(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C07F 5/02

(11) 공개번호 특1998-018651
(43) 공개일자 1998년06월05일

(21) 출원번호 특1997-038623
(22) 출원일자 1997년08월13일
(30) 우선권주장 196 32 557.9 1996년08월13일 독일(DE)
196 32 558.7 1996년08월13일 독일(DE)
196 47 070.6 1996년11월14일 독일(DE)
(71) 출원인 헥스트 아크티엔게젤샤프트 아커만, 쿤켈
독일 데-65926 프랑크푸르트 암 마인
(72) 발명자 프릿츠 코르넬리아
독일 60529 프랑크푸르트 가이젠하이머 슈트라쎄 97
퀴버 프랑크
독일 61440 오베루르젤 블라이비스코프슈트라쎄 10
보넨 한스
독일 65527 니데른하우젠 단지거 슈트라쎄 10
(74) 대리인 이병호, 최달용

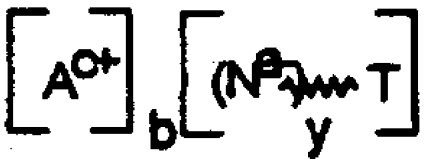
심사청구 : 없음

(54) 지지된 화학적 화합물

요약

본 발명은 다음 화학식 1의 지지된 화학적 화합물에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기식에서, A^{c+} 는 양이온이고,

c는 정수1 내지 10이며,

b는 정수 0 이상이고,

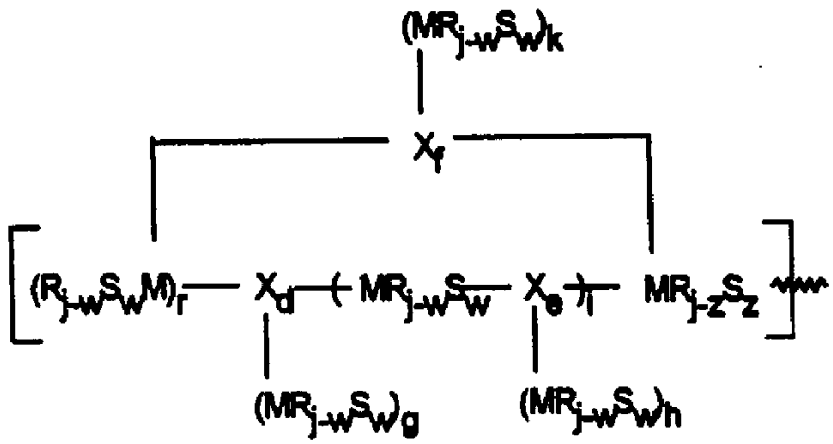
T는 지지체이며,

y는 정수 1 이상이고,

a는 정수 0 내지 10이며 $a \cdot y = c \cdot b$이고,

N은 화학식 2의 단위이다.

[화학식 2]



[여기서, R은 서로 독립적으로 동일하거나 상이한 M의 치환체, 예를 들면, 할로겐 원자이거나, 또는 C_1-C_{40}-알킬, C_1-C_{40}-할로알킬, C_6-C_{40}-아릴, C_6-C_{40}-할로아릴, C_7-C_{40}-아릴알킬 또는 C_7-C_{40}-할로아릴알킬 그룹 등의 C_1-C_{40} 탄소 함유 그룹이고, X은 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며 각각 C_1-C_{40} 탄소 함유 그룹, 예를 들면, C_1-C_{40}-알킬렌, C_1-C_{40}-할로알킬렌, C_6-C_{40}-아릴렌, C_6-C_{40}-할로아릴렌, C_7-C_{40}-아릴알킬렌, C_7-C_{40}-할로아릴알킬렌, C_2-C_{40}-알키닐렌, C_2-C_{40}-할로알키닐렌, C_2-C_{40}-알케닐렌 또는 C_2-C_{40}-할로알케닐렌 그룹 등의 2가지의 탄소 함유 그룹이거나, 또는 C_1-C_{40}-알칸트리일, C_1-C_{40}-할로알칸트리일, C_6-C_{40}-아렌트리일, C_6-C_{40}-할로아렌트리일, C_7-C_{40}-아렌알칸트리일, C_7-C_{40}-할로아렌알칸트리일, C_2-C_{40}-알킨트리일, C_2-C_{40}-할로알킨트리일, C_2-C_{40}-알켄트리일 또는 C_2-C_{40}-할로알켄트리일 그룹 등의 3가지의 탄소 함유 그룹이고, M은 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며 각각 원소 주기율표의 IIa, IIIa, IVa 또는 Va족 원소이고,

d, e 및 f는 각각 0 또는 1이며,

g, h, k 및 r은 각각 정수 0 내지 100이며,

i는 정수 0 내지 1000이며,

j는 정수 1 내지 6이고,

S는 각각 동일하거나 상이하며 T와 공유적으로 M을 연결하는 스페이서이며, w는 동일하거나 상이하고 각각 0, 1 또는 2이고,

z는 0, 1 또는 2이다].

당해 화학식 1의 화합물은 올레핀 중합 반응용 촉매 성분으로서 적합하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 중성이거나 조성물 중에서 이온성일 수 있고 메탈로센 등의 전이금속 화합물과 배합하여 올레핀 중합 반응에 적합한 촉매 시스템을 형성할 수 있는, 공유적으로 지지된 화학적 화합물에 관한 것이다. 상기 시스템을 사용하는 경우에는, 조촉매로서의 메틸알루미녹산과 같은 알루미녹산의 사용이 생략될 수 있음에도 불구하고 높은 촉매 활성을 달성할 수 있다.

메탈로센을 사용하는 지글러-낫타(Ziegler-Natta) 중합반응에서의 양이온성 착물의 역할은 일반적으로 인식되고 있다[참조: M. Bochmann, Nachr. Chem. Lab. Techn. 1993, 41, 1220].

지금까지 가장 유효한 조촉매로서 공지된 MAO는 이를 과량으로 사용해야 한다는 단점을 지니고 있다. 양이온성 알킬 착물의 제조로 인해, MAO를 수반하지 않고서도 이에 필적하는 활성을 지닌 촉매를 제조할 수 있는 방법이 모색되고 있다.

양이온성 알킬 착물의 합성은 (a) 메탈로센 화합물을, 예를 들면, 매우 안정한 비염기성의 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트의 약산성 암모늄 염(예: $[PhMe_2NH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$)을 사용하여 양성자 이전반응시키거나, (b) 특정의 알킬 그룹을 메탈로센 화합물로부터 루이스 강산(여기서, 사용된 루이스 산을 화학식 $(Ph_3C^+BR_4^-)$의 염이거나 $B(C_6F_5)_3$와 같은 중성의 루이스 강산일 수 있다)의 보조하에 추출시키

거나, (c) 예를 들면, $AgBPh_4$ 또는 $[Cp_2Fe][BPh_4]$를 사용하여 메탈로센-디알킬 착물을 산화시킴으로써 달성한다.

양이온-유사 메탈로센 중합 반응용 촉매의 합성은 문헌[참조; J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623]에 기재되어 있다. 이 참조문헌에서는, 메탈로센-디알킬 화합물로부터의 알킬 추출을 트리스(펜타플루오로페닐)보란을 사용하여 수행한다. EP 427 697에는 이러한 합성 원리 및 중성 메탈로센 화합물(예: Cp_2ZrMe_2), 루이스산(예: $B(C_6F_5)_3$) 및 알루미늄 알킬로 이루어진 상응하는 촉매 시스템이 청구되어 있다. 상기 언급된 원리에 따라서 화학식 LMX^+XA^-의 염을 제조하는 방법이 EP 520 732에 청구되어 있다.

EP 558 158에는 메탈로센-디알킬 화합물 및 화학식 $[R_3NH]^+[BPh_4^-]$의 염으로 부터 제조되는 쯔비터이온성 촉매 시스템이 청구되어 있다. 이러한 염과, 예를 들면, $Cp_2^*ZrMe_2$과의 반응은 메탄을 제거시키면서 양성자 이전반응에 의해 중간체로서 지르코노센-메틸 양이온을 형성시킨다. 이러한 중간체는 C-H-활성화를 통해 반응되어 쯔비터이온 $Cp_2^*Zr^+-(m-C_6H_4)-BPh_3^-$을 형성한다.

상기 반응 원리에 따르면, 제1 단계에서 과불소화 $[R_3NH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 염을 사용하는 메탈로센-디알킬 화합물의 양성자 이전반응은 또한 양이온성 화합물을 제공하지만, 쯔비터이온성 착물을 제공하는 후속 반응(C-H-활성화)은 가능하지 않다.

이로써 화학식 $[CP_2Zr-R-RH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$)의 염이 형성된다. US 5,348,299에는 과불소화된 테트라페닐보레이트 음이온을 갖는 디메틸아닐리늄 염이 사용된 상응하는 시스템이 청구되어 있다. 이러한 시스템을 지원하는 기술은 보다 우수한 중합체 형태를 제공하는 것을 목표로 하고 있으며 WO 91/09882에 기재되어 있다.

WO 91/09882에 기술된 바와 같은, 앞서의 지원 기술의 단점은 이온성 촉매 시스템이 지지체의 단지 물리적으로만 부착되어 있다는 것이다. 따라서, 용매에 의해 상기 지지체의 표면으로부터 용이하게 제거될 수 있다. 이어서, 균질한 중합 반응을 수행하게 되면 중합체의 형태가 보다 열악해진다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

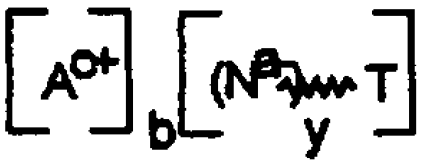
본 발명은 지지된 화학적 화합물, 및 지지체 물질에 공유적으로 결합되어 있는 상기 지지된 화학적 화합물의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 하나 이상의 전이 금속 화합물과 조촉매로서의 하나 이상의 신규의 지지된 화학적 화합물을 포함하는 촉매 시스템을 제공한다. 또한, 당해 지지된 화학적 화합물의 존재하에서, 폴리올레핀을 제조하는 방법도 기술되어 있다.

발명의 구성 및 작용

당해 지지된 화학적 화합물은 지지체 T, 이러한 지지체에 공유적으로 결합된 다음에 언급될 화학식 2의 y 단위 N, 및 b단위 A로 이루어진다.

본 발명의 지지된 화학적 화합물은 다음 화학식 1에 상응한다.

[화학식 1]



상기식에서, A^{c+} 는 양이온이고,

c는 정수1 내지 10이며,

b는 정수 0 이상이고,

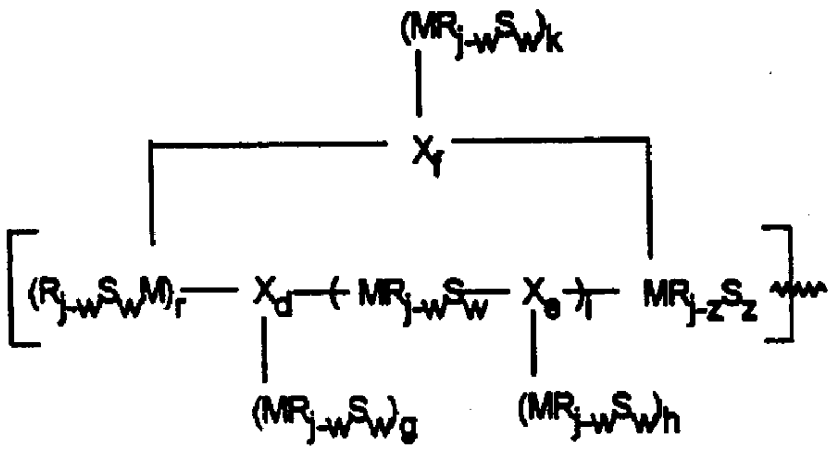
T는 지지체이며,

y는 정수 1 이상이고,

a는 정수 0 내지 10이며 $a \cdot y = c \cdot b$이고,

N은 다음 화학식 2의 단위이다.

[화학식 2]



[여기서, R은 서로 독립적으로 동일하거나 상이한 M의 치환체, 예를 들면, 할로겐 원자이거나, 또는 C_1-C_{40}-알킬, C_1-C_{40}-할로알킬, C_6-C_{40}-아릴, C_6-C_{40}-할로아릴, C_7-C_{40}-아릴알킬 또는 C_7-C_{40}-할로아릴알킬 그룹 등의 C_1-C_{40} 탄소 함유 그룹이고, X은 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며 각각 C_1-C_{40} 탄소 함유 그룹, 예를 들면, C_1-C_{40}-알킬렌, C_1-C_{40}-할로알킬렌, C_6-C_{40}-아릴렌, C_6-C_{40}-할로아릴렌, C_7-C_{40}-아릴알킬렌, C_7-C_{40}-할로아릴알킬렌, C_2-C_{40}-알키닐렌, C_2-C_{40}-할로알키닐렌, C_2-C_{40}-알케닐렌 또는 C_2-C_{40}-할로알케닐렌 그룹 등의 2가지 탄소 함유 그룹이거나, 또는 C_1-C_{40}-알칸트리일, C_1-C_{40}-할로알칸트리일, C_6-C_{40}-아렌트리일, C_6-C_{40}-할로아렌트리일, C_7-C_{40}-아렌알칸트리일, C_7-C_{40}-할로아렌알칸트리일, C_2-C_{40}-알킨트리일, C_2-C_{40}-할로알킨트리일, C_2-C_{40}-알켄트리일 또는 C_2-C_{40}-할로알켄트리일 그룹 등의 3가지 탄소 함유 그룹이고, M은 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며 각각 원소 주기율표의 IIa, IIIa, IVa 또는 Va족 원소이고,

d, e 및 f는 각각 0 또는 1이며,

g, h, k 및 r은 각각 정수 0 내지 10이고,

i는 정수 0 내지 1000이며,

j는 정수 1 내지 6이고,

S는 각각 동일하거나 상이하며 T와 공유적으로 M을 연결하는 스페이서이며,

w는 동일하거나 상이하고 각각 0, 1 또는 2이고,

z는 0, 1 또는 2이다].

a가 0인 경우, 단위 N은 중성이고; a가 1 이상인 경우에는 N은 음전하를 띤 단위이다.

화학식 2의 y 단위 N 각각은 M으로부터 출발하여 직접적으로 또는 하나 이상의 스페이서 S를 통하여 지지체 T에 공유적으로 결합될 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 각각의 M과 각각의 스페이서 S는 지지체 T에 대한 하나 이상의 공유 결합을 지닐 수 있다. 이는 화학식 1, 2, 3 및 4에서 부호  로 나타낸다. 화학식 2에서 명료하게 나타내기 위하여, 지지체에 대한 결합(즉, )은 그 한 예로써 하나의 그룹 MRS에 대해서만 나타냈지만, 다른 그룹 MRS도 지지체에 대한 결합일 수 있다. z가 0이고/이거나 w가 0인 그룹 MRS에서는, M이 지지체에 직접적으로 공유 결합된다.

화학식 1의 지지된 화학적 화합물이 2개 이상의 그룹 MRS를 갖는 경우, 이들 그룹은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 그룹 MRS에서의 치환체의 수는 M의 (공) 원자가에 의존한다. 바람직하게는 z는 1이고, 모든 w는 0이다.

스페이서 S는 바람직하게는 다음 화학식 3의 구조를 지닌다:

[화학식 3]



상기식에서, R'는 C_1-C_{40}-알킬렌, C_1-C_{40}-할로알킬렌, C_6-C_{40}-아릴렌, C_6-C_{40}-할로아릴렌, C_7-C_{40}-아릴알

킬렌, C_7-C_{40}-할로아릴알킬렌, C_2-C_{40}-알키닐렌, C_2-C_{40}-할로알키닐렌, C_2-C_{40}-알키닐렌, C_2-C_{40}-할로알케닐렌 그룹, C_1-C_{40}-아릴렌옥시, C_1-C_{40}-알킬아릴렌옥시 또는 C_1-C_{40}-아릴알킬렌옥시 그룹 등의 C_1-C_{40}-탄소 함유 그룹, -NR-, -PR-, -P(O)R-, -Si(R)$_2$-O-Si(R)$_2$-, -C-O-SiR$_2$- 또는 -CONR-(여기서, R는 C_1-C_{40}-알킬, C_1-C_{40}-할로알킬, C_6-C_{40}-아릴, C_6-C_{40}-할로아릴, C_7-C_{40}-아릴알킬, C_7-C_{40}-할로아릴알킬, C_2-C_{40}-알키닐, C_2-C_{40}-할로알키닐, C_2-C_{40}-알케닐, C_2-C_{40}-할로알케닐, C_1-C_{40}-아릴옥시, C_1-C_{40}-알킬아릴옥시 또는 C_1-C_{40}-아릴알킬옥시 그룹 등의 C_1-C_{40}-탄소 함유 그룹이다)이거나 또는 R'는 -SO-, -SO$_2$-, -S-, CO-, -CO2-, -O-, -NH- 또는 -PH- 등의 헤테로 원자 함유 그룹이고, n은 정수 0 이상, 바람직하게는 0 또는 1이며, Q는 Si, N, P, S 또는 0이고, q는 0 또는 1이며, B는 Q의 치환체이고 NH_2, PH_2 또는 C_1-C_{40}-알킬, C_1-C_{40}-할로알킬, C_6-C_{40}-아릴, C_6-C_{40}-할로아릴, C_7-C_{40}-아릴알킬, C_7-C_{40}-할로아릴알킬, C_2-C_{40}-알키닐, C_2-C_{40}-할로알키닐, C_2-C_{40}-알케닐, C_2-C_{40}-할로알케닐, C_6-C_{40}-아릴옥시, C_7-C_{40}-알킬아릴옥시 또는, C_7-C_{40}-아릴알킬옥시 그룹 등의 C_1-C_{40}-탄소 함유 그룹, -NR$_2$-, -COR-, -CO$_2$R-, -PR$_2$-, -P(O)P$_2$-, -Si(R)$_2$-O-Si(R)$_3$-, -C-O-SiR$_3$-, -CONR$_2$-, -SOR-, -SO$_2$R-, -SR-, -OR-, -NHR- 또는 -PHR-(여기서, R는 C_1-C_{40}-알킬, C_1-C_{40}-할로알킬, C_6-C_{40}-아릴, C_6-C_{40}-할로아릴, C_7-C_{40}-아릴알킬, C_7-C_{40}-할로아릴알킬, C_2-C_{40}-알키닐, C_2-C_{40}-할로알키닐, C_2-C_{40}-알케닐, C_2-C_{40}-할로알케닐, C_7-C_{40}-아릴옥시, C_7-C_{40}-알킬아릴옥시 또는 C_7-C_{40}-아릴알킬옥시 그룹 등의 C_1-C_{40}-탄소 함유 그룹이다)이고,

p는 정수 0 이상, 바람직하게는 0내지 6이다.

상기 화학식 3에서의 B는 2개의 스페이서 S와 서로 연결될 수 있다.



는 지지체 T에 대한 하나 이상의 공유 결합을 의미한다. 이러한 경우, B는 R'에 대해 정의한 바와 같고, 예를 들면, C_1-C_{40}-알킬렌, C_1-C_{40}-할로알킬렌, C_6-C_{40}-아릴렌, C_6-C_{40}-할로아릴렌, C_7-C_{40}-아릴알킬렌, C_7-C_{40}-할로아릴알킬렌, C_2-C_{40}-알키닐렌, C_2-C_{40}-할로알키닐렌, C_2-C_{40}-알케닐렌, C_2-C_{40}-할로알케닐렌 그룹, C_6-C_{40}-아릴렌옥시, C_7-C_{40}-알킬아릴렌옥시 또는 C_7-C_{40}-아릴알킬렌옥시 그룹, -NR-, -PR-, -P(O)R-, -Si(R)$_2$-O-Si(R)$_2$-, -C-O-SiR$_2$- 또는 -CONR-(여기서, R는 C_1-C_{40}-알킬, C_1-C_{40}-할로알킬, C_6-C_{40}-아릴, C_6-C_{40}-할로아릴, C_7-C_{40}-아릴알킬, C_7-C_{40}-할로아릴알킬, C_2-C_{40}-알키닐, C_2-C_{40}-할로알키닐, C_2-C_{40}-알케닐, C_2-C_{40}-할로알케닐, C_6-C_{40}-아릴옥시, C_7-C_{40}-알킬아릴옥시 또는 C_7-C_{40}-아릴알킬옥시 그룹 등의 C_1-C_{40}-탄소 함유 그룹이다)이거나 또는 B는 -SO-, -SO$_2$-, -S-, CO-, -CO$_2$-, -O-, -NH- 또는 -PH- 등의 헤테로 원자 함유 그룹이다.

q가 0이면, R'는 지지체에 결합되고, q가 1이면, Q는 지지체에 결합된다. B는 지지체에 결합되지 않는 Q의 치환체이다.

특히 바람직하게는, 화학식 3에서, Q는 Si이고 q는 1이다.

화학식 2에서 R은 바람직하게는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 등의 할로겐에 의해 할로겐화, 바람직하게는 과할로겐화될 수 있는 C_1-C_{40}-탄화수소 라디칼, 특히 할로겐화, 특히 과할로겐화 C_1-C_{30}-알킬 그룹(예; 트리플루오로메틸, 펜타클로로에틸, 헵타플루오로이소프로필 또는 모노플루오로이소부틸) 또는 할로겐화, 특히 과할로겐화 C_6-C_{30}-아릴 그룹[예: 펜타플루오로페닐, 헵타클로로나프틸, 헵타플루오로나프틸, 헵타플루오로톨릴, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐, 2,4,6-트리스(트리플루오로메틸)페닐 또는 2,2'-(옥타플루오로)비페닐]이다.

화학식 2에서의 X는 바람직하게는, 각각 할로겐화, 특히 과할로겐화될 수 있는, C_6-C_{30}-아릴렌 그룹, C_2-C_{30}-알케닐렌 그룹, C_2-C_{30}-알키닐렌 그룹, C_6-C_{30}-아렌트리일 그룹, C_2-C_{30}-알켄트리일 그룹 또는 C_2-C_{30}-알킨트리일이다.

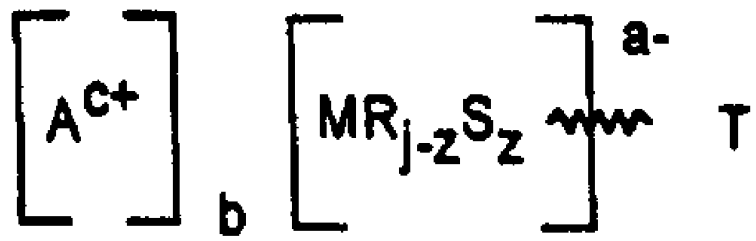
바람직하게는, j는 M이 IIa족 원소인 경우에는 1 또는 2이고, M이 IIIa족 원소인 경우에는 2 또는 3이며, M이 IVa족 원소인 경우에는 3 또는 4이고 M이 Va족 원소인 경우에는 4 또는 5이다. M은 특히 바람직하게는 IIIa족 원소인 붕소이다. i는 바람직하게는 정수 0 내지 6, 특히 바람직하게는 0 또는 1이다. a 및 b는 바람직하게는 0, 1 또는 2이고 c는 바람직하게는 1 또는 2이다. g, h, k 및 r은 바람직하게는 0 또는 1이다.

화학식 1에서 바람직한 양이온 A^{c+}는 원소 주기율표의 IIa, IIIa, IVa 또는 Va족 양이온, 카베늄, 옥소늄 또는 설포늄 이온, 또는 4급 암모늄 화합물, 특히 카베늄 이온(R_3C^+) 또는 산성의 H 작용기를 갖는 4급 암모늄 이온(R_3NH^+)이다. 산성의 H 작용기를 갖는 4급 암모늄 염이 특히 바람직하다.

a가 1 이상이고 모든 M이 붕소인 경우에는, 붕소 원자수가 4 이하, 특히 바람직하게는 2인 것이 바람직하다.

특히 바람직한 양태는 다음 화학식 4의 지지된 화학적 화합물을 포함한다:

[화학식 4]



상기식에서, M은 원소 주기율표의 IIIa족 원소이고, R은 동일하거나 상이한 M의 치환체, 예를 들면, 할로겐 원자이거나, 또는 C_1-C_{40}-알킬, C_1-C_{40}-할로알킬, C_6-C_{40}-아릴, C_6-C_{40}-할로아릴, C_7-C_{40}-아릴알킬 또는 C_7-C_{40}-할로아릴알킬 그룹 등의 C_1-C_{40}-탄소 함유 그룹이며, j는 정수 1 내지 4이고, z는 0,1 또는 2이며,

T는 지지체이고,

S는 T에 공유적으로 결합되는 스페이서, 바람직하게는 화학식 3의 구조를 지니며,

a는 0, 1 또는 2이고,

A는 원소 주기율표 Ia, IIa 또는 IIIa족의 양이온, 카베늄, 옥소늄 또는 설포늄 양이온, 또는 4급 암모늄 화합물이며,

b는 0, 1 또는 2이고,

c는 1 또는 2이다.

지지체 T는 바람직하게는 다공성의 무기 또는 유기 고체이다. 이의 표면상에서, y 단위 N은 직접적으로 또는 하나 이상의 스페이서 S를 통하여 공유 결합된다. 지지체는 실리카, 알루미나, 제올라이트, MgO, ZrO_2, TiO_2, B_2O_3, CaO, ZnO, ThO_2, Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3, $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2O, K_2O, Li_2O 등의 하나 이상의 무기 산화물, 특히 실리카 및/또는 알루미나를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 지지체는 또한 하나 이상의 중합체, 예를 들면, 단독중합체 또는 공중합체, 가교결합된 중합체 또는 중합체 블렌드를 포함할 수 있다. 중합체의 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리스티렌, 디비닐벤젠 가교결합된 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리아미드, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈 또는 폴리비닐 알콜이다.

지지체의 비표면적은 10 내지 1000㎡/g, 바람직하게는 150 내지 500㎡/g의 범위내이다. 지지체의 평균 입자 크기는 1 내지 500㎛, 바람직하게는 5 내지 350 ㎛, 특히 바람직하게는 10 내지 200 ㎛ 일 수 있다.

당해 지지체는 0.5 내지 4.0ml/g, 바람직하게는 1.0 내지 3.5ml/g의 지지체 공극 용적을 지닌 다공성인 것이 바람직하다. 다공성 지지체는 특정 비율의 기공(공극 용적)을 갖는다. 이러한 공극의 형태는 통상적으로 불규칙적이고, 대부분의 경우에는 구형이다. 공극은 작은 공극 개구를 통해 상호 연결될 수 있다. 공극 직경은 바람직하게는 약 2 내지 500nm이다. 다공성 지지체의 입자 형태는 불규칙적이거나 구형일 수 있다. 지지체는 열적, 화학적 또는 기계적 후처리시킴으로써 지지체의 입자 형태에 영향을 미칠 수 있다. 지지체 입자 크기는, 예를 들면, 저온성 분쇄, 과립화 및/또는 시빙(sieving)를 통하여 목적하는 바대로 조정할 수 있다.

신규의 지지된 화학적 화합물을 제조하기 위하여, 지지체 출발 물질 T-H를 하나 이상의 출발 화합물 N-G와 반응시킬 수 있다. 이러한 지지체 출발 물질의 표면은 바람직하게는 다음 화학식 5의 구조를 지니는 작용성을 그룹 H를 수반한다:

[화학식 5]



상기식에서,

D는 Al, B, C, Si, N, P, O 또는 S이고,

s는 0 또는 1이며,

E는 동일하거나 상이하고 각각 할로겐, 하이드록실, 카보닐 클로라이드, 카복스아미드, 아릴 할라이드, 벤질 할라이드, 알킬 할라이드, 알콕시, 아릴옥시, 알칼아민, 아릴아민, 알킬포스핀, 아릴포스핀, 티오에테르, 티오, 시아네이트, 이소시아네이트, 사이클로알칸디일, 설폰산, 알데히드, 케토, 알케닐 또는 아릴리튬 그룹, 또는 사이클로알카디에닐 또는 사이클로알카디에닐리튬 그룹을 포함하는 탄소함유 그룹이고,

t는 1, 2, 3, 4 또는 5이다.

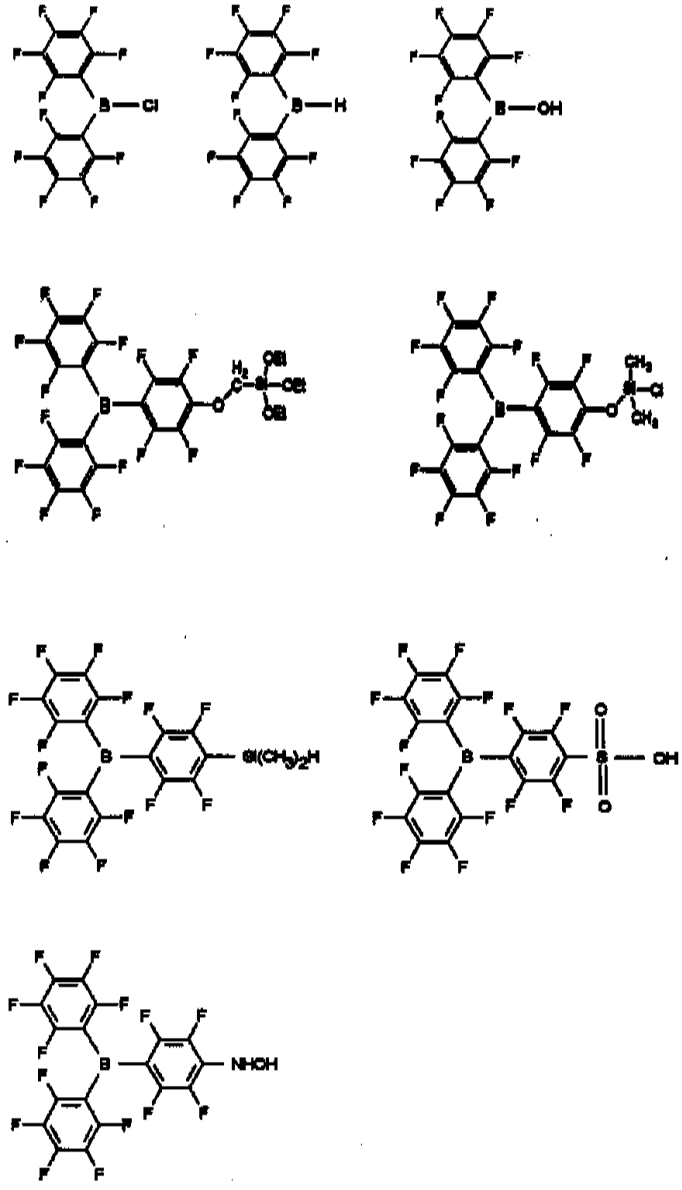
지지체 출발 물질 T-H의 작용성 그룹 H는 반응성 화합물을 사용하여 화학적 작용성화에 의해 도입할 수 있거나 이미 출발 물질로부터 존재할 수도 있다. 지지체 출발 물질 T-H는 불활성 기체 스트림하 또는 진

공하에 50 내지 1000℃에서 0.01 내지 0.001 바에서 가열시키거나, 알킬알루미늄, -마그네슘, -붕소 또는 리튬 화합물과의 반응에 의해 화학적으로 불활성화시키거나, 또는 반응성 화합물을 사용하여 화학적 작용성화시킴으로써 처리할 수도 있다.

예를 들면, SiO_2를 포함하는 지지체 출발 물질은 다음과 같이 작용성화시킬 수 있다. 펜탄, 헥산, 헵탄, 톨루엔 또는 디클로로메탄 등의 적당한 용매 중의 SiO_2의 현탁액(예비처리됨: 4시간, 200℃, 0.01바)을 작용성 그룹을 포함하는 실릴클로라이드 화합물과 반응시키고, 비점에서 수 시간 동안 가열시킨 다음, 적당한 용매를 세척한다. 반응 온도는 바람직하게는 50℃ 이상, 특히 50 내지 150℃이다. 반응 시간은 1 내지 600분, 바람직하게는 1 내지 2시간이다. 실릴 클로라이드 화합물은 바람직하게는 SiO_2를의 표면상의 하이드록실 그룹의 비율에 대해 등을 비로 사용한다. 이러한 반응은 불활성 조건하에서 수행한다. 세척 과정에 사용하기에 적당한 용매는, 형성되는 모든 HCl을 스케빈저하기 위하여 아민을 존재하 또는 부재하에서의, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 톨루엔 또는 디클로로메탄이다. 연속적으로, 용매 잔사를 진공하에 20 내지 200℃ 및 0.01 내지 0.001 바에서 제거한다.

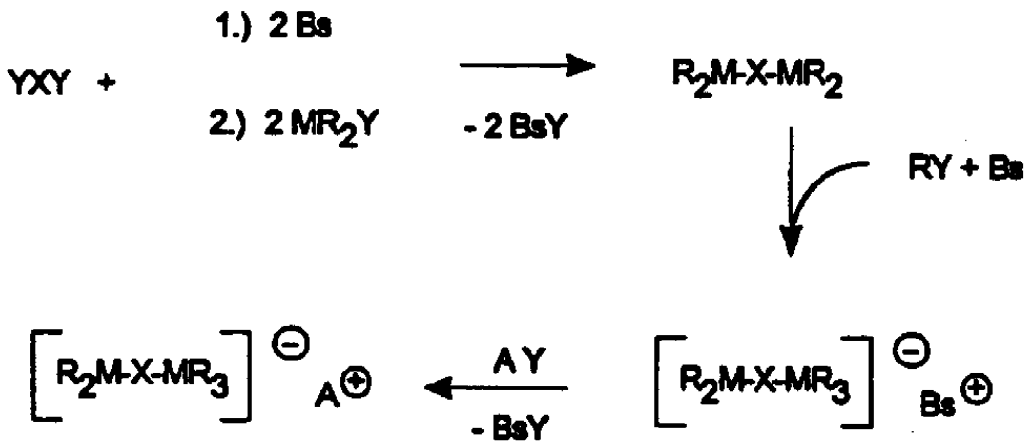
출발 화합물 N-G에서, N은 화학식 2에서 정의한 바와 같고 G는 지지체 출발물질 T-H와의 반응시 N과 T간의 하나 이사의 공유 결합의 형성과 함께 제거되는 이탈 그룹, 예를 들면, $-OR^2$, Hal, $-NR^2_2$, -H, -CO, $-SR^2_2$, $-SO_2$ 또는 $-PR^2_3$(여기서, R^2는 R에 대해 정의한 바와 같다)이다.

출발 화합물 N-G의 예는 다음과 같다.



출발 화합물 N-G의 제조는, 예를 들면, 다음 반응식 1에 따라서 수행할 수 있다.

[반응식 1]



상기식에서, X는 C_1-C_{40}-알킬렌, C_1-C_{40}-할로알킬렌, C_6-C_{40}-아릴렌, C_6-C_{40}-할로아릴렌, C_7-C_{40}-아릴알킬렌, C_7-C_{40}-할로아릴알킬렌, C_2-C_{40}-알키닐렌, C_2-C_{40}-할로알키닐렌, C_2-C_{40}-알케닐렌 또는 C_2-C_{40}-할로알케닐렌 그룹 등의 C_1-C_{40}-탄소 함유 그룹이고, Y는 서로 독립적으로 동일하거나 상이하고 각각 이탈 그룹, 바람직하게는 수소 또는 할로겐 원자이고, R은 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며 각각 할로겐 원자이거나, C_1-C_{40}-알킬, C_1-C_{40}-할로알킬, C_6-C_{40}-아릴, C_6-C_{40}-할로아릴, C_7-C_{40}-아릴알킬 또는 C_7-C_{40}-할로아릴알킬 그룹 등의 C_1-C_{40}-탄소 함유 그룹이고, Bs는 염기, 바람직하게는 유기 리튬 화합물 또는 그리냐드 화합물이며, M은 서로 동일하거나 상이하며 각각 원소 주기율표의 IIa, IIIa, IVa 또는 Va족 원소이고, A는 원소 주기율표의 Ia, IIa 또는 IIIa족의 양이온, 카베늄, 옥소늄 또는 설포늄 양이온, 또는 4급 암모늄 화합물이다.

T-H와 N-G와의 반응은 펜탄, 헵탄, 톨루엔, 디클로로메탄 또는 디클로로벤젠 등의 적당한 용매 중에서 수행하는데, 이때 지지체 출발 물질 T-H가 상기 용매에 현탁되며, 이에 출발 화합물 N-G의 용액을 적가한다. 또다른 방법으로는, 지지체 성분의 공극 용적의 50 내지 400%가 충전되도록 지지체 출발 물질 T-H를 교반시키면서 화합물 N-G용액과 반응시킨다. 이는 상기에서 언급한 바와 같은 세척 과정을 수행하고 용매 잔사를 진공하에 20내지 200℃ 및 0.01 및 0.001바에서 제거할 수 있다. 이러한 신규의 지지된 화학적 화합물의 제조는 -80 내지 200℃, 바람직하게는 -20 내지 100℃에서 15분 내지 25시간, 바람직하게는 15분 내지 5시간 동안 접촉시키면서 수행한다.

연속적으로, 양이온 A^{c+}를 도입할 수 있다. 이는 T-H와 N-G와의 반응 생성물을 리튬-펜타플루오로벤젠 또는 리튬-트리스(트리플루오로메틸)벤젠 등의 탄소 함유 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물과 반응시킨 다음, 화합물 A-V(여기서, A는 화학식 1에서 정의한 바와 같고 V는 G에 대해 정의한 바와 같은 이탈 그룹이다)과 반응시켜 수행할 수 있다.

당해 신규의 지지된 화학적 화합물은 올레핀 중합 반응용 촉매 시스템으로서 전이 금속 화합물과 함께 사용할 수 있다. 화학식 1의 지지된 화학적 화합물과 리간드-안정화된 전이 금속 화합물 M^1L_x(여기서, M^1은 전이 금속이고, L는 리간드이고, x는 M^1의 원자가에 의존하는 1 내지 6의 정수이다)의 반응에서는, 조촉매



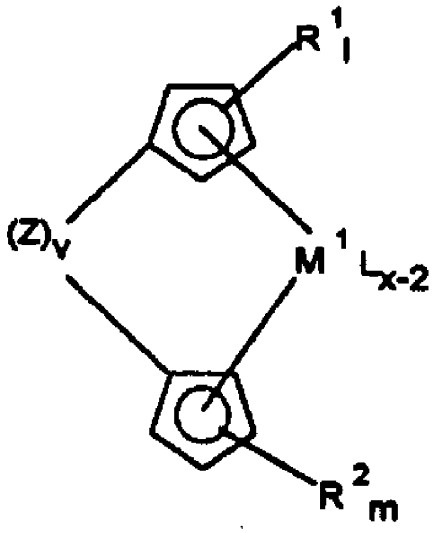
성분으로서의 을 사용하여 b 중성 화합물 AL 및 촉매적으로 활성인 화합물 $[(M^1L_{x-1})^+]$ 이 형성된다.

전이 금속 화합물 M^1L_x은 π-리간드, 예를 들면, 사이클로펜타디에닐 리간드 하나 이상이 부착되어 있는 하나 이상의 중앙 금속 원자 M^1를 포함한다. 또한, 할로켄, 또는 알킬, 알콕시 또는 아릴 그룹과 같은 탄소 함유 그룹 등의 치환체가 리간드 L로서 중앙 금속 원자 M^1에 부착될 수 있다. 중앙 금속 원자는 바람직하게는 원소 주기율표의 III, IV, V 또는 VI 분족 원소, 특히 IV 분족 원소, 예를 들면, Ti, Zr 또는 Hf이다. 전이 금속 화합물 M^1L_X 은 바람직하게는 메탈로센, 특히 키랄 메탈로센이다. 용어 사이클로펜타디에닐 리간드는 치환되지 않는 사이클로펜타디에닐 라디칼 및 치환된 사이클로펜타디에닐 라디칼, 예를 들면, 메탈사이클로펜타디에닐, 인데닐, 2-메틸인데닐, 2-메틸-4-페닐인데닐, 테트라하이드로인데닐, 벤조인데닐, 플루오레닐, 벤조플루오레닐, 테트라하이드로플루오레닐 및 옥타하이드로플루오레닐 라디칼을 포함한다. π-리간드, 예를 들면, 사이클로펜타디에닐 리간드는 브릿지되거나 브릿지되지 않을 수 있으며, 이때 환 시스템을 통한 경우일지라도 단일 및 다중 브릿지가 가능하다. 메탈로센이란 용어는 또한 다핵성 메탈로센으로스 공지된, 하나 이상의 메탈로센 단편을 갖는 화합물을 포괄한다. 이들은 어떠한 치환

패턴과 브릿지 양상을 지닐 수 있다. 이러한 다핵성 메탈로센의 개개의 메탈로센 단편은 서로 동일한 유형이거나 상이한 유형일 수 있다. 이러한 다핵성 메탈로센의 예가, 예를 들면, EP-A-632 063, JP-A-04/80214, JP-A-04/85310 및 EP-A-654 476에 기술되어 있다.

다음 화학식 6의 브릿지되지 않거나 브릿지된 메탈로센의 특히 바람직하다.

[화학식 6]



상기식에서,

M^1은 원소 주기율표의 III, IV, V 또는 VI 분족 금속, 특히 Zr 또는 Hf이고, R^1은 동일하거나 상이하고 각각 수소 원자 또는 SiR^3_3 [여기서, R^3은 동일하거나 상이하며 각각 수소 원자이거나, C_1-C_{20}-알킬, C_1-C_{10}-플루오로알킬, C_1-C_{10}-알콕시, C_6-C_2O-아릴, C_6-C_{10}-플루오로알릴, C_6-C_{10}-아릴옥시, C_2-C $_{10}$-알케닐, C_7-C_{40}-아릴알킬, C_7-C_{40}-알킬아릴 또는 C_8-C_{40}-아릴알케닐 등의 C_1-C $_{40}$-탄소 함유 그룹이다], 또는 C_1-C_{25}-알킬(예 : 메틸, 에틸, 3급-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C_2-C $_{25}$-알케닐, C_3-C_{15}-알킬알케닐, C_6-C_{24}-아릴, C_5-C_{24}-헤테로아릴(예: 피리딜, 푸릴 또는 퀴놀릴), C_7-C_{30}-아릴알킬, C_7-C_{30}-알킬아릴, 불소 함유 C_1-C_{25}-알킬, 불소 함유 C_6-C_{24}-아릴, 불소 함유 C_7-C_{30}-아릴알킬, 불소 함유 C_7-C_{30}-알킬아릴 또는 C_1-C_{12}-알콕시 등의 C_1-C_{30}-탄소 함유 그룹이거나, 또는 라디칼 R^1 둘 이상은 서로 연결되어 라디칼 R^1 과 이들이 연결되어 있는 사이클로펜타디에닐 환의 원자가 치환될 수도 있는 C_4-C_{24}-환 시스템을 형성하며, R^2은 동일하거나 상이하고 각각 수소 원자, SiR^3_3 [여기서, R^3은 동일하거나 상이하며 각각 수소 원자이거나, C_1-C_{20}-알킬, C_1-C_{10}-플루오로알킬, C_1-C_{10}-알콕시, C_6-C_{14}-아릴, C_6-C_{10}-플루오로알릴, C_6-C_{10}-아릴옥시, C_2-C_{10}-알케닐, C_7-C_{40}-아릴알킬, C_7-C_{40}-알킬아릴 또는 C_8-C_{40}-아릴알케닐 등의 C_1-C_{40}-탄소 함유 그룹이다]. 또는 C_1-C_{25}-알킬(예 : 메틸, 에틸, 3급-부틸, 사이클로헥실 또는 옥틸), C_2-C_{25}-알케닐, C_3-C_{35}-알킬알케닐, C_6-C_{24}-아릴, C_5-C_{24}-헤테로아릴(예: 피리딜, 푸릴 또는 퀴놀릴), C_7-C_{30}-아릴알킬, C_7-C_{30}-알킬아릴, 불소 함유 C_1-C_{25}-알킬, 불소 함유 C_6-C_{24}-아릴, 불소 함유 C_7-C_{30}-아릴알킬, 불소 함유 C_7-C_{30}-알킬아릴 또는 C_1-C_{12}-알콕시 등의 C_1-C $_{30}$-탄소 함유 그룹이거나, 또는 라디칼 R^2 둘 이상은 서로 연결되어 라디칼 R^2 과 이들이 연결되어 있는 사이클로펜타디에닐 환의 원자가, 치환될 수도 있는 C_4-C_{24}-환 시스템을 형성하고,

l은 v가 0이면 5이고 v가 1이면 4이며,

m은 v가 0이면 5이고 v가 1이면 4이며,

L은 동일하거나 상이하고 각각 할로겐 원자, 또는 C_1-C_{20}-알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_1-C_{20}-알콕시, C_6-C_{14}-아릴옥시 또는 C_6-C_{40}-아릴 등의 탄소수 1 내지 20의 탄소함유 라디칼이고,

x는 정수 1 내지 6이고, M^1이 Ti, Zr 또는 Hf인 경우에는 x가 바람직하게는 4이며,

Z는 2개의 사이클로펜타디에틸 환 사이의 브릿지 구조 원소이고,

v는 0 또는 1이다.

Z의 예는 그룹 $M^2R^4R^5$(여기서, M^2는 탄소, 규소, 게르마늄 또는 주석이고 R^4 및 R^5은 동일하거나 상이하고 각각 C_1-C_{10}-알킬, C_6-C_{14}-아릴 또는 트리메틸실릴 등의 C_1-C_{20}-탄소 함유 그룹이다)이다. Z는 바람직하게는 CH_2, CH_2CH_2, $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$,

$(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, $o\text{-}C_6H_4$ 또는 $2,2'\text{-}(C_6H_4)_2$이다. Z는 하나 이상의 라디칼 R^1 및/또는 R^2와 함께, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 환 시스템을 형성할 수 있다.

화학식 6의 키랄 브릿지된 메탈로센이 바람직하고, 특히 v가 1이고 하나 또는 둘 모두의 사이클로펜타디에닐 환이 인데닐 환을 형성하는 방식으로 치환된 상기 메탈로센이 바람직하다. 인데닐 환은 특히 2; 4; 2,4,5; 2,4,6; 2,4,7 또는 2,4,5,6 위치에서 $C_1\text{-}C_{10}$-알킬 또는 $C_2\text{-}C_{60}$-아릴 등의 $C_1\text{-}C_{20}$-탄소 함유 그룹에 의해 치환되는 것이 바람직하며, 여기세 인데닐 환의 둘 이상의 치환체는 함께 환 시스템을 형성할 수 있다.

다음 메틸로센의 예는 본 발명을 예시하기 위한 것이나, 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하지는 않는다.

비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디메틸,

비스(인데닐)지르코늄 디메틸,

비스(플로우레닐)지르코늄 디메틸,

(인데닐)(플루오레닐)지르코늄 디메틸,

(3-메틸-5-나프틸인데닐)(2,7-디-3급-부틸플루오레닐)지르코늄 디메틸,

(3-메틸-5-나프틸인데닐)(3,4,7-트리메톡시플루오레닐)지르코늄 디메틸,

(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디메틸,

(사이클로펜타디에닐)(1-옥텐-8-일사이클로펜타디에닐)지르코늄 디메틸,

(인데닐)(1-부텐-4-일사이클로펜타디에닐)지르코늄 디메틸,

[1,3-비스(트리메틸실릴)사이클로펜타디에닐](3,4-벤조플루오레닐)지르코늄 디메틸,

비스(사이클로펜타디에닐)티타늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일(사이클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(2-에틸인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(4,5-디하이드로-8-메틸-7H-사이클로펜트[e]아세나프틸렌-7-일리덴)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(2-에틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,

디메틸실란디일비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,

메틸페닐실란디일비스(인데닐)지르코늄 디메틸,

메틸페닐실란디일(사이클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디메틸,

메틸페닐실란디일비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디메틸,

메틸페닐실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디메틸,

메틸페닐실란디일비스(2-에틸인데닐)지르코늄 디메틸,

메틸페닐실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,

메틸페닐실란디일비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,

메틸페닐실란디일비스(4,5-디하이드로-8-메틸-7H-사이클로펜트[e]아세나프틸렌-7-일리덴)지르코늄

디메틸,
메틸페닐실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
메틸페닐실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
메틸페닐실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
메틸페닐실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
메틸페닐실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-에틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-에틸인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일(사이클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-에틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-에틸인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-1-(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-1-(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1-(2-메틸인데닐)-1-(4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-에틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,

에틸렌-1,2-비스(인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1-사이클로펜타디에닐-2-(1-인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1-사이클로펜타디에닐-2-(2-인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1-사이클로펜타디에닐-2-(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-에틸인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(4,5-디하이드로-8-메틸-7H-사이클로펜트[e]아세나프틸렌-7-일리덴)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1-(2-메틸인데닐)-2-(4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-에틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2,2-비스(인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(1-인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(4-페닐-1-인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(2,7-디메톡시-9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(2,7-디-3급-부틸-9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(2,7-디브로모-9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(2,7-디페닐-9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-(3-메틸사이클로펜타디에닐)-2-(2,7-디부틸-9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-(3-3급-부틸사이클로펜타디에닐)-2-(2,7-디부틸-9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-(3-트리메틸실릴사이클로펜타디에닐)-2-(3,6-디-3급-부틸-9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-[2,7-비스(3-부텐-1-일)-9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(3-3급-부틸-9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2,2-비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2,2-비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2,2-비스(2-에틸인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2,2-비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2,2-비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2,2-비스(4,5-디하이드로-8-메틸-7H-사이클로펜트[e]아세나프틸렌-7-일리덴)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,
프로필렌-2-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,

프로필렌-2-(2-메틸인데닐)-2-(4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-에틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸,

1,6-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸]헥산,

1,6-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸]헥산,

1,6-비스[메틸실릴비스(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸]헥산,

1,6-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)지르코늄 디메틸]헥산,

1,6-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디메틸]헥산,

1,6-비스[메틸실릴(2-메틸-4-페닐인데닐)(4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸]헥산,

1-[메틸실릴비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄
디메틸]-6-[에틸스타닐(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디메틸]헥산,

1,6-디실라-1,1,6,6-테트라메틸-1,6-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸]헥산,

1,4-디실라-1,4-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디메틸]사이클로헥산,

[1,4-비스(1-인데닐)-1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라부탄]비스(펜타메틸-사이클로펜타디에닐지르코늄 디메틸),

[1,4-비스(9-플루오레닐)-1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라부탄]비스(사이클로펜타디에닐지르코늄 디메틸),

[1,4-비스(1-인데닐)-1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라부탄]비스(사이클로펜타디에닐지르코늄 디메틸),

[1-(1-인데닐)-6-(2-페닐-1-인데닐)-1,1,6,6-테트라에틸-1,6-디실라-4-옥사헥산]비스(3급-부틸사이클로펜타디에닐지르코늄 디메틸),

[1-10-비스(2,3-디메틸-1-인데닐)-1,1,10,10-테트라메틸-1,10-디게르마데칸]비스(2-메틸-4-페닐인데닐지르코늄 디메틸),

(1-메틸-3-3급-부틸사이클로펜타디에닐)(1-페닐-4-메톡시-7-클로로플루오레닐)지르코늄 디메틸,

(4,7-디클로로인데닐)(3,6-디메시틸플루오레닐)지르코늄 디메틸,

비스(2,7-디-3급-부틸-9-사이클로헥실플루오레닐)지르코늄 디메틸,

(2,7-디메시틸플루오레닐)[2,7-비스(1-나프틸)플루오레닐]지르코늄 디메틸,

디메틸실리비스(플루오레닐)지르코늄 디메틸,

디부틸스타닐비스(2-메틸플루오레닐)지르코늄 디메틸,

1,1,2,2-테트라에틸디실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐플루오레닐)지르코늄 디메틸,

프로필렌-1-(2-인데닐)-2-(9-플루오레닐)지르코늄 디메틸,

1,1-디메틸-1-실라에틸렌비스(플루오레닐)지르코늄 디메틸,

[4-(사이클로펜타디에닐)-4,7,7-트리메틸(테트라하이드로인데닐)]지르코늄 디메틸,

[4-(사이클로펜타디에닐)-4,7-디메틸-7-페닐(5,6-디메틸테트라하이드로인데닐]지르코늄 디메틸,

[4-(사이클로펜타디에닐)-4,7-디메틸-7-(1-나프틸)(7-페닐테트라하이드로인데닐]지르코늄 디메틸,

[4-(사이클로펜타디에닐)-4,7-디메틸-7-부틸(6,6-디에틸테트라하이드로인데닐)]지르코늄 디메틸,

사이클로펜타디에닐)-4,7-디메틸-7-부틸(6,6-디에틸테트라하이드로인데닐)]지르코늄 디메틸,

[4-(3-3급-부틸사이클로펜타디에닐)-4,7,7-트리메틸(테트라하이드로인데닐)]지르코늄 디메틸,

[4-(1-인데닐)-4,7,7-트리메틸(테트라하이드로인데닐)]지르코늄 디메틸,

비스(사이클로펜타디에닐)하프늄 디메틸,

비스(인데닐)바나듐 디메틸,

비스(플루오레닐)스칸듐 디메틸,

(인데닐)(플루오레닐)니오븀 디메틸,

(2-메틸-7-나프틸인데닐)(2,6-디-3급-부틸플루오레닐)티타늄 디메틸,

(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(테트라하이드로인데닐)하프늄 브로마이드 메틸,
(사이클로펜타디에닐)(1-옥텐-8-일사이클로펜타디에닐)하프늄 디메틸,
(인데닐)(2-부텐-4-일사이클로펜타디에닐)티타늄 디메틸,
[1,3-비스(트리메틸실릴)사이클로펜타디에닐](3,4-벤조플루오레닐)니오븀 디메틸,
디메틸실란디일비스(인데닐)티타늄 디메틸,
디메틸실란디일비스(테트라하이드로인데닐)하프늄 디메틸,
디메틸실란디일(사이클로펜타디에닐)(인데닐)티타늄 디메틸,
디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)하프늄 디메틸,
디메틸실란디일비스(2-에틸인데닐)메틸스칸듐,
디메틸실란디일비스(2-부틸-4,5-벤조인데닐)니오븀 디메틸,
디메틸실란디일비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)티타늄 디메틸,
디메틸실란디일비스(4,5-디하이드로-8-메틸-7H-사이클로펜트[e]아세나프릴텐-7-일리덴티타늄 디메틸,
디메틸실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,
디메틸실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
디메틸실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-페닐인데닐)스칸듐 메틸,
디메틸실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-나프틸인데닐)티타늄 디메틸,
디메틸실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)니오븀 디메틸,
디메틸실란디일비스(2-에틸-4-페닐인데닐)바나듐 디메틸,
디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)하프늄 디메틸,
디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)바나듐 디메틸,
디메틸실란디일비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)하프늄 브로마이드 메틸,
디메틸실란디일비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)티타늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(인데닐)티타늄 디메틸,
메틸페닐실란디일(사이클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(테트라하이드로인데닐)하프늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-메틸인데닐)티타늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-에틸인데닐)하프늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)하프늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)바나듐 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(4,5-디하이드로-8-메틸-7H-사이클로펜트[e]아세나프틸렌-7-일리덴)티타늄 디메틸,
메틸페닐실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)티타늄 브로마이드 메틸,
메틸페닐실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,
메틸페닐실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
메틸페닐실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
메틸페닐실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)바나듐 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)티타늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)하프늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)하프늄 디메틸,
메틸페닐실란디일비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)티타늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(인데닐)티타늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸인데닐)하프늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-에틸인데닐)티타늄 디메틸,

디페닐실란디일(사이클로펜타디에닐)(인데닐)하프늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)티타늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)하프늄 디메틸,
디페닐실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
디페닐실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,
디페닐실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-에틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
디페닐실란디일(2-에틸-4,5-벤조인데닐)(2-나프틸-4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,
디페닐실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-에틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)하프늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-에틸-4-6-디이소프로필인데닐)하프늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)하프늄 디메틸,
디페닐실란디일비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)티타늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(인데닐)하프늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-메틸인데닐)하프늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-에틸인데닐)하프늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)티타늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)하프늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)스칸듐 메틸,
1-실라사이클로펜탄-1-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-1-(2-에틸-4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-1-(2-에틸-4-나프틸인데닐)하프늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1-(2-메틸인데닐)-1-(4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-에틸-4-페닐인데닐)티타늄 브로마이드 메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)티타늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-에틸-4,6-디이소프로필인데닐)티타늄 디메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)스칸듐 메틸,
1-실라사이클로펜탄-1,1-비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)하프늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(인데닐)스칸듐 메틸,
에틸렌-1,2-비스(테트라하이드로인데닐)티타늄 디메틸,
에틸렌-1-사이클로펜타디에닐-2-(1-인데닐)하프늄 디메틸,
에틸렌-1-사이클로펜타디에닐-2-(2-인데닐)메틸티타늄 브로마이드,
에틸렌-1-사이클로펜타디에닐-2-(2-메틸-1-인데닐)하프늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-메틸인데닐)하프늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-에틸인데닐)하프늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)하프늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)티타늄 디메틸,
에틸렌-1,2-비스(4,5-디하이드로-8-메틸-7H-사이클로펜트[e]아세나프틸렌-7-일리덴)티타늄 디메틸,
에틸렌-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-메틸-4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,
에틸렌-1-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-메틸-4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,
에틸렌-1-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-에틸-4-페닐인데닐)메틸스칸듐,
에틸렌-1-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-에틸-4-나프틸인데닐)하프늄 디메틸,
에틸렌-1-(2-메틸인데닐)-2-(4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,

에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,

에틸렌-1,2-비스(2-에틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,

에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)하프늄 디메틸,

에틸렌-1,2-비스(2-에틸-4,6-디이소프로필인데닐)티타늄 디메틸,

에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)티타늄 디메틸,

에틸렌-1,2-비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(인데닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(1-인데닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(4-페닐-1-인데닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(9-플루오레닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(2,7-디메톡시-9-플루오레닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(2,7-디-3급-부틸-9-플루오레닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(2,7-디브로모-9-플루오레닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(2,7-디페닐-9-플루오레닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-(2,7-디메틸-9-플루오레닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2-(3-메틸사이클로펜타디에닐)-2-(2,7-디부틸-9-플루오레닐)디메틸 하프 늄,

프로필렌-2-(3-3급-부틸사이클로펜타디에닐)-2-(2,7-디부틸-9-플루오레닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2-(3-트리메틸실릴사이클로펜타디에닐)-2-(3,6-디-3급-부틸-9-플루오레닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2-사이클로펜타디에닐-2-[2,7-비스(3-부텐-1-일)-9-플루오레닐]하프늄 디메틸,

프로필렌-2-(사이클로펜타디에닐-2-(3-3급-부틸-9-플루오레닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(테트라하이드로인데닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-메틸인데닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-에틸인데닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(4,5-디하이드로-8-메틸-7H-사이클로펜트[e]아세나프틸렌-7-일리덴)하프늄 디메틸,

프로필렌-2-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-메틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-메틸-4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2-(2-메틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-에틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2-(2-에틸-4,5-벤조인데닐)-2-(2-에틸-4-나프틸인데닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2-(2-메틸인데닐)-2-(4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-에틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-에틸-4,6-디이소프로필인데닐)하프늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-2,2-비스(2-에틸-4-나프틸인데닐)티타늄 디메틸,

1,6-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸]헥산,

1,6-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)티타늄 디메틸]헥산,

1,6-비스[메틸실릴비스(2-에틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸]헥산,

1,6-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)티타늄 디메틸]헥산,

1,6-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)하프늄 디메틸]헥산,

1,6-비스[메틸실릴(2-메틸-4-페닐인데닐)(4,5-벤조인데닐)티타늄 디메틸]헥산,

1-[메틸실릴비스(테트라하이드로인데닐)하프늄 디메틸]-6-[에틸스타닐(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)티타늄 디메틸]헥산,

1,6-디실라-1,1,6,6-테트라메틸-1,6-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸]헥산,

1,4-디실라-1,4-비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)하프늄 디메틸]사이클로헥산,

[1,4-비스(1-인데닐)-1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라부탄]비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐하프늄 디메틸),

[1,4-비스(9-플루오레닐)-1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라부탄]비스(사이클로펜타디에닐하프늄 디메틸),

[1,4-비스(1-인데닐)-1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라부탄]비스(사이클로펜타디에닐티타늄 디메틸),

[1-(1-인데닐)-6-(2-페닐-1-인데닐)-1,1,6,6-테트라에틸-1,6-디실라-4-옥사헥산]비스(3급-부틸사이클로펜타디에닐티타늄 디메틸),

[1,10-비스(2,3-디메틸-1-인데닐)-1,1,10,10-테트라메틸-1,10-디게르마데칸]비스(2-메틸-4-페닐인데닐하프늄 디메틸),

(1-메틸-3-3급-부틸사이클로펜타디에닐)(1-페닐-4-메톡시-7-클로로플루오레닐)티타늄 디메틸,

(4,7-디클로로인데닐)(3,6-디메시틸플루오레닐)티타늄 디메틸,

비스(2,7-디-3급-부틸-9-사이클로헥실플루오레닐)하프늄 디메틸,

(2,7-디메시틸플루오레닐)[2,7-비스1(나프틸)플루오레닐]하프늄 디메틸,

디메틸실릴비스(플루오레닐)티타늄 디메틸,

디부틸스타닐비스(2-메틸플루오레닐)하프늄 디메틸,

1,1,2,2-테트라에틸디실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐플루오레닐)티타늄 디메틸,

프로필렌-1-(2-인데닐)-2-(9-플루오레닐)하프늄 디메틸,

1,1-디메틸-1-실라에틸렌비스(플루오레닐)티타늄 디메틸,

[4-(사이클로펜타디에닐)-4,7,7-트리메틸(테트라하이드로인데닐)티타늄 디메틸,

[4-(사이클로펜타디에닐)-4,7-디메틸-7-페닐(5,6-디메틸테트라하이드로인데닐)]하프늄 디메틸,

[4-(사이클로펜타디에닐)-4,7-디메틸-7-(1-나프틸)(7-페닐테트라하이드로인데닐)]티타늄 디메틸,

[4-(사이클로펜타디에닐)-4,7-디메틸-7-부틸(6,6-디에틸테트라하이드로인데닐]하프늄 디메틸,

[4-(3-3급-부틸사이클로펜타디에닐)-4,7,7-트리메틸(테트라하이드로인데닐)]하프늄 디메틸,

[4-(1-인데닐)-4,7,7-트리메틸(테트라하이드로인데닐)]티타늄 디메틸,

비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,

비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드,

비스(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,

(인데닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,

비스(사이클로펜타디에닐)티타늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(사이클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-에틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-에틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

에틸렌-1,2-비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드,

에틸렌-1,2-비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄 디클로라이드,

에틸렌-1,2-비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

에틸렌-1,2-비스(2-에틸인데닐)지르코늄 디클로라이드,

에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드,

에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

에틸렌-1,2-비스(2-에틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드,

에틸렌-1,2-비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인데닐)지르코늄 디클로라이드,

프로필렌-2,2-비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드,

프로필렌-2,2-(사이클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄 디클로라이드,

프로필렌-2,2-(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드,

비스(사이클로펜타디에닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

비스(메탈사이클로펜타디에닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

비스(n-부틸-사이클로펜타디에닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

비스인데닐(η^4-부타디엔)지르코늄,

(3급-부틸아미도)디메틸(테트라메틸-η^5-사이클로펜타디에닐)실란(η^4-부타디엔)지르코늄,

비스(2-메틸벤조인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스인데닐(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸벤조인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸벤조인데닐)(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-나프틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

이소프로필리덴(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

이소프로필리덴(사이클로펜타디에닐)(인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

[4-η^5-사이클로펜타디에닐]-4,7,7-트리메틸-η^5-4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스인데닐(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸벤조인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸벤조인데닐)(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스인데닐(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸벤조인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸벤조인데닐)(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-나프틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스인데닐(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸벤조인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸벤조인데닐)(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-메틸-4-나프틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

메틸페닐메틸렌(플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디페닐메틸렌(플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

이소프로필리덴(3-메틸사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일(3-3급-부틸사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디페닐실란디일(3-(트리메틸실릴)사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

페닐메틸실란디일비스(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

페닐메틸실란디일비스인데닐(η^4-부타디엔)지르코늄,

페닐메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

페닐메틸실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

페닐메틸실란디일(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

페닐메틸실란디일(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

페닐메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

페닐메틸실란디일비스(2-에틸-4-페닐-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

페닐메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

페닐메틸실란디일비스(2-메틸-4-나프틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌비스(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌비스인데닐(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(2-메틸-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌(2-메틸인데닐)(4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌비스(2-메틸-4,6-디이소프로필-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌비스(2-메틸-4-나프틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌비스(2-에틸-4-페닐-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌비스(2-에틸-4,6-디이소프로필-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

에틸렌비스(2-에틸-4-나프틸-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2-에틸-4-페닐-인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

디메틸실란디일비스(2,3,5-트리메틸사이클로펜타디에닐)(η^4-부타디엔)지르코늄,

1,6-{비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄]}헥산,

1,6-{비스[메틸실릴비스(2-에틸-4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄]}헥산,

1,6-{비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄]}헥산,

1,6-{비스[메틸실릴비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄]}헥산,

1,6-{비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)(2-메틸인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄]}헥산,

1,2-{비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄]}에탄,

1,2-{비스[메틸실릴비스(2-에틸-4-페닐인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄]}에탄,

1,2-{비스[메틸실릴비스(2-메틸-4-나프틸인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄]}에탄,

1,2-{비스[메틸실릴비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄]}에탄,

1,2-{비스[메틸실릴(2-메틸-4-페닐인데닐)(2-메틸인데닐)(η^4-부타디엔)지르코늄]}에탄.

본 발명은 조촉매로서 본 발명에 따르는 하나 이상의 신규의 지지된 화학적 화합물과 하나 이상의 전이 금속 화합물 M^1L_X, 예를 들면, 메탈로센을 포함하는 촉매를 제공한다. 또한 하나 이상의 올레핀을 당해 신규의 촉매의 존재하에서 중합 반응시켜 올레핀 중합체를 제조하는 방법을 제공한다. 이러한 중합 반응은 단독중합 반응 또는 공중합 반응일 수 있다.

화학식 R^α-CH = CH-R^β 의 올레핀(여기서, R^α 및 R^β 은 동일하거나 상이하고 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시, 하이드록시, 알킬하이드록시, 알데히드, 카복실산 또는 카복실산 에스테르 그룹, 또는 알콕시, 하이드록시, 알킬하이드록시, 알데히드, 카복실산 또는 카복실산 에스테로 그룹에 의해 치환될 수 있는, 탄소수 1 내지 20, 특히 탄소수 1 내지 10의 포화 또는 불포화 탄화수소 라디칼이거나, R^α 및 R^β 은 이들이 연결되어 있는 원자와 함께, 하나 이상의 환을 형성한다)을 중합반응시키는 것이 바람직하다. 이러한 올레핀의 예는 1-올레핀(예: 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 또는 1-옥텐), 스티렌, 사이클릭 올레핀(예 : 노르보르넨, 비닐노르보르넨, 테트라사이클로도데센 또는 에틸리덴노르보르넨), 디엔(예: 1,3-부타디엔, 1,4-헥사디엔 또는 비스사이클로펜타디엔) 또는 메틸 메타크릴레이트이다.

프로필렌 또는 에틸렌을 단독중합 반응시키거나, 에틸렌을 하나 이상의 C_3-C_{20}-α-올레핀, 특히 프로필렌, 및/또는 하나 이상의 C_4-C_{20}-디엔, 특히 1,3-부타디엔과 공중합 반응시키거나, 또는 프로필렌을 노르보르넨 및 에틸렌과 공중합 반응시키는 것이 특히 바람직하다.

당해 중합 반응은 바람직하게는 -60 내지 300℃, 특히 바람직하게는 30 내지 250℃에서 수행한다. 압력은 0.5 내지 2500바, 바람직하게는 2 내지 1500바이다. 당해 중합 반응은 하나 이상의 단계로, 용액중에서, 현탁액중에서, 기상에서 또는 초임계 매질에서 연속적으로 또는 불연속적으로 수행할 수 있다.

지지된 시스템은 분말로서 또는 용매로 여전히 습윤된 상태로 재현탁시키고 불활성 현탁 매질에서 현탁액으로서 중합 시스템에 계량할 수 있다.

신규의 촉매는, 바람직하게는 중합 반응에 사용된 올레핀(또는 이중 하나)를 사용하여 초기 중합 반응을 수행할 수 있다.

분자량 분포도가 넓은 올레핀 중합체를 제조하기 위해서는, 둘 이상의 상이한 전이 금속 화합물, 예를 들면, 메틸로센을 포함하는 촉매 시스템을 사용하는 것이 바람직하다.

올레핀내에 존재하는 촉매 독을 제거하기 위해서는, 알루미늄 알킬, 예를 들면, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 또는 트리이소부틸알루미늄을 사용하여 정제시키는 것이 유리하다. 이러한 정제 공정은 중합 시스템 자체에서 수행하거나 올레핀을 Al 화합물과 접촉시킨 다음 중합 시스템에 부가하기 전에 다시 분리시킴으로써 수행한다.

몰 질량 조절제로서 및/또는 촉매 활성을 증가시키기 위하여, 수소를 경우에 따라 가할 수 있다. 중합 시스템내의 총 압력은 0.5 내지 2500바, 바람직하게는 2 내지 1500바이다. 이와 동시에, 본 발명의 신규 화합물은 전이 금속을 기준으로 하여 용매 dm^3 또는 반응기 용적 dm^3당 전이 금속 10^{-3} 내지 10^{-8}몰, 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-7}몰의 농도로 사용한다.

본 발명의 지지된 화학적 화합물과 본 발명의 촉매 시스템 모두를 제조하는데 적합한 용매는 지방족 또는 방향족 용매(예: 헥산 또는 톨루엔), 에테르 용매(예: 테트라하이드로푸란 또는 디에틸 에테르), 할로겐화 탄화수소(예: 메틸렌 클로라이드) 또는 할로겐화 방향족 탄화수소(예: o-디클로로벤젠)이다.

당해 촉매 시스템(본 발명에 따른 하나 이상의 지지된 화학적 화합물 및 하나 이상의 전이 금속 화합물(예 : 메탈로센)을 포함함)을 가하기 전에, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄 또는 이소프레닐알루미늄 등의 또 다른 알킬 알루미늄 화합물을 반응기 내로 또한 가하여 중합 시스템이 불활성(예를 들면, 올레핀에 존재하는 촉매 독을 제거하기 위함)이 되도록 할 수 있다. 이러한 부가의 화합물은 반응기 함량 1kg당 Al 100 내지 0.01mmol의 농도로 중합 시스템에 가한다. 트리이소부틸알루미늄 및 트리에틸알루미늄을 반응기 함량 1kg당 Al 10 내지 0.1mmol의 농도로 가하는 것이 바람직하다. 이로써, 지지된 촉매 시스템의 합성에 있어서 낮은 Al/M 몰비를 유지시킬 수 있다.

다음 실시예는 본 발명을 보다 상세히 예시하기 위한 것이다.

일반적 방법 : 유기 금속성 화합물의 제조 및 조작은 아르곤 하에 공기와 수분을 배제시키면서 수행한다(Schlenk 기술). 요구된 모든 용매는 사용하기 전에 적합한 건조제로 수 시간 동안 비등시킨 다음 아르곤 하에 증류시킴으로써 무수성이 되게 한다. 화합물은 ^{19}F-NMR 분광계로 특징화한다.

[실시예 1]

클로로비스(펜타플루오로페닐)보란

트리클로로보란 4.69g(40mmol)을 드라이-아이스 응축기가 장착된 2구 플라스크에 -78℃에서 응축시킨다. 디메틸비스(펜타플루오로페닐)스탄안 19.31g(40mmol)을 신속하게 가한다. 이 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반시킨 다음 100℃에서 2시간 더 교반시킨다. 매우 활발한 반응이 일어나며, 디클로로디메틸스탄안이 반응이 진행됨에 따라 적층된다. 잔류성 디클로로디메틸스탄안을 승화시킴으로써, 생성된 담갈색 현탁액으로부터 제거하고 잔여 바닥 생성물을 길이가 짧은 칼럼을 통하여 분별 증류시킨다.

^{19}F-NMR(C_6D_6) : δ = -129.5ppm, -145.4ppm, -161.3ppm

[실시예 2]

비스(펜타플루오로페닐)보란

클로로비스(펜타플루오로페닐)보란 6.9g(20mmol)을 -78℃로 냉각시킨 다음, 클로로디메틸실란 8.9g(100mmol)을 서서히 적가한다. 실온으로 가온시키면, 보관이 용해되어 백색 침전물이 형성된다. 이 혼합물을 연속적으로 1시간 동안 교반시키고 침전물을 여과시키고 펜탄 20ml로 세척한다.

^{19}F-NMR(C_6D_6) : δ = -134.8ppm, -148.4ppm, 160.7ppm

[실시예 3]

(2,3,5,6-테트라플루오로페닐옥시메틸)트리에톡시실란

2,3,5,6-테트라플루오로페놀 3.32g(20mmol)을 톨루엔 50ml에 용해시키고, n-부틸리튬(헥산 중 2.5M) 8ml를 0℃에서 가한다. 실온으로 가온시킨 후, 용액을 2시간 더 교반시킨다. 이어서, (클로로메틸)트리에톡시실란 4.3g(20mmol)을 적가하고 반응 혼합물을 환류하에 6시간 동안 비등시킨다. 이로써 생성된 현탁액을 여과시키고 용매를 진공하에 스트립핑시킨다. 잔존하는 담황색 액체를 분별 증류시킨다.

^{19}F-NMR(C_6D_6) : δ = -141.04ppm, -163.34ppm

[실시예 4]

[비스(펜타플루오로페닐)(2,3,5,6-테트라플루오로페닐옥시메틸)트리에톡시실란]보란

(2,3,5,6-테트라플루오로페닐옥시메틸)트리에톡시실란] 5.6g(20mmol)을 디에틸 에테르 50ml에 용해시키고 n-부틸리튬(헥산 중 2.5M) 8ml를 0℃에서 가한다. 실온에서 가온시킨 후, 용액을 1시간 동안 교반시킨다. 이어서, 담황색 용액을 디에틸 에테르 50ml 중에 클로로비스(펜타플루오로페닐)보란 7.6g(20mmol)에 적가한다. 생성된 현탁액을 여과시키고 용매를 진공하에 스트립핑시킨다. 잔존하는 백색 고체를 디에틸 에테르/펜탄으로부터 재결정화시킨다.

^{19}F-NMR(C_6D_6) : δ = -135.8ppm, -142.04ppm, -149.9ppm, -165.34ppm, 161.8ppm

[실시예 5]

(2,3,5,6-테트라플루오로페닐옥시)클로로디메틸실란

2,3,5,6-테트라플루오로페놀 3.32g(20mmol)을 톨루엔 50ml에 용해시키고 n-부틸리튬(헥산 중 2.5M) 8ml를 0℃에서 가한다. 실온으로 가온시킨 후, 용액을 2시간 동안 교반시킨다. 이어서, 디클로로디메틸실란 2.6g(20mmol)을 적가한다. 생성된 현탁액을 여과시키고 용매를 진공하에 스트립핑시킨다. 잔존하는 무색 액체를 분별 증류시킨다.

^{19}F-NMR(C_6D_6) : δ = -143.01ppm, -164.52ppm

[실시예 6]

[비스(펜타플루오로페닐)(2,3,5,6-테트라플루오로페닐옥시)클로로디메틸실란]보란

(2,3,5,6-테트라플루오로페닐옥시)클로로디메틸실란 2.6g(10mmol)을 디에틸 에테르 50ml에 용해시키고 n-부틸리튬(헥산 중 2.5M) 4ml를 0℃에서 가한다. 실온으로 가온시킨 후, 용액을 1시간 동안 교반시킨다. 이어서, 담황색 용액을 디에틸 에테르 50ml 중의 클로로비스(펜타플루오로페닐)보란 3.8g(10mmol)에 적가한다. 생성된 현탁액을 여과시키고 용매를 진공하에 스트립핑시킨다. 잔존하는 백색 고체를 디에틸 에테르/펜탄으로부터 재결정화시킨다.

^{19}F-NMR(C_6D_6) : δ = -136.3ppm, -142.76ppm, -150.12ppm, -165.78ppm, 162.98ppm

[실시예 7]

1,4-비스(디브로모보릴)-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠

고체 1,4-비스(트리메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠 4.44g(20mmol)을 BBr_3 10g(40mmol)에 일정량씩 나누어 가한다. 이 혼합물을 80℃에서 5시간 동안 가열한다. 그 다음, 휘발성 Me_3SiBr을 오일 펌프를 사용하여 제거한다. 생성물은 후속 반응에 직접 반응될 수 있을 정도로 충분히 순수하다. 수율은 76%이다.

[실시예 8]

비스(트리페닐카베늄)-1,4-비스{(트리[펜타플루오로페닐])보릴}-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠

n-BuLi 19ml(30mmol)을 -78℃에서 디에틸 에테르 50ml 중의 브로모펜타플루오로벤젠 3.8ml(30mmol)에 가한다. 이 혼합물을 상기 온도에서 1시간 동안 교반시킨다. 이어서, 1,4-비스(디브로모보릴)-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠 2.5g(5mmol)을 여러 분획으로 나누어 가한다. 생성된 현탁액을 실온으로 서서히 가열하면, 침전물이 형성된다. 이러한 침전물을 여과시켜 분리하고 생성된 여액을 진공하에 건조 농축시킨다. 이로써 수득된 디리튬 염을 펜탄 100ml에 용해시키고, 트리페닐메틸 클로라이드 2.8g(10mmol)을 실온에서 가한다. 8시간 동안 교반시킨 후, 오렌지/적색 고체를 여과시킨다. 여액을 메틸렌 클로라이드로 추출시켜 형성된 LiCl을 분리 제거한다. n-펜탄으로 침전시켜 오렌지/적색 고체를 수득한다(수율 64%).

[실시예 9]

비스(N,N-디메틸아닐리늄)-1,4-비스{(트리[펜타플루오로페닐])보릴}-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠

브로모펜타플루오로벤젠 1.22g(5mmol)을 n-헥산 40ml에 용해시키고 n-BuLi 3.2ml(5mmol)을 -78℃에서 가한다. 현탁액을 -78℃에서 1시간 동안 교반시킨다. 이어서, 헥산 40ml중의 1,4-비스(디펜타플루오로페닐보릴)-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠 2.1g(2.5mmol)을 상기 용액을 서서히 적가한다. 수득된 현탁액을 실온으로 서서히 가온시키면 침전물이 형성된다. 이를 여과시켜 분리하고 수득된 여액을 진공하에 건조 농축시킨다. 이로써 수득된 디리튬염을 펜탄 40ml에 용해시키고 실온에서 디메틸아닐리늄 클로라이드 1.6g를 가한다. 8시간 동안 교반시킨 후, 백색 고체를 여과시킨다. 여액을 메틸렌 클로라이드로 추출시켜 형성된 LiCl을 분리 제거한다. 펜탄으로 침전시켜 백색 고체를 수득한다(수율 : 67%).

[실시예 10]

클로로비스(펜타플루오로데닐)보란(조촉매 A)을 실리카 상에 지지시킴

SiO_2(아르곤 스트림하에 200℃에서 건조된, PQ로부터의 MS 3030) 5g을 펜탄 50ml에서 교반시키고 클로로비스(펜타플루오로페닐)보란 3.6g(10mmol)을 실온에서 가한다. 용매를 경사 제거하고 지지체 물질을 펜탄으로 재세척한다. 잔존하는 용매를 연속적으로 진공하에 스트립핑시키고 지지체를 진공하에 건조시킨다.

[실시예 11]

[비스(펜타플루오로페닐)(2,3,5,6-테트라플루오로페닐옥시메틸)트리에톡시실란]보란(조촉매 B)을 실리카 상에 지지시킴

SiO_2(아르곤 스트림하에 200℃에서 건조된, PQ로부터의 MS 3030) 5g을 펜탄 50ml에서 교반시키고 [비스(펜타플루오로페닐)(2,3,5,6-테트라플루오로페닐옥시메틸)트리에톡시실란]보란 6.0g(10mmol)을 실온에서 가한다. 이 현탁액을 실온에서 1시간 동안 교반시키고, 용매를 경사 제거하고 지지체 물질을 펜탄으로 재세척한다. 잔존하는 용매를 연속적으로 진공하에 스트립핑시키고 지지체를 진공하에 건조시킨다.

[실시예 12]

(2,3,5,6-테트라플루오로페닐옥시)클로로디메틸실란(조촉매 C)을 실리카 상에 지지시킴

SiO_2 (아르곤 스트림하에 200℃에서 건조된, PQ로부터의 MS 3030) 5g을 펜탄 50ml에서 교반시키고 (2,3,5,6-테트라플루오로페닐옥시)클로로디메틸실란 6.0g(10mmol)을 실온에서 가한다. 이 현탁액을 실온에서 1시간 동안 교반시키고, 용매를 경사 제거하고 지지체 물질을 펜탄으로 재세척한다. 잔존하는 용매를 연속적으로 진공하에 스트립핑시키고 지지체를 진공하에 건조시킨다.

[실시예 13]

비스(펜타플루오로페닐)보란(조촉매 D)을 실리카 상에 지지시킴

SiO_2(아르곤 스트림하에 200℃에서 건조된, PQ로부터의 MS 3030) 10g을 톨루엔 40ml에 현탁시키고 비닐트리에톡시실란 4.76g을 실온에서 가한다. 이 혼합물을 환류하에 18시간 동안 비등시킨 다음, 고체 생성물을 여과시키고 메탄올 40ml로 3회 세척시킨다. 용매 잔사를 오일 펌프 진공하에 제거한다. 비스(펜타플루오로페닐)보란 6.0g을 톨루엔 40ml에 용해시킨 다음, 변형된 SiO_2를 일정 분획으로 나누어 가한다. 생성된 현탁액을 실온에서 3시간 동안 교반시킨 다음, 고체 구성분을 여과시키고 소량의 톨루엔으로 3회 세

척한다. 자유-유동 고체를 수득한다.

[실시예 14]

트리클로로보란을 사용한 지지체의 변형

SiO_2(아르곤 스트림하에 200℃에서 건조된, PQ로부터의 MS 3030) 5g을 -40℃에서 트리클로로보란 1.17g에 가한다. 현탁액을 실온으로 만든 다음, 이를 30분 동안 추가로 교반시킨다. 이어서, 펜탄 30ml를 상기 현탁액에 가하고 이 혼합물을 10분 동안 교반시킨다. 용매를 경사 제거하고 지지체 물질을 펜탄으로 재세척한다. 잔존하는 용매를 진공하에 스트립핑시키고 지지체를 진공하에 건조시킨다.

[실시예 15]

지지된 조촉매 E의 제조

펜탄 50ml 중의 실시예 11에서 기술한 변형된 지지체 5g을 디에틸 에테르 20ml 중의 펜타플루오로페닐리튬 1.75g(10mmol)과 -40℃에서 혼합한다. 이로써 수득된 현탁액을 실온에서 1시간 동안 교반시킨다. 이어서, 트리페닐메틸클로라이드 2.8g(10mmol)을 가하고 이 혼합물을 6시간 더 교반시킨다. 용매를 경사 제거하고 지지체 물질을 펜탄으로 재세척한다. 잔존하는 용매를 진공하에 스트립핑시키고 지지체를 진공하에 건조시킨다. 과량의 염화리튬을 제거하기 위하여, 잔사를 테트라하이드로푸란 50ml로 추출하고, 추출물을 연속적으로 여과시킨다. 잔사를 펜탄 10ml로 2회 세척한 다음 오일 펌프 진공하에 건조시킨다.

[실시예 16]

촉매 시스템 A의 제조 및 중합반응

톨루엔 40ml중의 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디메틸 10mg(0.023mmol) 용액을 일정량씩 실시예 7로부터의 조촉매 A 10g과 혼합한다. 이 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시킨 다음 용매를 오일 펌프 진공하에 제거하여 중량을 일정하게 한다. 당해 중합 반응 시스템에 도입하기 위하여, 촉매 시스템 A 10g을 엑솔 50ml에 재현탁시킨다.

중합 반응 :

이와 병행해서, 16㎤들이 무수 반응기를 먼저 질소로 플러싱한 다음 프로필렌으로 플러싱하고 액체 프로필렌 10㎤을 충전시킨다. 이어서, 엑솔 30㎤으로 희석된 바르졸(Varsol)중의 20% 농도의 트리이소부틸알루미늄 용액 0.5㎤를 상기 반응기에 도입하고 배치를 30℃에서 15분간 교반시킨다.

그 다음, 촉매 현탁액을 상기 반응기에 도입한다. 반응 혼합물을 60℃의 중합 온도로 가열하고(4℃/분) 60℃에서 1시간 동안 냉각시킴으로써 중합 시스템을 유지시킨다. 잔여 프로필렌을 탈기시킴으로써 중합 반응을 중단한다. 중합체를 진공 건조 캐비넷에서 건조시킨다.

이로써, 폴리프로필렌 분말 1.4kg이 수득된다. 반응기의 내벽 또는 교반기상에는 적층물이 전혀 존재하지 않는다. 촉매 활성은 PP 140kg/메탈로센 g×h이다.

[실시예 17]

촉매 시스템 B의 제조 및 중합반응

톨루엔 40ml중의 디메틸실란디일비스(2-메틸인데닐)지르코늄 디메틸 10mg(0.023mmol) 용액을 일정량씩 실시예 8로부터의 조촉매 B 10g과 혼합한다. 이 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시킨 다음 용매를 오일 펌프 진공하에 제거하여 중량을 일정하게 한다. 당해 중합 반응 시스템 내로 도입하기 위하여, 촉매 시스템 B 10g을 엑솔 50ml에 재현탁시킨다.

중합 반응 :

이와 병행해서, 16㎤들이 무수 반응기를 먼저 질소로 플러싱한 다음 프로필렌으로 플러싱하고 액체 프로필펜 10㎤을 충전시킨다. 이어서, 엑솔 30㎤으로 희석된 바르졸(Varsol)중의 20% 농도의 트리이소부틸알루미늄 용액 0.5㎤를 상기 반응기에 도입하고 배치를 30℃에서 15분간 교반시킨다.

그 다음, 촉매 현탁액을 상기 반응기에 도입한다. 반응 혼합물을 60℃의 중합 온도로 가열하고(4℃/분) 60℃에서 1시간 동안 냉각시킴으로써 중합 시스템을 유지시킨다. 잔여 프로필렌을 탈기시킴으로써 중합 반응을 중단한다. 중합체를 진공 건조 캐비넷에서 건조시킨다.

이로써, 폴리프로필렌 분말 1.1kg이 수득된다. 반응기의 내벽 또는 교반기상에는 적층물이 전혀 존재하지 않는다. 촉매 활성은 PP 110kg/메탈로센 g×h이다.

발명의 효과

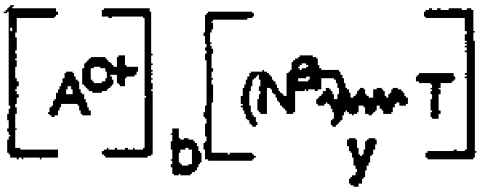
본 발명은 조촉매로서 본 발명에 따르는 하나 이상의 신규의 지지된 화학적 화합물과 하나 이상의 전이금속 화합물 M^1L_x, 예를 들면, 메탈로센을 포함하는 촉매를 제공한다. 또한 하나 이상의 올레핀을 당해 신규의 촉매의 존재하에서 중합 반응시켜 올레핀 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음 화학식 1의 지지된 화학적 화합물.

[화학식 1]



상기식에서,

A^{c+} 는 양이온이고,

c는 정수 1 내지 10이며,

b는 정수 0 이상이고,

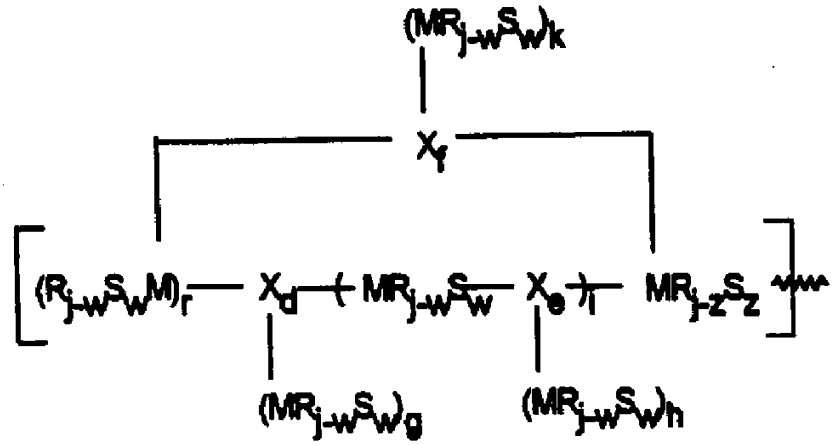
T는 지지체이며,

y는 정수 1 이상이고,

a는 정수 0 내지 10이며 $a \cdot y = c \cdot b$이고,

N은 화학식 2의 단위이다:

[화학식 2]



[여기서, R은 서로 독립적으로 동일하거나 상이한 M의 치환체, 예를 들면, 할로겐 원자이거나, 또는 C_1-C_{40} 탄소 함유 그룹이고,

X은 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며 각각 C_1-C_{40} 탄소 함유 그룹이고,

M은 서로 독립적이고 동일하거나 상이하며 각각 원소 주기율표의 IIa, IIIa, IVa 또는 Va족 원소이고,

d, e 및 f는 각각 0 또는 1이며,

g, h, k 및 r은 각각 정수 0 내지 10이며,

i는 정수 0 내지 1000이며,

j는 정수 1 내지 6이고,

S는 각각 동일하거나 상이하며 T와 공유적으로 M을 연결하는 스페이서이며,

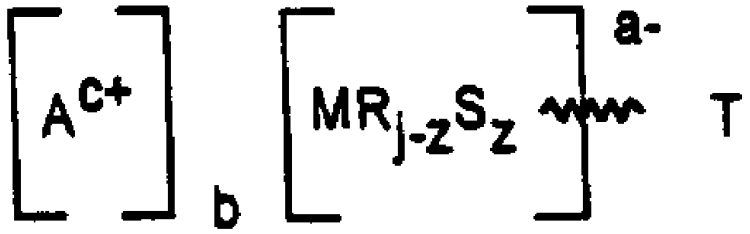
w는 동일하거나 상이하고 각각 0, 1 또는 2이고,

z는 0, 1 또는 2이다].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 다음 화학식 4의 지지된 화학적 화합물.

[화학식 4]



상기식에서,

M은 원소 주기율표의 IIIa족 원소이고,

R은 서로 독립적으로 동일하거나 상이한 M의 치환체, 예를 들면, 할로겐 원자 또는 C_1-C_{40}-탄소 함유 그룹이며,

j는 정수 1 내지 4이고,

z는 0, 1 또는 2이며,

T는 지지체이고,

S는 T에 공유적으로 결합되는 스페이서이며,

a는 0, 1 또는 2이고,

A는 원소 주기율표의 Ⅰa, IIa 또는 IIIa족의 양이온, 카베늄, 옥소늄 또는 설포늄 양이온, 또는 4급 암모늄 화합물이며,

b는 0, 1 또는 2이고,

c는 1 또는 2이다.

청구항 3

a) 제 1 항 또는 제 2 항에서 청구된 바와 같은 하나 이상의 지지된 화학적 화합물 및 b) 하나 이상의 전이 금속 화합물 M^1L_x (여기서, M^1은 전이 금속이고 L은 리간드이며 x는 정수 1 내지 6이다)을 포함하는 촉매 시스템.

청구항 4

a) 제 1 항 또는 제 2 항에서 청구된 바와 같은 하나 이상의 지지된 화학적 화합물과 b) 하나 이상의 전이 금속 화합물 M^1L_x (여기서, M^1은 전이 금속이고 L은 리간드이며 x는 정수 1 내지 6이다)을 배합함으로써 수득될 수 있는 촉매 시스템.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 전이 금속 화합물 M^1L_x 이 메탈로센인 촉매 시스템.

청구항 6

제 3 항 또는 제 5 항 중의 어느 한 항에서 청구된 바와 같은 촉매 시스템의 존재하에서 하나 이상의 올레핀을 중합 반응시킴을 포함하여, 폴리올레핀을 제조하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 따르는 방법에 의해 제조될 수 있는 폴리올레핀.

청구항 8

올레핀 중합 반응용 촉매 성분으로서의, 제 1 항 또는 제 2 항에서 청구된 바와 같은 지지된 화학적 화합물의 용도.