

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 10/00

(11) 공개번호 특허2001-0023577
(43) 공개일자 2001년03월26일

(21) 출원번호	10-2000-7002225	(87) 국제공개번호	WO 2000/01738
(22) 출원일자	2000년03월02일	(87) 국제공개일자	2000년01월13일
번역문제출일자	2000년03월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/04548		
(86) 국제출원출원일자	1999년07월01일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		
	국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 헝가리 이스라엘 인도 일본 대한민국 멕시코 러시아 싱가포르 미국 남아프리카		
(30) 우선권주장	98202226.1 1998년07월02일 EP(EP)		
(71) 출원인	바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이 간디 지오프레이 에이치. 네덜란드왕국 호프도르프 2132 엠에스 호크스티인 66		
(72) 발명자	레스코니루이기 이탈리아아이-44100페라라비아아리아누오바56/비 모스칼디갈베르토 이탈리아아이-44100페라라비아포싸토26 실베스트리로잔나 이탈리아아이-36015슈이오비아델라포짜27 발보니다비드 이탈리아아이-44100페라라비아바스티아니노8		
(74) 대리인	특허법인코리아나 이윤민, 특허법인코리아나 이철		

심사청구 : 없음

(54) 실질적으로 무정형인 알파-올레핀 중합체의 제조 방법 및 이를 함유하는 조성물 및 가교된 리간드의 제조방법

요약

이소택틱 배열이 신디오택틱 배열보다 더 많은 고분자량 및 좁은 분자량 분포를 갖는 알파-올레핀, 특히 프로필렌의 무정형 중합체가 인데닐기상의 3-위치에 치환된 특정 가교 비스-인데닐 화합물을 함유하는 메탈로센 촉매의 존재하에 중합 반응을 수행하여 산업적으로 잇점이 있는 온도에서 고수율로 수득될 수 있다. 수득된 무정형 중합체는 특히 실질적으로 이소택틱인 알파-올레핀과 혼합성인 조성물의 제조에 유용하다.

대표도

도1

명세서

기술분야

본 발명은 실질적으로 무정형인 알파-올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 실질적으로 무정형인 프로필렌의 호모- 및 공중합체의 제조방법 및 이들을 이소택틱 폴리프로필렌과 함께 함유하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 실질적으로 무정형인 알파-올레핀 중합체의 제조방법에 사용되는, 메탈로센의 제조에 유용한 인데닐 화합물의 편리한 제조방법에 관한 것이다.

프로필렌 호모중합의 생성물은 결정형 또는 무정형일 수 있다. 반면, 이소택틱(isotactic) 또는 신디오택틱(syndiotactic) 구조를 갖는 폴리프로필렌은 결정형이며, 본질적으로 어택틱(atactic) 구조를 갖는 폴리프로필렌은 무정형이다.

무정형 폴리프로필렌은 열 용융 접착제 성분, 페이터 코팅물 및 비투멘 첨가제로서 적용할 수 있다. 일반적으로, 이것은 불균일 찌글러-나타 형 촉매의 존재하에 이소택틱 폴리프로필렌의 제조에서 부생성

물로서 수득될 수 있다. 그러나, 이 생성물은 중간정도의 분자량, 넓은 분자량 분포를 가지며, 약간의 잔류 결정화도를 갖는다. 더욱이, 잔류 생성물로부터 무정형 폴리프로필렌 분획의 분리는 용매에 의한 추가 분리 단계를 포함한다.

광범위한 범위의 적용을 위해, 특히 PVC 대체를 위한 결정성 폴리프로필렌과의 혼합에서, 고분자량을 갖는 무정형 폴리프로필렌이 필요하다.

더 최근, 특정 메탈로센 촉매의 존재하에 프로필렌을 중합함으로써 고분자량 및 좁은 분자량 분포를 갖는 프로필렌의 무정형 중합체를 수득하여왔다.

예를들어 유럽 특허 출원 제 604 917 호는 가교된 비스-플루오레닐 메탈로센의 존재하에 수득된 무정형 폴리프로필렌 중합체를 기술하였다. 중합체의 구조는 이소택틱 다이아드(dyads) 보다 더 많은 신디오택틱 다이아드를 갖는 실질적으로 어택틱 구조이다.

국제 출원 WO 95/00562 호에 모노시클로펜타디에닐 전이 금속 촉매계를 사용한 무정형 폴리-알파-올레핀의 제조방법이 기술되어 있다. 좁은 분자량 분포를 갖는 저분자량 및 고분자량 중합체를 모두 수득할 수 있다. EP-A- 604,917 호에서 기술된 중합체와 같이, 이 경우에도 신디오택틱 다이아드가 이소택틱 다이아드보다 더 많다.

이러한 무정형 폴리프로필렌의 중합체는 결정성 폴리올레핀과의 혼합물에서 흥미있는 적용을 할 수 있다.

예를들어, 국제 출원 제 WO 96/23838 호에서, 고분자량 무정형 폴리프로필렌과 저분자량 이소택틱 폴리프로필렌과의 혼합물이 기술되어 있다. WO 95/00562 호에 기술된 바와 동일한 촉매를 사용하여 제조된 무정형 폴리프로필렌은 이소택틱 다이아드보다 더 신디오택틱을 갖는다.

이소택틱 폴리-알파-올레핀과 더 혼화성이 있는 고분자량 및 좁은 분자량 분포를 갖는 무정형 알파-올레핀 중합체를 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 개선된 고무상 탄성을 갖는 무정형 알파-올레핀 중합체를 제공하는 것도 바람직할 것이다.

유럽 특허 출원 EP-A-0 693 506 호에, 인데닐 또는 테트라히드로인데닐기의 2 위치에서 치환된 비가교 비스-인데닐 또는 비스-4,5,6,7-테트라히드로인데닐 화합물의 존재하에 실질적으로 무정형인 폴리프로필렌 중합체의 제조가 기술되어 있다. 이 중합체에서, 이소택틱 다이아드는 신디오택틱 다이아드보다 더 많다. 그러나, 중합이 산업적 잇점이 있는 온도에서 수행될 때, 저분자량의 폴리프로필렌 중합체가 수득된다.

유럽 특허 출원 EP-A-0 584 609 호에 라세미 및 메소 이성질체 형태의 혼합물로서 사용된, 메탈로센 화합물을 사용한 폴리프로필렌의 제조방법이 기술되어 있다. 수득된 폴리프로필렌 조성물은 무정형 및 이소택틱 폴리프로필렌 분획을 함유한다. 이들 분획의 혼화성은 여전히 개선될 수 있다.

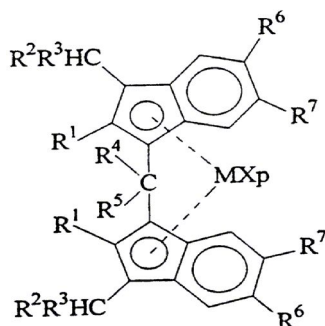
USP 5,516,848 호 및 USP 5,539,056 호는 고분자량 무정형 폴리프로필렌과 저분자량 이소택틱 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 혼합물의 원위치에서의 제조방법에 관한 것이다. 여기에는 저분자량 무정형 폴리프로필렌과 고분자량 이소택틱 폴리프로필렌을 함유하는 혼합물은 이소택틱 폴리프로필렌의 강성으로 인하여 불량한 탄성 회복 성질을 갖는 것으로 기술되어 있다.

놀랍게도 특정 위치가 치환된, 단일-원자 가교의 비스-인데닐 화합물을 함유하는 메탈로센 촉매의 존재하에 중합 반응을 수행함으로써, 고분자량, 좁은 분자량 분포와 이소택틱 다이아드가 지배적인 무정형 알파-올레핀 중합체를 산업적 잇점이 있는 조건하에 조작하여 제조할 수 있다는 것을 알아내었다.

그러므로, 본 발명은 하기 (A) 및 (B) 를 접촉하여 수득될 수 있는 생성물을 함유하는 촉매의 존재하에, 알파-올레핀, 특히 폴리프로필렌 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

(A) 하기 화학식 (I) 의 라세미 형태의 메탈로센 화합물

화학식 I



[식중,

치환기 R¹ 은 수소 원자이며;

R² 및 R³ 는 서로 독립적으로, 임의의 규소 또는 게르마늄 원자를 함유하는, C₁-C₂₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알

킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-알킬아릴 또는 C₇-C₂₀-아릴알킬 라디칼이고;

또는 R² 및 R³ 은 함께 결합하여 4 내지 6 원 고리 또는 6 내지 20 축합고리계를 형성할 수 있으며;

R⁴ 및 R⁵ 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 -CHR⁸R⁹ 기 이고;

R⁴ 및 R⁵ 는 헤테로 원자를 함유할 수 있는 탄소수 3 내지 8 의 고리를 형성할 수 있고,

R⁸ 및 R⁹ 치환기는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C₁-C₂₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-알킬아릴 또는 C₇-C₂₀-아릴알킬 라디칼이며, 이들은 헤테로 원자를 함유할 수 있는 탄소수 3 내지 8 의 고리를 형성할 수 있으며;

R⁶ 및 R⁷ 치환기는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 임의의 규소 또는 게르마늄 원자를 함유하는, C₁-C₂₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-알킬아릴 또는 C₇-C₂₀-아릴알킬 라디칼이며; 경우에 따라 두 인접 R⁶ 및 R⁷ 치환기들은 탄소수 5 내지 8 을 함유하는 고리를 형성할 수 있고;

M 은 원소 주기율표 (IUPAC 신판) 의 3, 4, 5, 6 족 또는 란탄족 또는 악티늄 족에서 선택된 전이금속이며,

X 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, R¹⁰, OR¹⁰, OSO₂CF₃, OCOR¹⁰, SR¹⁰, NR¹⁰₂ 또는 PR¹⁰₂ 기 (식중, 치환기 R¹⁰ 은 임의의 규소 또는 게르마늄 원자를 함유하는, C₁-C₂₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-알킬아릴 또는 C₇-C₂₀-아릴알킬 라디칼이다.) 와 같은 모노음이온 리간드 이고;

p 는 0 내지 3 의 정수이고, p 는 금속 M 의 산화 상태 마이너스 2 와 동일하다.]

(B) 알루미늄 산 및/또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물.

화학식 (I) 의 메탈로센에서 전이 금속 M 은 바람직하게는 티탄, 지르코늄 및 하프늄에서 선택된다.

더 바람직하게는, 전이 금속 M 은 지르코늄이다.

X 치환기는 바람직하게는 염소 원자 또는 메틸기이다.

R⁶ 및 R⁷ 치환기는 바람직하게는 수소 원자이다.

본 발명의 공정에서 사용하기에 적당한 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물의 비제한적인 예는 하기이다:

메틸렌-비스(3-이소프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

이소프로필리덴-비스(3-이소프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

시클로펜틸리덴-비스(3-이소프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

시클로헥실리덴-비스(3-이소프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

메틸렌-비스[3-(1-메틸프로필)-인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

이소프로필리덴-비스[3-(1-메틸프로필)-인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

시클로펜틸리덴-비스[3-(1-메틸프로필)-인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

시클로헥실리덴-비스[3-(1-메틸프로필)-인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

메틸렌-비스[3-(1-메틸부틸)-인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

이소프로필리덴-비스[3-(1-메틸부틸)-인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

시클로펜틸리덴-비스[3-(1-메틸부틸)-인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

시클로헥실리덴-비스[3-(1-메틸부틸)-인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

메틸렌-비스[3-(1-페닐에틸)인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

이소프로필리덴-비스[3-(1-페닐에틸)인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

시클로펜틸리덴-비스[3-(1-페닐에틸)인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

시클로헥실리덴-비스[3-(1-페닐에틸)-인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

메틸렌-비스(3-디페닐메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

이소프로필리덴-비스(3-디페닐메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

시클로펜틸리덴-비스(3-디페닐메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

시클로헥실리덴-비스(3-디페닐메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

메틸렌-비스[3-(1-시클로헥실)메틸인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;

이소프로필리덴-비스[3-(1-시클로헥실)메틸인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로펜틸리덴-비스[3-(1-시클로헥실)메틸인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로헥실리덴-비스[3-(1-시클로헥실)메틸인데닐]지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 메틸렌-비스(3-비스시클로헥실메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 이소프로필리덴-비스(3-비스시클로헥실메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로펜틸리덴-비스(3-비스시클로헥실메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로헥실리덴-비스(3-비스시클로헥실메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 메틸렌-비스(3-비스시클로펜틸메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 이소프로필리덴-비스(3-비스시클로펜틸메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로펜틸리덴-비스(3-비스시클로펜틸메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로헥실리덴-비스(3-비스시클로펜틸메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 메틸렌-비스(3-비스시클로프로필메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 이소프로필리덴-비스(3-비스시클로프로필메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로펜틸리덴-비스(3-비스시클로프로필메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로헥실리덴-비스(3-비스시클로프로필메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 메틸렌-비스(3-시클로헥실-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 이소프로필리덴-비스(3-시클로헥실-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로펜틸리덴-비스(3-시클로헥실-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로헥실리덴-비스(3-시클로헥실-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 메틸렌-비스(3-시클로펜틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 이소프로필리덴-비스(3-시클로펜틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로펜틸리덴-비스(3-시클로펜틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로헥실리덴-비스(3-시클로펜틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 메틸렌-비스(3-시클로프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 이소프로필리덴-비스(3-시클로프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로펜틸리덴-비스(3-시클로프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로헥실리덴-비스(3-시클로프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 메틸렌-비스(3-시클로헥틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 이소프로필리덴-비스(3-시클로헥틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로펜틸리덴-비스(3-시클로헥틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로헥실리덴-비스(3-시클로헥틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 메틸렌-비스(3-노르보르닐-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 이소프로필리덴-비스(3-노르보르닐-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로펜틸리덴-비스(3-노르보르닐-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸;
 시클로헥실리덴-비스(3-노르보르닐-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 디메틸.

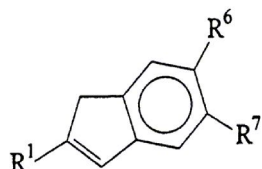
가장 바람직한 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물은 메틸렌-비스(3-이소프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 이소프로필리덴-비스(3-이소프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드이다.

화학식 (I) 의 메탈로센을 위한 리간드의 제조는 다른 방법에 의해 수행될 수 있다. R^4 및 R^5 가 수소 원자인 화학식 (I) 의 메탈로센에 대한 리간드의 특히 적당한 제조 방법은 WO 98/43931 호에 보고되어 있다. 하나 이상의 치환기 R^4 및 R^5 가 수소 원자가 아닌 화학식 (I) 의 메탈로센을 위한 리간드의 제조 방법이 EP-A 0 722 949 호 및 EP-A 0 772 950 호에 기술되어 있다. 그러나, 이 공보에 기술된 합성 방식들은 더 복잡하고 독성이 있으며 값비싼 디메톡시에탄 (DME) 의 사용을 포함한다. 더욱이, 상기 합성은 과량의 히드록시드의 사용이 필요하기 때문에, 소비되지 않은 히드록시드의 폐기에 대하여는 추가의 환경 보호 처리가 필요하다.

본 발명의 또 다른 양상은,

a) 하기 화학식 (III) 의 화합물 및/또는 그의 이종 결함 이성질체를 산소 함유 용매의 존재하에 알칼리 및 알칼리 토금속 히드록시드 또는 알콕시드로 이루어진 군에서 선택된 염기와 접촉시키는 단계:

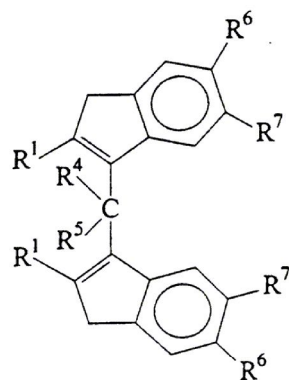
화학식 III



[식중, R^1 , R^6 및 R^7 은 상기 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.];

b) 하기식 (IV) 의 화합물을 얻기 위해, 수득된 대응하는 음이온 형태를 일반식 $R^4 R^5 CO$ 의 화합물로 처리하는 단계:

화학식 IV

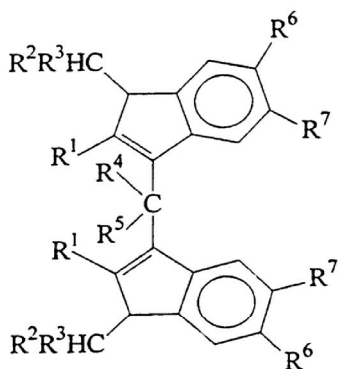


[식중, R^1 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 상기에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.];

c) 염기와 화학식 (IV) 의 화합물의 몰비가 2 이상이 되도록 화학식 (IV) 의 화합물을 염기와 접촉시키는 단계;

d) 화합물 (V) 와 화학식 (IV) 의 대응하는 디-음이온 형태의 몰비가 2 이상이며, 화학식 (IV) 의 대응하는 디-음이온 형태를 화학식 (V) 의 화합물 $CHR^2 R^3 L$ (식중, R^2 및 R^3 는 상기 정의한 바와 같고, L 은 원소 주기율표 (IUPAC 신판) 의 17 족에서 선택된 할로겐 원자이다.) 로 처리하는 단계를 포함하는 하기 화학식 (II) 의 화합물 및/또는 그의 이중 결합 이성질체의 제조 방법을 제공하는 것이다:

화학식 II



[식중, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 상기에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.];

단계 a) 에서 사용될 수 있는 염기는 바람직하게는 나트륨 또는 칼륨 히드록시드이다. 상기 염기 및 화학식 (III) 의 인데닐 화합물간의 몰비는 광범위한 범위로 변할 수 있다. 본 발명의 공정은 염기가 화학양론적 양 미만으로 사용될 수 있는 장점이 있다. 상기 염기 및 상기 화학식 (III) 의 인데닐 화합물간의 몰비는 바람직하게는 촉매량 내지 1 의 범위이다. 더 바람직하게는 0.01 내지 1 이고

더욱더 바람직하게는 0.1 내지 1 이다.

바람직하게는, 단계 a) 에서 사용된 산소 함유 용매는 디메틸설폭시드 (DMSO) 또는 1-Me-2-피롤리돈이다.

일반 화학식 (III)의 두 인데닐 부분간의 가교를 도입하기 위한 상기 단계 a) 에서 사용된 일반식 R^4R^5CO 의 화합물은 예를들어 포름알데히드, 포르말린, 아세톤, 시클로헥사논 또는 시클로펜타논일 수 있다.

단계 c) 에서 사용된 염기는 알칼리 및 알칼리 토금속 히드록시드, 유기 리튬 화합물 및 금속 나트륨 또는 칼륨에서 선택되며, 바람직하게는 염기는 부틸리튬이다. 일반 화학식 (IV)의 화합물과 부틸리튬과 같은 염기의 접촉 처리는 THF 또는 디에틸에테르와 같은 용매내에서 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서, L 은 염소, 브롬, 요오드 및 불소에서 선택되며, 바람직하게는 L 은 브롬이다.

식 $CH_2R^2R^3L$ 의 화합물의 비제한적인 예는, 예를들어, 2-브로모프로판, 2-브로모헥산 또는 디페닐브로모에탄이다. 반응 매질에서 온도는 용매, 사용된 화합물의 성질 및 양에 의존하여 변할 수 있으며, 일반적으로 실온 내지 사용된 용매의 환류온도 범위내이다.

화학식 (II)의 리간드의 정제는 증류 또는 여과와 같은 일반적으로 공지된 방법에 따라 수행될 수 있다.

화학식 (II)의 화합물의 비제한적인 예는 하기이다:

- 1,1-비스(3-이소프로필-인데닐)에탄;
- 2,2-비스(3-이소프로필-인데닐)프로판;
- 1,1-비스(3-이소프로필-인데닐)시클로펜탄;
- 1,1-비스(3-이소프로필-인데닐)시클로헥산;
- 1,1-비스[3-(1-(메틸프로필)-인데닐)에탄];
- 2,2-비스[3-(1-(메틸프로필)-인데닐)프로판];
- 1,1-비스[3-(1-(메틸프로필)-인데닐)시클로펜탄];
- 1,1-비스[3-(1-(메틸프로필)-인데닐)시클로헥산];
- 1,1-비스[3-(1-(메틸부틸)-인데닐)에탄];
- 2,2-비스[3-(1-(메틸부틸)-인데닐)프로판];
- 1,1-비스[3-(1-(메틸부틸)-인데닐)시클로펜탄];
- 1,1-비스[3-(1-(메틸부틸)-인데닐)시클로헥산];
- 1,1-비스[3-(1-페닐에틸)-인데닐]에탄;
- 2,2-비스[3-(1-페닐에틸)-인데닐]프로판;
- 1,1-비스[3-(1-페닐에틸)-인데닐]시클로펜탄;
- 1,1-비스[3-(1-페닐에틸)-인데닐]시클로헥산;
- 1,1-비스(3-디페닐메틸-인데닐)에탄;
- 2,2-비스(3-디페닐메틸-인데닐)프로판;
- 1,1-비스(3-디페닐메틸-인데닐)시클로펜탄;
- 1,1-비스(3-디페닐메틸-인데닐)시클로헥산;
- 1,1-비스[3-(1-시클로헥실)메틸인데닐]에탄;
- 2,2-비스[3-(1-시클로헥실)메틸인데닐]프로판;
- 1,1-비스[3-(1-시클로헥실)메틸인데닐]시클로펜탄;
- 1,1-비스[3-(1-시클로헥실)메틸인데닐]시클로헥산;
- 1,1-비스(3-비스시클로헥실메틸-인데닐)에탄;
- 2,2-비스(3-비스시클로헥실메틸-인데닐)프로판;
- 1,1-비스(3-비스시클로헥실메틸-인데닐)시클로펜탄;
- 1,1-비스(3-비스시클로헥실메틸-인데닐)시클로헥산;
- 1,1-비스(3-비스시클로펜틸메틸-인데닐)에탄;
- 2,2-비스(3-비스시클로펜틸메틸-인데닐)프로판;
- 1,1-비스(3-비스시클로펜틸메틸-인데닐)시클로펜탄;
- 1,1-비스(3-비스시클로펜틸메틸-인데닐)시클로헥산;

- 1, 1-비스(3-비스시클로프로필메틸-인데닐)메탄;
- 2, 2-비스(3-비스시클로프로필메틸-인데닐)프로판;
- 1, 1-비스(3-비스시클로프로필메틸-인데닐)시클로펜탄;
- 1, 1-비스(3-비스시클로프로필메틸-인데닐)시클로헥산;
- 1, 1-비스(3-시클로헥실-인데닐)메탄;
- 2, 2-비스(3-시클로헥실-인데닐)프로판;
- 1, 1-비스(3-시클로헥실-인데닐)시클로펜탄;
- 1, 1-비스(3-시클로헥실-인데닐)시클로헥산;
- 1, 1-비스(3-시클로펜틸-인데닐)메탄;
- 2, 2-비스(3-시클로펜틸-인데닐)프로판;
- 1, 1-비스(3-시클로펜틸-인데닐)시클로펜탄;
- 1, 1-비스(3-시클로펜틸-인데닐)시클로헥산;
- 1, 1-비스(3-시클로프로필-인데닐)메탄;
- 2, 2-비스(3-시클로프로필-인데닐)프로판;
- 1, 1-비스(3-시클로프로필-인데닐)시클로펜탄;
- 1, 1-비스(3-시클로프로필-인데닐)시클로헥산;
- 1, 1-비스(3-시클로헵틸-인데닐)메탄;
- 2, 2-비스(3-시클로헵틸-인데닐)프로판;
- 1, 1-비스(3-시클로헵틸-인데닐)시클로펜탄;
- 1, 1-비스(3-시클로헵틸-인데닐)시클로헥산;
- 1, 1-비스(3-노르보르닐-인데닐)메탄;
- 2, 2-비스(3-노르보르닐-인데닐)프로판;
- 1, 1-비스(3-노르보르닐-인데닐)시클로펜탄;
- 1, 1-비스(3-노르보르닐-인데닐)시클로헥산;

가장 바람직하게는 화학식 (II) 의 화합물은 2, 2-비스(3-이소프로필-인데닐)프로판이다.

화학식 (I) 의 메탈로센 화합물은 화학식 (II) 의 대응하는 비스-인데닐 리간드와 시클로펜타디에닐 고리상에 비편재화된 음이온을 형성할 수 있는 화합물, 및 식 MX_{p+2} (식중, M, X 및 p 는 상기 정의하 바와 같다) 의 화합물을 접촉시켜 제조할 수 있다.

제조될 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물에서 하나 이상의 치환기 X 가 할로겐이 아닌경우, 수득된 메탈로센에서 하나 이상의 치환기 X 는 할로겐 이외의 하나 이상의 치환기 X 로 치환할 필요가 있다.

할로겐 이외의 치환기 X 에 의한 치환기 X 를 치환하는 반응은 일반적으로 적용되는 방법을 사용하여 수행된다. 예를들어, 원한다면 치환기 X 는 알킬기이고, 메탈로센은 알킬마그네슘 할라이드 (그리나르 시약) 또는 알킬리튬 화합물과 반응 할 수 있도록 하여야 한다.

본 발명에 따른 공정에서 사용된 촉매에서, 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물과 알루미늄은 식 AlR^{11}_3 또는 $Al_2R^{11}_6$ (식중, R^{11} 치환기는 동일하거나 상이하며 치환기 R^8 로서 정의된 것 또는 할로겐 원자이다) 의 유기금속 알루미늄 화합물과의 반응생성물로서 존재할 수 있다.

본 발명의 방법에서 사용된 알루미늄은 물과 식 AlR^{11}_3 또는 $Al_2R^{11}_6$ (식중, R^{11} 치환기는 동일하거나 상이하며 상기 정의한 바와 같다) 의 알루미늄 유기금속 화합물을 하나 이상의 R^{11} 이 할로겐 원자가 아닌 조건하에서 반응시켜 수득될 수 있다. 알루미늄과 물간의 몰비는 1:1 내지 100:1 의 범위에 있다.

식 AlR^{11}_3 또는 $Al_2R^{11}_6$ 의 알루미늄 화합물의 비제한적인 예는 하기이다:

$Al(Me)_3$, $Al(Et)_3$, $AlH(Et)_2$, $Al(iBu)_3$, $AlH(iBu)_2$, $Al(iHex)_3$, $Al(iOct)_3$, $AlH(iOct)_2$, $Al(C_6H_5)_3$, $Al(CH_2C_6H_5)_3$, $Al(CH_2CMe_3)_3$, $Al(CH_2SiMe_3)_3$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Et$, $AlMe(Et)_2$, $AlMe(iBu)_2$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Cl$, $Al(Et)_2Cl$, $AlEtCl_2$ 및 $Al_2(Et)_3Cl_3$ (식중, Me = 메틸, Et = 에틸, iBu = 이소프로필, iHex = 이소헥실, iOct = 2, 4, 4-트리메틸-펜틸이다).

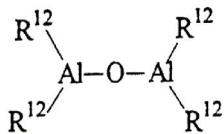
특히 흥미 있는 알루미늄 화합물은 알킬기가 특정 촉매 패턴을 갖는 유럽 출원 제 97203332.8 호에 기술된 것들이다.

유럽 출원에 따른 알루미늄 화합물의 비제한적인 예는 하기이다:

트리스(2,3,3-트리메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-프로필-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소부틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-트리메틸실릴-프로필)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 및 히드록카르빌기종의 하나가 수소 원자로 대체된 대응하는 화합물, 및 히드록카르빌기종의 하나 또는 두개가 이소부틸기로 대체된 대응하는 화합물이다.

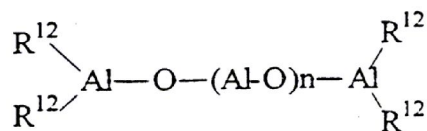
상기 알루미늄 화합물중에서, 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리이소부틸알루미늄 (TIBAL), 트리스(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄 (TIOA), 트리스(2,3-디메틸부틸)알루미늄 (TDMBA) 및 트리스(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄 (TTMBA) 가 바람직하다.

본 발명에 따른 촉매에서 사용된 알루미늄은 하기 형태의 기를 하나 이상 함유하는 선형, 분지형 또는 고리형 화합물이다:

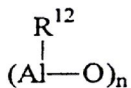


[식중, 치환기 R^{12} 는 동일하거나 상이하며, 임의로 수소원자, 규소 또는 게르마늄 원자를 함유하는 C_1 - C_{20} -알킬, C_3 - C_{20} -시클로알킬, C_2 - C_{20} -알케닐, C_6 - C_{20} -아릴, C_7 - C_{20} -알킬아릴 또는 C_7 - C_{20} -아릴알킬 라디칼이고, 적합하다면, 몇몇 치환기 R^{12} 는 할로겐 원자일 수 있다.]

특히, 하기식의 알루미늄이 선형 화합물의 경우에 사용될 수 있으며:



[식중, n 은 0 또는 1 내지 40 의 정수이고 치환기 R^{12} 는 상기 정의한 바와 같다]; 또는 하기식의 알루미늄 고리형 화합물의 경우에 사용될 수 있다:



[식중, n 은 2 내지 40 의 정수이고 R^{12} 치환기는 상기 정의한 바와 동일하다.]

치환기 R_{12} 는 바람직하게는 에틸, 이소부틸 또는 2,4,4-트리메틸-펜틸기이다.

본 발명에 따른 용도에 적당한 알루미늄의 예로는 메틸알루미늄 (MAO), 이소부틸알루미늄 (TIBAO), 2,4,4-트리메틸-펜틸알루미늄 (TIOAO), 2,3-디메틸부틸알루미늄 (TDMBAO) 및 2,3,3-트리메틸부틸알루미늄 (TTMBAO) 이다.

본 발명에 따른 방법에 사용하기 위한 촉매는 적당하게는 하기 단계를 포함하는 유럽 출원 제 97203331.0 호에 기술된 방법에 의하여 수득될 수 있다:

- (i) 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물과 상술한 알루미늄 화합물의 일부를 물의 부재하에 접촉시키는 단계;
- (ii) 상술한 알루미늄 화합물의 일부와 물을 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물의 부재하에 접촉시키는 단계 및 후속하여;
- (iii) 단계 (i) 및 단계 (ii) 에서 수득된 생성물을 접촉시키는 단계.

각각의 단계 (i) 및 (ii) 에서 사용된 알루미늄 화합물의 일부는 동일한 화합물 (들) 또는 다른 화합물 들로 구성될 수 있다.

알루미늄 및 메탈로센 화합물의 금속간의 몰비는 일반적으로 10:1 내지 20000:1 이며, 바람직하게는 100:1 내지 5000:1 이다.

알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 비제한적인 예로는 식 Y^+Z^- (식중, Y^+ 는 양성자를 줄수 있으며 화학식 (I) 의 화합물의 치환기 X 와 비가역적으로 반응하는 브뢴스테드 산 이며, Z^- 는 배위하지 않으며 두 화합물의 반응 결과물인 활성 촉매종을 안정화시킬수 있고 충분히 불안정하여 올레핀 기질에 의해 치환될 수 있는 상용성 음이온이다.) 의 화합물이다. 바람직하게는, 음이온 Z^- 는 하나 이상의

붕소 원자로 구성된다. 더 바람직하게는 음이온 Z^- 는 식 $BAr_4^{(-)}$ [식중, 치환기 Ar 은 동일하거나 상이할 수 있으며 페닐, 펜타플루오로페닐 또는 비스(트리플루오로메틸)페닐과 같은 아릴 라디칼이다.]의 음이온이다. 테트라키스-펜타플루오로페닐 보레이트가 특히 바람직하다.

더욱이, 식 BAr_3 의 화합물은 편리하게 사용될 수 있다. 이러한 형태의 화합물은 예를들어 국제 특허 출원 공개 WO 92/00333 호 공보에 기술되어 있다.

본 발명의 촉매는 또한 지지체(support) 상에서 사용될 수 있다. 이것은 예를들어, 실리카, 알루미늄, 마그네슘 할라이드, 스티렌/디비닐벤젠 공중합체, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 지지체상에 메탈로센 화합물 (A) 또는 성분 (B) 와 그의 반응 생성물, 또는 성분 (B) 및 그후 메탈로센 화합물 (A) 를 침적시켜 성취된다.

사용될 수 있는 지지체의 적당한 부류는 활성 수소 원자를 갖는 기로 작용화된 다공성 유기 지지체로 구성된다. 특히 적당한 것은 유기 지지체가 부분적으로 가교된 스티렌 중합체인 것이다. 이러한 형태의 지지체는 유럽 출원 EP-633 272 호에 기술되어 있다.

본 발명에 따라 사용하기에 적당한 불활성 지지체의 또 다른 부류는 올레핀, 특히 프로필렌, 국제 출원 WO 제 95/26369 호에 기술된 다공성 초기중합체이다.

본 발명에 따라 사용하기 위한 불활성 담체의 적당한 부류는 또한 국제 출원 제 95/32995 호에 기술된 것과 같은 다공성 마그네슘 할라이드이다.

이와같이 하여 수득된 고체 화합물은 알킬알루미늄 화합물 그 자체를 더 첨가하여 병용하거나 또는 필요에 따라 물로 예비 반응시켜 기체상 중합에 유용하게 사용될 수 있다.

상기 특정 메탈로센의 존재하에 프로필렌을 중합함으로써, 산업적 잇점이 있는 온도 (즉, 40 °C 이상의 온도) 에서 고수율로 고분자량을 갖는 무정형 폴리프로필렌을 수득하는 것이 가능하다.

본 발명에 따른 프로필렌 중합 방법은 불활성 탄화수소 용매의 존재 또는 부재하에 액체상에서, 또는 기체상에서 수행될 수 있다. 탄화수소 용매는 톨루엔과 같은 방향족, 또는 프로판, 헥산, 헵탄, 이소부탄 또는 시클로헥산과 같은 지방족일 수 있다.

중합 온도 및 압력은 중요하지 않지만, 프로필렌의 중합은 일반적으로 0 °C 내지 250 °C, 특히 20 °C 내지 150 °C, 더 특히 40 °C 내지 90 °C 의 온도에서 수행된다. 중합 압력은 일반적으로 0.5 내지 100 bar 이다.

중합 온도가 낮으면, 수득된 중합체의 분자량은 더 높다.

중합체의 분자량은 단지 중합 온도, 촉매 성분의 형태 또는 농도의 변화 또는 수소와 같은 분자량 조절제를 사용하여 변화시킬 수 있다.

중합 수율은 촉매의 메탈로센 화합물의 순도에 의존한다. 본 발명의 방법에 의해 수득된 메탈로센 화합물은 그 자체로서 또는 정제 처리되어 사용될 수 있다.

촉매 성분은 중합 전에 서로 접촉하여 수행될 수 있다. 예비 접촉된 농도는 일반적으로 메탈로센 성분 (A) 에 대하여 1 내지 10^{-8} mol/l 이며, 반면, 성분 (B) 에 대하여는 일반적으로 10 내지 10^{-8} mol/l 이다. 예비 접촉은 일반적으로 탄화수소 용매 및 적당하다면 소량의 단량체의 존재하에서 수행된다. 예비 접촉에서, 이소부텐 및 2-부텐과 같은 비중합성 올레핀을 사용하는 것도 가능하다.

본 발명의 방법으로 수득가능한 프로필렌 중합체는 여러가지 함량의 이소택틱 배열을 가질 수 있다. 일반적으로 이소택틱 트리어드 (mm) 의 백분율은 10 내지 80, 바람직하게는 25 내지 50 범위내에 있다. 그러므로, 이들은 실질적으로 무정형 내지 부분적으로 결정성일 수 있다. 이들의 용융 엔탈피는 일반적으로 70 J/g 미만, 바람직하게는 50 J/g 미만, 가장 바람직하게는 20 J/g 미만이다. 가장 짧은 이소택틱 배열을 갖는 중합체는 감지할만한 용융 엔탈피를 보여주지 않는다.

프로필렌 중합체의 구조는 실질적으로 어택틱이다. 그럼에도 불구하고, 이소택틱 펜타드 (mmmm) 는 신디오택틱 펜타드보다 더 많다. 그러므로, 이소택틱 펜타드 (mmmm) 및 신디오택틱 펜타드 (rrrr) 의 비는 하기 관계를 만족한다.

$(mmmm)/(rrrr) = 1.5$ 이고, 바람직하게는

$(mmmm)/(rrrr) = 2.0$ 이다.

펜타드 (mmmm) 및 펜타드 (mmmr) 의 비는 하기 관계를 만족한다:

$(mmmm)/(mmmr) = 0.8$ 이고, 바람직하게는

$(mmmm)/(mmmr) = 0.9$, 더 바람직하게는

$(mmmm)/(mmmr) = 1.0$ 이다.

중합 사슬의 배열규칙성 (tacticity), 즉 3 차 탄소의 상대적 배위 분포는 ^{13}C -NMR 분석에 의해 측정한다.

상기 프로필렌 중합체의 분자량은 매우 클 수 있다. 그러므로, 고유 점도는 0.5 dl/g 초과, 심지어 2 dl/g 초과 값일 수 있다.

또한, 프로필렌 중합체의 분자량은 상대적으로 제한된 범위에 분포된다. 분자량 분포는 M_w/M_n 의 비

로 표현할 수 있으며, 본 중합체에 대해 일반적으로 4 미만, 바람직하게는 3.5 미만, 더욱 바람직하게는 3 미만이다.

분자량 분포는 상이한 메탈로센 화합물의 혼합물을 사용하여, 또는 중합 온도 및/또는 분자량 조절제의 농도가 상이한 몇 가지 단계에서 중합을 수행하여 변화시킬 수 있다.

상기 프로필렌 중합체의 구조는 매우 지역규칙적(regioregular)일 수 있다. 사실 ^{13}C -NMR 에 의해, $n = 2$ 인 배열 $(\text{CH}_2)_n$ 과 관련된 신호는 감지할 수 없다. 일반적으로, 2 % 미만, 바람직하게는 1 % 미만의 CH_2 기가, $n = 2$ 인 배열 $(\text{CH}_2)_n$ 에 포함된다.

본 발명의 중합체는 일반적으로, 예를 들어 클로로포름, 디에틸에테르, 헥산, 헵탄, 톨루엔 및 크실렌과 같은 공통 용매에 가용성이다.

본 발명의 중합체는 양호한 고무탄성 특성, 및 매우 투명하다는 양호한 광학 특성이 있다.

본 발명의 중합체는 통상의 물질 가공, 예컨대 성형, 압출, 사출 등에 의해 성형품으로 변환될 수 있다.

본 발명에 따른 중합 반응은 에틸렌 또는 C_4 - C_{10} 알파-올레핀 공단량체의 존재하에 수행할 수 있다.

그러므로, 폴리프로필렌 사슬을 따라 공단량체가 양호하게 분포된, 실질적으로 무정형인 프로필렌 공중합체를 수득할 수 있다.

본 발명에 따른 공중합체에서 공단량체로서 사용될 수 있는 알파-올레핀의 비제한적 예는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 스티렌, 1,5-헥사디엔 및 1,7-옥타디엔이다.

본 발명에 따른 공중합체는 중합 사슬내에 공단량체 단위가 균질하게 분포된 것을 특징으로 한다.

본 발명의 특히 흥미있는 구현에는 에틸렌과 프로필렌의 공중합체를 제조하는 방법으로 구성된다.

본 발명의 공중합체 내의 공단량체 단위의 분포 분석은 ^{13}C -NMR 분광법으로 수행되어 왔다. 지정은 Randall 에 의해 Macromol. Chem. Phys. 1989, 29, 201 에 기재된 것과 같이 수행할 수 있다. 프로필렌/에틸렌의 경우, 트리아드(triad)의 분포는 하기 관계로부터 계산할 수 있다:

$$\text{PPP}=\text{T}_{\beta\beta} \quad \text{EPE}=\text{T}_{\delta\delta} \quad \text{EPP}=\text{T}_{\beta\delta} \quad \text{PEP}=\text{S}_{\beta\beta} \quad \text{PEE}=\text{S}_{\beta\delta}$$

$$\text{EEE}=0.5(\text{S}_{\delta\delta} + 0.5 \text{S}_{\gamma\delta})$$

(여기서, PEP, EEP 및 EEE 는 각각 공중합체 중의 프로필렌/에틸렌/프로필렌, 에틸렌/에틸렌/프로필렌 및 에틸렌/에틸렌/에틸렌 배열을 나타낸다). NMR 명명법으로는 J. Carmen, R.A. Harrington, C.E. Wilkes, Macromolecules, 10, 537 (1977) 을 참조한다. 값들은 표준화된다. 중합 사슬 중의 단리된 에틸렌 단위의 수가 많을수록, $\text{PEP}/(\text{PEP}+\text{EEP}+\text{EEE})$ 비의 값은 1 에 가까워 진다.

표 4 는 본 발명에 따른 방법으로 수득한 프로필렌/에틸렌 공중합체를 나타낸다.

특히, 표 4 에는 $\text{PEP}/(\text{PEP}+\text{EEP}+\text{EEE})$ 비가, 전술한 메탈로센 화합물의 존재하에 본 발명에 따른 방법으로 수득한 프로필렌/에틸렌 공중합체에서 사슬내 에틸렌의 중량 백분율의 함수로서 나타나 있다. 에틸렌 단위의 양은 동일하고, 본 발명의 공중합체에서 $\text{PEP}/(\text{PEP}+\text{EEP}+\text{EEE})$ 비의 값은, 사슬내 에틸렌 단위의 향상된 분포를 반영하여, 비교예에 사용된 메탈로센으로 수득한 공중합체보다 언제나 크다.

특히, $\text{PEP}/(\text{PEP}+\text{EEP}+\text{EEE})$ 비는 하기 관계를 만족한다:

$$\text{PEP}/(\text{PEP}+\text{EEP}+\text{EEE}) \geq 0.75 \text{ 이고}$$

바람직하게는:

$$\text{PEP}/(\text{PEP}+\text{EEP}+\text{EEE}) \geq 0.85 \text{ 이며}$$

더욱 바람직하게는:

$$\text{PEP}/(\text{PEP}+\text{EEP}+\text{EEE}) \geq 0.9 \text{ 이다.}$$

본 발명의 공중합체는 일반적으로 0.5 dl/g 초과, 바람직하게는 0.6 dl/g 초과,의 고유 점도값 (I.V.) 을 가진다.

단독중합체에 있어, 본 발명의 공중합체는 일반적으로 좁은 분자량 분포를 가진다. 본 발명의 공중합체에서 Mw/Mn 비는 일반적으로 4 미만, 바람직하게는 3.5 미만, 더욱 바람직하게는 3 미만이다.

본 발명에 따른 공중합체의 유리 전이 온도 (T_g) 는 일반적으로 0 °C 보다 훨씬 아래이고, 따라서 이들 로 만들어진 물품을 저온에서 사용할 수 있게 한다.

본 발명의 프로필렌 중합체는 알파-올레핀, 특히 프로필렌의 이소택틱 중합체와의 혼합물을 제조하기에 특히 적합하다.

그러므로, 하기를 함유하는 열가소성 조성물이 본 발명의 또다른 방향이다:

(A) 하기 특성을 갖는 식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ [식 중, R 은 수소, C_2 - C_{20} -알킬 또는 C_6 - C_{12} -아릴기이다.] 의 올레핀으로부터 유도된 단위 0.1 내지 20 몰% 를 임의로 함유하는 1 내지 99 중량% 의 프로필렌 중합체:

- 용융 엔탈피 < 70 J/g;

- 펜타드(pentad)의 비 $(mmmm)/(rrrr) = 1.5$; 및

- 펜타드의 비 $(mmmm)/(mmmr) = 0.8$;

(B) 하기 특성을 갖는 식 $CH_2=CHR$ [식 중, R 은 수소, C_2-C_{20} -알킬 또는 C_6-C_{12} -아릴기이다.] 의 올레핀으로부터 유도된 단위 0.1 내지 20 몰% 를 임의로 함유하는 1 내지 99 중량% 의 프로필렌 중합체:

- 용융 엔탈피 > 70 J/g, 및

- 이소택틱 다이어드(dyad) (m) 의 % - 신디오택틱 다이어드 (r) 의 % > 0 .

본 발명의 조성물에서, 성분 (A)/(B) 의 중량비는 바람직하게는 10:90 내지 90:10 사이이다. 더욱 바람직하게는, 성분 (A)/(B) 의 중량비는 30:70 내지 70:30 사이이다.

성분 (A) 로서 사용되는 상기 프로필렌 중합체의 구조는 실질적으로 어택틱(atactic) 이다. 그럼에도 불구하고, 이소택틱 펜타드 (mmmm) 가 신디오택틱 펜타드보다 더 많이 나타나는 것이 관찰되었다. 그러므로, 이소택틱 펜타드 (mmmm) 및 신디오택틱 펜타드 (rrrr) 의 비는 하기 관계를 만족한다:

$(mmmm)/(rrrr) = 1.5$ 이고, 바람직하게는

$(mmmm)/(rrrr) = 2.0$ 이다.

펜타드 (mmmm) 및 펜타드 (mmmr) 의 비는 하기 관계를 만족한다:

$(mmmm)/(mmmr) = 0.8$ 이고, 바람직하게는

$(mmmm)/(mmmr) = 0.9$ 이고, 더욱 바람직하게는

$(mmmm)/(mmmr) = 1.0$ 이다.

본 발명에 따른 조성물의 성분 (A) 로서 사용되는 프로필렌 중합체는 다양한 함량의 이소택틱 배열을 가질 수 있다. 일반적으로, 이소택틱 트리아드의 백분율 % (mm) 은 10 내지 80, 바람직하게는 25 내지 50 이다. 그러므로, 이들은 실질적으로 무정형에서 부분적으로 결정성까지일 수 있고, 이들의 용융 엔탈피는 일반적으로 70 J/g 미만, 바람직하게는 50 J/g 미만, 가장 바람직하게는 20 J/g 미만이다. 가장 짧은 이소택틱 배열을 가진 이러한 중합체들은 감지할만한 용융 엔탈피를 보이지 않는다. 상기 프로필렌 중합체의 분자량은 매우 클 수 있다. 그러므로, 고유 점도는 일반적으로 0.5 dl/g 초과이고, 2 dl/g 초과와 같을 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 조성물의 성분 (A) 로서 사용되는 프로필렌 중합체의 분자량은 상대적으로 제한된 범위에 걸쳐 분포된다. 본 중합체에 대해, 분자량 분포는 M_w/M_n 으로 표시될 수 있고, 일반적으로 4 미만, 바람직하게는 3.5 미만, 더욱 바람직하게는 3 미만이다.

본 발명에 따른 조성물의 성분 (A) 로서 사용되는 상기 프로필렌 중합체의 구조는 매우 지역규칙적인 것처럼 보인다. 사실 ^{13}C -NMR 에 의해, $n = 2$ 인 배열 $(CH_2)_n$ 과 관련된 신호는 감지할 수 없다. 일반적으로 2 % 미만, 바람직하게는 1 % 미만의 CH_2 기가, $n = 2$ 인 배열 $(CH_2)_n$ 에 포함된다.

성분 (B) 로서 사용되는 이소택틱 폴리프로필렌의 융점은 일반적으로 110 °C 내지 160 °C 이고, 심지어 160 °C 초과와 같을 수 있다.

실질적 이소택틱 폴리프로필렌의 분자량은 매우 클 수 있다. 그러므로, 고유 점도는 1 dl/g 초과, 심지어 2 dl/g 초과와 같을 수 있다. 바람직하게는, 프로필렌의 이소택틱 중합체의 용융 엔탈피는 > 90 J/g 이다.

성분 (B) 로서 사용하기 위한 프로필렌의 이소택틱 중합체의 예는, 통상의 티탄 또는 바나듐 기재의 씨글러-나타형 촉매로 제조된 시판되는 이소택틱 폴리프로필렌이다. 또한, 전술한 특징을 가진, 메탈로센 기재의 이소택틱 중합체도 사용할 수 있다. 메탈로센으로 만들어진 중합체는 일반적으로 분자량 분포 M_w/M_n 가 3 미만과 같이 좁다.

(A) 및/또는 (B) 하에 사용될 수 있는 전술한 공중합체에서, 공단량체는 예를 들어 에틸렌, 1-부텐, 스티렌 또는 시클로헥센으로부터 제한없이 선택할 수 있다.

(B) 하에 사용되는 이소택틱 프로필렌 공중합체의 융점은 일반적으로 110 °C 내지 140 °C 이다. 25 °C 에서 크릴렌에 가용성인 분획은 일반적으로 10 % 미만이다.

본 발명의 조성물은 필요에 따라 각종 첨가제, 보강제 및 충전제, 예컨대 열안정화제, 산화방지제, 광안정화제, 정전기방지제, 윤활제, 핵제, 난연제, 안료 또는 염료, 유리 섬유, 탄소 섬유, 탄산칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 수산화마그네슘, 마이카, 탈크 또는 점토를 함유할 수 있다.

성분 (A) 및 (B) 를 함유하는 본 조성물의 제조 방법은 중요하지 않으며, 통상의 폴리프로필렌 조성물의 제조 방법에 흔히 사용되는 방법에 의해 수행할 수 있으며, 이 때 용융 혼련은 예를 들어 혼련기 (예, 혼련기, 밴버리, 롤) 를 사용하거나 단일나사 또는 이중나사 압출기를 사용하여 가열하며 수행된다.

본 발명의 조성물은 통상의 폴리프로필렌 조성물에서와 동일한 방법으로 가공할 수 있다. 이들은 필름, 섬유, 필라멘트 시이트, 직물, 와이어 및 케이블 코팅물을 수득하기 위해 압출 성형, 사출 성형, 압축 성형될 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 조성물은 또한 저온 가열 밀봉 필름의 제조에 사용할 수도 있다.

본 발명에 따른 조성물로 만들어진 물품, 특히 필름 및 시이트는 탁월한 투명성을 가진다. 본 발명의 조성물의 또다른 장점은 블루밍(blooming)에 대한 내성이다. 블루밍은 표면 점착을 일으키기 때

문에 연질 중합성 조성물에 있어 심각한 문제점일 수 있다.

본 발명의 성분 (A) 및 (B) 를 함유하는 조성물의 혼화성은 헤이즈 측정기 (ASTM D1003) 및 투과 전자 현미경 사진 (TEM) 미세 구조에 의해 평가한다.

도면의 간단한 설명

실질적으로 무정형인 프로필렌 중합체와 이소택틱 폴리프로필렌과의 증강된 혼화성은 투과 전자 현미경 사진(TEM) 인 하기의 도 1 및 도 2 에 의해 설명된다.

도 1 은 $\text{rac-Me}_2\text{C}(3\text{-iPr-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 로 만들어진 실질적으로 무정형인 폴리프로필렌, 및 시판되는 실질적으로 이소택틱인 폴리프로필렌 Moplen Q30P (I.V.: 2.6 dl/g) 을 함유하는 (50/50 중량%), 실시예 14 에 기술한 바와 같은 본 발명에 따른 조성물의 TEM (45000 \times) 이다. 미세구조는 본 발명에 따른 조성물이 실질적으로 균일함을 나타낸다.

도 2 는 비교예 15 에 기술한 바와 같은, $\text{Me}_2\text{Si}(9\text{-Flu})_2\text{ZrCl}_2$ 및 시판되는 실질적 이소택틱 폴리프로필렌인 Moplen Q30P 의 조성물 (50/50 중량%) 의 TEM (45000 \times) 이다. 사진의 명암 부분은 실질적으로 두 개의 상이 존재한다는 것, 즉 성분 (A) 및 (B) 가 잘 혼화되지 못한다는 것을 보여준다.

하기 실시예들은 본 발명의 취지 및 범위를 제한하려는 것이 아니며, 설명의 목적으로 주어진 것이다.

일반적 절차 및 특징 설명

하기 약어들이 사용된다:

THF = 테트라히드로푸란

Et_2O = 에틸 에테르

NaOEt = 소듐 에톡사이드

$^t\text{BuOK}$ = 포타슘 t-부톡사이드

DMSO = 디메틸 술폭사이드

DMK = N,N-디메틸포름아미드

BuLi = 부틸리튬

모든 작업은 통상의 술폴크-라인 기술을 사용하여 질소하에 수행한다. 용매를 청색의 Na-벤조페논 케틸(Et_2O), $\text{CaH}_2(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, 또는 Al iBu_3 (탄화수소) 로부터 증류하고, 질소하에 저장한다. BuLi (Aldrich) 를 그대로 사용한다.

메탈로센의 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 DPX 200 Bruker 분광계 (CD_2Cl_2 , 5.35 ppm 에서 잔여 CHCl_3 의 삼중선의 중간 피크에 대해 참조됨) 에서 수행한다. 모든 NMR 용매를 P_2O_5 상에서 건조시키고, 사용전에 증류한다. 표준 불활성 대기 기술을 사용하여 질소하에 시료의 제조를 수행한다.

중합체의 $^{13}\text{C-NMR}$ 및 $^1\text{H-NMR}$ 분석은 각각 400.13 MHz 및 100.61 MHz 에서 작동하는 Bruker DPX 400 분광계에서 수행한다. 시료를 120 $^\circ\text{C}$ 에서 테트라클로로디뉴테로에탄 중의 용액으로서 분석한다.

고유 점도 (I.V.) 는 135 $^\circ\text{C}$ 에서 테트라린 중에 측정한다.

중합체의 용점 (T_m) 을 기기 DSC Mettler 에서 시차 주사 열량계 (D.S.C.) 에 의해 하기 방법에 따라 측정한다. 중합체로부터 수득한 약 10 mg 의 시료를 -25 $^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 후, 20 $^\circ\text{C}$ /분에 해당하는 주사 속도로 200 $^\circ\text{C}$ 에서 가열한다. 시료를 200 $^\circ\text{C}$ 에서 5 분간 유지한 후, 20 $^\circ\text{C}$ /분에 해당하는 주사 속도에서 0 $^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨다. 이어서, 10 $^\circ\text{C}$ /분에 해당하는 주사 속도로 2 차 주사를 수행한다. 보고하는 값은 2 차 주사에서 수득한 값이다.

분자량 분포는 135 $^\circ\text{C}$ 에서 오르토디클로로벤젠 중의 기기 WATERS 150 에서 수행되는 GPC 에 의해 측정한다.

메탈로센의 제조

rac-이소프로필리덴-비스(3-이소프로필-인데닐)지르코늄 디클로라이드 ($\text{rac-CMe}_2(3\text{-iPr-Ind})_2\text{ZrCl}_2$), rac-이소프로필리덴-비스(3-메틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 ($\text{rac-CMe}_2(3\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$), rac-이소프로필리덴-비스(3-t-부틸-인데닐)지르코늄 디클로라이드 ($\text{rac-CMe}_2(3\text{-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$) 의 합성을 WO 96/22995 에 기재된 대로 수행한다. rac-디메틸실란디일-비스(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드 ($\text{rac-SiMe}_2(9\text{-플루오레닐})_2\text{ZrCl}_2$) 의 합성을 EP-A-0 632 066 에 기재된 대로 수행한다. 디메틸실란디일-비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄 디클로라이드 $\text{SiMe}_2(2\text{-메틸-4-페닐-인데닐})_2$ 지르코늄 디클로라이드의 1:6 rac/메조 혼합물을 Boulder Scientific 으로부터 구매한다.

2,2-비스(1-이소-프로필-3-인데닐)프로판의 합성

2,2-비스(3-인데닐)프로판의 합성

인덴 (Aldrich, G.C. 로 89.5 %) 을 활성화 알루미늄나상에서 침투 추출 (percolation) 에 의해 정제한다.

DMSO (Aldrich, 99 %), 아세톤 (99 %), KOH 및 NaOH (Carlo Erba) 를 그대로 사용한다.

저온에서 KOH 와의 합성

136.8 g 의 인덴 (1.054 mol), 1 L 의 DMSO 및 12.5 g 의 분말상 KOH (85 %, 189 mmol) 을, 온도계 및 자기 교반 막대를 갖춘 1.5 L 재킷형 반응기에서 질소하에 충전시킨다. KOH/인덴 = 0.18.

암갈색 혼합물을 실온에서 15 분간 교반한 후, 12 내지 15 °C 로 냉각시킨다. 아세톤 (35 mL, 477 mmol) 을 30 분에 걸쳐 교반하며 첨가한다. 아세톤/인덴 = 0.45.

첨가 종결 후, 혼합물을 실온에서 16 시간 동안 교반하여, 암녹색의 약점성 용액을 수득한다. 상기 용액을 NH₄Cl 을 포함하는 얼음에 부은 후, 침전물을 여과하고 다량의 물로 세정한 후, 1.2 L 의 차가운 MeOH 로 세정한다. 황토색 분말상 생성물을 진공에서 건조시킨다. 103.7 g 의 2,2-비스(3-인덴닐)프로판 (G.C. 로 순도 93.3 %) 를 수득한다. 상기 목적 생성물의 특징을 ¹H-NMR 로 알아본다.

촉매량의 KOH 와의 합성

10 g 의 인덴 (77 mmol), 80 mL 의 DMSO, 및 KOH (3.8 mmol) 의 1 펠렛 (0.25 g) 을, 온도계 및 자기 교반 막대를 갖춘 250 mL 플라스크에서 질소하에 충전시킨다. KOH/인덴 = 0.049.

암갈색 혼합물을 50 °C 에서 15 분간 교반한다. 아세톤 (2.56 mL, 35 mmol) 을 5 분에 걸쳐 교반하며 첨가한다. 아세톤/인덴 = 0.45.

첨가 종결 후, 혼합물을 50 °C 에서 6.5 시간 동안 유지하고, 암녹색의 약점성 용액을 실온으로 냉각시키고 얼음 (NH₄Cl 무첨가) 에 붓고, 유백색 현탁액을 수득한다. 침전물을 여과하면 여과액은 유백색으로 남아있고, 여과 속도는 NH₄Cl 이 첨가된 경우보다 다소 느리다. NH₄Cl 첨가는 유기성이 강한 생성물과 수층의 분리를 더욱 명확하게 한다 (더 빠른 여과 속도). 잔류물을 다량의 물로 세정한 후, 200 mL 의 MeOH (실온) 로 세정한다. 황토색 분말상 생성물을 진공에서 건조시킨다. 6.3 g 의 2,2-비스(3-인덴닐)프로판 (순도 98.8 %, 아세톤 기준의 단리된 수율 65.6 %).

2,2-비스(1-이소-프로필-3-인덴닐)프로판의 합성

4.5 g 의 2,2-비스(3-인덴닐)프로판 (순도 94 %, 15.53 mmol) 을 250 mL 의 스텔링크에서 50 mL 의 무수 Et₂O 에 용해시킨 후, 0 °C 로 냉각시키고, 헥산 중 14 mL 의 2.5 M BuLi (35 mmol) 을 교반하며 10 분내에 첨가한 후, 혼합물을 실온으로 하고, 이어서 5 시간 동안 교반한다. 2 시간 후, 황색 침전이 형성되기 시작한다. 3.88 mL 의 이소-프로필브로마이드 (41.32 mmol) 및 5 mL 의 Et₂O 를 질소하에 첨가하면, 황색 침전물이 남는다. 혼합물을 실온에서 16 시간 동안 교반한다. 교반 후, 수득한 갈색 현탁액을 G.C. 에 의해 분석한다 : 저비등점 불순물 3.9 %, 2,2-비스(3-인덴닐)프로판 38.3 %, 중비등점 불순물 1.3 %, 모노이소프로필 유도체 16.4 %, 생성물 (2 개의 이성질체) 32.8 %, 고비등점 불순물 7.3 %. 혼합물에 추가의 2-Br-프로판 11.64 mL (124 mmol) 을 첨가한 후, 7 시간 동안 환류한다. 2 시간 후, 혼합물이 오렌지색으로 변하고, 현탁액이 점차 용해된다. 용해 후, 용액을 냉각시키고 물로 처리하여, 층이 분리되면, 수층을 Et₂O 로 2 회 추출하고, 유기층을 합하고 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 진공에서 농축하여 5.38 g 의 오렌지색 오일을 수득하고, 이를 G.C. 로 분석한다 : 저비등점 불순물 3.9 %, 2,2-비스(3-인덴닐)프로판 0.5 %, 중비등점 불순물 1.4 %, 모노이소프로필 유도체 6.0 %, 생성물 (2 개의 이성질체) 82.5 %, 고비등점 불순물 5.7 % (G.C. 분석을 기준으로 한 수율 80 %). 목적 화합물의 특징을 ¹H-NMR 로 알아본다.

rac-메틸렌-비스(3-부틸-1-인덴닐)지르코늄 디클로라이드의 합성

a. 3-t-부틸-1-인덴의 합성

139.7 g 의 t-부틸브로마이드 (1019.6 mmol) 에 용해된 42.0 g 의 인덴 (공업 등급, G.C. 로 94 %, 39.5 g, 340 mmol), 50 중량% 의 수성 KOH (308 mL 중 308 g) 및 15.8 g 의 Adogen (Aldrich, 34 mmol) 을 기계적 교반기를 갖춘 1 L 재킷형 유리 반응기(Buchi)에 실온에서 상기 순서로 도입한다. 유기상이 녹색으로 변한다. 혼합물을 60 °C 로 가열하고, 격렬히 교반하며 2 시간 동안 유지시킨 후 (2.5 bar-g 까지 생성된 압력이 관찰됨), 실온으로 냉각시킨다. 총 반응 시간은 3 시간이다. 유기상을 공업용 헥산 (3 × 200 mL) 으로 추출하고, G.C. 에 의해 분석하여, 74.5 중량% 의 3-t-부틸-인덴 및 1.8 중량% 의 1-t-부틸-인덴의 전전환율을 확인하며, 미반응 인덴은 13.7 중량% 이다. 용액을 감압하에 증발시키고 (로토배크) 생성된 암갈색 점성 액체를 1 mmHg 에서 증류하고, 70 내지 80 °C 에서 끓는 분획을 수집한다 (40 g, 76.8 % 의 3-t-부틸-인덴 및 19.5 % 의 1-t-부틸-인덴, 인덴은 없음)

b. 비스(1-t-부틸-3-인덴닐)메탄의 합성

교반 막대가 있는 3 목의 1 L 플라스크에, 하기를 순서대로 도입하며: 전술한 대로 수득한 10.32 g 의 ^tBuOK (92 mmol), 400 mL 의 DMF, 80.6 g 의 t-부틸-인덴 (G.C. 로 98.2 %, 460 mmol), 및 18.6 mL 의 수성 포르말린 (37 %, 6.9 g, 230 mmol), 상기 반응물들은 15 분에 걸쳐 적가한다. 약한 발열 반응이 관찰되고 용액이 적색으로 변한다. 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 교반한 후, 혼합물을 얼음 및 NH₄Cl 에 부어서 반응을 급냉시키고, Et₂O (2 × 250 mL) 로 추출하고 감압하에 농축시켜, 하기의 G.C. 조성을 가지는 오렌지색 오일 생성물을 수득한다: 1-^tBuInd, 0.3 %; 3-^tBuInd 2.8 %; 비스(1-t-부틸-3-인덴닐)메탄, 78.3 %; 나머지는 부생성물.

조생성물 (raw product) 의 수득량은 83.6 g 이고, 이는 수율 79.9 % 에 해당한다. 오렌지색 오일 생성물은 방치시키면 (약 1 시간) 결정화한다. 수득한 생성물을 펜탄으로 세정하여 추가로 정제하므로

서, 비스(3-*t*-부틸-1-인데닐)메탄을 담황색 분말로서 단리하고, 순도는 G.C. 로 99.8 % 이다.

c. 메틸렌-비스(3-*t*-부틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드의 합성

전술한 바와 같이 수득한 11.0 g 의 순수한 비스(1-*t*-부틸-3-인데닐)메탄 (30.9 mmol) 을 250 mL 술텁크 튜브에서 Et₂O 200 mL 에 용해시키고, 용액을 -15 °C 로 냉각시킨다. 헥산 중 14 mL 의 1.6 M BuLi (63.3 mmol) 을 15 분에 걸쳐 교반하며 적가한다. 용액을 실온으로 가온하고, 4.5 시간 동안 교반한다. 혼탁도가 증가하면서 황색 현탁액이 최종적으로 생성된다. 7.2 g 의 ZrCl₄ (30.9 mmol) 을 200 mL 의 펜탄에 슬러리화한다. 2 개의 혼합물을 모두 -80 °C 로 냉각시키고, Et₂O 중의 Li 염 용액을 펜탄 중의 ZrCl₄ 슬러리에 재빨리 첨가한다. 냉각조를 제거하면, 20 분 후에 슬러리의 색깔이 황색에서 적색으로 변한다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 감압하에 건조시킨다. 적색 분말을 200 mL 의 펜탄에 슬러리화하고, 프리트 상하의 시스템, 하부의 수신 플라스크 및 상부의 거품 응축기를 연결하는 걸가지 (용매를 환류시킴) 가 있는 여과 기구로 옮긴다. 약 3.5 시간 동안 펜탄을 환류시키면서 적색 고체를 추출한다. 여과액을 감압하에 증발 건조시켜, 메조 이성질체는 없으나 중합성 부산물을 포함하는 rac-CH₂(3-^tBu-1-Ind)₂ZrCl₂ 를 함유하는 적색 페이스트를 수득한다. 페이스트를 Et₂O (20 + 10 mL) 로 2 회 세정하여 1 g 의 순수 생성물을 수득한다. 여과액이 엷은 오렌지색이 될 때까지 (6 시간) 프리트상의 적색 고체를 CH₂Cl₂ 로 더 추출하고, 건조시킨다. ¹H-NMR 분석은 순수한 rac-CH₂(3-^tBu-Ind)₂ZrCl₂ (7.25 g) 의 존재를 보여준다.

rac-CH₂(3-^tBu-Ind)₂ZrCl₂ 의 총수율 (8.25 g 의 적색 분말) 은 52 % 이다.

¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): s, 1.41, ^tBu, 18H; s, 4.78, CH₂, 2H; s, 5.79, 2H, Cp-H; m, 7.15, 2H, m, 7.36, 2H; m, 7.47, 2H; m, 7.78, 2H.

메틸렌-비스(3-이소-프로필-1-인데닐)ZrCl₂ 의 합성

a. 3-이소-프로필-1-인덴의 합성

140 mL Et₂O 중의 25 g 의 인덴 (Aldrich, 94.4 %) 을 0.5 L 플라스크에 넣고 -20 °C 로 냉각시키고, 141 mL 의 n-BuLi (헥산 중 1.6 M, 226 mmol) 을 약 30 분 내에 적가한다. 반응 혼합물을 실온으로 가온한 후, 5 시간 동안 교반한다 (갈색-오렌지색 용액). 이어서 상기 용액을, 0 °C 에서 유지된 Et₂O 140 mL 중의 i-PrBr (Aldrich, 분자량 123 g/mol, d = 1.31 g/mL, 1.07 mol) 101 mL 용액에 천천히 첨가한다. 실온에서 72 시간 동안 교반하며 반응이 진행하도록 놓아둔다. 혼합물을 300 g 의 얼음에 붓고, 수층을 Et₂O (3 × 200 mL) 로 추출하고, Et₂O 로 세정한 것을 유기층과 합하여 MgSO₄ 상에서 건조시키고, 여과 후 용매를 진공하에 제거하여 30.9 g 의 황색 오일을 수득한다 (수율은 G.C. 분석을 기준으로 하여 62 % 이다). 10 mmHg 에서 95 내지 105 °C 에서 끓는 분획 10 g 을 수집하면서, 18 g 의 상기 오일을 증류하고 (중합 방지를 위해 NaOH 펠렛을 첨가함, 20 cm 비그렉스 칼럼으로), G.C. 는 다음과 같다: i-PrInd (2 개의 이성질체) = 92.1 %, ¹H-NMR (CDCl₃, d, ppm): d, 1.45, 1.47, 6H; m, 3.47, CH, 1H; s, 3.47, 2H, CH₂; s, 6.35, 1H; m, 7.47, 2H; m, 7.3-7.7, 4H. 주요한 이성질체는 3-i-Pr-인덴이다.

b. 비스(이소-프로필-인데닐)메탄의 합성

교반 막대가 있는 3 목의 500 mL 플라스크에, 하기를 순서대로 도입한다: 250 mL DMSO 에 용해된 10 g 의 i-Pr-인덴 (92 %, 분자량 158, 58.3 mmol), 및 1.42 g 의 t-BuOK (분자량 112.82 g, 12.6 mmol). 황색 용액이 녹색으로 변한다. 70 mL 의 DMSO 중의 2.56 mL 의 수성 포르말린 (37 %, 분자량 30.03, 31.6 mmol) 을 15 분 내에 첨가한다. 약한 발열 반응이 관찰되고, 용액은 암갈색으로 변한다. 첨가 후에, 반응 혼합물을 실온에서 16 시간 동안 교반한다.

혼합물을 0.3 g NH₄Cl 이 담긴 얼음 200 g 에 부어서 반응을 급냉시킨다. 유기 생성물을 Et₂O 로 추출하고, 수층을 Et₂O (3 × 100 mL) 로 세정하고, 유기층을 합하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고 농축시켜 13.65 g 의 황색 오일을 수득하며, 이는 G.C. 분석으로 32 % 인 목적하는 생성물을 포함한다.

c. 메틸렌비스(3-이소-프로필-인데닐)ZrCl₂ 의 합성

13.6 g 의 조(raw) 비스(3-이소-프로필-1-인데닐)메탄을 250 mL 술텁크 튜브 속의 Et₂O 200 mL 에 용해시키고, 용액을 -80 °C 로 냉각시킨다. 헥산 중 33.3 mL 의 2.5 M BuLi (83.2 mmol) 을 15 분에 걸쳐 교반하며 적가한다. 용액을 실온으로 가온하고, 5 시간 동안 교반한다. 혼탁도가 증가하면서 오렌지색 침전이 최종적으로 생성된다. Et₂O 를 진공하에 제거하고, 200 mL 의 톨루엔을 첨가한다. 9.7 g 의 ZrCl₄ (분자량 233.03, 41.62 mmol) 을 200 mL 의 톨루엔에 슬러리화한다. 2 개의 혼합물을 모두 -80 °C 로 냉각시키고, 톨루엔 중의 ZrCl₄ 슬러리를 톨루엔 중의 Li 염 용액에 재빨리 첨가한다. 냉각조를 제거한다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반한다. 여과: 잔류물은 끈적이는 물질 (glue) (제거됨)이다. 여과액을 감압하에 25 mL 로 증발시키고, 침전된 고체를 여과하여 단리시킨다. 목적 화합물의 특징을 ¹H-NMR 로 알아본다.

중합

메탈알루미늄옥산 (MAO)

시판되는 (Witco) 10 % 톨루엔 용액을 진공에서 건조시켜, 고체 유리질 물질을 수득하고, 이를 미세 분쇄하고 모든 휘발성 물질이 제거될 때 까지 진공에서 추가로 처리하여 (4 내지 6시간, 0.1 mmHg, 50 °C) 백색의 자유 유동성 분말을 수득한다.

조촉매의 제조

원하는 양의 메탈로센을 적당량의 MAO 용액과 용해시켜, 적색 용액을 수득하고, 이를 주위 온도에서 10 분간 교반한 후, 단량체의 존재하에 중합 온도에서 오토클레이브 내로 주입하여, 촉매 혼합물을 제조한다.

프로필렌 단독중합

실시에 1 내지 6 및 비교예 8 내지 10

자력으로 움직이는 교반 막대 및 35 mL 의 스테인레스강 바이알을 갖추고, 온도 조절을 위한 항온기에 연결되고, 헥산 중의 TIBA 용액으로 세정하여 미리 정제되고, 프로필렌 스트림에서 50 °C 에서 건조된 1 L 의 재킷형 스테인레스강 오토클레이브 내로 프로필렌을 실온에서 충전시킨다. $Al(iBu)_3$ (헥산 중 1 mmol) 를 단량체 첨가 전에 제거제로서 첨가한다. 이어서 오토클레이브를 중합 온도보다 2 °C 아래로 온도조절한 후, 촉매/조촉매 혼합물을 포함하는 톨루엔 용액을 스테인레스강 바이알을 통해 질소 압력에 의해 오토클레이브 내로 주입하고, 온도를 중합 온도로 재빨리 상승시키고, 일정온도에서 1 시간 동안 중합을 수행한다. 미반응 단량체를 뽑아내고 반응기를 실온으로 냉각시킨 후, 중합체를 감압하에 60 °C 에서 건조시킨다.

중합 조건은 표 1 에 나타나 있다.

수득한 중합체의 특징적인 데이터는 표 2 에 나타나 있다.

실시에 7

4 L 오토클레이브를 사용하고, 중합 시간이 2 시간인 것을 제외하고는, 전술한 바와 같이 중합을 수행한다.

중합 조건은 표 1 에 나타나 있다.

수득한 중합체의 특징적인 데이터는 표 2 에 나타나 있다.

프로필렌/에틸렌 공중합

실시에 11 내지 13

전술한 바와 같이 2.6 L 의 재킷형 스테인레스강 오토클레이브에서 공중합을 수행한다. $Al(iBu)_3$ (헥산 중 1 mmol) 및 프로필렌 (530 g, 60 °C 에서 1 L 의 총부피) 를 충전하고 55 °C 에서 온도조절하고, 촉매/조촉매 혼합물을 스테인레스강 바이알을 통해 에틸렌 압력 (표 5 에 나타난 배스 조성물을 수득하는 데에 필요한 양의 에틸렌 사용) 에 의해 오토클레이브 내로 주입하고, 온도를 60 °C 로 재빨리 상승시키고, 5/95 중량 (실시에 9 및 10) 또는 3/97 (실시에 11) 의 에틸렌 및 프로필렌 혼합물을 공급하여, 일정한 온도 및 단량체 조성에서 중합을 수행한다. 중합을 C0 로 중단하고, 소비되지 않은 단량체를 뽑아내고, 중합체를 60 °C 에서 감압하에 건조시킨다.

중합 조건은 표 3 에 나타나 있다.

수득한 공중합체의 특징적인 데이터는 표 4 에 나타나 있다.

조성물의 제조

실시에 14

실시에 3 에 따라 수득한 20 g 의 프로필렌 중합체 [성분 (A)], 동일 양의 Moplen Q30P (Montell 에서 제조한 시판용 이소택틱 폴리프로필렌) [성분 (B)], 및 0.1 중량% 의 IRGANOX B215 (Ciba 사에 의해 제공되는 시판용 안정화제) 를 200 °C 에서 10 분간 동안 50 rpm 에서 밴버리 내에서 혼합한다. 수득한 이들의 혼합물을 200 °C 에서 5 분 동안 두께 1 mm 의 플라크로 압축 성형하고, 이어서 수냉각 프레임에서 냉각시킨다. 수득한 조성물의 특징을 표 5 에 나타낸다.

실시에 15 (비교예)

$SiMe_2(9\text{-플루오레닐})_2ZrCl_2$ 로 수득한 폴리프로필렌을 성분 (A) 로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시에 14 에 따라 실시예를 수행한다. 수득한 조성물의 특징이 표 5 에 나타나 있다.

본 발명에 따른 조성물의 장점이, 비교예 15 에 따른 조성물에 대해 열등한 실시에 14 에 따른 조성물의 헤이즈 값으로 표 5 에 나타나 있다.

실시에 16 (비교예)

100 mL H_2 의 존재하에 $SiMe_2(2\text{-메틸-4-페닐-인데닐})_2ZrCl_2$ 의 1:6 rac/메조 혼합물 0.5 mg 을 사용하는 것을 제외하고는, 실시에 1-6 에 기재된 과정에 따라 프로필렌 중합을 수행한다. 중합 조건은 표 1 에 나타나 있다. 수득한 조성물의 특징을 표 5 에 나타낸다.

[표 1]

실시예	지르코노센 디클로라이드 형	mg	Al/Zr (mol)	Tp (°C)	수량 (g)	활성 (Kg/g _{cat} ·h)
1	CMe ₂ (3-iPr-Ind) ₂	3	1000	20	33	10.8
2	"	2	1000	30	68	33.9
3	"	2	1000	45	74	36.9
4	"	1	1000	50	36	35.8
5	"	1	1000	60	62	61.9
6	CH ₂ (3-iPr-Ind) ₂	0.8	1000	50	42	52
7	"	5	3000	40	830	83
8 (비교)	CMe ₂ (3-Me-Ind) ₂	1	1000	50	10	10
9 (비교)	CMe ₂ (3-tBu-Ind) ₂	0.5	5000	50	37.6	75.3
10 (비교)	CH ₂ (3-tBu-Ind) ₂	2.0	1000	50	144.7	72.3
16 (비교)	SiMe ₂ (2-메틸-4-페닐-인덴일) ₂	0.5	1000	60	49.38	n.d.

[표 2]

실시예	지르코노센 디클로라이드	Exp. 트리아드 분포 %			I.V dl/g	Tg °C
		mm	rm	rr		
1	CMe ₂ (3-iPr-Ind) ₂	36.7	39.4	23.9	2.24	-0.3
2	"	35.6	39.6	24.8	2.27	1.0
3	"	33.9	40.9	25.2	1.55	n.d.
4	"	32.2	40.5	27.3	1.54	n.d.
5	"	30.3	42.7	27.0	0.87	n.d.
6	CH ₂ (3-iPr-Ind) ₂	52.9	30.5	16.6	0.9	n.d.
7	"	55.5	28.4	16.1	1.17	-9
8 (비교)	CMe ₂ (3-Me-Ind) ₂	n.d.	n.d.	n.d.	oil	n.d.
9 (비교)	CMe ₂ (3-tBu-Ind) ₂	96.8	2.1	1.1	0.89	n.d.
10 (비교)	CH ₂ (3-tBu-Ind) ₂	98.2	1.2	0.6	1.59	n.d.

n. d. 측정되지 않음

[표 3]

실시예	지르코노센 디클로라이드 형	mg	Al/Zr (mol)	액상 에틸렌 중량 %	Tp (°C)	수량 (g)	활성 (Kg/g _{cat} ·h)
11	CMe ₂ (3-iPr-Ind) ₂	2	1000	0.82	60	94	94
12	"	2	1000	0.4	60	126	126
13	"	2	1000	0.2	60	55	55

[표 4]

실시예	지르코노센 디클로라이드	액상 에틸렌 중량 %	에틸렌 (중량%)	N.M.R.				I.V. (dl/g)	T _g (°C)
				PEP	EEE	EEP	PEP/ (PEP + EEP + EEE)		
				(%mols)					
11	CMe ₂ (3-iPr-Ind) ₂	0.82	13.8	0.171	0	0.022	0.89	0.60	-19.8
12	"	0.4	7.7	0.104	0	0.007	0.94	0.67	-13.5
13	"	0.2	9.9	0.130	0	0.011	0.91	0.63	-15.8

[표 5]

실시예	지르코노센	I.V. (dl/g) 성분 (A)	I.V. (dl/g) 성분 (B)	(A)/(B) (wt/wt)	성분 (A)의 ¹³ C-NMR					헤이즈 (%)
					펜타드			mmmm/r rrr	mmmm/ mmmr	
14	CMe ₂ (3- <i>i</i> Pr-Ind) ₂	1.55	2.6	50/50	14.80	14.24	6.41	2.31	1.04	61
15 (비교)	SiMe ₂ (9-Flu) ₂	1.49	2.6	50/50						76
16 (비교)	SiMe ₂ (2- 메틸 -4- 페닐-인테닐) ₂	1.05	6.8	40/60	10.25	16.47	2.79	3.67	0.62	

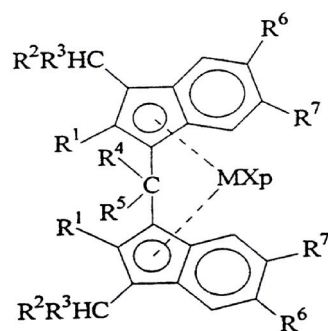
(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 (A) 및 (B) 의 접촉에 의하여 수득가능한 촉매의 존재하에 탄소수 3 내지 20 을 함유하는 하나 이상의 알파-올레핀의 중합 반응을 포함하는 무정형 알파-올레핀 중합체의 제조방법:

(A) 하기 화학식 (1) 의 라세미 형태의 메탈로센 화합물

[화학식 1]



[식중,

치환기 R¹ 은 수소 원자이며;

R² 및 R³ 는 서로 독립적으로, 임의의 규소 또는 게르마늄 원자를 함유하는, C₁-C₂₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₆-C₂₀-아릴, C₇-C₂₀-알킬아릴 또는 C₇-C₂₀-아릴알킬 라디칼이고;

또는 R² 및 R³ 은 함께 결합하여 4 내지 6 원 고리 또는 6 내지 20 축합고리계를 형성할 수 있으며;

R⁴ 및 R⁵ 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 -CHR⁸R⁹ 기 이고;

R^4 및 R^5 는 헤테로 원자를 함유할 수 있는 탄소수 3 내지 8 의 고리를 형성할 수 있고,

R^8 및 R^9 치환기는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴 또는 C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼이며, 이들은 헤테로 원자를 함유할 수 있는 탄소수 3 내지 8 의 고리를 형성할 수 있으며;

R^6 및 R^7 치환기는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 임의의 규소 또는 게르마늄 원자를 함유하는, C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴 또는 C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼이며; 경우에 따라 두 인접 R^6 및 R^7 치환기들은 탄소수 5 내지 8 을 함유하는 고리를 형성할 수 있고;

M 은 원소 주기율표 (IUPAC 신판) 의 3, 4, 5, 6 족 또는 란탄족 또는 악티늄 족에서 선택된 전이금속이며,

X 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, R^{10} , OR^{10} , OSO_2CF_3 , $OCOR^{10}$, SR^{10} , NR^{10}_2 또는 PR^{10}_2 기 (식중, 치환기 R^{10} 은 임의의 규소 또는 게르마늄 원자를 함유하는, C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴 또는 C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼이다.) 와 같은 모노음이온 리간드이고;

p 는 0 내지 3 의 정수이고, p 는 금속 M 의 산화 상태 마이너스 2 와 동일하다.] ; 및

(B) 알루미늄 산 및/또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 알파-올레핀이 프로필렌인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물중, 전이금속 M 은 티탄, 지르코늄 및 하프늄에서 선택되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물중, 전이금속 M 은 지르코늄인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물중, X 치환기가 염소 원자 또는 메틸기인 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물중, 치환기 R^6 및 R^7 은 수소원자인 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 화학식 (I) 의 메탈로센 화합물이 메틸렌-비스(3-이소프로필인덴일)지르코늄 디클로라이드 및 이소프로필리덴-비스(3-이소프로필-인덴일)지르코늄 디클로라이드에서 선택되는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 알루미늄 산이 식 AlR^{11}_3 및 $Al_2R^{11}_6$ (식중, 하나 이상의 R^{11} 은 할로겐이 아니다) 으로 부터 선택된 유기-알루미늄 화합물과 물의 반응으로 수득되는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서 알루미늄 과 물의 몰비가 1 : 1 내지 100 : 1 의 범위인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 알루미늄 산이 메틸알루미늄 산 (MAO), 이소부틸알루미늄 산 (TIBAO), 2,4,4-트리메틸-펜틸알루미늄 산 (TIOAO), 2,3-디메틸부틸알루미늄 산 (TDMBAO) 및 2,3,3-트리메틸부틸알루미늄 산 (TTMBAO) 인 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 알루미늄 과 메탈로센 화합물의 금속의 몰비가 100 : 1 내지 5000 : 1 로 이루어진 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 메탈로센 알킬 양이온을 형성할 수 있는 화합물은 식 Y^+Z^- 의 화합물 (식중, Y^+ 는 양성자를 줄 수 있으며 화학식 (I) 의 메탈로센의 치환기 X 와 비가역적으로 반응하는 브뢴스테드 산이며, Z^- 는 배위하지 않으며, 두 화합물의 반응으로 생성된 활성 촉매 종을 안정화시킬 수 있고, 충분히

불안정하여 올레핀 기질로 제거 될 수 있는 상용성 음이온이다.) 인 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 식 Y^+Z^- 의 화합물은 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트인 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법이 0 내지 250 °C 의 온도 및 0.5 내지 100 bar 로 이루어진 압력에서 수행되는 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법이 에틸렌 또는 C_4-C_{10} 알파-올레핀 공단량체의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 16

하기 성분 (A) 및 (B) 를 함유하는 열가소성 조성물:

(A) 하기 특성을 갖는 식 $CH_2=CHR$ (R 은 수소, C_2-C_{20} -알킬 또는 C_6-C_{12} -아릴기이다.) 의 올레핀으로 부터 유도된 단위 0.1 내지 20 몰 % 를 임의로 함유하는 1 내지 99 중량 % 의 프로필렌 중합체:

- 용융 엔탈피 < 70 J/g ;
- 펜타드의 비 (mmmm)/(rrrr) = 1.5 ; 및
- 펜타드의 비 (mmmm)/(mmmr) = 0.8;

(B) 하기 특성을 갖는 식 $CH_2=CHR$ (R 은 수소, C_2-C_{20} -알킬 또는 C_6-C_{12} -아릴기이다.) 의 올레핀으로 부터 유도된 단위 0.1 내지 20 몰 % 를 임의로 함유하는 1 내지 99 중량 % 의 프로필렌 중합체:

- 용융 엔탈피 > 70 J/g, 및
- 이소택틱 다이아드 (m) % - 신디오택틱 다이아드 (r) % > 0.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 성분 (A)/(B) 의 중량비가 10:90 내지 90:10 으로 이루어진 조성물.

청구항 18

제 16 항 또는 17 항에 있어서, 성분 (A)/(B) 의 중량비가 30:70 내지 70:30 으로 이루어진 조성물.

청구항 19

제 16 항 내지 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A) 의 무정형 프로필렌 중합체가 50 J/g 미만의 용융 엔탈피를 갖는 조성물.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 성분 (A) 의 무정형 프로필렌 중합체가 20 J/g 미만의 용융 엔탈피를 갖는 조성물.

청구항 21

제 16 항 내지 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A) 의 무정형 프로필렌 중합체가 0.5 초과와 고유점도값 $[\eta]$ 를 갖는 조성물.

청구항 22

제 16 항 내지 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A) 에서 펜타드의 비 (mmmm)/(rrrr) = 2.0 인 조성물.

청구항 23

제 16 항 내지 22 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A) 에서 펜타드의 비 (mmmm)/(mmmr) = 0.9 인 조성물.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 성분 (A) 에서 펜타드의 비 (mmmm)/(mmmr) = 1.0 인 조성물.

청구항 25

제 16 항 내지 24 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A) 의 무정형 프로필렌 중합체가 $n = 2$ 인 $(CH_2)_n$ 배열을 포함하는 1 % 미만의 CH_2 기를 갖는 조성물.

청구항 26

제 16 항 내지 25 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A) 의 무정형 프로필렌 중합체가 4 미만의 M_w/M_n

비를 갖는 조성물.

청구항 27

제 16 항 내지 26 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A) 의 무정형 프로필렌 중합체가 3 미만의 M_w/M_n 비를 갖는 조성물.

청구항 28

제 16 항 내지 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B) 의 이소택틱 프로필렌 중합체가 90 J/g 초과 용융 엔탈피를 갖는 조성물.

청구항 29

제 16 항 내지 28 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B) 가 하기 특성을 갖는 조성물:

- 110 °C 내지 160 °C 의 융점;
- $[\eta] > 1 \text{ dl/g}$.

청구항 30

제 16 항 내지 29 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B) 가 하기 특성을 갖는, 본질적으로 이소택틱 구조의 프로필렌 공중합체인 조성물:

- 110 °C 내지 140 °C 의 융점;
- $[\eta] > 1 \text{ dl/g}$;
- 25 °C 크실렌에 가용성인 분획 10 % 미만

청구항 31

제 16 항 내지 30 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물로 부터 수득가능한 제품.

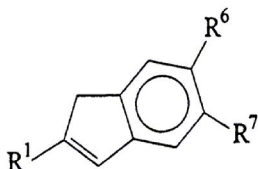
청구항 32

제 16 항 내지 29 항 중 어느 한 항에 따른 조성물로 부터 수득가능한 저온 열 밀봉 필름.

청구항 33

a) 하기 화학식 (III) 의 화합물 및/또는 그의 이중 결합 이성질체를 산소 함유 용매의 존재하에 알칼리 및 알칼리 토금속 히드록시드 또는 알콕시드로 이루어진 군에서 선택된 염기와 접촉시키는 단계:

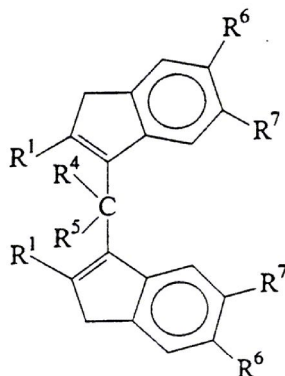
[화학식 III]



[식중, R^1 , R^6 및 R^7 은 제 1 항에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.];

b) 하기식 (IV) 의 화합물을 얻기 위해, 수득된 대응하는 음이온 형태를 일반식 R^4R^5CO 의 화합물로 처리하는 단계:

[화학식 IV]



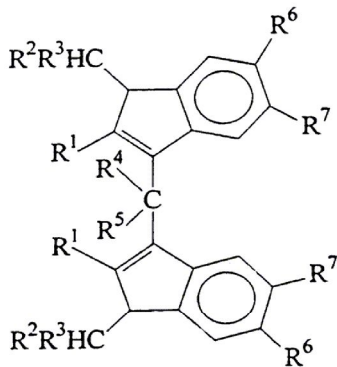
[식중, R^1 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 제 1 항에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.];

c) 염기와 화학식 (IV) 의 화합물의 몰비가 2 이상이 되도록 화학식 (IV) 의 화합물을 염기와 접촉시

키는 단계;

d) 화합물 (V) 와 화학식 (IV) 의 대응하는 디-음이온 형태의 몰비가 2 이상이며, 화학식 (IV)의 대응하는 디-음이온 형태를 화학식 (V) 의 화합물 $\text{CHR}^2\text{R}^3\text{L}$ (식중, R^2 및 R^3 는 상기 정의한 바와 같고, L 은 원소 주기율표 (IUPAC 신판) 의 17 족에서 선택된 할로겐 원자이다.) 로 처리하는 단계를 포함하는 하기 화학식 (II) 의 화합물 및/또는 그의 이중 결합 이성질체의 제조 방법:

[화학식 II]



[식중, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 제 1 항에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.]

청구항 34

제 33 항에 있어서, 단계 a) 에서 사용된 염기가 나트륨 또는 칼륨 히드록시드이며, 상기 염기와 화학식 (III) 의 화합물간의 몰비가 0.01 내지 1 범위인 방법.

청구항 35

제 33 항 또는 34 항에 있어서, 산소 함유 용매가 디메틸설폭시드 (DMSO) 또는 1-Me-2-피롤리딘논인 방법.

청구항 36

제 33 항에 있어서, L 이 염소, 브롬, 요오드 및 불소에서 선택된 방법.

청구항 37

제 36 항에 있어서, L 이 브롬인 방법.

청구항 38

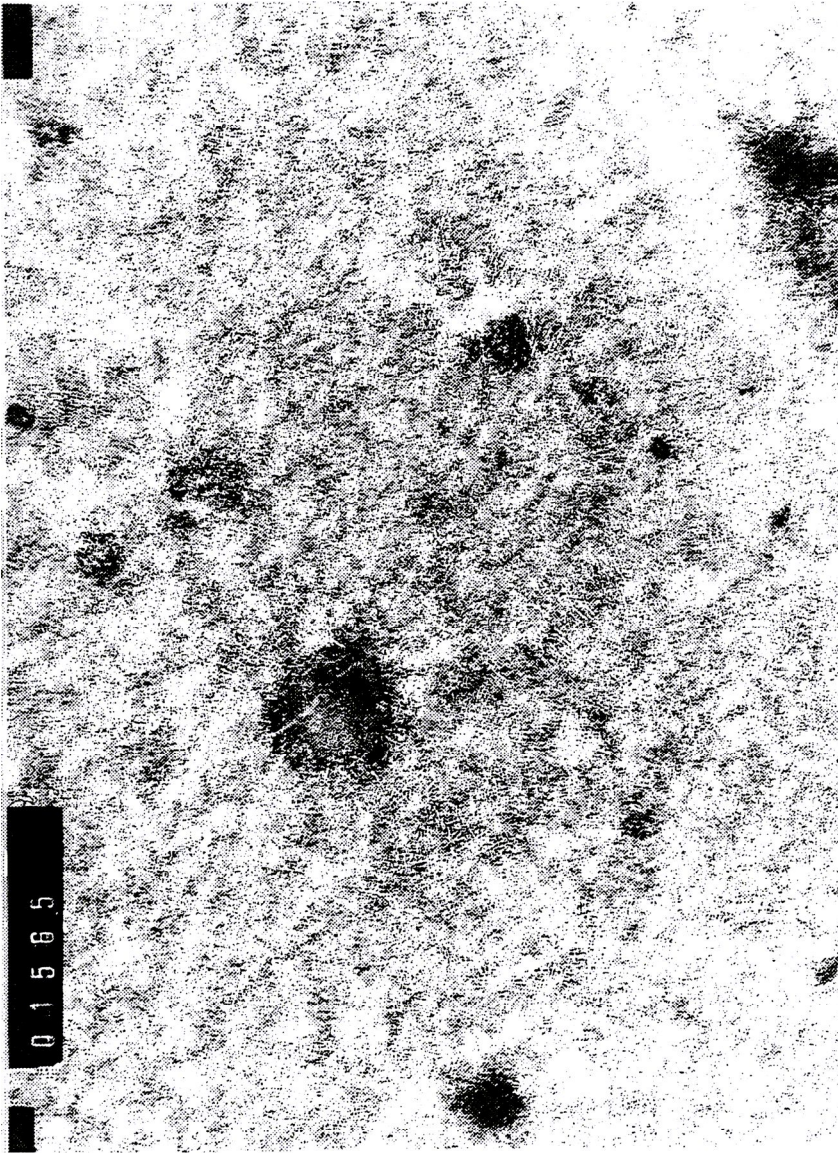
제 37 항에 있어서, 단계 c) 에 사용된 염기가 알칼리 및 알칼리 토금속 히드록시드, 유기 리튬 화합물 및 금속 나트륨 또는 칼륨으로 부터 선택되는 방법.

청구항 39

제 38 항에 있어서, 염기가 부틸리튬인 방법.

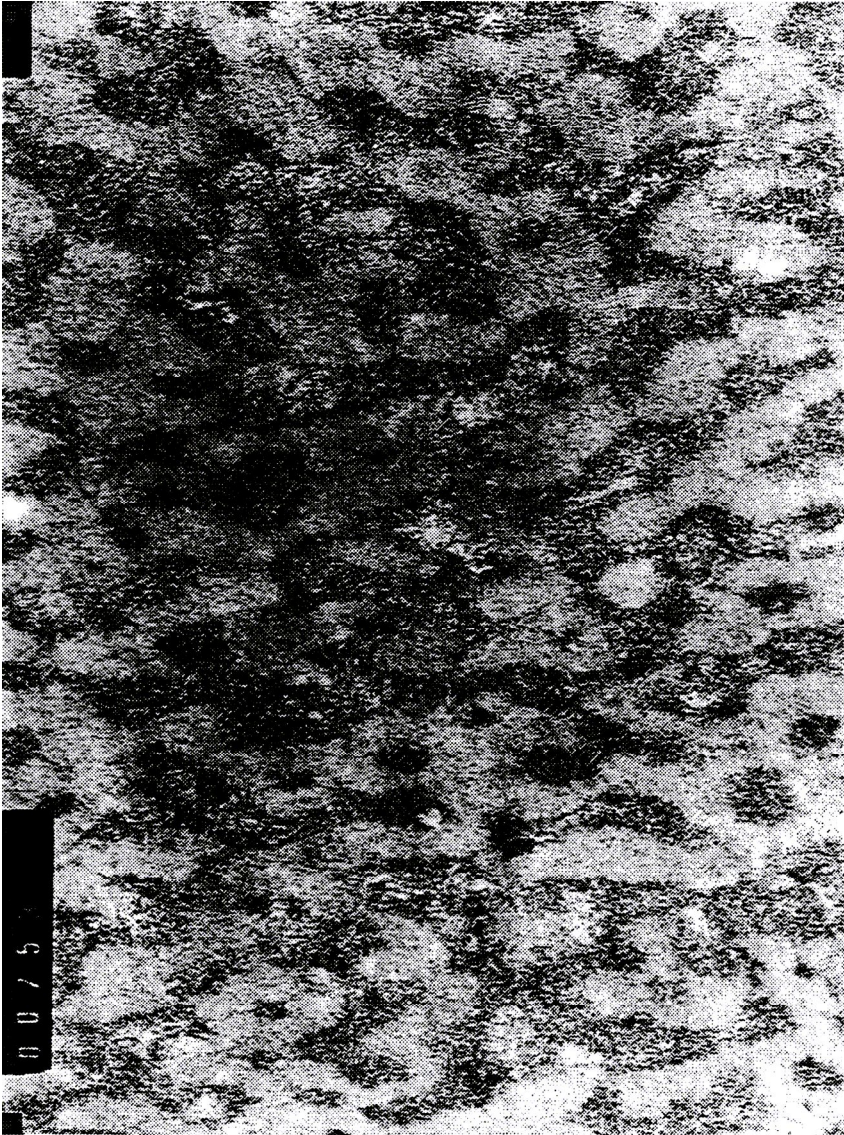
도면

도면1



크기 : 45000

도면2



크기 : 45000