(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 국제특허출원의 출원공개공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C07F 17/00

(11) 공개번호 특1996-0702842
(43) 공개일자 1996년05월23일

(21) 출원번호 특1995-0705519
(22) 출원일자 1995년12월06일
번역문제출일자 1995년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP 95/001200 (87) 국제공개번호 WO 95/027717
(86) 국제출원출원일자 1995년03월31일 (87) 국제공개일자 1995년10월19일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 그리스 영국 영국 아일랜드 이태리 룩셈부르크 모나코 네델란드 포르투갈 스웨덴

국내특허 : 캐나다 중국 핀란드 일본 대한민국 러시아 연방

(30) 우선권주장 MI94A000645 1994년04월06일 이탈리아(IT)
(71) 출원인 몬텔 테크놀로지 컴패니 비브이 제오프레이 에이치. 간디

네델란드왕국 엔엘-2132 엠에스 후프도프 혹스텐 66

(72) 발명자 클리드 이. 비숍

미합중국 19707 델라웨어 혹케신 스튜이베산트 드라이브 5

로버트 엘. 존스

미합중국 21921 메릴랜드 엘크톤 텔레그래프 로오드 4305

크리시나 라만

미합중국 19810 델라웨어 윌밍톤 웩스포드 드라이브 2507

부안당

미합중국 19701 델라웨어 베어 베로니카 레인 102

리첸유

미합중국 19707 델라웨어 혹케신 크리스토퍼 코트 814

루이기 레스코니

이탈리아공화국 이-44100 페라라 43 비아 멘테시

티지아노 달로코

이탈리아공화국 이 44100 페라라 8 비아 에프. 네리

마우리지오 갈림베르티

이탈리아공화국 이 20137 밀란 4 비아 베르토이바

(74) 대리인 윤여범, 박해선

심사청구 : 없음

(54) 올레핀 중합용 메탈로센 화합물 및 그의 촉매로서의 용도(METALLOCENE COMPOUNDS AND USE THEREOF IN CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS)

요약

시클로펜타디에닐 리간드가 탄소수 4 내지 8개의 하나 이상의 알킬렌 고리를 형성하는 2개 또는 4개의 인접 치환기를 가지고 있는 다리 걸친 또는 다리 철쳐지지 않은 메탈로센 화합물들이 개시되었다. 이들 메탈로센은 올레핀 중합용, 특히 에틸렌의 (공)중합과 프로필렌의 중합용 촉매성분으로 유용하다.

명세서

[발명의 명칭]

올레핀 중합용 메탈로센 화합물 및 그의 촉매로서의 용도(METALLOCENE COMPOUNDS AND USE THEREOF IN CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS)

본 내용은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음

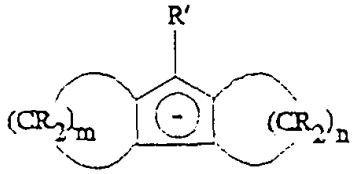
(57) 청구의 범위

청구항 1

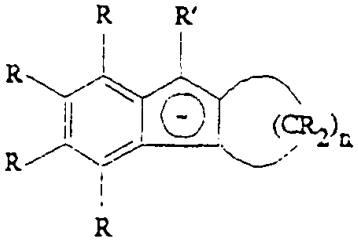
하기식(I)의 메탈로센 화합물 :

$$(YR_p)_q(Cp)(Cp')MX_2 \qquad (I)$$

[식중 Cp는 하기식(II)와 (III) :

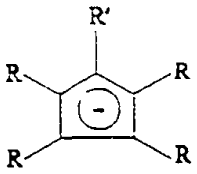


(II)



(III)

(식중, m과 n은 서로 동일하거나 상이하며 2~6, 바람직하게는 3~5의 정수이다)으로부터 선택된 기이고; Cp′ 는 식(II), 식(III) 및 하기식(IV) :



(IV)

으로부터 선택된 기이며; $(YR_p)_q$는 두 개의 기 CP와 CP′ 에 다리를 걸친 2가 기이고 Y는 C, Si, Ge, N 및 P로부터 선택되는 데, Y가 N 또는 P일때 P는 1이고, Y가 C, Si 또는 Ge일때 2이다; Q는 0, 1, 2 또는 3이 될 수 있고; M은 Ti, Zr 또는 Hf로부터 선택된 전이금속이며; 치환기 X는 서로 동일하거나 다르며 할로겐 원자, -OH, -SH, R, -OR, -SR, $-NR_2$ 또는 $-PR_2$이고; 치환기 R은 서로 동일하거나 다르며, 수소원자, C_1~C_{20} 알칼라디칼, C_3~C_{20} 시클로알킬 라디칼, C_2~C_{20} 알케닐 라디칼, C_6~C_{20} 아릴 라디칼, C_7~C_{20} 알킬아릴 라디칼 또는 C_7~C_{20} 아릴알킬 라디칼이고 Si 또는 Ge원자를 함유할 수 있으며, 추가적으로 Cp 또는 Cp′ 상의 두개의 인접한 R 치환기는 C_5~C_8 고리를 형성할 수 있고, 또한 동일한 YR_2기 또는 두 개의 인접한 YR_2기들 중 두 개의 R치환기들은 3 내지 8개 원자의 고리를 형성할 수 있고; q=0일때, R′ 치환기는 R치환기로서 정의되고 반면에 q=1, 2 또는 3일때, 기 Cp 및 Cp′ 의 두 개의 R′ 치환기는 2가의 기$(YR_p)_q$를 함께 형성한다.]

청구항 2

제1항에 있어서, 치환기 R이 수소원자인 것을 특징으로 하는 메탈로센 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 2가이 기 $(YR_p)_q$가 CR_2, SiR_2, GeR_2, NR, PR 및 $(CR_2)_2$중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 메탈로센 화합물.

청구항 4

제3항에 있어서, 2가의 기 $(YR_p)_q$가 $Si(CH_3)_2$, CH_2, $(CH_2)_2$ 및 $C(CH_3)_2$중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 메탈로센 화합물.

청구항 5

제1항에 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 전이 금속 M이 Zr인 것을 특징으로 하는 메탈로센 화합물.

청구항 6

제1항에 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 치환기 X가 염소 원자 또는 메틸기인 것을 특징으로 하는 메탈로센 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, q는 0이 아니고 Cp와 Cp′ 기가 식(II) 및 식(III)의 기들 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 메탈로센 화합물.

청구항 8

제7항에 있어서, Cp와 Cp′ 기가 서로 동일한 것을 특징으로 하는 메탈로센 화합물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 2가의 기 $(YR_p)_q$가 $Si(CH_3)_2$ 기인 것을 특징으로 하는 메탈로센 화합물.

청구항 10

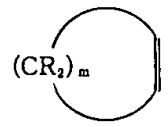
제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, q=1이고, Cp기가 식(II) 및 식(III)의 기들 중에서 선택되고 Cp′ 기가 비치환 시클로펜타디에닐기인 것을 특징으로 하는 메탈로센 화합물.

청구항 11

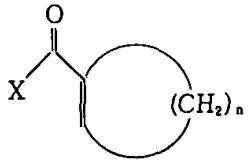
제10항에 있어서, 2가의 기 $(YR_p)_q$가 $C(CH_3)_2$ 기인 것을 특징으로 하는 메탈로센 화합물.

청구항 12

하기식(V)의 시클로알켄과 하기식(VI)의 1-시클로알켄 유도체를 산성 매질에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 식(II)의 시클로펜타디에닐 화합물의 제조방법 :



(V)

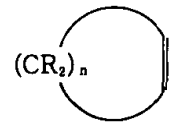


(VI)

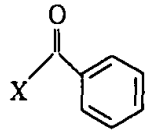
[식중 n, m 및 R은 상기와 같고, X는 OH, OR, O(CO)R, Cl 또는 Br이다.]

청구항 13

하기식(V′)의 시클로알켄과 하기식(VIII)의 벤젠 유도체를 산성 매질에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 식(III)의 시클로펜타디에닐 화합물의 제조방법.



(V′)



(VIII)

[식중 n, m, R 및 X는 상기와 같다.]

청구항 14

하기식(XI)의 시클로펜타디엔 리간드 :

$(YR_p)_q(Cp)(Cp')$ (XI)

[식중 Cp, Cp′ , $(YR_p)_q$, Y, R, p 및 q는 상기와 같다.]

청구항 15

(A) 임의로 식 AlR_3^4 또는 $Al_2R_6^4$(치환기 R^4는 서로 동일하거나 상이하며 R^1 또는 할로겐이다)의 유기-알루미늄과의 반응 생산물로서의 식(I)의 메탈로센 화합물 그리고 (B) 임의로 식 AlR^4_3 또는 $Al_2R^4_6$(치환기 R^4

는 서로 동일하거나 상이하며 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 하나 이상의 화합물 또는 상기와 같이 정의된다)의 유기-알루미늄과의 부가 혼합물의 알루미녹산과의 반응 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 16

제15항에 있어서, 식(I)의 메탈로센 화합물이 디메틸실란디일-비스(2,3-시클로테트라메틸렌인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드, 디메틸실란디일-비스(옥타히드로플루오레닐)지르코늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(2,3-시클로테트라메틸렌인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드 및 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(2,3-시클로테트라메틸렌인덴-1-일)하프늄 디클로라이드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 알룸옥산이 메틸알룸옥산 및 이소부틸알룸옥산으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 18

제15항 내지 제17중의 어느 한 항에 따른 촉매의 존재하에서 한 종 이상의 올레핀계 단량체의 중합 반응을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 에틸렌을 고급 올레핀으로 공중합하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, LLDPE 공중합체를 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 식 CH_2=CHR(식중, R은 C_1～C_{10}의 알킬 라디칼이고 폴리엔에서 유도된 소량의 단위들을 포함할 수 있다)의 알파-올레핀으로 에틸렌의 탄성 중합체를 제조하는 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제15항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 따른 촉매의 존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 프로필렌의 올리고머중합 방법.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.