6 mL, 30.62 mmol)를, 200 mL의 에테르 중의 12.39 g (30.62 mmol)의 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(3,5-디-3급-부틸페닐)-1H-인덴의 용액에 -50°C 에서 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 생성된 황색 슬러리를 -50°C 로 냉각시키고, 150 mg의 CuCN을 가했다. 수득된 혼합

물을 -25℃에서 0.5 시간 동안 교반하고, 이어서 150 mL의 에테르 중의 11.3 g(30.61 mmol)의 클로로[2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(상기 제조된 바와 같음)의 용액을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 20시간 동안 실온에서 교반하고, 이어서 실리카 겔 60(40-63 μm)의 패드를 통해 여과하고, 이를 추가적으로 2x50 mL의 디클로로메탄으로 세척하였다. 합친 여액을 감압 하에 증발시켜, 22.34 g(99%)의 [2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인텐-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란을 오렌지색 유리로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0556]

안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-인텐-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5,6,7-트라이하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드 MC-IE5



[0557]

[0558]

핵산 중 $n\text{-BuLi}$ (2.43 M, 25 mL, 60.75 mmol)를, -50℃로 냉각시킨 250 mL의 에테르 중의 22.34 g(30.39 mmol)의 [2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인텐-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(상기 제조된 바와 같음)의 용액에 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 생성된 어두운 적색 용액을 -60℃로 냉각시키고, 7.09 g(30.43 mmol)의 ZrCl_4 를 가했다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 실온에서 교반하여, 오렌지색 슬러리(황색 침전물을 갖는 적색 용액)를 수득하였다. 이 혼합물을 증발 건조시켰다. 잔사를 150 mL의 톨루엔과 함께 가열하고, 형성된 현탁액을 유리 프리트(G4)을 통해 여과하였다. 여액을 60 mL로 증발시키고, 수득된 현탁액을 가열하여, 투명한 용액을 수득하였다. 30 분에 걸쳐 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 황색 분말을 수집하고, 진공 하에 건조시켰다. 이 절차로, 3.7 g의 순수한 안티-지르코노센을 수득하였다. 밤새도록 실온에서 모액으로부터 침전된 황색 분말을 수집하고, 진공 하에 건조시켰다. 이 절차로, 10.1 g의 안티- 및 신-지르코노센의 약 40:60의 혼합물을 수득하였다. 모액을 증발 건조시키고, 10 mL의 n-핵산으로 마쇄하였다. 이 절차로, 3.38 g의 안티- 및 신-지르코노센의 약 40:60의 혼합물을 수득하였다. 이에 따라, 상기 합성에서 단리된 안티- 및 신-지르코노센의 총 수율은 17.18 g(63%)이었다.

[0559]

안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인텐-1-일][2-메틸-4-(3,5-디메틸페닐)-5,6,7-트라이하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드:

[0560]

$\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$ 에 대한 분석적 계산치: C, 69.76; H, 7.21. 검출치: C, 69.93; H, 7.49.

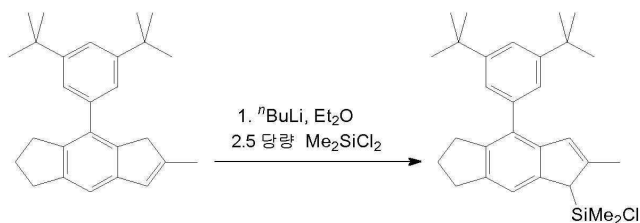
[0561]

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.75-7.01 (4개의 매우 br.s, 합계 4H), 7.49 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.34 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 6.95 (m, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.57 (s, 1H), 3.30 (s, 3H), 3.09-3.01 (m, 1H), 2.98-2.90 (m, 2H), 2.86-2.79 (m, 1H), 2.32 (s, 6H), 2.18 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.08-1.94 (m, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.32 (s, 18H), 1.29 (s, 3H), 1.28 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 159.85, 150.41 (넓은 s), 144.69, 143.92, 142.96, 138.30, 137.59 (넓은 s), 135.87, 135.35, 134.02, 133.57, 132.73, 132.42, 128.79, 127.55, 127.10, 126.97 (넓은 s), 124.41 (넓은 s), 122.83, 122.14, 121.24, 120.65, 120.38, 117.94, 81.87, 81.03, 62.25, 35.77, 34.98, 33.18, 31.99, 31.49, 30.37, 26.43, 21.31, 18.44, 18.37, 2.66, 2.63.

[0562]

MC-IE6의 합성

[0563] 클로로[2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란

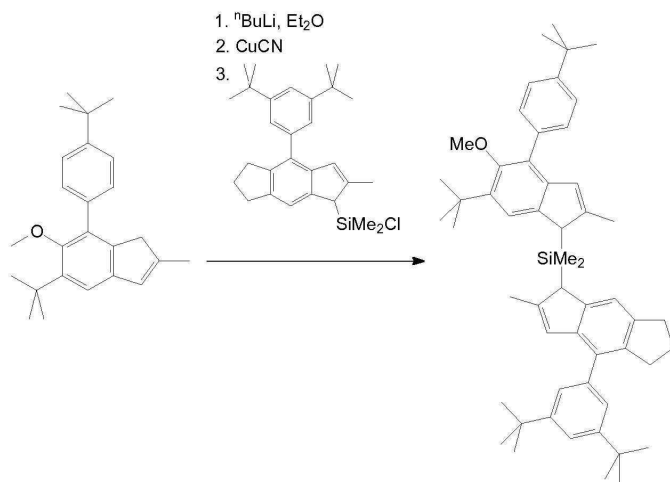


[0564]

[0565] 헥산 중 n -BuLi(2.43 M, 15.0 mL, 36.45 mmol)를, -50°C 로 냉각시킨 200 mL의 에테르 중의 13.07 g(36.45 mmol)의 4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센의 용액에 한꺼번에 가했다. 생성된 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 이렇게 수득된, 다량의 백색 침전을 함유하는 연한 오렌지색 용액을 -60°C 로 냉각시키고, 23.5 g(182.1 mmol, 5 당량)의 디클로로디메틸실란을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하고, 이어서 유리 그릇(G3)을 통해 여과하고, 상기 플라스크 및 필터 케이크를 50 mL의 톨루엔으로 세척하였다. 여액을 증발 건조시켜, 16.6 g(약 100%)의 클로로[2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란을 황색을 띤 오일로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0566] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.36 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.23 (s, 2H), 6.58 (s, 1H), 3.57 (s, 1H), 3.05-2.93 (m, 2H), 2.93-2.83 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 2.10-2.01 (m, 2H), 1.36 (s, 18H), 0.45 (s, 3H), 0.20 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 150.02, 144.42, 142.12, 141.53, 139.93, 139.91, 138.77, 131.40, 127.00, 123.93, 120.15, 118.63, 49.77, 34.88, 33.31, 32.50, 31.56, 26.03, 17.71, 1.25, -0.53.

[0567] [2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란

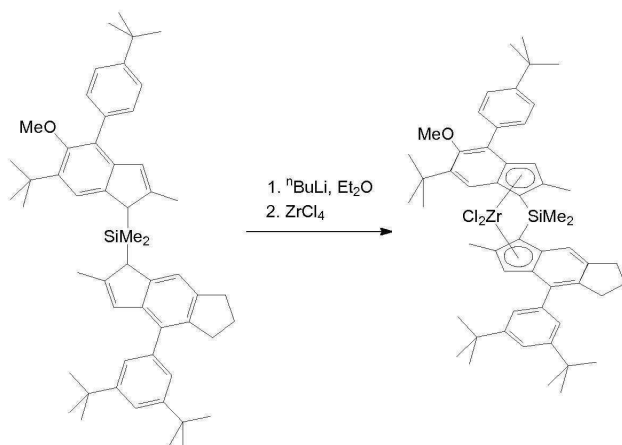


[0568]

[0569] 헥산 중 n -BuLi(2.43 M, 15.0 mL, 36.45 mmol)를 200 mL의 에테르 중의 12.7 g(36.44 mmol)의 2-메틸-5-3급-부틸-6-메톡시-7-(4-3급-부틸페닐)-1H-인덴의 용액에 -50°C 에서 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 다량의 침전물을 갖는 생성된 황색을 띤 슬러리를 -40°C 로 냉각시키고, 100 mg의 CuCN을 가했다. 수득된 혼합물을 -25°C 에서 0.5 시간 동안 교반하고, 이어서 150 mL의 에테르 중의 16.6 g(약 36.45 mmol)의 클로로[2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란의 용액을 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 실리카 겔 60(40-63 μm)의 패드를 통해 여과하고, 이를 추가적으로 2X50 mL의 디클로로메탄으로 세척하였다. 합친 여액을 감압 하에 증발시키고, 잔사를 승온에서 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 27.78 g(약 100%)의 [2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸-1H-인덴-1-일][2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(약 95% 순도 by NMR, 입체 이성질체들의 약 1:1 혼합물)을 황색을 띤 유리로서 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0570] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.54-7.20 (신호들의 세트, 합계 9H), 6.59 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 3.74, 3.69, 3.68 및 3.67 (4s, 합계 2H), 3.23 및 3.22 (2s, 합계 3H), 3.05-2.83 (m, 4H), 2.22 및 2.16 (2s, 합계 6H), 2.11-1.99 (m, 2H), 1.44 및 1.41 (2s, 합계 9H), 1.39 및 1.37 (2s, 합계 27H), -0.18, -0.19 및 -0.22 (3s, 합계 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 155.52, 149.97, 149.95, 149.43, 147.47, 146.01, 145.79, 144.10, 144.06, 143.79, 143.75, 142.15, 142.11, 139.65, 139.53, 139.40, 139.32, 139.18, 139.15, 139.04, 139.00, 137.14, 137.09, 135.26, 131.29, 129.77, 127.29, 127.27, 126.34, 126.27, 126.00, 125.05, 124.01, 120.62, 120.55, 120.04, 120.01, 118.49, 118.25, 60.52, 60.48, 47.42, 47.35, 46.92, 46.72, 35.17, 34.89, 34.57, 33.40, 33.35, 32.49, 31.58, 31.50, 31.28, 31.23, 26.04, 26.02, 18.09, 17.97.

[0571] 안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인텐-1-일][2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5,6,7-트라이하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드 MC-IE-6



[0572]

[0573] 헥산 중 $n\text{-BuLi}$ (2.43 M, 30 mL, 72.9 mmol)를, -50°C 로 냉각시킨 300 mL의 에테르 중의 27.78 g(36.4 mmol)의 [2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인텐-1-일][2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]디메틸실란(상기 제조된 바와 같음)의 용액에 한꺼번에 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 실온에서 교반하고, 이어서 생성된 적색 용액을 -50°C 로 냉각시키고, 8.49 g(36.43 mmol)의 ZrCl_4 를 가했다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 실온에서 교반하여, 오렌지색 슬러리(오렌지색 침전물을 갖는 적색 용액)를 수득하였다. 이 혼합물을 증발 건조시켰다. 잔사를 150 mL의 톨루엔과 함께 가열하고, 형성된 현탁액을 유리 프릿(G4)을 통해 여과하였다. 여액을 80 mL로 증발시키고, 가열하여, 투명한 용액을 수득하였다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 연한 적색 결정을 수집하고, 진공 하에 건조시켰다. 이 절차로, 약 2%의 안티-이성질체로 오염된 8.3 g의 신-지르코센을, 톨루엔과의 용매화물(x 1 PhMe)로서 수득하였다. 모액을 60 mL로 증발시키고, 15 mL의 n-헥산을 가하고, 생성된 혼합물을 가열하여, 투명한 용액을 수득하였다. 밤새도록 실온에서 상기 용액으로부터 침전된 황색 결정을 수집하고, 진공 중에서 건조시켰다. 이 절차로, 약 2%의 신-이성질체로 오염된, 6.1 g의 안티-지르코센을 수득하였다. 모액을 약 30 mL로 증발시키고, 생성된 현탁액을 약 100°C 로 가열하고, 뜨거운 상태로, 유리 프릿(G3)을 통해 여과하였다. 수득된 고체를 진공 하에 건조시켜, 1% 미만의 신-이성질체로 오염된 2.4 g의 안티-지르코센을 수득하였다. 모액을 증발 건조시키고, 수득된 잔사를 20 mL의 톨루엔과 5 mL의 n-헥산의 혼합물로부터 재결정화시켜, 8.4 g의 안티- 및 신-지르코노센의 약 28:72 혼합물을 수득하였다. 이에 따라, 상기 합성에서 분리된 안티- 및 신-지르코노센의 총 수율은 25.2 g(75%)이었다.

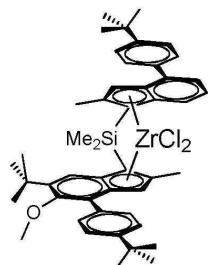
[0574] 안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인텐-1-일][2-메틸-4-(3,5-디-3급-부틸페닐)-5,6,7-트라이하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드:

[0575] $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$ 에 대한 분석적 계산치: C, 70.24; H, 7.42. 검출치: C, 70.52; H, 7.70.

[0576] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.61-7.30 (신호들의 세트, 합계 9H), 6.71 (s, 1H), 6.56 (s, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.12-3.01 (m, 1H), 3.01-2.88 (m, 2H), 2.88-2.76 (m, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.12-1.88 (m, 2H),

1.38 (s, 9H), 1.34 (s, 27H), 1.29 (s, 3H), 1.28 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 159.92, 150.25, 150.00, 144.60, 143.92, 143.11, 137.55, 135.17, 134.00, 133.83, 133.76, 133.39, 133.21, 129.29, 126.92, 126.77, 125.31, 123.68, 123.09, 121.36, 121.21, 120.82, 117.84, 81.87, 81.42, 62.71, 35.74, 35.00, 34.62, 33.27, 32.45, 31.58, 31.42, 30.42, 26.64, 18.46, 18.29, 2.73, 2.60.

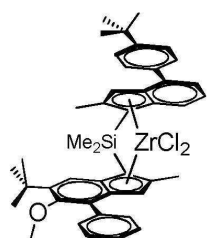
[0577] 비교용 메탈로센 MC-CE1의 합성



[0578]

[0579] MC-CE1(rac-안티-디메틸실란다이일(2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)인텐-1-일)(2-메틸-4-(4'-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸 인텐-1-일) 지르코늄 다이클로라이드)을 W02013/007650, E7에 기술된 절차에 따라 합성하였다.

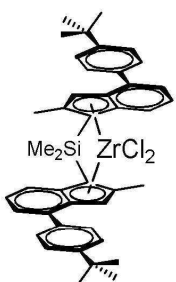
[0580] 비교용 메탈로센 MC-CE2의 합성



[0581]

[0582] MC-CE2(rac-안티-디메틸실란다이일(2-메틸-4-(4'-3급-부틸페닐)인텐-1-일)(2-메틸-4-페닐-5-메톡시-6-3급-부틸 인텐-1-일) 지르코늄 다이클로라이드)를 W02013/007650, E2에 기술된 절차에 따라 합성하였다.

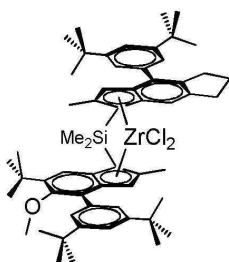
[0583] 비교용 메탈로센 MC-CE3의 합성



[0584]

[0585] MC-CE3(rac-디메틸실란다이일비스[2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)인텐일] 지르코늄 다이클로라이드)을 W098/040331, 실시예 65에 기술된 절차에 따라 합성하였다.

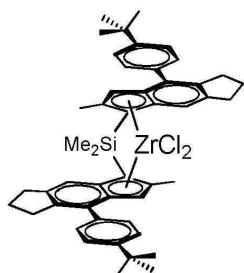
[0586] 비교용 메탈로센 MC-CE4의 합성



[0587]

[0588] MC-CE4(*rac*-안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3',5'-디-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-*s*-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-디-3급-부틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드)를 WO2015/158790, 실시예 C2-Zr에 기술된 절차에 따라 합성하였다.

[0589] 비교용 메탈로센 MC-CE5의 합성



[0590]

[0591] MC-CE5(*rac*-μ-{비스-[η⁵-2-메틸-4-(4-3급-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-*s*-인다센-1-일]디메틸실란다이일}디클로로지르코늄)를 WO2006/097497 A1에 기술된 절차에 따라 합성하였다. 이의 ¹H NMR 스펙트럼은, 상기 언급된 특허 출원에 보고된 것에 상응하였다.

[0592] 비교용 메탈로센 MC-CE6 및 비교용 메탈로센 MC-CE7을 유사하게 제조하였다.

[0593] 실시예 요약

MC-CE1 	MC-CE2 	MC-CE3 	 MC-CE4
MC-CE5 	MC-CE6 	MC-CE7 	
MC-IE1 	MC-IE2 	MC-IE3 	MC-IE4
MC-IE5 	MC-IE6 		

[0594]

[0595] 비-지지된 촉매 제조 실시예

- [0596] 재료
- [0597] 전술된 바와 같은 본 발명의 메탈로센 MC-IE1, MC-IE2, MC-IE3, MC-IE4, MC-IE5 및 MC-IE6 및 비교용 메탈로센 MC-CE1, MC-CE2, MC-CE3, MC-CE4, MC-CE5, MC-CE6 및 MC-CE7을 촉매 제조에 사용하였다. MAO는, 톨루엔 중 30 중량% 용액으로서 사용하였다. 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(보울더 케미칼스(Boulder Chemicals))를 구입한 대로 사용하였다. 계면활성제가 사용되는 경우, 퍼플루오로알킬에틸 아크릴레이트 에스터(CAS 번호 65605-70-1)를 사이토닉스 코포레이션(Cytonix corporation)으로부터 구입하고, (S1)의 사용 전에, 활성화된 분자체 상에서 건조시키거나(2회), 또는 1H,1H-퍼플루오로(2-메틸-3-옥사헥산-1-올)(CAS 26537-88-2)을 유니마텍(Unimatec)으로부터 구입하고, 아르곤 버블링에 의해 탈기시키고, 활성화된 분자체 상에서 건조시키고(2회), (S2)의 사용 전에, 아르곤 버블링에 의해 탈기시켰다. 헥사데카플루오로-1,3-디메틸사이클로헥산(PFC)(CAS 번호 335-27-3)은 상업적 공급처로부터 입수하고, 활성화된 분자체 상에서 건조시키고(2회), 사용 전에 아르곤 버블링에 의해 탈기시켰다. 프로필렌은 보레알리스(Borealis)로부터 제공받았으며, 사용 전에 적절히 정제하였다. 트라이에틸알루미늄은 크롬프톤(Crompton)으로부터 구입하였으며, 순수한 형태로 사용하였다. 수소는 AGA로부터 공급받았으며, 사용 전에 정제하였다.
- [0598] 모든 화학 물질 및 화학 반응은, 오븐-건조된 유리 제품, 시린지, 니들 또는 캐놀라와 함께, 쉴렌크(Schlenk) 및 글로브박스 기술을 이용하여, 비활성 기체 대기 하에 취급하였다.
- [0599] 촉매 실시예 IE1
- [0600] 글로브박스 내에서, 85.9 mg의 건조되고 탈기된 계면활성제 S2를 격막 병 내에서 2 mL의 MAO와 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 43.9 mg의 MC-IE1(0.076 mmol, 1 당량)을 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 상기 MAO 용액에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.
- [0601] 60 분 후, 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액 및 1 mL의 상기 계면활성제 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(450 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 0℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 45 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 적색 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.62 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.
- [0602] 촉매 실시예 IE-2
- [0603] 글로브박스 내에서, 86.2 mg의 건조되고 탈기된 계면활성제 S2를 격막 병 내에서 2 mL의 MAO와 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 41.1 mg의 MC-IE2 (0.076 mmol, 1 당량)를 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 상기 MAO 용액에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.
- [0604] 60 분 후, 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액 및 1 mL의 상기 계면활성제 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(450 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 0℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 45 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 적색 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.54 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.
- [0605] 촉매 실시예 IE-3
- [0606] 글로브박스 내에서, 85.3 mg의 건조되고 탈기된 계면활성제 S2를 격막 병 내에서 2 mL의 MAO와 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 42.4 mg의 MC-IE-3(0.076 mmol, 1 당량)을 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 상기 MAO 용액에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.
- [0607] 60 분 후, 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액 및 1 mL의 상기 계면활성제 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(450 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 0℃에서 600 rpm으로 교반하였

다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 45 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 적색 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.52 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.

[0608] 촉매 실시예 IE- 3.1b

[0609] 글로브박스 내에서, 234.3 mg의 S2 계면활성제 용액(톨루엔 중 14 중량%)을 5 mL의 30 중량% MAO에 적가하였다. 이 용액을 30 분 동안 교반하였다. 이어서, 약 95.6 mg의 메탈로센 MC-IE3(0.114 mmol, 1 당량)을 MAO/계면활성제 용액에 가하고, 이 용액을 60 분 동안 교반하였다. 이어서, 104.9 mg의 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 가했다. 이 혼합물을 글로브박스 내에서 실온에서 60 분 동안 반응시켰다.

[0610] 이어서, 5 mL의 촉매 용액을, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유기 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 -10℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 90℃의 100 mL의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 35 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 적색 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.70 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.

[0611] 촉매 실시예 IE4

[0612] 글로브박스 내에서, S2 계면활성제 용액(0.2 mL 톨루엔 중의 27.6 mg의 건조되고 탈기된 S2 희석액)을 5 mL의 30 중량% MAO에 적가하였다. 이 용액을 10 분 동안 교반하였다. 이어서, 약 46.7 mg의 메탈로센 MC-IE4를 5 mL의 MAO/계면활성제 용액에 가하고, 이 용액을 60 분 동안 교반하였다. 이어서, 상기 MAO/MC-IE-4/S2 용액(5.2 mL)을, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유기 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 -10℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 90℃의 100 mL의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 35 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 양호한 적색 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다.

[0613] 비교용 촉매 실시예 CE-1

[0614] 글로브박스 내에서, 80 μ L의 건조되고 탈기된 계면활성제 S1을 격막 병 내에서 2 mL의 MAO와 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 66.3 mg의 MC-CE1(0.076 mmol, 1 당량)을 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 상기 MAO 용액에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.

[0615] 60 분 후, 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액 및 1 mL의 상기 계면활성제 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(300 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 0℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 45 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 적색 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.31 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.

[0616] 비교용 촉매 실시예 CE-1b(비교예 CE-1과 동일한 메탈로센)

[0617] 글로브박스 내에서, 85.6 mg의 건조되고 탈기된 S2를 격막 병 내에서 2 mL의 MAO와 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 44.2 mg의 MC-CE1(0.051 mmol, 1 당량)을 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 상기 MAO 용액에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.

[0618] 60 분 후, 1 mL의 상기 계면활성제 용액 및 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(300 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 -10℃에서 600 rpm으로 교반하

였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 35 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.75 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.

[0619] 비교용 촉매 실시예 CE-2

[0620] 글로브박스 내에서, 80 μ L의 건조되고 탈기된 계면활성제 S1을 격막 병 내에서 2 mL의 MAO와 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 58.7 mg의 MC-CE2 (0.076 mmol, 1 당량)를 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 상기 MAO 용액에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.

[0621] 60 분 후, 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액 및 1 mL의 상기 계면활성제 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(300 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 0℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 45 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 적색 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.52 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.

[0622] 비교용 촉매 실시예 CE-3

[0623] 글로브박스 내에서, 80 μ L의 건조되고 탈기된 계면활성제 S1을 격막 병 내에서 2 mL의 MAO와 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 56.2 mg의 MC-CE3 (0.076 mmol, 1 당량)을 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 상기 MAO 용액에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.

[0624] 60 분 후, 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액 및 1 mL의 상기 계면활성제 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(300 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 0℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 45 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 적색 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.56 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.

[0625] 비교용 촉매 실시예 CE-4

[0626] 글로브박스 내에서, 80 μ L의 건조되고 탈기된 계면활성제 S1을 격막 병 내에서 2 mL의 MAO와 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 73.0 mg의 MC-CE4 (0.076 mmol, 1 당량)를 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 상기 MAO 용액에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.

[0627] 60 분 후, 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액 및 1 mL의 상기 계면활성제 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(300 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 0℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 45 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 적색 촉매를 2 시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 하에 건조시켰다. 0.50 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.

[0628] 비교용 촉매 실시예 CE-5

[0629] 글로브박스 내에서, 85.7 mg의 건조되고 탈기된 S2를 2 mL의 MAO와 격막 병 내에서 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 38.0 mg의 MC-CE5(0.051 mmol, 1 당량)를 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 MAO에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.

[0630] 60 분 후, 1 mL의 상기 계면활성제 용액 및 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC

를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(300 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 -10℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 35 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.66 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.

[0631] 비교용 촉매 실시예 CE-6

[0632] 글로브박스 내에서, 85.7 mg의 건조되고 탈기된 S2를 2 mL의 MAO와 격막 병 내에서 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 58.1 mg의 MC-CE6(0.051 mmol, 1 당량)을 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 MAO에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.

[0633] 60 분 후, 1 mL의 상기 계면활성제 용액 및 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(300 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 -10℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 35 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.60 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.

[0634] 비교용 촉매 실시예 CE-7

[0635] 글로브박스 내에서, 72.0 mg의 건조되고 탈기된 S2를 2 mL의 MAO와 격막 병 내에서 혼합하고, 밤새도록 반응시켰다. 다음 날, 39.8 mg의 MC-CE7(0.051 mmol, 1 당량)을 또다른 격막 병 내에서 4 mL의 MAO에 용해시키고, 상기 글로브박스 내에서 교반하였다.

[0636] 60 분 후, 1 mL의 상기 계면활성제 용액 및 4 mL의 상기 MAO-메탈로센 용액을 후속적으로, -10℃의 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기를 구비한 50 mL의 유화용 유리 반응기에 가했다(교반 속도 = 600 rpm). MAO의 총량은 5 mL(300 당량)였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었으며, 이를 15 분 동안 -10℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 이어서, 상기 유화액을 2/4 테플론 튜브를 통해 100 mL의 90℃의 뜨거운 PFC로 전달하고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반하고, 이어서 속도를 300 rpm으로 감소시켰다. 15 분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고, 교반기를 켜다. 촉매를, 상기 PFC의 상부에 침전시키고, 35 분 후 용매를 사이펀으로 제거하였다. 남아 있는 촉매를 2시간 동안 50℃에서 아르곤 유동 상에서 건조시켰다. 0.72 g의 적색의 자유-유동 분말을 수득하였다.

표 A. 촉매 합성 요약 및 원소 분석

메탈로센	촉매 실시예	ICP Zr (중량%)	Al/Zr (mol/mol)
MC-IE1	IE1	0.27	453
MC-IE2	IE2	0.26	479
MC-IE3	IE3	0.26	481
MC-IE3	IE3b	0.50	215
MC-IE4	IE4	0.26	479
MC-CE1	CE1	0.35	291
MC-CE1	CE1b	0.31	421
MC-CE2	CE2*	0.41	283
MC-CE3	CE3	0.40	294
MC-CE4	CE4	0.33	335
MC-CE5	CE5	0.28	474
MC-CE6	CE6	0.37	346
MC-CE7	CE7	0.28	423

* CE2: WO2013/007650(E2)에 대해 Zr 함량 (ICP)을 재측정함.

[0637]

- [0638] **실리카-지지된 촉매 실시예**
- [0639] 실리카-MAO 촉매를, 전기 머플 로(Electric Muffle Furnace) 내에서 건조 공기의 유동 하에 600℃에서 2 시간 동안 미리 하소된 30 μ의 선스페라(SUNSPERA) DM-L-303 실리카(에이지씨 에스아이-테크 캄파니(AGC Si-Tech Co)에서 제조됨) 상에서 제조하였다.
- [0640] **실리카-지지된 메탈로센 촉매(실리카-IE1)의 제조**
- [0641] **단계-1**
- [0642] 톨루엔을 분자체 상에서 건조시키고, 아르곤으로 30 분 이상 동안 버블링함으로써 탈기시켰다.
- [0643] 글로브박스 내에서, 6.3 g의 상기 하소된 실리카를, 오버헤드 교반기 및 밀봉된 격막을 구비한 환저 플라스크에 넣고, 이어서 약 30 mL의 건조되고 탈기된 톨루엔을 여기에 가했다. 생성된 현탁액을 가벼운 교반(200 - 300 rpm) 하에 0℃까지 냉각시키고, 16 mL의 MAO 용액을 적가하였다.
- [0644] 약 20 분 후, 냉각 욕을 제거하고, 2 시간 동안 계속 교반하였다. 이 실리카-MAO 슬러리를 침전시키고, 이어서 상청액인 톨루엔 용액을 2/4 테플론 튜브를 통해 사이펀으로 제거하였다. 이어서, 약 20 mL의 건조되고 탈기된 톨루엔을 가하고, 이 슬러리를 15 분 동안 실온에서 교반하였다.
- [0645] 상기 플라스크를 오일 욕에 넣고, 80℃까지 가온하고, 이 슬러리 용액을 추가로 30 분 동안 교반하였다. 이어서, 상기 실리카-MAO 슬러리를 다시 10 분 동안 침전시켰다. 이 뜨거운 톨루엔 용액을 사이펀으로 제거하였다.
- [0646] 상기 세척 절차를 한번 더 반복하고, 이어서 톨루엔을 사용하여 추가의 세척을 수행하였다(20 mL 펜탄, 15 분 교반). 톨루엔 층을 사이펀으로 제거하고, 이어서 고체를 아르곤 유동 하에 실온에서 약 3 시간 동안 건조시켰다. 백색의 유동 MAO-실리카 분말을 수집하고, 지지된 촉매 제조용 실리카-IE1에 사용하였다.
- [0647] **단계-2**
- [0648] 글로브박스 내에서, 0.25 mL의 MAO 용액을 격막 병 내에서 MC-IE1 용액(1 mL의 톨루엔 중의 30 mg의 MC-IE1)에 가했다.
- [0649] 1 g의 건조 실리카-MAO 분말을 20 mL 유리 바이알에 넣고, 이어서 약 5 mL의 건조되고 탈기된 톨루엔을 여기에 가했다. 이어서, 상기 복합체 용액을 가하고, 이 슬러리 용액을 60 분 동안 실온에서 교반하고, 생성된 슬러리를 글로브박스 내에서 밤새도록 정치시켰다. 이어서, 5 mL의 건조되고 탈기된 톨루엔을 가하고, 욕 온도를 40℃로 설정하고, 60 분 동안 교반하였다. 고체 촉매를 침전시키고, 이어서 톨루엔 층을 제거하였다. 이어서, 또다른 5 mL의 건조되고 탈기된 톨루엔을 가하고, 욕 온도를 60℃로 설정하고, 2 시간 동안 교반하였다. 고체 촉매를 침전시키고, 이어서 톨루엔 층을 제거하였다. 이어서, 실온에서 5 mL의 건조 톨루엔을 사용하여 3회의 추가의 세척 단계를 수행하였고, 톨루엔 층을 사이펀으로 제거하고, 이어서 고체를 아르곤 유동 하에 실온에서 3 시간 동안 건조시켰다. 0.967 g의 적색의 실리카-지지된 유동 분말을 수집하였다.
- [0650] **실리카-지지된 메탈로센 촉매(실리카-IE2)의 제조**
- [0651] **단계 1**
- [0652] 톨루엔을 분자체 상에서 건조시키고, 아르곤으로 30 분 이상 동안 버블링함으로써 탈기시켰다. 글로브박스 내에서, 10 g의 상기 하소된 실리카를, 오버헤드 교반기 및 밀봉된 격막을 구비한 환저 플라스크에 넣고, 이어서 약 50 mL의 건조되고 탈기된 톨루엔을 여기에 가했다. 생성된 현탁액을, 냉각 욕을 사용하여, 가벼운 교반(200 - 300 rpm) 하에 0℃로 냉각시켰다. 25 mL의 톨루엔 중 30 중량% MAO 용액을, 건조되고 탈기된 시린지를 사용하여 또는 상기 실리카 현탁액에 대해 사이펀으로 제거하여 천천히 가했다(적가, 첨가 시간은 약 1 시간). 이어서, 냉각 욕을 제거하고, 2 시간 동안 계속 교반하였다. 이 실리카-MAO 슬러리를 침전시키고, 이어서 상청액인 톨루엔 용액을, 오븐-건조된 캐놀라를 사용하여 사이펀으로 제거하였다.
- [0653] 약 30 mL의 건조되고 탈기된 톨루엔을 여기에 가하고, 이 슬러리를 15 분 동안 실온에서 교반하고, 이어서 상기 플라스크를 오일 욕에 넣고, 80℃까지 가온하였다. 추가로 15 분 동안 계속 교반하고, 이어서 이 슬러리를 다시 10 분 동안 침전시켰다. 이 뜨거운 톨루엔 용액을, 상기 침전된 실리카-MAO 층 상부로부터 사이펀으로 제거하였다. 상기 세척 절차를 한번 더 반복하고, 이어서 펜탄을 사용하여 추가의 세척을 수행하였다(30 mL 펜탄, 15 분 교반, 10 분 침전). 펜탄 층을 사이펀으로 제거하고, 이어서 고체를 아르곤 유동 하에 실온에서(20 내지 25℃) 약 3 시간 동안 건조시키고, 최종적으로 상기 플라스크를 수욕(+50℃)에 넣고, 용매의 최종 잔사를 아르

곤 유동 하에 실리카-MAO 고체 층을 통해 제거하였다. 최종 건조 단계 동안, 상기 실리카-MAO 고체는 용이하게 유동하는 분말로 변했다.

[0654] 상기 MAO-실리카 활성화된 담체를, 촉매 실리카-IE2를 제조하는데(및 실리카-CE1 및 실리카-CE2를 제조하는데) 사용하였다.

[0655] **단계 2**

[0656] 복합체 용액의 제조

[0657] 글로브박스 내에서, 0.25 mL의 상기 톨루엔-MAO 용액을, 격막 병 내에서, 1 mL의 톨루엔 중의 23 mg의 rac-안티-디메틸실란다이일[2-메틸-4-(3'5'-디메틸 페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3'5'-디메틸페닐)-5-메톡시-6-3급-부틸인덴-1-일]지르코늄다이클로라이드 메탈로센(MC-IE2)의 용액에 가했다.

[0658] 1 g의 사전 제조된 실리카-MAO 건조 분말을 20 mL의 유리 바이알에 넣고, 상기 착체 용액을 가했다. 생성된 슬러리를 글로브박스 내에서 밤새도록 정치시켰다. 여기에 5 mL의 건조되고 탈기된 톨루엔을 가하고, 욕 온도를 60℃로 설정하고, 30 분 동안 교반하였다. 고체 촉매를 침전시키고, 이어서 톨루엔 층을 시린지로 제거하였다. 상기 세척 단계를 2회 반복하였다(2x5 mL 톨루엔). 고체를 실온으로 냉각시켰으며, 5 mL의 건조 헥산을 가하고, 상기 슬러리를 30 분 동안 가볍게 교반하고, 촉매를 침전시키고, 최종적으로 시린지로 헥산을 제거하고, 고체를 아르곤 유동 하에 3 시간 동안 건조시킨으로써, 1회의 최종 세척 단계를 수행하였다.

[0659] **실리카-지지된 메탈로센 촉매(실리카-CE2)의 제조**

[0660] 촉매 실리카-IE2에서와 같이 제조를 수행하되, 32 mg의 메탈로센 MC-CE2를 사용하였다.

[0661] **실리카-지지된 메탈로센 촉매(실리카-CE1)의 제조**

[0662] 촉매 실리카-IE2에서와 같이 제조를 수행하되, 30 mg의 메탈로센 MC-CE1을 사용하였다.

[0663] ICP로부터의 촉매의 이용가능 조성 데이터를 하기 표 1에 열거한다.

표 1. 본 조서에 사용된 촉매의 조성 데이터					
촉매	MC	Zr (중량%)	Al (중량%)	Al/Zr (분)	MC (중량%)
실리카-CE2	MC-CE2	0.20	14.8	250	1.69
실리카-CE1	MC-CE1	0.18	14.8	280	1.63
실리카-IE1	MC-IE1	0.27	17.7	220	2.57
실리카-IE2	MC-IE2	0.19	15.3	270	1.69

[0664]

[0665] **중합 실시예**

[0666] **비-지지된 메탈로센을 사용한 프로필렌의 단독중합**

[0667] 5 L 반응기 내에서 중합을 수행하였다. 200 μL의 트라이에틸알루미늄을, 5 mL의 건조되고 탈기된 펜탄에 소거제로서 공급하였다. 이어서, 목적하는 양의 수소(1 mmol로 측정됨)를 부하하고, 1100 g의 액체 프로필렌을 상기 반응기에 공급하였다. 온도를 20℃로 설정하였다. 5 mL의 PFC 중 목적하는 양의 촉매(5 내지 15 mg)를 질소과압 하에 상기 반응기로 플러싱하였다. 예비중합한지 5분 후, 온도를 15 분에 걸쳐 70℃로 올렸다. 상기 반응기를 배기하고, 질소로 플러싱함으로써, 60 분 후 상기 중합을 중지시킨 후, 중합체를 수집하였다. 중합 조건 및 결과를 하기 표 2에 제시한다.

[0668] **비-지지된 메탈로센을 사용한 C₃/C₂ 랜덤 공중합**

[0669] 5 L 반응기 내에서 중합을 수행하였다. 200 μL의 트라이에틸알루미늄을, 5 mL의 건조되고 탈기된 펜탄에 소거제로서 공급하였다. 이어서, 목적하는 양의 수소(6 mmol)를 부하하고, 1100 g의 액체 프로필렌을 상기 반응기에 공급하였다. 목적하는 양의 에틸렌을 상기 반응기에 공급하였다. 온도를 30℃로 설정하였다. 5 mL의 PFC 중 목적하는 양의 촉매(5 내지 20 mg)를 질소과압 하에 상기 반응기로 플러싱하였다. 이어서, 온도를 15 분에 걸쳐 70℃로 올렸다. 상기 반응기를 배기하고, 질소로 플러싱함으로써, 30 분 후 상기 중합을 중지시킨 후, 중

합체를 수집하였다.

촉매 활성을, 하기 수확식에 따라, 60 분(프로필렌 단독중합) 또는 30 분(C₃/C₂ 랜덤 공중합)의 기간에 기초하여 계산하였다:

$$\text{촉매 활성 (kg-PP/g-Cat/h)} = \frac{\text{생성된 중합체 양 (kg)}}{\text{촉매 담지량 (g)} \times \text{중합 시간 (h)}}$$

C₃/C₂ 랜덤 공중합의 중합 결과를 하기 표 3에 수집하였다.

가장 가까운 기준 물질과 비교한 본 발명의 실시예의 성능을 도 1 내지 5에 요약한다. 최상의 전체 성능이, 본 발명의 신규 메탈로센을 사용하여 수득되었다: 단독중합 및 C₃/C₂ 랜덤 공중합에서의 높은 활성, 우수한 단독중합체 용융 온도 및 우수한 분자량 특성(capability). 가장 중요하게는, 에틸렌이 본 발명의 촉매와 함께 M₀에 강한 긍정적인 효과를 미친다.

중합체 분석

작업 번호	촉매 양 (mg)	H ₂ (mmol)	수확 (g)	활성 (kg-PP/g-Cat/h)	균속 활성 (kg-PP/g-Zr/h)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	2.1e (%)	mmmm (%)
IE 1.1	9.1	6	372	40.8	15128	516	2.5	150.9	0.96	99.59
IE 2.1	8.1	6	322	39.7	15266	514	2.6	150.4	0.93	99.70
IE 3.1	7.7	6	250	32.5	12493	510	2.7	150.8	0.91	99.61
IE 3.1b	6.7	6	463	69.1	13926	521	2.5	156.4	-	-
CE 1.1	9.8	6	479	48.8	13956	472	2.2	149.4	1.09	99.77
CE 2.1	10.0	6	298	29.8	7268	486	2.3	146.9	결정 인덱스	결정 인덱스
CE 3.1	10.0	6	269	26.9	6720	418	2.3	151.0	0.92	99.38
CE 4.1	8.7	6	213	24.4	7409	233	2.8	156.2	0.54	99.44

표 2. 에케 프로필렌 중 프로필렌 단독중합(중합 시간 60 분, T_p = 70°C)

표 3. 에틸렌-프로필렌 렌턴-공중합(수소 사용, 6 mmol)(중합 시간 30 분, $T_p = 70^\circ\text{C}$)

작업 번호	촉매 양 (mg)	C2 (g)	수율 (g)	활성 (kg-PP/g-Cat/h)	금속 활성 (kg-PP/g-Zr/h)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	T_m ($^\circ\text{C}$)	NMR C2 (중량%)
IE 1.2	7.5	50.0	247.7	66.1	24464	702	2.6	119.4	4.22
IE 3.2	8.1	50.0	433.3	107.0	41149	720	2.7	121.4	4.06
CE 1.2	7.6	49.9	199	52.4	14962	517	2.4	120.3	4.15
CE 2.2	15.0	49.9	236	31.4	7665	504	2.6	119.3	3.58
CE 3.2	8.7	50.0	85	19.6	4908	297	2.4	124.3	3.55
CE 4.2	9.1	50.5	176	38.6	11688	246	2.3	113.4	5.17

[0676] 오프라인 예비중합된 촉매를 사용한 중합 실시예

[0677] 오프라인 예비중합("예비중합") 절차

[0678] CE5 촉매를 하기 절차에 따라 예비중합하였다: 오프라인 예비중합 실험을, 기체-공급 라인 및 오버헤드 교반기를 구비한 125 mL 압력 반응기 내에서 수행하였다. 건조되고 탈기된 퍼플루오로-1,3-디메틸사이클로헥산(15 cm^3) 및 목적하는 양의 예비중합될 촉매(CE5, 398.7 mg)를 글로브박스 내에서 상기 반응기에 부하하고, 상기 반응기를 밀봉하였다. 이어서, 상기 반응기를 글로브박스로부터 꺼내고, 25°C 로 유지되는 수냉 욕 안쪽에 넣었다. 상기 오버헤드 교반기와 상기 공급 라인을 연결하고, 교반 속도를 450 rpm으로 설정하였다. 프로필렌 공급물을 상기 반응기 내로 개방함으로써 시험을 개시하였다. 상기 반응기 내의 총 압력을 약 5 barg로 올리고, 목적하는 정도의 중합에 도달할 때까지, 물질 유동 제어기를 통한 프로필렌 공급물로 이를 일정하게 유지하였다. 휘발성 성분을 플래싱함으로써 반응을 중지시켰다. 글로브박스 내에서, 상기 반응기를 개방하고, 내용물을 유리 용기에 부었다. 향량이 수득될 때까지, 퍼플루오로-1,3-디메틸사이클로헥산을 증발시켜, 1.8057 g의 예비중합된 촉매를 수득하였다.

[0680] 하기 표 4에 열거되는 촉매를, 상기 절차에 기술된 바와 같이 예비중합하였다.

표 4: 촉매의 예비중합(pp = 오프라인 예비중합됨)

촉매-명칭	칭량된 촉매 양 (mg)	수율 (g)	중합도 (g-Pol/g-Cat)
ppCE5	398.7	1.8057	3.5
ppCE6	393.3	1.6514	3.2
ppCE1b	400.3	1.8622	3.7
ppCE7	399.5	1.7488	3.4
ppIE1	399.5	1.8154	3.5
ppIE3	408.6	1.8096	3.4
ppIE2	402.0	1.6670	3.2

[0681]

[0682] 하기 표 5에 기술되는 바와 같은 3가지 상이한 절차에 따라, 20-L 반응기 내에서 중합체를 제조하였다.

표 5. 중합 절차

절차	단계	벌크		시간 min	GP1				GP2			
		T ℃	H ₂ NL		P barg	T ℃	시간 min	H ₂ NL	P barg	T ℃	시간 min	C2/C3 wt/wt
1	2	80	1.5	~40					20	70	~70	0.25
2	3	80	1.5	40	24	80	60	1.2	20	70	90	0.25
3	3	80	1.5	40	24	80	60	1.2	20	70	90- 120	1.00

[0683]

[0684] 중합 절차의 세부사항은 하기에 기술된다.

[0685] **절차 1: 2단계 중합**

[0686] 단계 1: 예비중합 및 벌크 단독중합

[0687] 0.4 barg의 프로필렌을 함유하는 21.2 L 스테인리스 스틸 반응기에 3950 g의 프로필렌을 충전하였다. 트라이에틸알루미늄(0.80 mL의 헵탄 중 0.62 mol/l 용액)을 추가의 240 g의 프로필렌과 함께 상기 반응기에 주입하였다. 이 용액을 20℃ 및 250 rpm에서 20 분 이상 교반하였다. 하기에 기술되는 바와 같이 촉매를 주입하였다. 목적하는 양의 예비중합된 고체 촉매를 5 mL 스테인리스 스틸 바이알에 부하하고, 4 mL의 n-헵탄을 함유하는 두번째 5 mL 바이알을 글로브박스 안쪽 상부에 추가했다. 이어서, 상부의 바이알을 10 bar의 질소로 가압하고, 오토클레이브에 부착하였다. 상기 2개의 바이알 간의 밸브를 개방하고, 상기 고체 촉매를 질소 압력 하에 2 초 동안 n-헵탄과 접촉시키고, 이어서 240 g의 프로필렌을 갖는 반응기 내로 플러싱하였다. 상기 예비중합을 10 분 동안 수행하였다. 상기 예비중합 단계가 끝날 무렵에, 온도를 80℃로 올렸다. 내부 반응기 온도가 71℃에 도달했을 때, 1.5 NL의 H₂를 물질 유동 제어기를 통해 1 분 내에 가했다. 반응기 온도를 중합 전반에 걸쳐 80℃로 일정하게 유지하였다. 내부 반응기 온도가, 설정된 중합 온도보다 2℃ 아래에 도달하였을 때부터 시작하여, 중합 시간을 측정하였다.

[0688] 자켓 T 구속인자(constraint): 예비중합과 표적 반응기 온도 사이의 전이 동안, 자켓 온도를 냉각 장치(HB-Therm)를 사용하여 제어하였다. 반응기의 과열을 방지하기 위한 설정 온도 한계는 하기와 같다:

[0689] dTSW: 자켓 액체의 최대 온도를 한정함.

[0690] 설정 = 최대 10℃ > 표적 온도.

[0691] dTIW: 가열 동안 자켓과 반응기 사이의 최대 온도 차이를 한정함.

- [0692] 설정 = 최대 35℃ > 실제 온도.
- [0693] 단계 2: 기상 C3C2 r-PP. 중합
- [0694] 벌크 단계가 완료된 후, 교반기 속도를 50 rpm으로 감소시키고, 단량체를 배기함으로써 압력을 0.3 bar-g로 감소시켰다. 이어서, 트라이에틸알루미늄(0.80 mL의 헵탄 중 0.62 mol/l 용액)을 추가의 250 g의 프로필렌과 함께 스틸 바이알을 통해 상기 반응기에 주입하였다. 이어서, 단량체를 배기함으로써 압력을 0.3 bar-g로 감소시켰다. 교반기 속도를 180 rpm으로 설정하고, 반응기 온도를 70℃로 설정하였다. 이어서, C₃/C₂ 기체 혼합물(C₂/C₃ = 0.74 wt/wt)을 공급함으로써, 반응기 압력을 20 bar-g로 증가시켰다. 물질 유동 제어기를 통해 C₃/C₂ 기체 혼합물(표적 중합체 조성에 대응하는 조성)을 공급함으로써 및 온도 조절기(thermostat)에 의해, 상기 단계에 대한 설정 시간이 만료될 때까지, 압력 및 온도를 일정하게 유지하였다.
- [0695] 이어서, 상기 반응물을 냉각시키고(약 30℃로), 휘발성 성분을 플래싱하여 제거하였다. 상기 반응기를 N₂로 2회 및 진공/N₂ 사이클로 1회 플러싱한 후, 생성물을 취하고, 푸움 배출 후드(fume hood) 내에서 밤새도록 건조시켰다. 100 g의 상기 중합체를 0.5 중량%의 이르가노스(Irganox) B225(아세톤 중 용액)로 첨가제 처리하고(additive), 후드 내에서 밤새도록 건조시키고, 이어서 60℃의 진공 건조 오븐 내에서 2 시간 동안 건조시켰다.
- [0696] 자켓 T 구속인자: 벌크와 기상 온도 사이의 전이 동안, 자켓 온도를 냉각 장치(HB-Therm)를 사용하여 제어하였다. 반응기의 과열을 방지하기 위한 설정 온도 한계는 하기와 같다:
- [0697] dTSW: 자켓 액체의 최대 온도를 한정함.
- [0698] 설정 = 최대 10℃ > 표적 온도.
- [0699] dTIW: 가열 동안 자켓과 반응기 사이의 최대 온도 차이를 한정함.
- [0700] 설정 = 최대 35℃ > 실제 온도.
- [0701] **절차 2: 3단계 중합**
- [0702] 단계 1: 예비중합 및 벌크 단독중합
- [0703] 단계 1을 상기 절차 1에 기술된 바와 같이 수행하였다.
- [0704] 단계 2: 기상 단독중합
- [0705] 벌크 단계가 완료된 후, 교반기 속도를 50 rpm으로 감소시키고, 단량체를 배기함으로써 압력을 23 bar-g로 감소시켰다. 이후, 교반기 속도를 180 rpm으로 설정하고, 반응기 온도를 80℃로 설정하고, 압력을 24 bar-g로 설정하였다. 수소(1.2 NL)를 유동 제어기를 통해 1 분 내에 가했다. 기상 단독중합 동안, 물질 유동 제어기(프로필렌 공급) 및 온도 조절기를 통해 60 분 동안 압력 및 온도 둘 다를 일정하게 유지하였다.
- [0706] 단계 3: 기상 에틸렌-프로필렌 공중합
- [0707] 단계 3을, 전술된 절차 1의 단계 2와 같이 수행하였다. 차이점은, C₂/C₃ = 0.56(wt/wt)의 C₂/C₃ 기체 혼합물을 전이시 공급하는 것이었다. 본 단계에서는 중합을 90 분 동안 수행하였다.
- [0708] **절차 3: 3단계 중합**
- [0709] 단계 1: 예비중합 및 벌크 단독중합
- [0710] 0.4 barg의 프로필렌을 함유하는 오토클레이브에 3970 g의 프로필렌을 충전하였다. 트라이에틸알루미늄(0.80 mL의 헵탄 중 0.62 mol/l 용액)을 추가의 240 g의 프로필렌과 함께 상기 반응기에 주입하였다. 이 용액을 20℃ 및 250 rpm에서 20 분 이상 교반하였다. 하기에 기술되는 바와 같이 촉매를 주입하였다. 목적하는 양의 예비중합된 고체 촉매를 5 mL 스테인리스 스틸 바이알에 부하하고, 4 mL의 n-헵탄을 함유하는 두번째 5 mL 바이알을 글로브박스 안쪽 상부에 추가했다. 이어서, 상부의 바이알을 10 bar의 질소로 가압하고, 오토클레이브에 부착하였다. 상기 2개의 바이알 간의 밸브를 개방하고, 상기 고체 촉매를 질소 압력 하에 2 초 동안 n-헵탄과 접촉시키고, 이어서 240 g의 프로필렌을 갖는 반응기 내로 플러싱하였다. 상기 예비중합을 10 분 동안 수행하였다. 상기 예비중합 단계가 끝날 무렵에, 온도를 80℃로 올렸다. 내부 반응기 온도가 71℃에 도달했을 때, 1.5 NL의

H₂를 물질 유동 제어기를 통해 3 분 내에 가했다. 반응기 온도를 중합 전반에 걸쳐 80℃로 일정하게 유지하였다. 내부 반응기 온도가, 설정된 중합 온도보다 2℃ 아래에 도달하였을 때부터 시작하여, 중합 시간을 측정하였다.

- [0711] 자켓 T 구속인자: 예비중합과 표적 반응기 온도 사이의 전이 동안, 자켓 온도를 냉각 장치(HB-Therm)를 사용하여 제어하였다. 반응기의 과열을 방지하기 위한 설정 온도 한계는 하기와 같다:
- [0712] dTSW: 자켓 액체의 최대 온도를 한정함.
- [0713] 설정 = 최대 10℃ > 표적 온도.
- [0714] dTIW: 가열 동안 자켓과 반응기 사이의 최대 온도 차이를 한정함.
- [0715] 설정 = 최대 35℃ > 실제 온도.
- [0716] 단계 2: 기상 단독중합
- [0717] 벌크 단계가 완료된 후, 교반기 속도를 50 rpm으로 감소시키고, 단량체를 배기함으로써 압력을 목적하는 기상 압력(= 표적 압력 - 0.5)으로 감소시켰다. 이후, 교반기 속도를 180 rpm으로 설정하고, 반응기 온도를 80℃로 설정하고, 압력을 24 barg로 설정하였다. 목적하는 양의 수소를 유동 제어기를 통해 가했다. 기상 단독중합 동안, 상기 단계에 대한 작업 시간이 완료될 때까지, 물질 유동 제어기(프로필렌 공급) 및 온도 조절기를 통해, 목적 압력 및 온도 둘 다를 일정하게 유지하였다.
- [0718] 단계 3: 기상 C3C2 r-PP. 중합
- [0719] 제 1 기상 단계가 완료된 후, 교반기 속도를 50 rpm으로 감소시키고, 단량체를 배기함으로써 압력을 0.3 barg로 감소시켰다. 이어서, 트라이에틸알루미늄(0.80 mL의 헵탄 중 0.62 mol/l 용액)을 추가의 250 g의 프로필렌과 함께 스틸 바이알을 통해 상기 반응기에 주입하였다. 이어서, 단량체를 배기함으로써 압력을 다시 0.3 barg로 감소시켰다. 교반기 속도를 180 rpm으로 설정하고, 반응기 온도를 70℃로 설정하였다. 이어서, C₃/C₂ 기체 혼합물(C₂/C₃ = 2.22 wt/wt)을 공급함으로써, 반응기 압력을 20 bar-g로 증가시켰다. 상기 단계에 대한 설정 시간이 완료될 때까지, 물질 유동 제어기를 통해 C₃/C₂ 기체 혼합물(표적 중합체 조성에 대응하는 조성)을 공급함으로써 및 온도 조절기에 의해, 압력 및 온도를 일정하게 유지하였다.
- [0720] 이어서, 상기 반응을 냉각시키고(약 30℃로), 휘발성 성분을 플래싱하여 제거하였다. 상기 반응기를 N₂로 3회 및 진공/N₂ 사이클로 1회 퍼지한 후, 생성물을 취하고, 퓨음 배출 후드 내에서 냄새도록 건조시켰다. 100 g의 상기 중합체를 0.5 중량%의 이르가녹스 B225(아세톤 중 용액)로 첨가제 처리하고, 후드 내에서 냄새도록 건조시키고, 이어서 60℃의 진공 건조 오븐 내에서 1 시간 동안 건조시켰다.
- [0721] 자켓 T 구속인자: 벌크 및 제 1 기상 및 제 1 및 제 2 기상 사이의 전이 동안, 자켓 온도를 냉각 장치(HB-Therm)를 사용하여 제어하였다. 반응기의 과열을 방지하기 위한 설정 온도 한계는 하기와 같다:
- [0722] dTSW: 자켓 액체의 최대 온도를 한정함.
- [0723] 설정 = 최대 10℃ > 표적 온도.
- [0724] dTIW: 가열 동안 자켓과 반응기 사이의 최대 온도 차이를 한정함.
- [0725] 설정 = 최대 35℃ > 실제 온도.

[0726] 결과를 하기 표 6 내지 8에 제시한다.

표 6. 2 단계 중합 (절차 1)(결과 요약)

메탈로센	MC-CE1	MC-CE5	MC-CE6	MC-IE1	MC-IE2
축매	ppCE1b	ppCE5	ppCE6	ppIE1	ppIE2
MFR 전체 물질	9.4	5	16	4	2.5
XS 그래뮌	57	64	52	63	54
C2(XS)	24.8	27.3	27.1	27.7	24.4
iV _{EPR}	1.6	1.9	1.6	2.3	2.3

[0727]

표 7. 3 단계 중합 (절차 2)(결과 요약)

메탈로센	MC-CE1	MC-CE7	MC-IE3	MC-IE2
축매	ppCE1b	ppCE7	ppIE3	ppIE2
MFR 전체 물질	9	14	9	6
분할된 벌크-GP1-GP2 (MFC 로 계산됨)	50-35-15	43-32-25	39-32-29	38-36-26
XS 그래뮌 (XS 크리스텍스)	19 (17)	31 (28)	31 (30)	27 (26)
C2(XS)	21.4	20.9	21.6	20.8
iV _{EPR}	1.6	1.9	2.3	2.4

[0728]

표 8. 3 단계 중합 (절차 3)(결과 요약)

메탈로센	MC-CE1	MC-IE1	MC-IE3	MC-IE2
축매	ppCE1b	ppIE1	ppIE3	ppIE2
MFR 전체 물질	9.6	18.6	21.4	9.4
분할된 벌크-GP1-GP2 (MFC 로 계산됨)	45-37-18	40-40-20	39-43-18	44-37-19
XS 그래뮌 (XS 크리스텍스)	20 (20)	20 (20)	17 (18)	20 (20)
C2(XS)	47.9	47.0	47.6	47.3
iV _{EPR}	1.7	2.1	2.0	2.2

[0729]

[0730] 상기 결과는, 축매 ppIE1, ppIE2, 및 ppIE3가, 비교 축매를 사용하여 유사한 조건 하에 생성된 헤테로상 공중합체에 비해, 더 높은 분자량을 갖는 고무 상을 갖는 헤테로상 공중합체를 생성함을 명확히 보여준다.

[0731] 상기 3단계 실험에서 생성된 매트릭스의 M_w/M_n은 4.5 내지 6.2 범위이다.

[0732] CE1 또는 CE7을 사용하여 수득된 헤테로상 공중합체의 iV(EPR)를, 3가지 본 발명의 메탈로센을 사용하여 수득된 것과 비교함으로써, 인덴들 중 하나에 축합된 사이클로펜틸 고리의 필요성이 제시되었다(상기 표 6 내지 8).

[0733] 비-지지된 메탈로센 축매 IE4를 사용한, 벌크(5 L 반응기) 내에서의 1단계 단독중합 hPP에 대한 중합 절차

[0734] 중합 절차

[0735] 5 L 반응기 내에서 중합을 수행하였다. 200 μL의 트라이에틸알루미늄을, 5 mL의 건조되고 탈기된 펜탄에 소거

제로서 공급하였다. 이어서, 목적하는 양의 수소(mmol, 하기 표 9 참조)를 부하하고, 1100 g의 액체 프로필렌을 상기 반응기에 공급하였다. 온도를 20℃로 설정하였다. 5 mL의 PFC 중의 목적하는 양의 촉매(5 내지 15 mg)를 질소 과압 하에 상기 반응기로 플러싱하였다. 예비중합한지 5분 후, 온도를 15 분에 걸쳐 70℃로 올렸다. 상기 반응기를 배기하고, 질소로 플러싱함으로써, 60 분 후 상기 중합을 중지시킨 후, 중합체를 수집하였다.

[0736] 촉매 활성을, 하기 수학식에 따라, 70℃에서 60 분의 기간에 기초하여 계산하였다:

$$\text{촉매 활성 (kg-PP/g-Cat/h)} = \frac{\text{생성된 중합체 양 (kg)}}{\text{촉매 양 (g)} \times \text{중합 시간 (h)}}$$

[0737]

[0738] 중합 결과를 하기 표 9에 수집하였다.

표 9. 액체 프로필렌 실험 중 단독중합 및 중합체 특성분석에 대한 결과

(중합 시간 60 분. $T_p = 70^\circ\text{C}$)

촉매	촉매 (mg)	H ₂ (mmol)	수율 (g)	활성 (kg-PP/g-Cat/h)	MFR21 (g/10min)	T _m (°C)
IE4	13.7	1	244.4	17.8	4.64	155.4
IE4	9.0	6	329.5	36.6	72.1	156.7

[0739]

실리카-지지된 메탈로센을 사용한, 벌크 + 기상 실험에서 2단계 hPP에 대한 중합 절차

[0740]

단계 1: 예비중합 및 벌크 단독중합

[0741]

0.4 bar-g의 프로필렌을 함유하는 20.9 L 스테인리스 스틸 반응기에 3950 g의 프로필렌을 충전하였다. 트라이에틸알루미늄(0.80 mL의 헵탄 중 0.62 mol/l 용액)을 스테인리스 스틸 바이알에 넣고, 240 g의 프로필렌 유동을 이용하여 상기 반응기에 주입하였다. 2.0 NL의 H₂를 물질 유동 제어기를 통해 1 분 내에 가했다. 이 용액을 20℃ 및 250 rpm에서 20 분 이상 교반하였다. 하기에 기술되는 바와 같이 촉매를 주입하였다. 목적하는 양의 예비중합된 고체 촉매를 글로브박스 내에서 5 mL 스테인리스 스틸 바이알에 부하하고, 10 bar의 질소로 가압된 4 mL의 n-헵탄을 함유하는 두번째 5 mL 바이알을 상기 제 1 바이알의 상부에 추가하였다. 이러한 촉매 공급기 시스템을 상기 반응기의 리드 상의 포트에 장착하고, 상기 2개의 바이알 간의 밸브를 개방하고, 상기 고체 촉매를 질소 압력 하에 2 초 동안 헵탄과 접촉시키고, 이어서 240 g의 프로필렌을 갖는 반응기 내로 플러싱하였다. 상기 예비중합을 10 분 동안 수행하였다. 상기 예비중합 단계가 끝날 무렵에, 온도를 80℃로 올렸다. 반응기 온도를 중합 전반에 걸쳐 80℃로 일정하게 유지하였다. 액체 프로필렌 중합을 40 분 동안 수행하였다. 내부 반응기 온도가, 설정된 중합 온도보다 2℃ 아래에 도달하였을 때부터 시작하여, 중합 시간을 측정하였다.

단계 2: 기상 단독중합

[0743]

벌크 단계가 완료된 후, 교반기 속도를 50 rpm으로 감소시키고, 단량체를 배기함으로써 압력을 23.5 bar-g로 감소시켰다. 이후, 교반기 속도를 180 rpm으로 설정하고, 반응기 온도를 80℃로 유지하면서, 반응기 압력을 24 bar-g로 설정하고, 2.0 NL의 수소를 유동 제어기를 통해 4 분 내에 가했다. 물질 유동 제어기를 통해 프로필렌을 공급함으로써 압력을 일정하게 유지하고, 온도 조절기로 온도를 80℃로 일정하게 유지하면서, 기상 단독중합을 60 분 동안 수행하였다.

[0744]

SiO₂ 지지된 촉매 및 메탈로센 CE1, CE2, IE2를 사용한 벌크 + 기상 중합 결과에서 2단계 hPP를 하기 표 10 및 표 11에 열거한다. 도 6은, 상기 결과를 도표적으로 도시한다.

[0745]

표 10. 2 단계 단독중합 실험: 설정 및 결과
(예비중합 10 min, 예비중합 이전에 모든 H₂ 공급될: 80℃에서의 벌크 단계, 40 min; 80℃, 24 bar-g에서의 기상 단계)

촉매	촉매 양	촉매 중 MC 양	20℃로부터 80℃까지의 시간	벌크로부터 GP까지의 시간	GP에 공급된 C3 (MFC)	총 수율	중 생산성	중 생산성	분할된 벌크	분할된 GP1	MFR2	분할된 벌크 밀도
	mg	mg	min	min	g	g	kg/g _{cat}	kg/g _{MFC}	중량%	중량%	g/10min	g/cm ³
실리카 CE2	113	1.91	18	11	495	2158	19	1130	77	23	1.9	0.49
실리카 CE1	79	1.29	18	15	364	1585	20	1231	77	23	2.6	0.47
실리카 IE2	55	0.93	22	5	302	1571	29	1690	81	19	2.8	0.46

[0746]

표 11. 2 단계 단독중합체(분석)

촉매	XS	T _m	M _n	M _w	M _w /M _n
	중량%	℃	g/mol	g/mol	
실리카 CE2	0.4	150	96200	335000	3.5
실리카 CE1	0.2	151	89250	311500	3.5
실리카 IE2	0.3	154	71000	304000	4.3

[0747]

[0748]

[0749]

[0750]

실리카-지지된 메탈로센을 사용한, 3단계 헤테로상 PP/EPR(벌크 + 기상 + 기상) 실험에 대한 절차

단계 1: 예비중합 및 벌크 단독중합

0.4 bar-g의 프로필렌을 함유하는 20.9 L 스테인리스 스틸 반응기에 3950 g의 프로필렌을 충전하였다. 트라이에틸알루미늄(0.80 mL의 헵탄 중 0.62 mol/l 용액)을 스테인리스 스틸 바이알에 넣고, 240 g의 프로필렌 유동을 이용하여 상기 반응기에 주입하였다. 2.0 NL의 H₂를 물질 유동 제어기를 통해 1 분 내에 가했다. 이 용액을 20℃ 및 250 rpm에서 20 분 이상 교반하였다. 하기에 기술되는 바와 같이 촉매를 주입하였다. 목적하는 양의 예비중합된 고체 촉매를 글로브박스 내에서 5 mL 스테인리스 스틸 바이알에 부하하고, 10 bar의 질소로 가압된 4 mL의 n-헵탄을 함유하는 두번째 5 mL 바이알을 상기 제 1 바이알의 상부에 추가하였다. 이 촉매 공급기 시스템을 상기 반응기의 리드 상의 포트에 장착하고, 상기 2개의 바이알 간의 밸브를 개방하고, 상기 고체 촉매를 질소 압력 하에 2 초 동안 헵탄과 접촉시키고, 이어서 240 g의 프로필렌을 갖는 반응기 내로 플러싱하였다. 상

기 예비중합을 10 분 동안 수행하였다. 상기 예비중합 단계가 끝날 무렵에, 온도를 80℃로 올렸다. 반응기 온도를 중합 전반에 걸쳐 80℃로 일정하게 유지하였다. 액체 프로필렌 중합을 30 분 동안 수행하였다. 내부 반응기 온도가, 설정된 중합 온도보다 2℃ 아래에 도달하였을 때부터 시작하여, 중합 시간을 측정하였다.

[0751] 단계 2: 기상 단독중합

[0752] 벌크 단계가 완료된 후, 교반기 속도를 50 rpm으로 감소시키고, 단량체를 배기함으로써 압력을 23.5 bar-g로 감소시켰다. 이후, 교반기 속도를 180 rpm으로 설정하고, 반응기 온도를 80℃로 유지하면서, 반응기 압력을 24 bar-g로 설정하고, 2.0 NL의 수소를 유동 제어기를 통해 4 분 내에 가했다. 물질 유동 제어기를 통해 프로필렌을 공급함으로써 압력을 일정하게 유지하고, 온도 조절기로 온도를 80℃로 일정하게 유지하면서, 기상 단독중합을 40 분 동안 수행하였다.

[0753] 단계 3: 기상 에틸렌-프로필렌 공중합

[0754] 기상 단독중합 단계가 완료된 후, 교반기 속도를 50 rpm으로 감소시키고, 단량체를 배기함으로써 압력을 0.3 bar-g로 감소시켰다. 이어서, 트라이에틸알루미늄(0.80 mL의 헵탄 중 0.62 mol/l 용액)을 추가의 250 g의 프로필렌과 함께 스틸 바이알을 통해 상기 반응기에 주입하였다. 이어서, 단량체를 배기함으로써 압력을 0.3 bar-g로 감소시켰다. 교반기 속도를 180 rpm으로 설정하고, 반응기 온도를 70℃로 설정하였다. 이어서, C₂/C₃ 기체 혼합물(C₂/C₃ = 0.56 wt/wt)을 공급함으로써, 반응기 압력을 20 bar-g로 증가시켰다. 온도 조절기 및 설정 시간 동안의 조성 C₂/C₃ = 0.25(표 6에서의 값)에 의해 온도를 일정하게 유지하였다.

[0755] 이어서, 휘발성 성분을 플래싱 제거하면서, 반응기를 약 30℃로 냉각시켰다. 상기 반응기를 N₂로 3회 및 진공/N₂ 사이클로 1회 퍼지한 후, 생성물을 취하고, 퓨음 배출 후드 내에서 밤새도록 건조시켰다. 100 g의 중합체를 0.5 중량%의 이르가녹스 B225(아세톤 중 용액)로 첨가제 처리하고, 후드 내에서 밤새도록 건조시키고, 이어서 60℃의 진공 건조 오븐 내에서 물질 유동 제어기를 통해 C₃/C₂ 기체 혼합물을 공급함으로써 2시간 동안 압력 내에서 유지하였다.

[0756] 3단계 헤테로상 공중합체를 3개의 중합 단계로 생성하였다: 80℃에서 벌크 중 hPP, 80℃에서 기상 중 hPP, 24 bar-g, 이어서 H₂ 첨가 없이, 70℃, 20 bar-g에서 기상 중 C₂/C₃ 공중합. 아사히(Asahi) 선스페라 DM-L-33-C1 실리카 및 메탈로센 MC-CE2, MC-CE2, MC-IE1 및 MC-IE2에 기초하여, SiO₂/MAO 촉매를 사용한 중합 결과를 하기 표 12 및 13에 열거한다.

표 12. 3 단계 예비포장 공중합 실험: 설정 및 결과(예비중합 10 min, 예비중합 이전에 모든 H₂ 공급됨; 80℃에서의 벌크 단계, 30 min; 80℃, 24 bar-g에서의 기상 1 단계, 40 min; 70℃, 20 bar-g에서의 기상 2 단계, 첨가된 H₂ 없음)

촉매	촉매 양		예비 중합	20℃에서 80℃로의 전이	벌크	벌크에서 GP1로의 전이			GP1 (C3)	GP1에서 GP2로의 전이			GP2 (C2/C3)				수율	촉매 생산성
			H ₂	H ₂	총 H ₂	전이에 공급된 프로필렌	벌크에서 GP1으로의 전이 시간	GP 중 H ₂	GP1에 공급된 프로필렌	GP1에서 GP2로의 전이 시간	전이에 공급된 프로필렌	전이에 공급된 에틸렌	GP2 지속시간.	GP2에 공급된 프로필렌	GP2에 공급된 에틸렌	기상 2에 공급된 C2/C3		
명칭	mg	NL	NL	min	NL	g	min	NL	g	min	g	g	min	g	g	wt/wt	g	kg/g cat
질리카-CE2	118	2,018	0	17	2,018	170	11	2,01	452	7	372	208	90	686	172	0.25	3018	26
질리카-CE1	80	2,018	0	18	2,018	80	12	2,01	287	7	378	212	90	296	73	0.25	1831	23
질리카 IE2	56	2,020	1.01	19	3,030	0	7	3,02	189	7	366	206	120	178	45	0.25	1465	26
질리카 IE1	74	2,019	0	18	2,019	159	21	2,01	372	14	376	214	90	259	64	0.25	2295	31

표 13. 3 단계 헤테로상 공중합체(분석)

축매	MFR2, 분말	분말 벌크 밀도	분말된 벌크	분말된 기상 1	분말된 기상 2	가용성 분획	T _{m2}	iV(XS)	C2 (FT-IR)(XS)
		g/ml	%	%	%	중량%	℃	dl/g	중량%
실리카-CE2	2.31	0.45	56.6	15.0	28	27.5	150	2.1	19.9
실리카-CE1	0.89	0.45	64.2	15.7	20	16.7	151	2.4	18.5
실리카 IE2	4.3	0.44	71.8	12.9	15	11.8	152	3.2	19.2
실리카 IE1	5.64	0.44	69.7	16.2	14.1	13.3	153	3.4	20.1

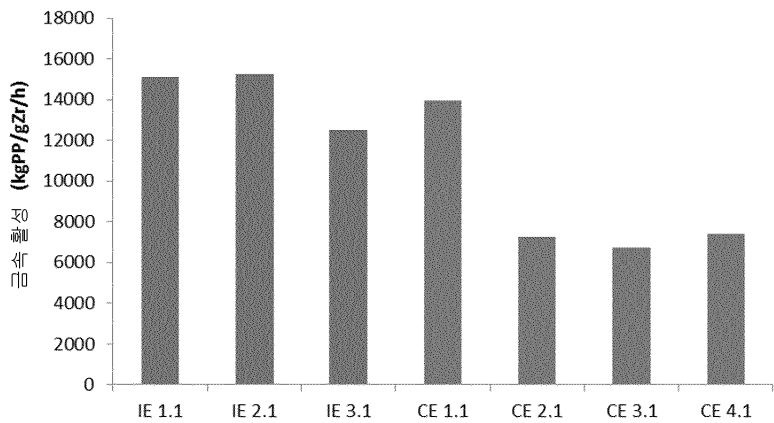
[0758]

[0759]

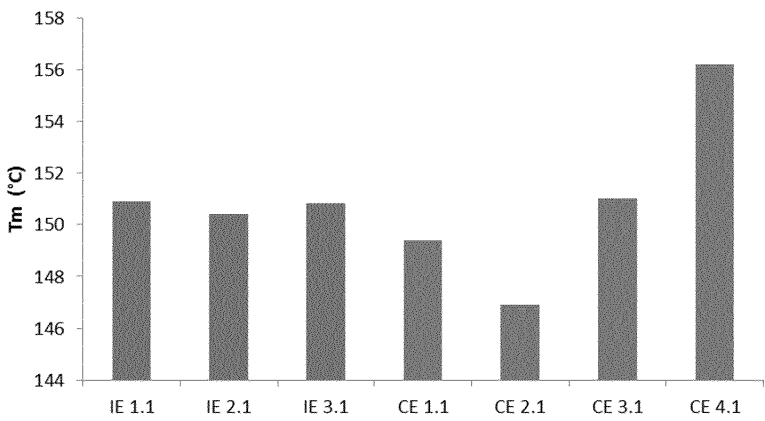
도 7은, 고무 상의 에틸렌 함량(자일렌 가용성 분획 중 C2 중량%)과 이의 분자량(고유 점도) 사이의 상관관계를 보여준다. 본 발명의 실시예가, 고무 중 동일한 에틸렌 함량에서, 비교예에 비해 훨씬 더 높은 분자량을 제공할 수 있다.

도면

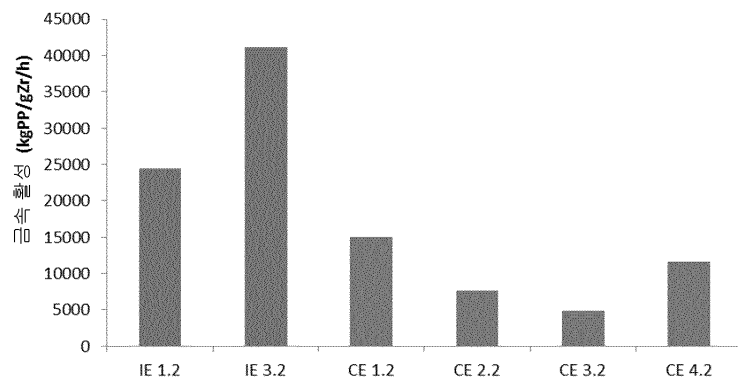
도면1



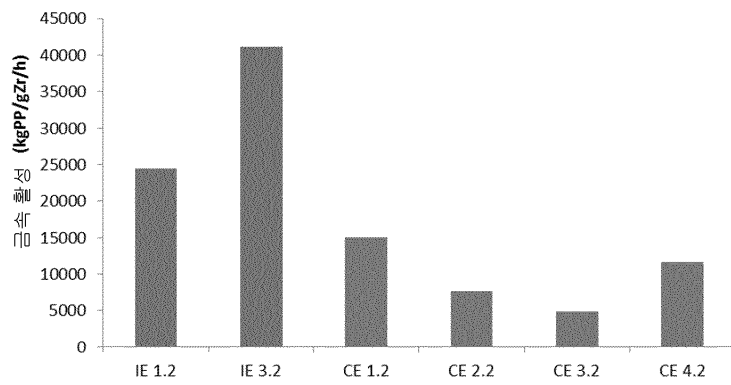
도면2



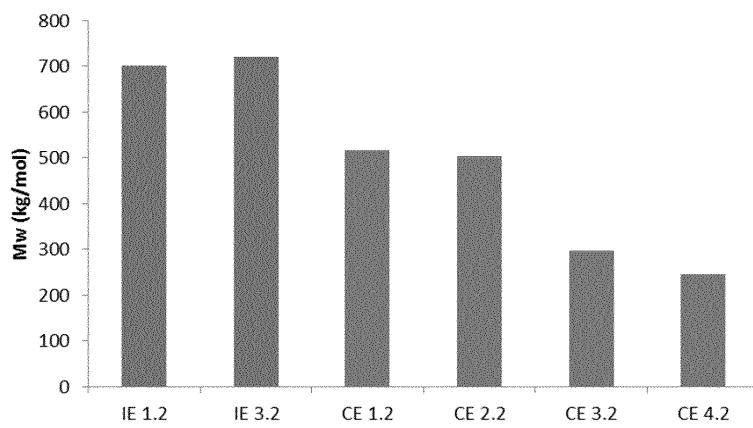
도면3



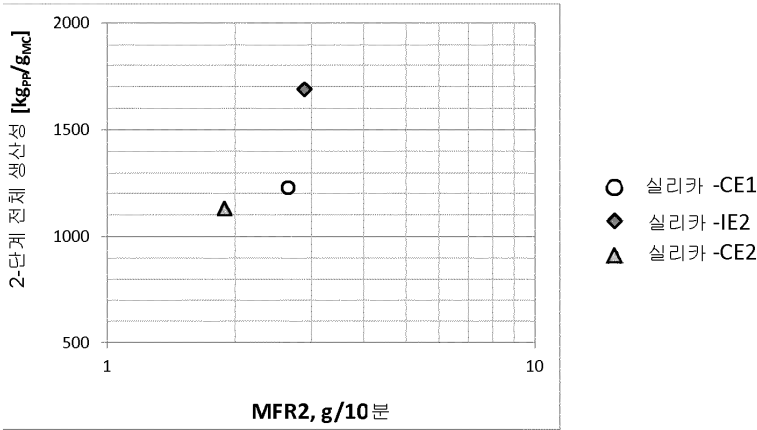
도면4



도면5



도면6



도면7

