

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 4/60	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특 1997-0001379 1997년 01월 24일
---	------------------------	---------------------------------

(21) 출원번호	특 1996-0021930
(22) 출원일자	1996년 06월 18일
(30) 우선권주장	19522105.2 1995년 06월 19일 독일(DE)
(71) 출원인	핵스트 아크티엔게젤샤프트 아울미히, 루츠 독일연방공화국 데-65926 프랑크푸르트 암 마인
(72) 발명자	미하엘 아울바흐 독일연방공화국 65719 호프하임 라인가우슈트라세 61 프랑크 쿼버 독일연방공화국 61440 오베루르젤 블라이비스코프슈트라세 10 미하엘 리델 독일연방공화국 60529 프랑크푸르트 가이젠하이머슈트라세 95 프레디 헬머-메츠만 독일연방공화국 55270 에센하임 슈타데커 벡 5
(74) 대리인	이병호, 최달용

심사청구 : 없음

(54) 입체강성 메탈로센 화합물

요약

본 발명은 하나 이상의 사이클로펜타디에닐 그룹이 5원 환에 융합되어 있고, 리간드 시스템이 4-(η^5-3' -알킬사이클로펜타디에닐)-4,6,6-트리메틸-(η^5-2 -알킬-4,5-테트라하이드로펜탈렌)과 상이한, 5원 환을 통해 서로 연결된 2개 이상의 치환되거나 치환되지 않은 사이클로펜타디에닐 그룹을 리간드로서 함유하는 입체 강성 메탈로센 화합물에 관한 것이다.

본 발명의 메탈로센 화합물은 올레핀을 중합시키기 위한 촉매 성분으로서 적합하다.

명세서

[발명의 명칭]
입체강성 메탈로센 화합물

본 내용은 요부공개 건이므로 전문내용을 수록하지 않았음

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 사이클로펜타디에닐 그룹이 연결 5원 환에 융합되어 있고 리간드 시스템이 4-(η^5-3' -알킬 사이클로펜타디에닐)-4,6,6-트리메틸-(η^5-2 -알킬-4,5-테트라하이드로펜탈렌)과 상이한, 5원 환을 통해 서로 연결된 2개 이상의 치환되거나 치환되지 않은 사이클로펜타디에닐 그룹을 리간드로서 포함하는 입체강성 메탈로센 화합물.

청구항 2

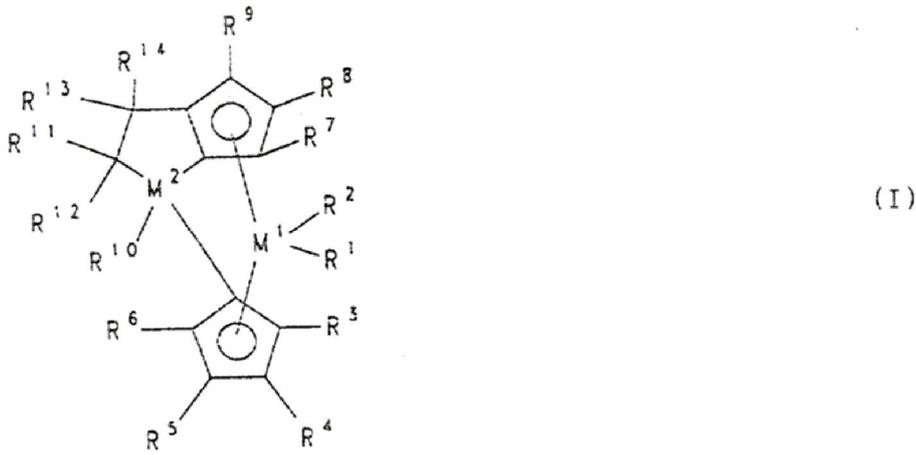
제1항에 있어서, 하나의 사이클로펜타디에닐 그룹이 연결 5원 환에 융합되어 있고 추가의 사이클로펜타디에닐 그룹이 연결 5원 환에 치환체로서 위치하는 입체강성 메탈로센 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 연결 5원 환에 융합된 사이클로펜타디에닐 그룹이 치환되지 않은 입체강성 메탈로센 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 일반식 (I)의 입체강성 메탈로센 화합물.



상기 식에서 M^1 은 주기율표의 IIIb족, IVb족, Vb족 또는 VIb족 금속이고, M^2 는 탄소, 규소 또는 게르마늄이며, R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자, C_1-C_{40} 그룹(예: C_1-C_{10} -알킬 그룹, C_1-C_{10} -알콕시 그룹, C_6-C_{10} -아릴 그룹, C_6-C_{25} -아릴옥시 그룹, C_2-C_{10} -알케닐 그룹, C_7-C_{40} -아릴알킬 그룹 또는 C_7-C_{40} -아릴알케닐 그룹), 아 그룹, 할로겐 원자 또는 NR^{15}_2 (여기서, R^{15} 는 할로겐 원자, C_1-C_{10} -알킬 그룹 또는 C_6-C_{10} -아릴 그룹이다)이거나, R^1 및 R^2 는 이들을 연결하는 원자들과 함께 환 시스템을 형성하고, $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^9 는 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자, 할로겐 원자, C_1-C_{40} 그룹(예: 할로겐 화될 수 있는 C_1-C_{10} -알킬 그룹, 할로겐화 될 수 있는 C_6-C_{30} -아릴 그룹, C_6-C_{20} -아릴옥시 그룹, C_2-C_{12} -알케닐 그룹, C_7-C_{40} -아릴알킬 그룹, C_7-C_{40} -알킬아릴 그룹 또는 C_8-C_{40} -아릴알케닐 그룹), $-SiR^{15}_3-$, $-NR^{15}_2-$, $-SiOR^{15}_3-$, SiR^{15}_3- 또는 $-PR^{15}_2-$ 라디칼(여기서, R^{15} 는 동일하거나 상이하고, 각각 할로겐 원자, C_1-C_{10} -알킬 그룹 또는 C_6-C_{10} -아릴 그룹이거나, 환 시스템을 형성한다)이거나, 2개 이상의 인접한 라디칼들 $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^9 는 이들을 연결하는 원자들과 함께 바람직하게는 4 내지 40개, 특히 바람직하게는 6 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 환 시스템을 형성하며, R^{10} 은 수소원자 또는 C_1-C_{40} 그룹 [예: 각각 라디칼 $-NR^{15}_3$, $-SiR^{15}_3$, $-SR^{15}_2$ 또는 $-OSiR^{15}_3$ (여기서, R^{15} 는 할로겐 원자, C_1-C_{10} -알킬 그룹 또는 C_6-C_{10} -아릴 그룹이다.)를 함유할 수 있는 C_1-C_{20} -알킬 그룹, C_1-C_{10} -알콕시 그룹, C_6-C_{20} -아릴 그룹, C_6-C_{20} -아릴옥시 그룹, C_2-C_{12} -알케닐 그룹, C_7-C_{40} -아릴알킬 그룹, C_7-C_{40} -알킬아릴 그룹 또는 C_8-C_{40} -아릴알케닐 그룹] 이거나, R^{10} 은 하나 이상의 라디칼들 R^3, R^4, R^5 및 R^6 과 연결되고, R^{11} 및 R^{12} 는 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자 또는 C_1-C_{40} 그룹 [각각 할로겐 원자, $-NR^{15}_3$, $-SR^{15}_2$, $-SiR^{15}_3$ 또는 $OSiR^{15}_3$ (여기서, R^{15} 는 할로겐 원자, C_1-C_{10} -알킬 그룹 또는 C_6-C_{10} -아릴 그룹이다)과 같은 라디칼들을 함유할 수 있는 C_1-C_{20} -알킬 그룹, C_1-C_{10} -알콕시 그룹, C_6-C_{20} -아릴 그룹, C_2-C_{12} -알케닐 그룹, C_7-C_{40} -아릴알킬 그룹, C_7-C_{40} -알킬아릴 그룹 또는 C_8-C_{40} -아릴알케닐 그룹] 이거나, R^{13} 및 R^{14} 는 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자 또는 C^1-C^{40} 그룹 [예: 각각 할로겐 원자, $-NR^{15}_3$, $-SR^{15}_2$, $-SiR^{15}_3$ 또는 $-OSiR^{15}_3$ (여기서, R^{15} 는 할로겐 원자, C_1-C_{10} -알킬 그룹 또는 C_6-C_{10} -아릴 그룹이다)과 같은 라디칼들을 함유할 수 있는 C_1-C_{20} -알킬 그룹, C_1-C_{10} -알콕시 그룹, C_6-C_{20} -아릴 그룹, C_2-C_{12} -알케닐 그룹, C_7-C_{40} -아릴알킬 그룹, C_7-C_{40} -알킬아릴 그룹 또는 C_8-C_{40} -아릴알케닐 그룹] 이고, 단 M_2 가 탄소이고, R^{10}, R^{13} 및 R^{14} 가 메틸인 경우, 하나 이상의 라디칼들 R^3, R^5, R^7 및 R^9 는 수소와 상이 하고/하거나 R^8 은 수소이다.

청구항 5

제1항, 제2항 및 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, M^1 이 티탄, 지르코늄 또는 hafnium, 특히 지르코늄과 같은 원소 주기율표의 IVb족 금속이고, R^1 및 R^2 가 동일하고, 각각 C_1-C_4 -알킬 그룹 또는 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드, 특히 염소와 같은 할로겐 원자이며, $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^9 가 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자, C_1-C_{10} -알킬 그룹 또는 C_6-C_{24} -아릴 그룹이거나, 2개 이상의 인접한 라디칼들 $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^9 가 이들을 연결하는 원자들과 함께 4 내지 20개의 탄소원자를 가진 방향족 또는 지방족 환 시스템을 형성하고, R^{10} 이 수소원자, C_6-C_{24} -아릴 그룹 또는 C_1-C_{10} -알킬 그룹, 특히 C_1-C_4 -알킬 그룹이며, M^2 가 탄소이고, R^{11} 및 R^{12} 가 동일하거나 상이하고, R^{11} 이 수소원자 또는 C_1-C_{10} - 그룹, 특히 C_1-C_4 -알킬 그룹 또는 C_6-C_{10} -아릴 그룹이고, R^{12} 가 수소원자이며, R^{13} 및 R^{14} 가 동일하거나 상이하고, 각각 수

소원자, C₁-C₁₀ 그룹, 특히 C₁-C₄-알킬 그룹 또는 C₆-C₁₀-아릴 그룹이고, 하나 이상의 라디칼들 R³, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁹가 수소와 상이하고/하거나 R¹이 수소인 입체강성 메탈로센 화합물.

청구항 6

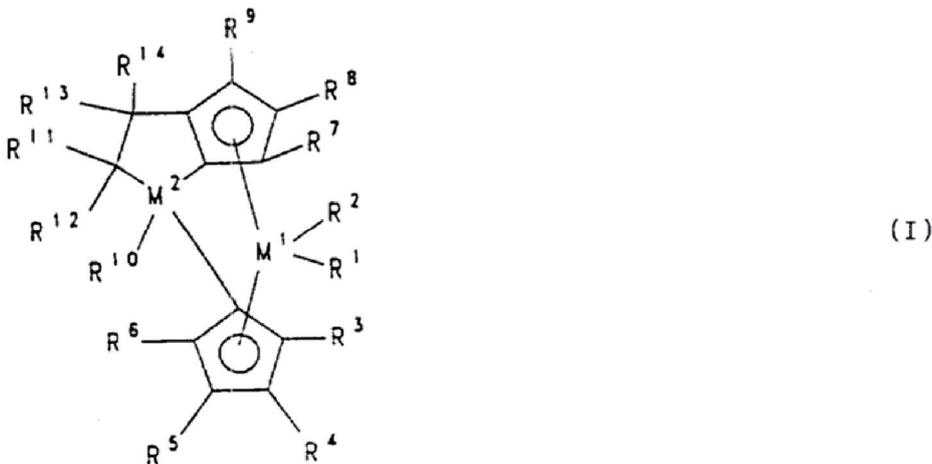
제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, M¹이 지로코늄이고, R¹ 및 R²가 동일하고, 각각 할로겐 원자, 특히 염소이며, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁹가 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자, C₁-C₄-알킬 그룹(예:메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸 또는 이소부틸) 또는 C₆-C₁₄-아릴 그룹(예:페닐 또는 나프틸) 이거나, R³ 및 R⁴ 및/또는 R⁵ 및 R⁵ 및 R⁵ 및 R⁵이 이들을 연결하는 원자들과 함께 4 내지 20개의 탄소원자를 가진 방향족 탄화수소 환 시스템, 특히 치환될 수 있는 6원 환을 형성하고, R⁸이 수소원자이며, M²가 탄소원자이고, R¹⁰이 수소원자, C₁-C₆-알킬그룹, 특히 메틸 또는 C₆-C₁₀-아릴 그룹, 특히 페닐이며, R¹¹ 및 R¹²가 동일하고, 각각 수소원자이고, R¹³ 및 R¹⁴가 동일하거나 상이하고, 각각 메틸 또는 페닐 그룹인 입체강성 메탈로센 화합물.

청구항 7

5원 환을 통해 서로 연결된 2개 이상의 치환되거나 치환되지 않은 사이클로펜타디에닐 그룹(여기서, 하나 이상의 사이클로펜타디에닐 그룹은 5원 환에 융합된다)을 리간드로서 함유하는 하나 이상의 입체강성 메탈로센 화합물과 하나 이상의 공촉매를 포함하는 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서, 하기 일반식(I)의 하나 이상의 입체강성 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매.



상기 식에서, M¹은 주기율표의 IIIb족, IVb족, Vb족 또는 VIb족 금속이고, M²는 탄소, 규소 또는 게르마늄이며, R¹ 및 R²는 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자 C₁-C₄₀ 그룹(예:C₁-C₁₀-알킬 그룹, C₁-C₁₀-알콕시 그룹, C₆-C₁₀-아릴그룹, C₆-C₂₅-아릴옥시 그룹, C₂-C₁₀-알케닐 그룹, C₇-C₄₀-아릴알킬 그룹 또는 C₇-C₄₀-아릴알케닐 그룹), 아 그룹, 할로겐 원자, NR¹⁵(여기서, R¹⁵는 할로겐 원자, C₁-C₁₀-알킬 그룹 또는 C₆-C₁₀-아릴 그룹이다)이거나, R¹ 및 R²는 이들을 연결하는 원자들과 함께 환 시스템을 형성하고, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자, 할로겐 원자, C₁-C₄₀ 그룹(예:할로겐화될 수 있는 C₁-C₁₀-알킬그룹, 할로겐화 될 수 있는 C₆-C₂₀-아릴그룹, C₆-C₂₀-아릴옥시 그룹, C₂-C₁₂-알케닐 그룹, C₇-C₄₀-아릴알킬 그룹, C₇-C₄₀-알킬아릴 그룹, C₇-C₄₀-알킬아릴 그룹 또는 C₈-C₄₀-아릴알케닐 그룹), -SiR¹⁵₃-, -NR¹⁵₂-, -SiOR¹⁵₃-, SiSR¹⁵₃- 또는 -PR¹⁵₂-라디칼(여기서, R¹⁵는 동일하거나 상이하고, 각각 할로겐원자, C₁-C₁₀-알킬 그룹 또는 C₆-C₁₀-아릴그룹이거나, 환 시스템을 형성한다)이거나, 2개 이상의 인접한 라디칼들 R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 이들을 연결하는 원자들과 함께 바람직하게는 4 내지 40개, 특히 바람직하게는 6 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 환 시스템을 형성하며, R¹⁰은 수소원자 또는 C₁-C₄₀그룹 [예:각각 라디칼 -NR¹⁵₃, -SiR¹⁵₃, -SR¹⁵₂ 또는 -OSiR¹⁵₃(여기서, R¹⁵는 할로겐 원자, C₁-C₁₀-알킬 그룹 또는 C₆-C₁₀-아릴 그룹이다.)를 함유할 수 있는 C₁-C₂₀-알킬 그룹, C₁-C₁₀-알콕시 그룹, C₆-C₂₀-아릴그룹, C₆-C₂₀-아릴옥시 그룹, C₂-C₁₂-알케닐 그룹, C₇-C₄₀-아릴알킬 그룹, C₇-C₄₀-알킬아릴 그룹 또는 C₈-C₄₀-아릴알케닐 그룹] 이거나, R¹⁰은 하나 이상의 라디칼들 R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶과 연결되고, R¹¹ 및 R¹²는 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자 또는 C₁-C₄₀ 그룹 [각각 할로겐 원자, -NR¹⁵₃, -SR¹⁵₃, -SiR¹⁵₃ 또는 OSiR¹⁵₃ (여기서, R¹⁵는 할로겐 원자, C₁-C₁₀-알킬 그룹 또는 C₆-C₁₀-아릴 그룹이다)과 같은 라디칼들을 함유할 수 있는 C₁-C₂₀-알킬 그

룹, C₁-C₁₀-알콕시 그룹, C₆-C₂₀-아릴그룹, C₂-C₁₂-알케닐 그룹, C₇-C₄₀-아릴알킬 그룹, C₇-C₄₀-알킬아릴 그룹 또는 C₈-C₄₀-아릴알케닐 그룹] 이며, R₁₃ 및 R₁₄는 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자 또는 C₁-C₄₀ 그룹 [예: 각각 할로겐 원자, -NR¹⁵₃, -SR¹⁵₂, -SiR¹⁵₃ 또는 -OSiR¹⁵₃(여기서, R¹⁵는 할로겐 원자, C₁-C₁₀-알킬 그룹 또는 C₆-C₁₀-아릴그룹이다)과 같은 라디칼들을 함유할 수 있는 C₁-C₂₀-알킬 그룹, C₁-C₁₀-알콕시 그룹, C₆-C₂₀-아릴그룹, C₂-C₁₂-알케닐 그룹, C₇-C₄₀-아릴알킬그룹, C₇-C₄₀-알킬아릴그룹 또는 C₈-C₄₀-아릴알케닐 그룹] 이다.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 입체강성 메탈로센 화합물이 4-(η⁵-3'-알킬사이클로펜타디에닐)-4,6,6-트리메틸-(η⁵-2-알킬-4,5-테트라하이드로펜탈렌)과 상이한 리간드 시스템을 가진 촉매.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, M¹이 티탄, 지르코늄 또는 hafnium, 특히 지르코늄과 같은 원소 주기율표의 IVb족 금속이고, R¹ 및 R²가 동일하고, 각각 C₁-C₄-알킬 그룹 또는 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드, 특히 염소와 같은 할로겐 원자이며, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹가 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자, C₁-C₁₀-알킬 그룹 또는 C₆-C₂₄-아릴그룹이거나, 2개 이상의 인접한 라디칼들 R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹가 이들을 연결하는 원자들과 함께 4 내지 20개의 탄소원자를 가진 방향족 또는 지방족 환 시스템을 형성하고, R¹⁰이 수소원자, C₆-C₂₄-아릴 그룹 또는 C₁-C₁₀-알킬 그룹, 특히 C₁-C₄-알킬 그룹이며, M²가 탄소이고, R¹¹ 및 R¹²가 동일하거나 상이하고, R¹¹이 수소원자 또는 C₁-C₁₀-그룹이고, R¹²가 수소원자이며, R¹³ 및 R¹⁴가 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자, 또는 C₁-C₁₀ 그룹이며, 하나 이상의 라디칼들 R³, R⁵, R⁶, R⁷, 및 R⁹가 수소와 상이하고/하거나 R⁸이 수소인 촉매.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, M¹이 지르코늄이고, R¹ 및 R²가 동일하고, 각각 할로겐 원자, 특히 염소이며, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁹가 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자, C₁-C₄-알킬 그룹 또는 C₆-C₄-아릴그룹이거나 R³ 및 R⁴ 및/또는 R³ 및 R⁴ 및/또는 R⁵이 이들을 연결하는 원자들과 함께 4 내지 20개의 탄소원자를 가진 방향족 탄화수소 환 시스템을 형성하고, R⁸이 수소원자이며, M²가 탄소원자이고, R¹⁰이 수소원자, C₁-C₆-알킬그룹, C₆-C₁₀-아릴 그룹이며, R¹¹ 및 R¹²가 동일하고, 각각 수소원자이고, R¹³ 및 R¹⁴가 동일하거나 상이하고, 각각 메틸 또는 페닐 그룹인 촉매.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 공촉매가 알루미늄산인 촉매.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 지지체를 추가로 함유하는 촉매.

청구항 14

하나 이상의 올레핀들을 제7항 내지는 제13항 중의 어느 한 항에서 청구한 촉매의 존재하에 중합시켜 폴리올레핀을 제조하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 일반식 R^a-CH=CH-R^b의 하나 이상의 올레핀들(여기서, R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하고, 각각 수소원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소 라디칼이며, R^a 및 R^b는 이들을 연결하는 원자들과 함께 하나 이상의 환들을 형성할 수 있다)이 중합되는 방법.

청구항 16

올레핀을 중합시키기 위한, 5원 환을 통해 서로 연결된 2개 이상의 치환되거나 치환되지 않은 사이클로펜타디에닐 그룹(여기서, 하나 이상의 사이클로펜타디에닐 그룹은 5원 환에 융합된다)을 리간드로서 포함하는 입체강성 메탈로센 화합물의 용도.

청구항 17

제14항 또는 제15항에서 청구한 방법으로 수득할 수 있는 폴리올레핀.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.