



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월09일
 (11) 등록번호 10-1142117
 (24) 등록일자 2012년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07F 7/28 (2006.01) B01J 31/38 (2006.01)
 C08F 10/02 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0081840
 (22) 출원일자 2009년09월01일
 심사청구일자 2010년04월12일
 (65) 공개번호 10-2010-0035101
 (43) 공개일자 2010년04월02일
 (30) 우선권주장
 1020080094010 2008년09월25일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP01845101 A1
 KR1020080039794 A
 Macromolecules. 2002, 35 (14), pp 5388-5395.

(73) 특허권자
 에스케이이노베이션 주식회사
 서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
 (72) 발명자
옥명안
 대전광역시 유성구 배울2로 133, 경남아너스빌아파트 209동 302호 (용산동)
신동철
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 501동 1303호 (전민동, 엑스포아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 **전이금속 촉매계 및 이를 이용한 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조용으로 높은 촉매활성을 가진 전이금속 촉매계에 관한 것이다. 좀 더 상세하게는 4족 전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체와 리간드와 전이금속을 연결해주는 산소원자의 오르토(ortho)-위치에 전자주개 기능과 리간드와 전이금속을 연결해주는 산소원자를 감싸고 있어 촉매계를 보다 안정성 있게 해주는 기능을 가지면서 9-위치에 치환체의 도입이 용이한 화학구조를 갖는 플루오레닐기(fluorenyl group) 및 그 유도체가 치환된 아틸렌옥사이드 리간드를 최소한 하나 이상 포함하고 리간드 상호간 가교되지 않은 것을 특징으로 하는 4족 전이금속 촉매, 이러한 전이금속 촉매와 알루미늄산 조촉매 또는 붕소 화합물 조촉매를 포함하는 촉매계 및 이를 이용한 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

정지수

대전광역시 유성구 엑스포로 325, (주)SK대덕기술
원 Green-Pol개발팀 Project (원촌동)

이호성

서울특별시 관악구 남부순환로226길 23-13 (봉천동)

한정석

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 211동 1702호 (전민동, 엑스포아파트)

심춘식

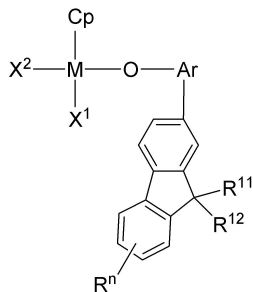
대전광역시 유성구 장대로71번길 34, 101동 901호 (장대동, 장대푸르지오)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 전이금속 화합물.

[화학식 1]



상기 식에서, M은 주기율표 상 4 족의 전이금속이고; Cp는 M과 n⁵-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 고리 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 융합고리이고, 상기 시클로펜타디에닐 고리 또는 시클로펜타디에닐 융합고리는 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐 및 (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로부터 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

Ar은 (C6-C14)아릴렌이고;

R¹¹ 및 R¹²는 서로 독립적으로 수소원자, (C1-C10)알킬 또는 (C6-C13)아릴(C1-C10)알킬이고;

n은 0 내지 3에서 선택된 정수이고; R은 (C1-C10)알킬, (C3-C10)시클로알킬, (C6-C13)아릴, (C1-C10)알킬(C6-C13)아릴, (C6-C13)아르(C1-C10)알킬 또는 (C1-C10)알콕시이고, 상기 n이 2 또는 3인 경우, 각각의 R은 동일하거나 서로 다른 치환기를 지닐 수 있다.

X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, (C1-C20)알킬포스핀, (C6-C30)아릴포스핀, (C1-C20)알킬머캡토 또는 (C6-C30)아릴머캡토이고;

상기 Rⁿ, X¹, 및 X²의 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 알킬실록시, 아릴실록시, 알킬아미노, 아릴아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬포스핀, 아릴포스핀, 알킬머캡토, 아릴머캡토 및 Ar의 아릴렌은 서로 독립적으로 할로겐, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, (C1-C20)알킬포스핀, (C6-C30)아릴포스핀, (C1-C20)알킬머캡토 및 (C6-C30)아릴머캡토로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 각 치환기의 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

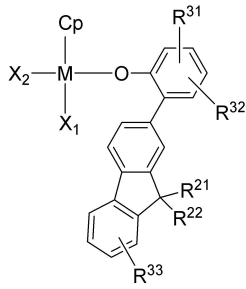
상기 Ar은 페닐렌, 나프틸렌 및 플로루오렌으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전이금속화합물.

청구항 3

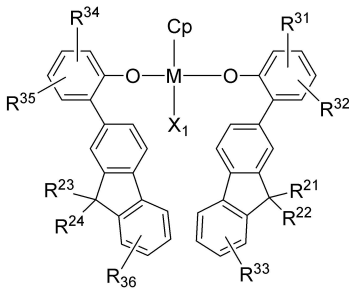
제2항에 있어서,

상기 전이금속화합물은 하기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전이금속화합물.

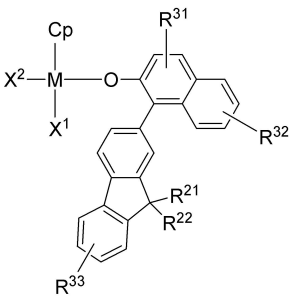
[화학식 1-1]



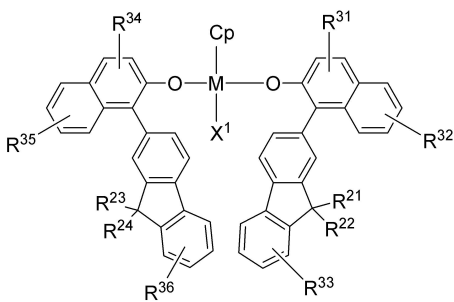
[화학식 1-2]



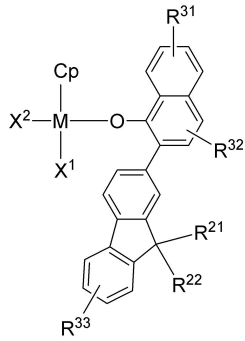
[화학식 1-3]



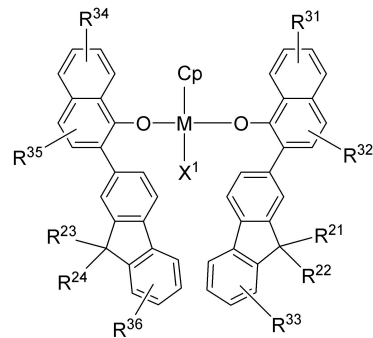
[화학식 1-4]



[화학식 1-5]



[화학식 1-6]



상기 식에서, Cp는 시클로펜타디에닐 또는 펜타메틸시클로펜타디에닐이고;

M은 티타늄, 지르코늄 또는 hafnium이고;

R²¹ 내지 R²⁴은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이고;

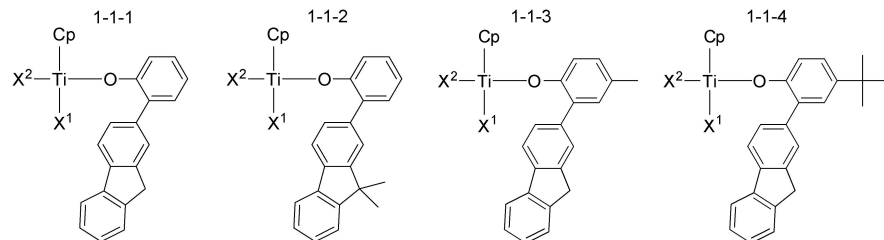
R³¹ 내지 R³⁶은 각각 독립적으로 수소원자, (C1-C10)알킬, (C3-C10)시클로알킬, (C6-C13)아릴, (C1-C10)알킬(C6-C13)아릴, (C6-C13)아르(C1-C10)알킬 또는 (C1-C10)알콕시이고;

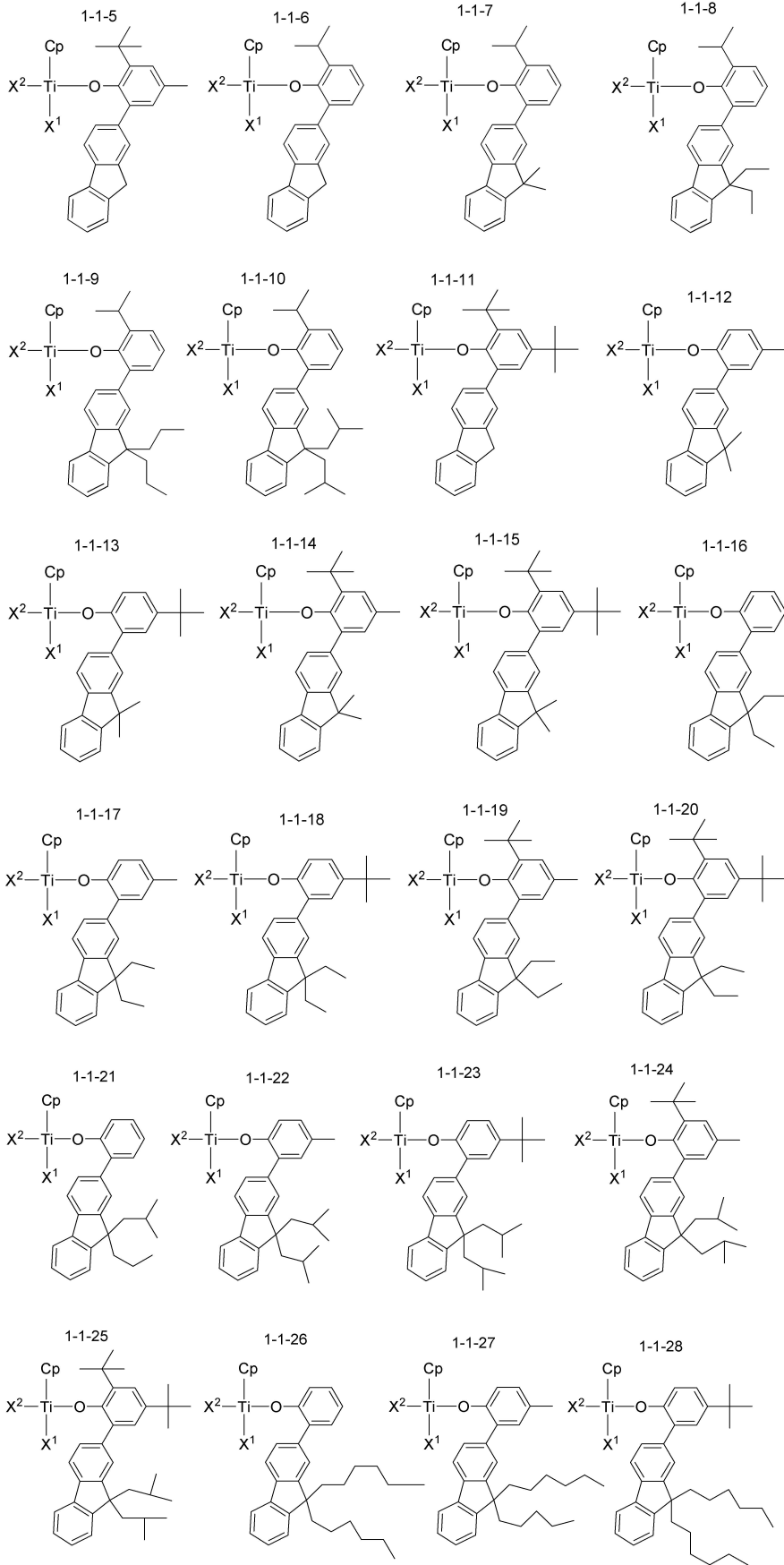
X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 염소, 메틸, 메톡시, 이소프로폭시, 벤질, 플루오레닐, 플루오레닐옥시 또는 디메틸아미노이다.

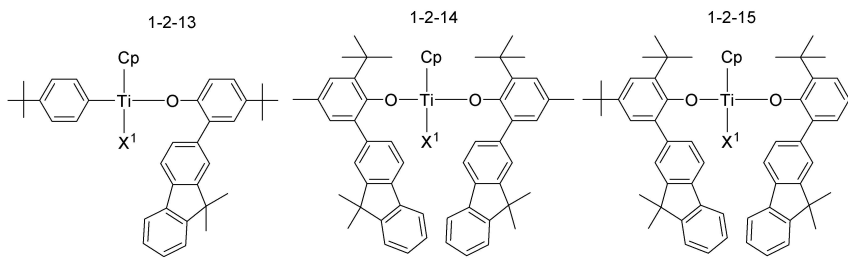
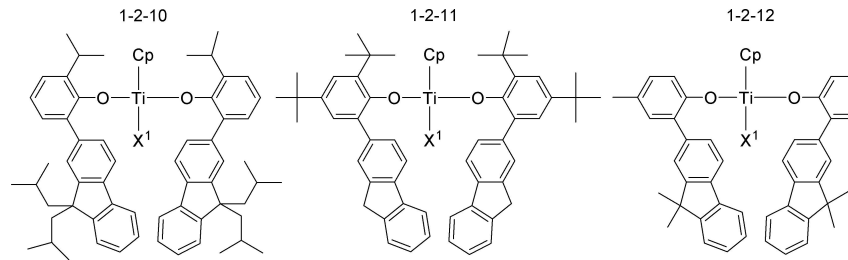
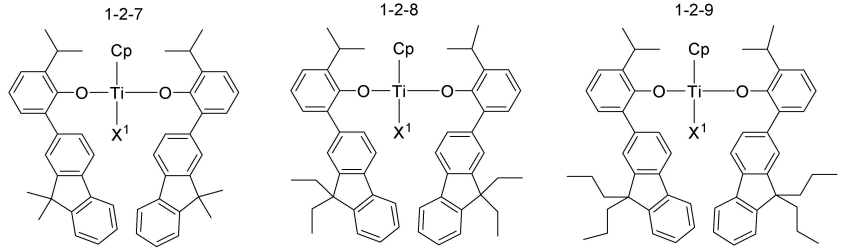
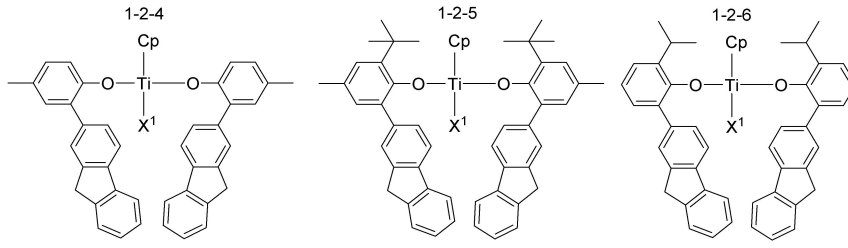
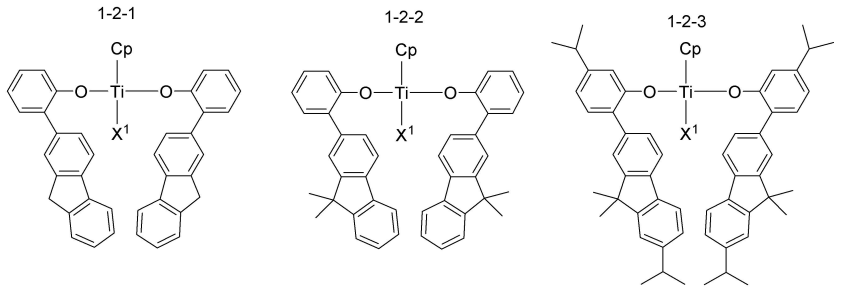
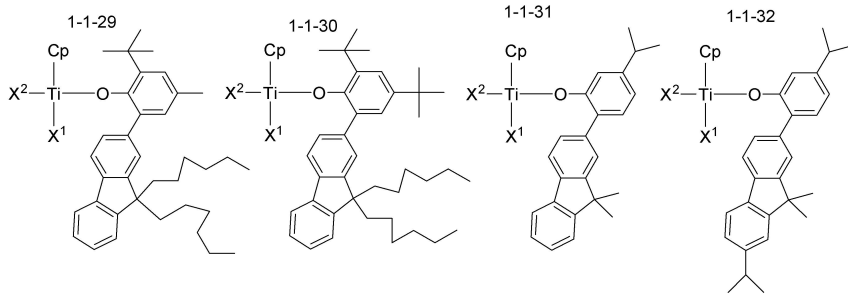
청구항 4

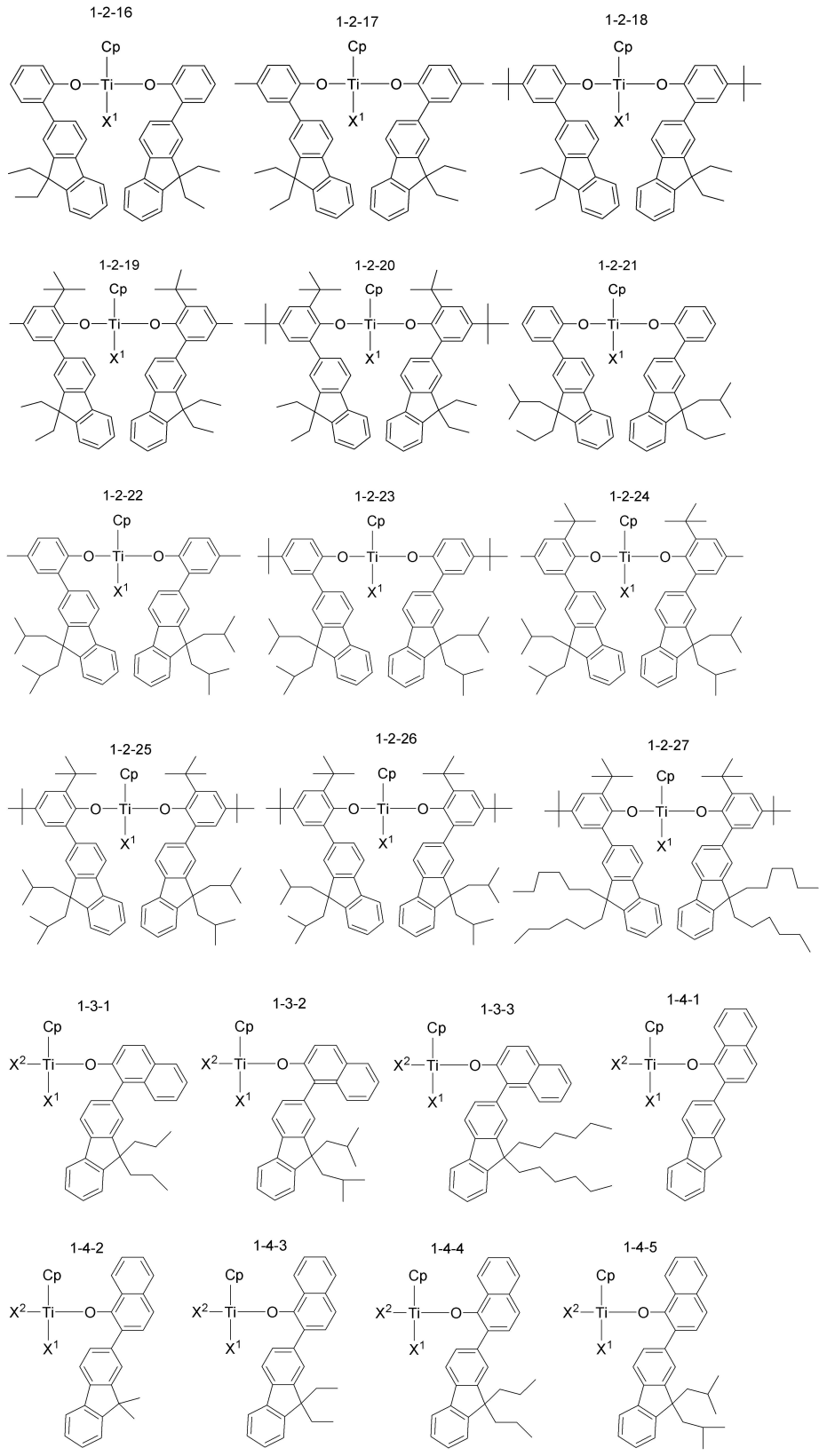
제3항에 있어서,

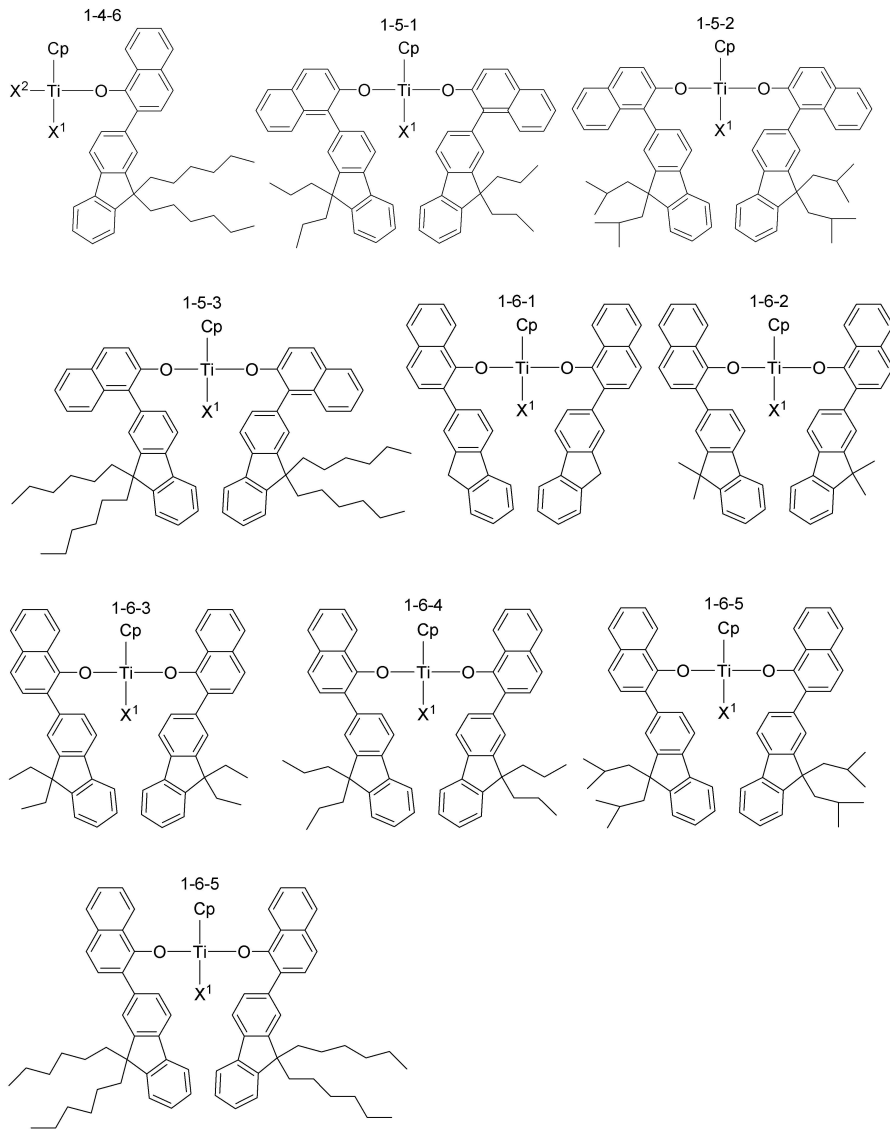
상기 전이금속화합물은 하기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전이금속화합물.











상기 식에서, Cp는 시클로펜타디에닐 또는 펜타메틸시클로펜타디에닐이고;

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 염소, 메틸, 메톡시, 이소프로폭시, 벤질, 플루오레닐, 플루오레닐옥시 및 디메틸아미노로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

청구항 5

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 따른 전이금속 화합물 및

알킬알루미늄옥산 또는 유기알루미늄 조촉매, 또는 붕소화합물 조촉매, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조용 전이금속 촉매 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전이금속 화합물과 상기 알킬알루미늄옥산 또는 유기알루미늄 조촉매의 비율은 전이금속(M): 알루미늄의 몰비 기준으로 1: 50~5,000로 사용되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조용 전이금속 촉매 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 알킬알루미늄옥산 또는 유기알루미늄 조촉매는 메틸알루미늄옥산, 개량 메틸알루미늄옥산, 테트라이소부틸알루미늄옥산, 트리알킬알루미늄, 트리에틸알루미늄 또는 트리아이소부틸알루미늄, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조용 전이금속 촉매 조성물.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 전이금속 화합물, 알킬알루미늄옥산 또는 유기알루미늄 조촉매 및 붕소화합물 조촉매의 비율이 전이금속 M: 붕소원자: 알루미늄원자의 몰비가 1: 0.5~5: 10~500의 범위인 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조용 전이금속 촉매 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 붕소 화합물 조촉매는 N,N-디메틸아닐리니움 테트라키스펜타플루오르페닐보레이트, 또는 트리페닐메틸리니움 테트라키스펜타플루오르페닐보레이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조용 전이금속 촉매 조성물.

청구항 10

제5항에 따른 전이금속 촉매 조성물을 이용한 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조방법에 있어서,

상기 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-아이토센으로부터 선택된 1종 이상이고, 상기 에틸렌과 올레핀의 공중합체 중 에틸렌 함량은 50 내지 99 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 에틸렌 단량체의 반응기 내의 압력은 6 ~ 150 기압이고, 중합 반응 온도는 60 ~ 250℃인 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조용 전이금속 본 발명은 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조용 전이금속 촉매계에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 4족 전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체와 오르토(ortho)-위치에 전자주게 기능과 리간드와 전이금속을 연결해주는 산소원자를 감싸고 있어 촉매계를 보다 안정성 있게 해주는 기능을 가지면서 9-위치에 치환체의 도입이 용이한 화학구조를 갖는 플루오레닐기(fluorenyl group) 및 그 유도체가 치환된 아릴옥사이드 리간드를 최소한 하나 이상 포함하고 리간드 상호간 가교되지 않은 것을 특징으로 하는 4족 전이금속 촉매, 이러한 전이금속 촉매와 알루미늄 산화물 조촉매 또는 붕소 화합물 조촉매를 포함하는 촉매계 및 이를 이용한 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래에 에틸렌의 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체 제조에는 일반적으로 티타늄 또는 바나듐 화합물의 주촉매 성분과 알킬알루미늄계 화합물의 조촉매 성분으로 구성되는 이른바 지글러-나타 촉매계가 사용되어 왔다. 그런데 지글러-나타 촉매계는 에틸렌 중합에 대하여 고활성을 나타내지만, 불균일한 촉매 활성점 때문에 일반적으로 생성 중합체의 분자량 분포가 넓고, 특히 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체에 있어서는 조성분포가 균일하지 못한 단점이 있었다.

[0003] 최근에 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등 주기율표 4족 전이금속의 메탈로센 화합물과 조촉매인 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane)으로 구성되는 이른바 메탈로센 촉매계가 개발되었다. 메탈로센 촉매계는 단일 종의 촉매 활성점을 갖는 균일계 촉매이기 때문에 기존의 지글러-나타 촉매계에 비하여 분자량분포가 좁고 조성분포가 균일한 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 특징을 가지고 있다. 예를 들면, 유럽공개특허 제320,762호, 제372,632호 또는 일본 특개소63-092621호, 일본 특개평02-84405호, 또는 특개평03-2347호에서는 Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , $Cp_2ZrMeCl$, Cp_2ZrMe_2 , 에틸렌($IndH_4$) $_2ZrCl_2$ 등에서 메탈로센 화합물을 조촉매 메틸알루미늄옥산으로 활성화시킴으로써 에틸렌을 고활성으로 중합시켜 분자량분포(Mw/Mn)가 1.5~2.0 범위인 폴리에틸렌을 제조할 수 있음을 발표하였다. 그러나 상기 촉매계로는 고분자량의 중합체를 얻기가 어렵고, 특히 140℃ 이상의 고온에서 실시되는 용액 중합법에 적용할 경우 중합활성이 급격히 감소하고 β -수소이탈반응이 우세하여 중량평균분자량(Mw)이 100,000 이상의 고분자량 중합체를 제조하기에는 적합하지 않은 것으로 알려져 있다.

[0004] 한편, 용액중합 조건에서 에틸렌 단독중합 또는 에틸렌과 α -올레핀과의 공중합에서 높은 촉매활성과 고분자량의 중합체를 제조할 수 있는 촉매로서 전이금속을 고리형태로 연결시킨 소위 기하구속형 비 메탈로센계 촉매(일명 단일활성점 촉매)가 발표되었다. 유럽특허 제 0416815호와 동 특허 제 0420436 호에서는 하나의 시클로펜타디엔 리간드에 아미드기를 고리형태로 연결시킨 예를 제시하였고, 동특허 제 0842939호에서는 전자주게 화합물로서 페놀계 리간드를 시클로펜타디엔 리간드와 고리형태로 연결시킨 촉매의 예를 보여준다. 그러나 이러한 기하구속형 촉매의 합성 단계 중 리간드와 전이금속화합물간의 고리 형성 반응 과정의 수율이 매우 낮기 때문에 상업적으로 이용하기에는 많은 어려움이 있다.

[0005] 반면, 기하구속형이 아닌 비메탈로센계 촉매의 예로는 미국특허 제6,329,478호와 한국공개특허공보 제 2001-0074722호를 들 수 있다. 이러한 특허에서는 최소한 하나 이상의 포스핀이민 화합물을 리간드로 사용한 단일활성점 촉매가 140℃ 이상의 고온 용액 중합조건에서 에틸렌과 α -올레핀 공중합시 높은 에틸렌 전환율을 보이고 있는 것을 볼 수 있다. 미국특허 제5,079,205호에는 비스-페녹사이드 리간드, 미국특허 제5,043,408호에는 킬레이트 형태의 비스페녹사이드 리간드를 가진 촉매의 예가 있으나 이러한 촉매는 활성이 너무 낮아 고온에서 수행되는 에틸렌 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체 제조에 상업적으로 사용하기엔 어려움이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 상기 종래 기술의 문제점을 극복하기 위하여 본 발명자들은 광범위한 연구를 수행한 결과, 시클로펜타디엔 유도체와 오르토(ortho)-위치에 전자주게 기능과 리간드와 전이금속을 연결해주는 산소원자를 감싸고 있어 촉매계를

보다 안정성 있게 해주는 기능을 가지면서 9-위치에 치환체의 도입이 용이한 화학구조를 갖는 플루오레닐기 (fluorenyl group) 및 그 유도체가 치환된 아릴옥사이드 리간드를 최소한 하나 이상 포함한 비가교형 촉매가 에틸렌 및 올레핀류의 중합에 있어서 우수한 촉매 활성을 나타낸다는 것을 발견하였다. 이러한 사실에 착안하여 60°C 이상에서 실시되는 중합공정에서 고분자량의 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체를 높은 활성으로 제조할 수 있는 촉매를 개발하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

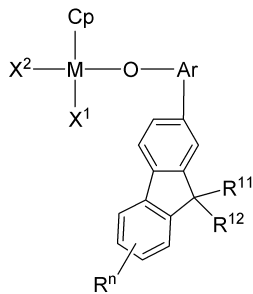
[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체의 제조용 촉매로서 유용한 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용하여 제조된 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체를 제공하는 것이며, α -올레핀 중합에서 활성이 높은 단일활성점 촉매 및 이러한 촉매 성분을 이용하여 다양한 물성을 가지는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체를 상업적인 관점에서 경제적으로 제조할 수 있는 중합방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 한 측면은 하기 화학식 1에 표시된 바와 같이, 4족 전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체와 오르토(ortho)-위치에 전자주게 기능과 리간드와 전이금속을 연결해주는 산소원자를 감싸고 있어 촉매계를 보다 안정성 있게 해주는 기능을 가지면서 9-위치에 치환체의 도입이 용이한 화학구조를 갖는 플루오레닐기(fluorenyl group) 및 그 유도체가 치환된 아릴옥사이드 리간드를 최소한 하나 이상 포함하고 리간드 상호간 가교되지 않은 것을 특징으로 하는 4족 전이금속 촉매, 이러한 전이금속 촉매와 알루미늄녹산 조촉매 또는 붕소 화합물 조촉매를 포함하는 촉매계 및 이를 이용한 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[0009] 본 발명은 하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 식에서, M은 주기율표 상 4 족의 전이금속이고; Cp는 M과 n⁵-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 고리 또는 시클로펜타디에닐 고리를 포함하는 융합고리이고, 상기 시클로펜타디에닐 고리 또는 시클로펜타디에닐 융합고리는 (C1-C20)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C20)알케닐 및 (C6-C30)아르(C1-C20)알킬로부터 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있고;

[0013] Ar은 (C6-C14)아릴렌이고;

[0014] R¹¹ 및 R¹²는 서로 독립적으로 수소원자, (C1-C10)알킬 또는 (C6-C13)아릴(C1-C10)알킬이고;

[0015] n은 0 내지 3에서 선택된 정수이고; R은 (C1-C10)알킬, (C3-C10)시클로알킬, (C6-C13)아릴, (C1-C10)알킬(C6-C13)아릴, (C6-C13)아르(C1-C10)알킬 또는 (C1-C10)알콕시이고, 상기 n이 2 또는 3인 경우, 각각의 R은 동일하거나 서로 다른 치환기를 지닐 수 있다.

[0016] X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, (C1-C20)알킬포스핀, (C6-C30)아릴포스핀, (C1-C20)알킬머캡토 또는 (C6-C30)아릴머캡토이고;

[0017] 상기 Rⁿ, X¹, 및 X²의 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 알킬실록시, 아릴실록시, 알킬아미노, 아릴아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬포스핀, 아릴포스핀, 알킬머캡토, 아릴머캡토 및 Ar의 아릴렌은 서로 독립적으로 할로겐, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알

콕시, (C6-C30)아릴콕시, (C3-C20)알킬실콕시, (C6-C30)아릴실콕시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, (C1-C20)알킬포스핀, (C6-C30)아릴포스핀, (C1-C20)알킬머캡토 및 (C6-C30)아릴머캡토로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 각 치환기의 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있다.

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 한 측면은 상기 전이금속 화합물, 및 알루미늄산 조촉매 또는 붕소 화합물 조촉매를 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0019] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 한 측면은 상기 전이금속 화합물 또는 상기 촉매 조성물을 이용한 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 및 상기 중합체의 제조의 제조방법에 관한 것이다.
- [0020] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다.
- [0021] 상기 화학식 1의 주기율표 상 4 족의 전이금속인 M은 바람직하게는 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이다.
- [0022] 또한 Cp는 중심 금속과 η^5 -결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 고리, 치환된 시클로펜타디에닐 고리, 인데닐, 플루오레닐 등과 같이 상기 시클로펜타디에닐 고리를 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 융합고리로서, 보다 구체적으로 예를 들면, 시클로펜타디에닐, 메틸시클로펜타디에닐, 디메틸시클로펜타디에닐, 테트라메틸시클로펜타디에닐, 펜타메틸시클로펜타디에닐, 부틸시클로펜타디에닐, *sec*-부틸시클로펜타디에닐, *tert*-부틸메틸시클로펜타디에닐, 트리메틸실릴시클로펜타디에닐, 인데닐, 메틸인데닐, 디메틸인데닐, 에틸인데닐, 이소프로필인데닐, 플루오레닐, 메틸플루오레닐, 디메틸플루오레닐, 에틸플루오레닐, 이소프로필플루오레닐 등이 있다.
- [0023] 상기 Ar은 (C6-C14)아릴렌, 예를들면, 페닐렌, 나프탈렌-1-일, 나프탈렌-2-일, 플루오렌-2-일 및 플루오렌-4-일을 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 페닐렌 및 나프탈렌-2-일이다.
- [0024] 상기 R은 서로 독립적으로 선형 또는 비선형 (C1-10)알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, *tert*-아밀, n-헥실, n-옥틸, *tert*-옥틸 이들 중 바람직하기로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, *tert*-부틸, *tert*-옥틸이며; (C3-C10)시클로알킬의 예를 들면 시클로헥실이며; (C6-C13)아릴 또는 (C1-C10)알킬(C6-C13)아릴, 예를 들면 페닐, 2-톨릴, 3-톨릴, 4-톨릴, 2,3-크실릴, 2,4-크실릴, 2,5-크실릴, 2,6-크실릴, 3,4-크실릴, 3,5-크실릴, 2,3,4-트리메틸페닐, 2,3,5-트리메틸페닐, 2,3,6-트리메틸페닐, 2,4,6-트리메틸페닐, 3,4,5-트리메틸페닐, 2,3,4,5-테트라메틸페닐, 2,3,4,6-테트라메틸페닐, 2,3,5,6-테트라메틸페닐, 펜타메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, 이소프로필페닐, n-부틸페닐, *sec*-부틸페닐, *tert*-부틸페닐, n-펜틸페닐, 네오펜틸페닐, n-헥실페닐, n-옥틸페닐, 비페닐 (biphenyl), 또는 나프틸이고, 이들 중 바람직한 것은 페닐, 나프틸, 비페닐 (biphenyl), 2-이소프로필페닐, 3,5-크실릴 또는 2,4,6-트리메틸페닐이며; (C6-C13)아릴(C1-C10)알킬, 예를 들면 벤질, (2-메틸페닐)메틸, (3-메틸페닐)메틸, (4-메틸페닐)메틸, (2,3-디메틸페닐)메틸, (2,4-디메틸페닐)메틸, (2,5-디메틸페닐)메틸, (2,6-디메틸페닐)메틸, (3,4-디메틸페닐)메틸, (4,6-디메틸페닐)메틸, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸, (2,3,6-트리메틸페닐)메틸, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸, (펜타메틸페닐)메틸, (에틸페닐)메틸, (n-프로필페닐)메틸, (이소프로필페닐)메틸, (n-부틸페닐)메틸, (*sec*-부틸페닐)메틸, (*tert*-부틸페닐)메틸, (n-펜틸페닐)메틸, (네오펜틸페닐)메틸, (n-헥실페닐)메틸, (n-옥틸페닐)메틸이고, 이들 중 바람직한 것은 벤질이며; (C1-C10)아르(C1-C10)알킬로는 벤질, (2-메틸페닐)메틸, (3-메틸페닐)메틸, (4-메틸페닐)메틸, (2,3-디메틸페닐)메틸, (2,4-디메틸페닐)메틸, (2,5-디메틸페닐)메틸, (2,6-디메틸페닐)메틸, (3,4-디메틸페닐)메틸, (4,6-디메틸페닐)메틸, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸, (2,3,6-트리메틸페닐)메틸, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸, (펜타메틸페닐)메틸, (에틸페닐)메틸, (n-프로필페닐)메틸, (이소프로필페닐)메틸, (n-부틸페닐)메틸, (*sec*-부틸페닐)메틸, (n-테트라데실페닐)메틸, 트리페닐메틸, 나프틸메틸 또는 안트라세닐메틸을 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 벤질 또는 트리페닐메틸이며; (C1-C10)알콕시로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, *sec*-부톡시, *tert*-부톡시, n-펜톡시, 네오펜톡시, n-헥속시, n-옥톡시를 들 수 있고, 이들 중 바람직한 것은 메톡시 또는 에톡시이다.
- [0025] 상기 리간드의 플루오레닐기에 치환된 R¹¹ 및 R¹²는 서로 독립적으로 수소원자, 선형 또는 비선형 (C1-10)알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, n-펜틸, 노말펜틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실이고 이들 중 바람직하기로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 노말펜틸, 노말헥실,

노말옥틸이며; (C6-C13)아릴(C1-C10)알킬의 예를 들면 벤질이며;

[0026] X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 할로겐 원자, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, (C1-C20)알킬포스핀, (C6-C30)아릴포스핀, (C1-C20)알킬머캡토 또는 (C6-C30)아릴머캡토이고,

[0027] 상기 할로겐 원자로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드원자 를 들 수 있고, (C1-C20)알킬의 예로서 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, 아밀, n-헥실, n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-펜타데실 또는 n-에이코실을 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸 또는 아밀이며, (C3-C20)시클로알킬의 예로서 시클로프로판, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로로헥실, 시클로로헵틸 또는 아다만틸을 들 수 있고; (C6-C30)아릴 또는 (C6-C30)아르(C1-C20)알킬의 예로서 페닐, 나프틸, 플루오레닐, 안트라세닐, 벤질, (2-메틸페닐)메틸, (3-메틸페닐)메틸, (4-메틸페닐)메틸, (2,3-디메틸페닐)메틸, (2,4-디메틸페닐)메틸, (2,5-디메틸페닐)메틸, (2,6-디메틸페닐)메틸, (3,4-디메틸페닐)메틸, (4,6-디메틸페닐)메틸, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸, (2,3,6-트리메틸페닐)메틸, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸, (펜타메틸페닐)메틸, (에틸페닐)메틸, (n-프로필페닐)메틸, (이소프로필페닐)메틸, (n-부틸페닐)메틸, (sec-부틸페닐)메틸, (tert-부틸페닐)메틸, (n-펜틸페닐)메틸, (네오펜틸페닐)메틸, (n-헥실페닐)메틸, (n-옥틸페닐)메틸, (n-데실페닐)메틸, (n-데실페닐)메틸, (n-테트라데실페닐)메틸, 나프틸메틸 또는 안트라세닐메틸을 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 벤질이며;

[0028] (C1-C20)알콕시로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, n-펜톡시, 네오펜톡시, n-헥속시, n-옥톡시, n-도데속시, n-펜타데속시 또는 n-에이코속시를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시 또는 tert-부톡시이며;

[0029] (C6-C30)아릴옥시로는 페녹시, 나프탈렌-1-일옥시, 나프탈렌-2-일옥시, 플루오렌-2-일옥시 및 플루오렌-4-일옥시를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 페녹시 및 플루오렌-2-일옥시이며;

[0030] (C3-C20)알킬실록시의 예로서 트리메틸실록시, 트리에틸실록시, 트리-n-프로필실록시, 트리아이소프로필실록시, 트리-n-부틸실록시, 트리-sec-부틸실록시, 트리-tert-부틸실록시, 트리-이소부틸실록시, tert-부틸디메틸실록시, 트리-n-펜틸실록시, 트리-n-헥실실록시 또는 트리시클로헥실실록시를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 트리메틸실록시, 또는 tert-부틸디메틸실록시이며;

[0031] (C1-C20)알킬 치환 또는 (C6-C30)아릴 치환 아미노의 예로서 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디-n-프로필아미노, 디이소프로필아미노, 디-n-부틸아미노, 디-sec-부틸아미노, 디-tert-부틸아미노, 디이소부틸아미노, tert-부틸이소프로필아미노, 디-n-헥실아미노, 디-n-옥틸아미노, 디-n-데실아미노, 디페닐아미노, 디벤질아미노, 메틸에틸아미노, 메틸페닐아미노, 벤질헥실아미노, 비스트리메틸실릴아미노 또는 비스-tert-부틸디메틸실릴아미노를 들 수 있고;

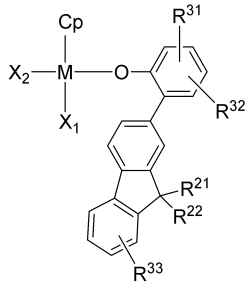
[0032] (C1-C20)알킬 치환 또는 (C6-C30)아릴 치환 포스핀의 예로서 디메틸포스핀, 디에틸포스핀, 디-n-프로필포스핀, 디이소프로필포스핀, 디-n-부틸포스핀, 디-sec-부틸포스핀, 디-tert-부틸포스핀, 디이소부틸포스핀, tert-부틸이소프로필포스핀, 디-n-헥실포스핀, 디-n-옥틸포스핀, 디-n-데실포스핀, 디페닐포스핀, 디벤질포스핀, 메틸에틸포스핀, 메틸페닐포스핀, 벤질헥실포스핀, 비스트리메틸실릴포스핀 또는 비스-tert-부틸디메틸실릴포스핀을 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 디메틸포스핀, 디에틸포스핀 또는 디페닐포스핀이며; (C1-C20)알킬 치환 또는 (C6-C30)아릴 치환 머캡토의 예는 메틸머캡토, 에틸머캡토, 프로필머캡토, 이소프로필머캡토, 1-부틸머캡토, 이소펜틸머캡토, 페닐머캡토, 나프틸머캡토 또는 바이페닐머캡토를 들 수 있고, 바람직하기로는 에틸머캡토, 또는 이소프로필머캡토이다.

[0033] 또한, 상기 R^n , X^1 , 및 X^2 의 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬, 알콕시, 아릴옥시, 알킬실록시, 아릴실록시, 알킬아미노, 아릴아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬포스핀, 아릴포스핀, 알킬머캡토, 아릴머캡토 및 Ar의 아릴렌에 더 치환될 수 있는 할로겐, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C20)알킬실록시, (C6-C30)아릴실록시, (C1-C20)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, (C1-C20)알킬티오, (C6-C30)아릴티오, (C1-C20)알킬포스핀, (C6-C30)아릴포스핀, (C1-C20)알킬머캡토 및 (C6-C30)아릴머캡토의 예는 상기에 나타난 예와 같다.

[0034] 또한, 각 치환기의 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌의 예로는 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 옥틸렌, 데실렌 또는 도데실렌을 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 부틸렌이며; (C3-C12)알케닐렌의 예로는 프로페닐렌, 부테닐렌, 펜테닐렌, 헥세닐렌, 옥테닐렌, 데세닐렌 또는 도데세닐렌을 들 수 있으며, 이 중 바람직한 것은 프로페닐렌 또는 부테닐렌이다.

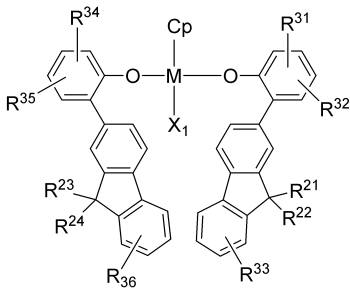
[0035] 구체적으로는 본 발명의 전이금속화합물은 하기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전이금속화합물을 제공한다.

[0036] [화학식 1-1]



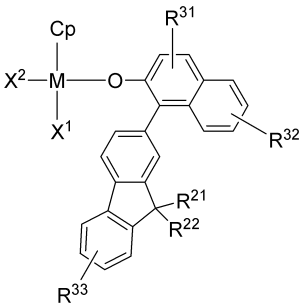
[0037]

[0038] [화학식 1-2]



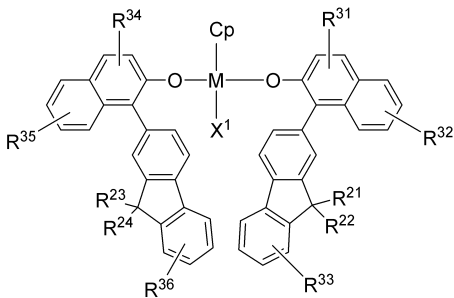
[0039]

[0040] [화학식 1-3]



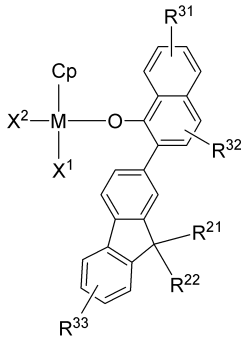
[0041]

[0042] [화학식 1-4]



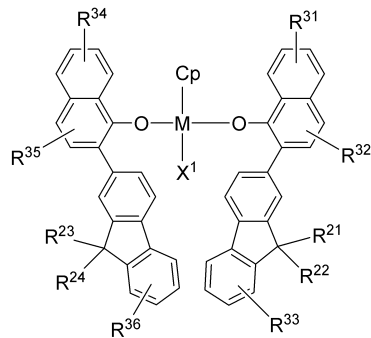
[0043]

[0044] [화학식 1-5]



[0045]

[0046] [화학식 1-6]



[0047]

[0048] 상기 식에서, Cp는 시클로펜타디에닐 또는 펜타메틸시클로펜타디에닐이고;

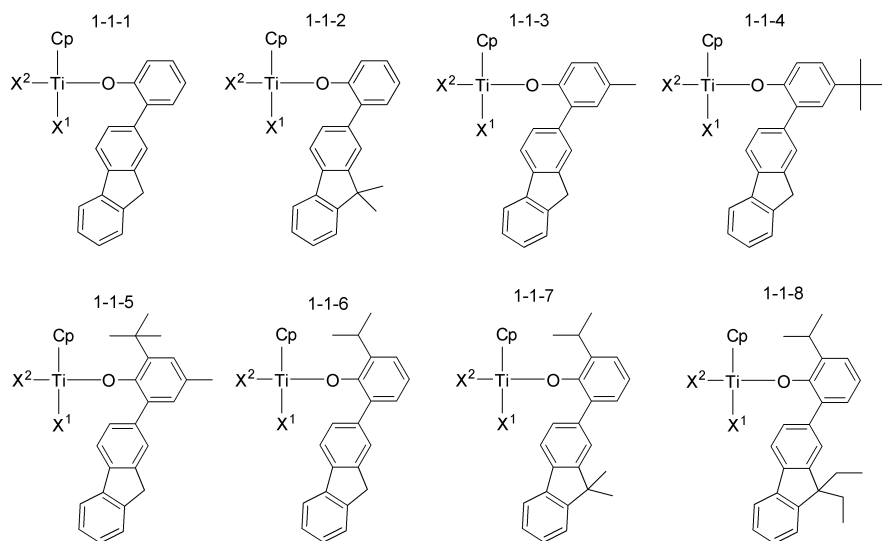
[0049] M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

[0050] R²¹ 내지 R²⁴은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이고;

[0051] R³¹ 내지 R³⁶은 각각 독립적으로 수소원자, (C1-C10)알킬, (C3-C10)시클로알킬, (C6-C13)아릴, (C1-C10)알킬(C6-C13)아릴, (C6-C13)아르(C1-C10)알킬 또는 (C1-C10)알콕시이고;

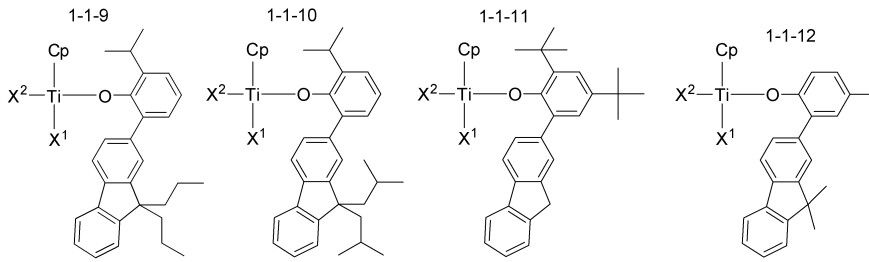
[0052] X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 염소, 메틸, 메톡시, 이소프로폭시, 벤질, 플루오레닐, 플루오레닐옥시 또는 디메틸아미노이다.

[0053] 더욱 구체적으로, 상기 전이금속화합물은 하기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전이금속화합물을 제공한다.

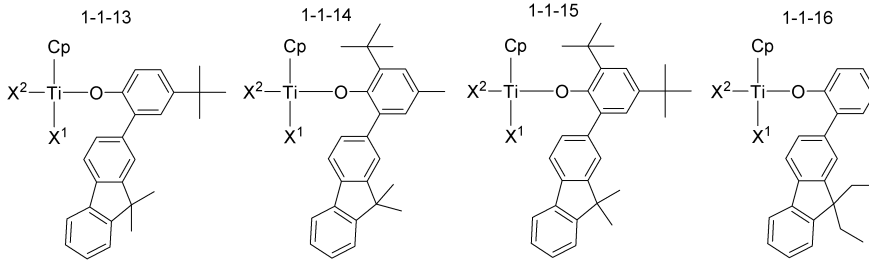


[0054]

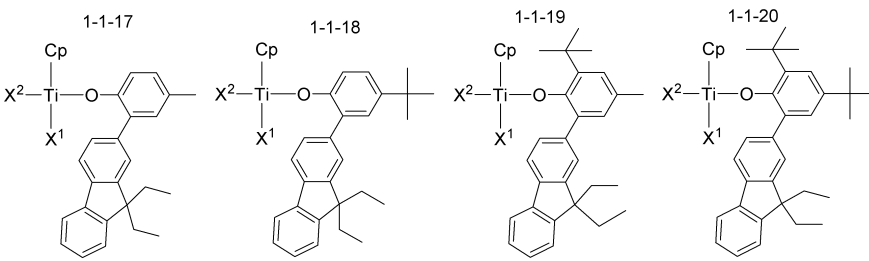
[0055]



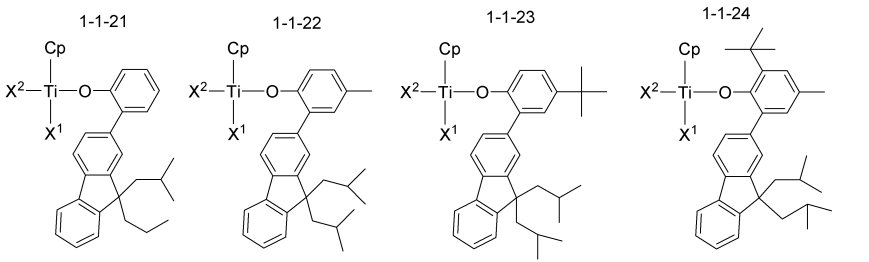
[0056]



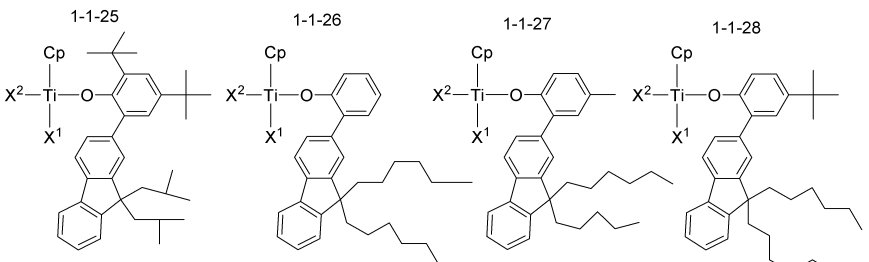
[0057]



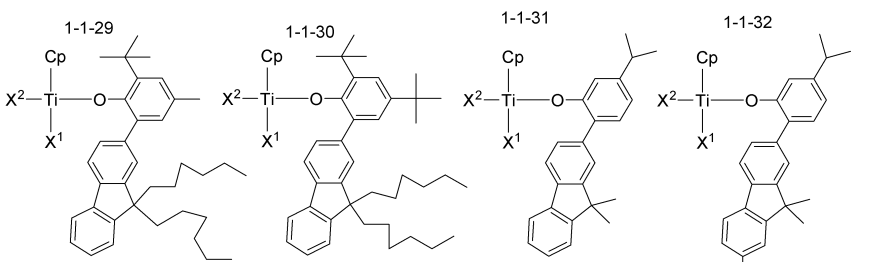
[0058]



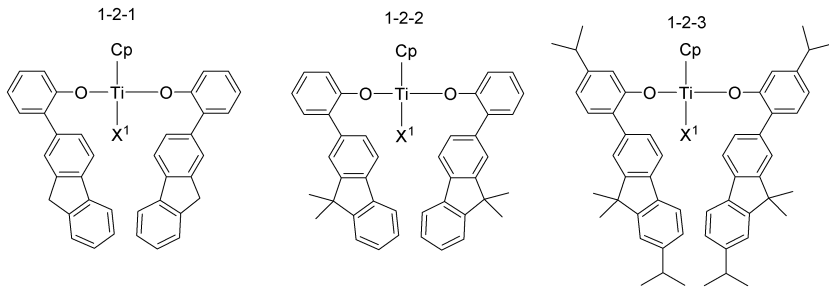
[0059]



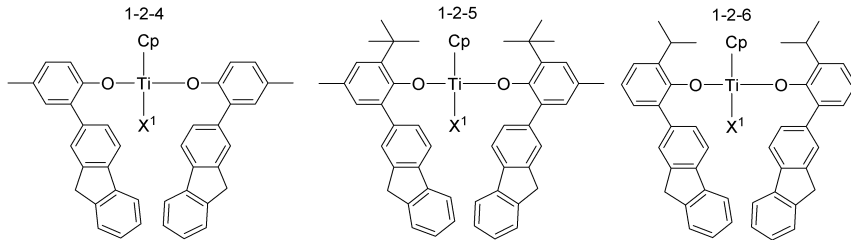
[0060]



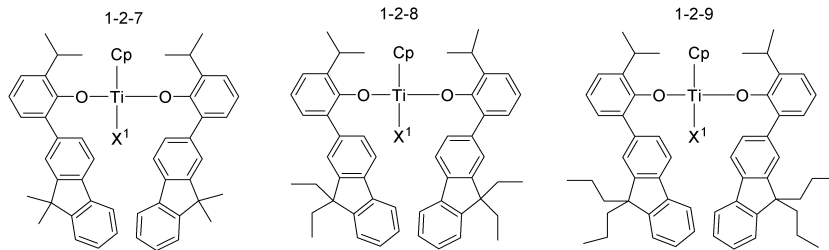
[0061]



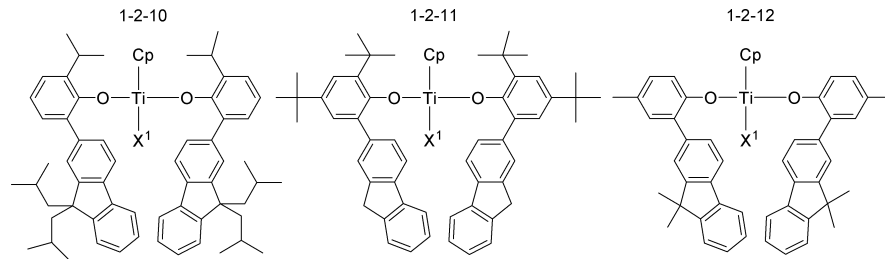
[0062]



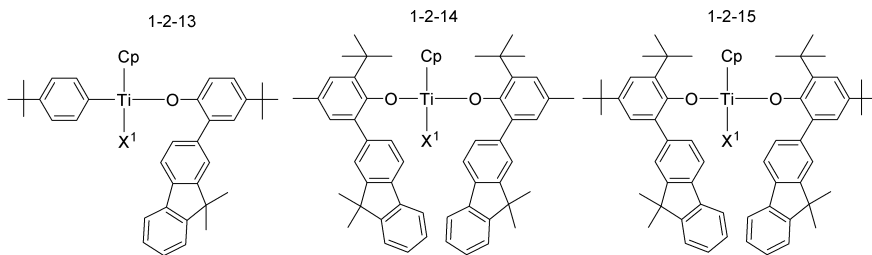
[0063]



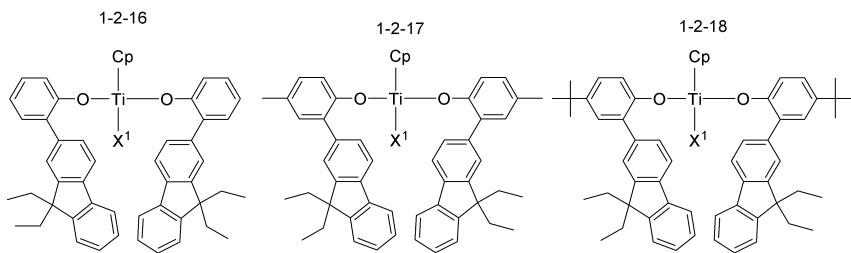
[0064]



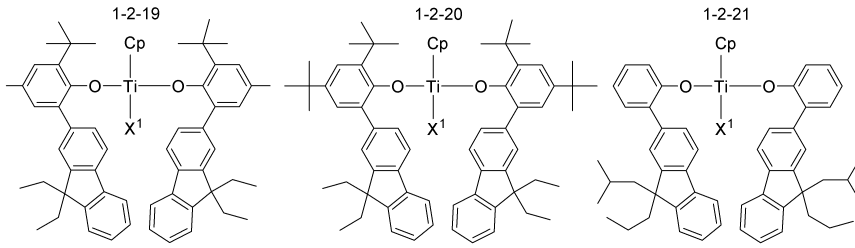
[0065]



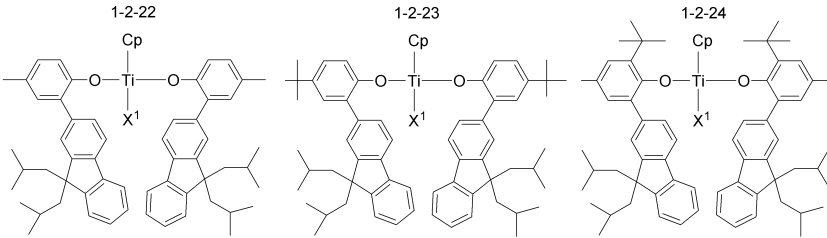
[0066]



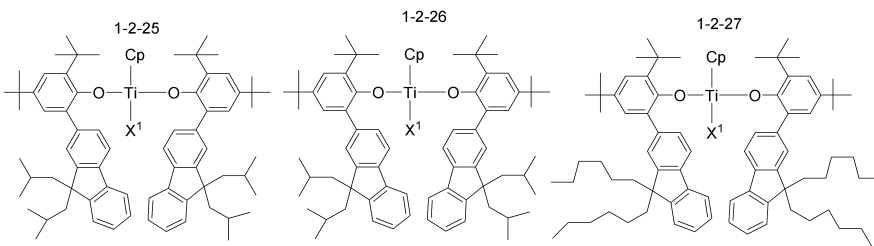
[0067]



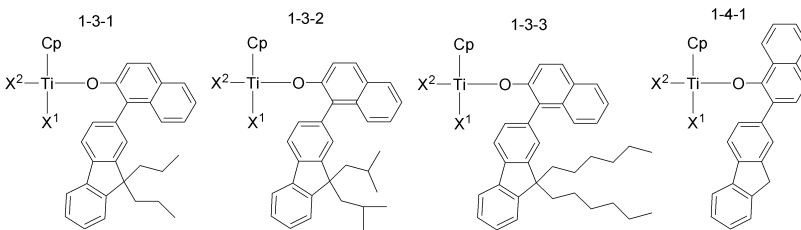
[0068]



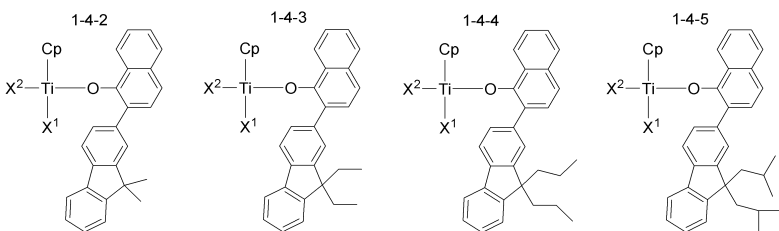
[0069]



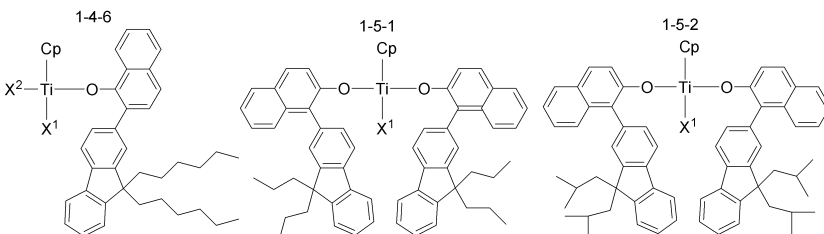
[0070]



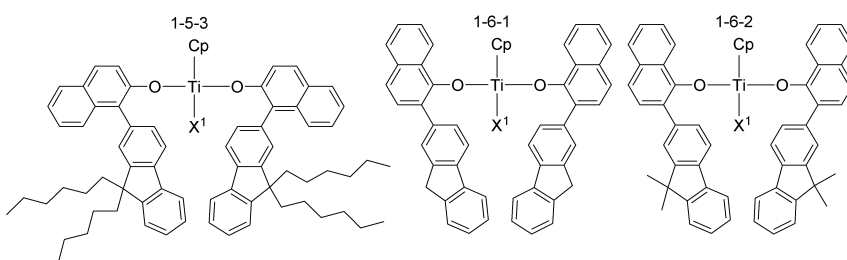
[0071]



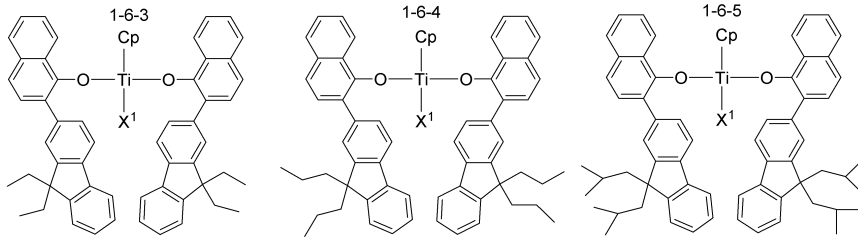
[0072]



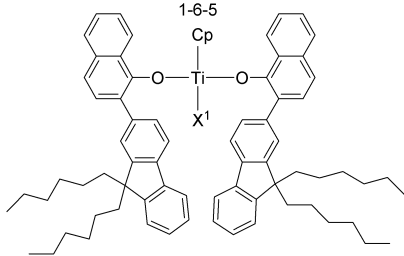
[0073]



[0074]



[0075]



[0076]

[0077] 상기 식에서, Cp는 시클로펜타디에닐 또는 펜타메틸시클로펜타디에닐이고;

[0078] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 염소, 메틸, 메톡시, 이소프로폭시, 벤질, 플루오레닐, 플루오레닐옥시 및 디메틸아미노로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0079] 한편, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 및 α -올레핀과의 공중합체 제조에 사용되는 활성촉매 성분이 되기 위하여, 바람직하게는 전이금속 착체 중의 X^1 및 X^2 리간드를 추출하여 중심금속을 양이온화 시키면서 약한 결합력을 가진 반대이온, 즉 음이온으로 작용할 수 있는 알루미늄산 화합물 또는 붕소 화합물, 또는 이들의 혼합물을 조촉매로서 함께 작용할 수 있으며, 상기한 전이금속 화합물과 조촉매를 포함하는 촉매 조성물 또한 본 발명의 범위 내이다.

[0080] 본 발명에서 조촉매로 사용될 수 있는 붕소화합물은 미국특허 제 5,198,401호에 공지된바 있으며, 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물 중에서 선택 될 수 있다.

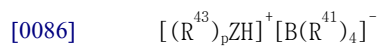
[0081] [화학식 2]



[0083] [화학식 3]



[0085] [화학식 4]



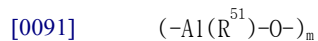
[0087] 상기 화학식 2 내지 화학식 4에서, B는 붕소원자; R^{41} 은 페닐이며, 상기 페닐은 불소원자, 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C20)알킬, 또는 불소 원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C20)알콕시로부터 선택된 3 내지 5 개의 치환기로 더 치환될 수 있으며; R^{42} 는 (C5-C7)방향족 라디칼 또는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴 라디칼, (C6-C30)아릴(C1-C20)알킬 라디칼, 예를 들면 트리페닐메틸 라디칼; Z는 질소 또는 인원자이며; R^{43} 은 (C1-C20)알킬 라디칼 또는 질소원자와 함께 2개의 (C1-C10)알킬로 치환된 아닐리늄 라디칼이고; p는 2 또는 3의 정수이다.

[0088] 상기 붕소계 조촉매의 바람직한 예로는 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레인, 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,4-트리플루오로페닐)보레인, 페닐비스(펜타플루오로페닐)보레인, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스

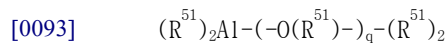
(3,4,5-트리플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,2,4-트리플루오로페닐)보레이트, 페닐비스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트를 들 수 있다. 또한 그것들의 특정 배합 예로는 페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 1,1'-디메틸페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 은 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, 디이소프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디시클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는 트리(디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 포함되고, 이 중 가장 바람직한 것은 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 리니움테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

[0089] 본 발명에서 사용되는 알루미늄 화합물은 화학식 5 또는 6의 알루미늄옥산 화합물, 화학식 7의 유기알루미늄 화합물 또는 화학식 8 또는 화학식 9의 유기알루미늄 히드로카빌옥사이드 화합물이 사용될 수 있다.

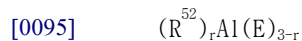
[0090] [화학식 5]



[0092] [화학식 6]



[0094] [화학식 7]



[0096] [화학식 8]



[0098] [화학식 9]



[0100] 상기 식에서, R⁵¹은 (C1-C20)알킬로서, 바람직하게는 메틸 또는 이소부틸이고, m과 q는 서로 독립적으로 5 내지 20의 정수이고; R⁵² 및 R⁵³은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이고; E는 수소원자 또는 할로젠원자이고; r은 1 내지 3의 정수이고; R⁵⁴는 (C1-C20)알킬 또는 (C6-C30)아릴이다.

[0101] 상기 알루미늄 화합물로 사용할 수 있는 구체적인 예로서, 알루미늄옥산 화합물로서 메틸알루미늄옥산, 개량메틸알루미늄옥산, 테트라이소부틸알루미늄옥산이 있고; 유기알루미늄 화합물의 예로서 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 및 트리헥실알루미늄을 포함하는 트리알킬알루미늄; 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드, 및 디헥실알루미늄클로라이드를 포함하는 디알킬알루미늄클로라이드; 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드, 및 헥실알루미늄디클로라이드를 포함하는 알킬알루미늄디클로라이드; 디메틸알루미늄하이드라이드, 디에틸알루미늄하이드라이드, 디프로필알루미늄하이드라이드, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 및 디헥실알루미늄하이드라이드를 포함하는 디알킬알루미늄하이드라이드를 들 수 있으며, 바람직하게는 트리알킬알루미늄, 보다 바람직하게는 트리에틸알루미늄 및 트리이소부틸

알루미늄이다.

- [0102] 본 발명에 따른 조촉매를 포함하는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체 제조용 전이금속 촉매 조성물에서의 전이금속 화합물과 조촉매의 비율의 바람직한 범위는 중심금속: 붕소원자: 알루미늄원자의 몰비 기준으로 1: 0.1~100: 10~1,000 이고, 보다 바람직하게는 1: 0.5~5: 10~500 이다.
- [0103] 본 발명의 다른 측면으로서 상기 전이금속 촉매 조성물을 이용한 에틸렌 중합체의 제조방법은 적절한 유기용매의 존재하에 상기의 전이금속 촉매, 조촉매, 및 에틸렌 또는 필요시 비닐계 공단량체를 접촉시켜 진행된다. 이때 전이금속 촉매와 조촉매 성분은 별도로 반응기 내에 투입하거나 또는 각 성분을 미리 혼합하여 반응기에 투입할 수 있으며, 투입 순서, 온도 또는 농도 등의 혼합조건은 별도의 제한이 없다.
- [0104] 상기 제조방법에 사용될 수 있는 바람직한 유기용매는 C3-C20의 탄화수소이며, 그 구체적인 예로는 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다.
- [0105] 구체적으로 에틸렌 단독중합체 제조시에는 단량체로서 에틸렌을 단독으로 사용하며, 본 발명에 적합한 에틸렌의 압력은 1 ~ 1000 기압이며 더욱 바람직하게는 10 ~ 150기압이다. 또한 중합반응 온도는 60°C ~ 250°C 사이에서, 바람직하기로는 80°C ~ 200°C에서 행해지는 것이 효과적이다.
- [0106] 또한 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체를 제조할 경우에는 에틸렌과 함께 공단량체로서 C3-C18의 α -올레핀을 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센, 및 1-옥타데센으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 보다 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 1-데센과 에틸렌을 공중합시킬 수 있다. 이 경우 바람직한 에틸렌의 압력 및 중합반응 온도는 상기 에틸렌 단독중합체 제조의 경우와 동일하며, 본 발명의 방법에 따라 제조된 공중합체는 보통 에틸렌 50 중량% 이상을 함유하며, 바람직하기로는 60 중량% 이상의 에틸렌을 포함하며, 더욱 바람직하기로는 60 내지 99 중량%의 범위이다.
- [0107] 상기한 바와 같이, 공단량체로 C4~C10의 α -올레핀을 사용하여 제조된 선형저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 은 0.910에서 0.940 g/cc의 밀도영역을 가지며, 0.910 g/cc 이하의 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE 또는 ULDPPE) 또는 올레핀 엘라스토머 영역까지 확장이 가능하다. 또한 본 발명에 따른 에틸렌 단독중합체 또는 공중합체 제조시 분자량을 조절하기 위해 수소를 분자량조절제로 사용할 수 있으며, 통상 80,000~500,000 범위의 중량평균분자량 (Mw)을 갖는다.
- [0108] 본 발명에서 제시된 촉매 조성물은 중합반응기 내에서 균일한 형태로 존재하기 때문에 해당 중합체의 용융점 이상의 온도에서 실시하는 용액중합공정에 적용하는 것이 바람직하다. 그러나 미국특허 제4,752,597호에 개시된 바와 같이 다공성 금속옥사이드 지지체에 상기 전이금속 촉매 및 조촉매를 지지시켜 비균일 촉매 조성물로서 슬러리 중합이나 기상 중합 공정에 이용될 수도 있다.

효 과

- [0109] 본 발명에 따른 전이금속 화합물 또는 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물은 합성 과정이 단순하여 경제적인 방법으로 용이하게 제조할 수 있으며, 또한 촉매의 열적 안정성이 뛰어나 고온에서도 높은 촉매활성을 유지하면서 다른 올레핀류와의 공중합 반응성이 좋고 고분자량의 중합체를 높은 수율로 제조할 수 있기 때문에 이미 알려진 메탈로센 및 비메탈로센계 단일활성점 촉매에 비해 상업적인 실용성이 높다. 따라서 본 발명에 따른 전이금속 촉매 조성물은 다양한 물성을 갖는 에틸렌 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0110] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범주가 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0111] 별도로 언급되는 경우를 제외하고 모든 리간드 및 촉매 합성 실험은 질소 분위기 하에서 표준 슐랭크 (Schlenk) 또는 글로브박스 기술을 사용하여 수행되었으며 반응에 사용되는 유기용매는 나트륨금속과 벤조페논 하에서 환류시켜 수분을 제거하여 사용직전 증류하여 사용하였다. 합성된 리간드 및 촉매의 ¹H-NMR 분석은 상온에서

Broker 500 MHz을 사용하여 수행하였다.

- [0112] 중합용매인 노말헥산은 분자체5A와 활성알루미늄이 충전된 관을 통과시키고 고순도의 질소로 버블링시켜 수분, 산소 및 기타 촉매독 물질을 충분히 제거시킨 후 사용하였다. 중합된 중합체는 아래에 설명된 방법에 의하여 분석되었다.
- [0113] 1. 용융흐름지수 (MI)
- [0114] ASTM D 2839에 의거하여 측정하였다.
- [0115] 2. 밀도
- [0116] ASTM D 1505에 의거, 밀도구배관을 사용하여 측정하였다.
- [0117] 3. 용융점 (Tm) 분석
- [0118] Dupont DSC2910을 이용하여 질소분위기 하에서 10℃/min의 속도로 2nd 가열조건에서 측정하였다.
- [0119] 4. 분자량 및 분자량분포
- [0120] PL Mixed-BX2+preCol이 장착된 PL210 GPC를 이용하여 135℃에서 1.0mL/min의 속도로 1,2,3-트리클로로벤젠 용매하에서 측정하였으며, PL 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 분자량을 보정하였다.
- [0121] 5. 공중합체 중의 α-올레핀 함량 (중량%)
- [0122] Bruker DRX500 핵자기공명분광기를 이용하여 125MHz에서 1,2,4 트리클로로벤젠/C₆D₆ (7/3 중량분율) 혼합용매를 사용하여 120℃에서 ¹³C-NMR 모드로 측정하였다. (참고문헌: Randal, J. C. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1980, C29, 201)
- [0123] [제조예 1]
- [0124] (디클로로)-(헵타메틸사이클로헵타디에닐)(2-(9',9'-디메틸플루오렌-2'-일)페녹시)티타늄(IV)의 합성
- [0125] 2-브로모-9,9'-디메틸플루오렌의 합성
- [0126] 1000 mL 3구 둥근 플라스크에 2-브로모플루오렌(25g, 102.0 mmol), 요오드메탄 (43.4g, 306.0 mmol)과 DMSO 300 mL를 넣고 질소 분위기하에서 교반하여 녹인다. 포타슘-티트-부톡사이드(32.1g, 285.6 mmol)를 DMSO 400 mL에 녹여 서서히 적하시킨다. 상온에서 12시간동안 교반시킨후 다시 80℃에서 1시간 동안 교반시킨 다음 상온으로 온도를 내린다. 물 1000mL와 혼합한 다음 노말헥산으로 추출한다. 유기혼합물을 증류수로 3번 씻어준 다음 무수 마그네슘 설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거한 후 회전증발기로 용매를 제거하고 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 노말헥산으로 정제하여 다시 노말헥산에서 재결정하여 흰색 고형분인 2-브로모-9,9'-디메틸플루오렌 27.0g(수율 96.9%)을 수득하였다.
- [0127] ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1.65(s, 6H), 7.35-7.39(m, 2H), 7.44-7.50(m, 2H), 7.58-7.62(m, 2H), 7.72-7.73(m, 1H) ppm
- [0128] 2-(2'-메톡시페닐)-9,9'-디메틸플루오렌의 합성
- [0129] 2-브로모-9,9'-디메틸플루오렌(27.0g, 98.8mmol), 2-메톡시페닐보로닉산 (18.0g, 118.6 mmol), 팔라듐아세테이트 (0.13g, 0.6 mmol), 트리페닐포스핀(0.94 g, 3.6 mmol) 및 인산칼륨 (40.9 g, 177.9 mmol)을 투입한 플라스크에 70 ml의 물과 150 mL의 디메톡시에탄 혼합용액을 넣고 6시간 환류시킨다. 상온으로 냉각시킨 후 염화 암모늄 수용액 (150 mL)과 200 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산으로 정제하여 고형분인 2-(2'-메톡시페닐)-9,9'-디메틸플루오렌 28.0g(수율94.0%)을 수득하였다.
- [0130] ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1.56(s, 6H), 3.88(s, 3H), 7.04-7.06(d, 1H), 7.08-7.11(t, 1H), 7.33-7.39(m, 3H), 7.43-7.45(d, 1H), 7.47-7.48(d, 1H), 7.56-7.58(d, 1H), 7.63(s, 1H), 7.76-7.840(t, 2H) ppm
- [0131] 2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)페놀의 합성

- [0132] 2-(2'-메톡시페닐)-9,9'-디메틸플루오렌 (25.0 g, 83.2 mmol)을 400 mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78°C에서 100 mL의 보론트리브로마이드(1M-메틸렌클로라이드 용액)를 적하한 후 서서히 상온으로 온도를 올려 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얼음(150 g)과 디에틸에테르(300 mL) 혼합용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고 수용액 층을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 핵산과 메틸렌클로라이드 혼합용액으로 정제하여 흰색 고형분인 2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)페놀 18.0 g(수율 75.5%)을 수득하였다.
- [0133] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.55(s, 6H), 7.04-7.07(m, 2H), 7.30-7.40(m, 4H), 7.47-7.50(m, 2H), 7.55(s, 1H), 7.78-7.80 (d, 1H), 7.85-7.87(d, 1H) ppm
- [0134] (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)페녹시)티타늄(IV)의 합성
- [0135] 2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)페놀 (5.0 g, 17.1 mmol)을 200 mL 톨루엔에 녹인 후 -78°C에서 노르말부틸리튬 (2.5M 핵산용액, 6.9 mL)을 서서히 주입한 후 상온에서 12시간 동안 교반시킨다. 반응물의 온도를 -78°C으로 내린 다음 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV)트리클로라이드(4.7 g, 16.3 mmol)를 100 mL의 톨루엔에 녹여 서서히 첨가하여, 12시간 동안 상온에서 반응을 시켰다. 반응이 완료되면 셀라이트로 필터하여 용매를 제거하고 정제된 톨루엔과 핵산으로 -35°C에서 재결정하여 여과한 후 감압 건조시켜 적색의 고체성분인 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일) 페녹시) 티타늄(IV) 5.6 g (수율 63.9%)을 얻었다.
- [0136] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1.61(s, 6H), 1.77(s, 15H), 7.03-7.05(t, 1H), 7.16-7.19(t, 1H), 7.32-7.34(m, 2H), 7.37-7.39(d, 1H), 7.42-7.44(d, 1H), 7.46-7.47(d, 1H), 7.71-7.77(m, 3H), 7.82-7.84(d, 1H) ppm
- [0137] Mass (APCI mode, m/z): 539.4
- [0138] [제조예 2]
- [0139] (클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(비스(2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)페녹시))티타늄(IV)의 합성
- [0140] 2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)페놀 (5.0 g, 17.1 mmol)을 200 mL 톨루엔에 녹인 후 -78°C에서 노르말부틸리튬 (2.5M 핵산용액, 6.9 mL)을 서서히 주입한 후 상온에서 12시간 동안 교반시킨다. 반응물의 온도를 -78°C으로 내린 다음 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV)트리클로라이드(2.3 g, 8.0 mmol)를 100 mL의 톨루엔에 녹여 서서히 첨가하여, 12시간 동안 80 °C에서 반응을 시켰다. 반응이 완료되면 셀라이트로 필터하여 용매를 제거하고 정제된 톨루엔과 핵산으로 -35°C에서 재결정하여 여과한 후 감압 건조시켜 주황색의 고체성분인 (클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(비스(2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)페녹시))티타늄(IV) 3.5 g (수율 55.8%)을 얻었다.
- [0141] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1.54(s, 6H), 1.61(s, 6H), 1.65(s, 15H), 7.01-7.04(t, 2H), 7.21-7.24(t, 2H), 7.33-7.36(m, 4H), 7.39-7.41 (t, 4H), 7.44-7.46(m, 2H), 7.65(s, 2H), 7.73-7.757(t, 2H), 7.82-7.88(m, 4H) ppm
- [0142] Mass (APCI mode, m/z): 789.3
- [0143] [제조예 3]
- [0144] (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-(9'H-플루오렌-2'-일)페녹시)티타늄(IV)의 합성
- [0145] 2-(2'-메톡시페닐)-9H-디메틸플루오렌의 합성
- [0146] 2-브로모-9H-플루오렌(10.0g, 40.8mmol), 2-메톡시페닐보로닉산 (7.4g, 49.0 mmol), 팔라듐아세테이트 (0.055g, 0.245 mmol), 트리페닐포스핀(0.44 g, 1.4 mmol) 및 인산칼륨 (2.0 g, 95.5 mmol)을 투입한 플라스크에 33 ml의 물과 100 mL의 디메톡시에탄 혼합용액을 넣고 6시간 환류시킨다. 상온으로 냉각시킨 후 염화 암모늄 수용액 (100 mL)과 150 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 핵산으로 정제하여 고형분인 2-(2'-메톡시페닐)-9H-디메틸플루오렌 10.0g(수율 90.0%)을 수득하였다.
- [0147] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 3.87(s, 3H), 3.98(s, 2H), 7.04-7.05(d, 1H), 7.07-7.10(t, 1H), 7.32-7.42(m, 4H), 7.57-7.59(d, 2H), 7.74(s, 1H), 7.83-7.86(t, 2H) ppm

- [0148] 2-(9'H-플루오렌-2'-일)페놀의 합성
- [0149] 2-(2'-메톡시페닐)-9H-디메틸플루오렌 (10.0 g, 36.7 mmol)을 200 mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78°C에서 44 mL의 보론트리브로마이드(1M-메틸렌클로라이드 용액)를 적하한 후 서서히 상온으로 온도를 올려 3시간동안 반응시켰다. 반응 후 얼음(150 g)과 디에틸에테르(200 mL) 혼합용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고 수용액 층을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카 겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산과 메틸렌클로라이드 혼합용액으로 정제하여 흰색 2-(9'H-플루오렌-2'-일)페놀 7.0 g(수율 73.8%)을 수득하였다.
- [0150] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 3.96(s, 2H), 7.00-7.02(m, 2H), 7.25-7.35(m, 3H), 7.39-7.42(t, 1H), 7.47-7.49(d, 1H), 7.56-7.58(d, 1H), 7.64(s, 1H), 7.81-7.83(d, 1H), 7.88-7.89(d, 1H) ppm
- [0151] (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-(9'H-플루오렌-2'-일)페녹시)티타늄(IV)의 합성
- [0152] 2-(9'H-플루오렌-2'-일)페놀 (4.4 g, 17.0 mmol)을 200 mL 톨루엔에 녹인 후 -78°C에서 노르말부틸리튬 (2.5M 헥산용액, 6.9 mL)을 서서히 주입한 후 상온에서 12시간 동안 교반시킨다. 반응물의 온도를 -78°C로 내린 다음 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV)트리클로라이드(4.7 g, 16.3 mmol)를 100 mL의 톨루엔에 녹여 서서히 첨가하여, 12시간 동안 상온에서 반응을 시켰다. 반응이 완료되면 셀라이트로 필터하여 용매를 제거하고 정제된 톨루엔과 헥산으로 -35°C에서 재결정하여 여과한 후 감압 건조시켜 적색의 고체성분인 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-(9'H-플루오렌-2'-일)페녹시)티타늄 (IV) 5.9 g (수율 71.0%)을 얻었다.
- [0153] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1.72(s, 15H), 3.94(s, 2H), 7.05-7.18(m, 2H), 7.36-7.38(m, 2H), 7.44-7.46(m, 2H), 7.48-7.50 (d, 1H), 7.65-7.66(d, 1H), 7.81-7.82(d, 1H), 7.86-7.87(d, 1H), 7.98(1, 1H) ppm
- [0154] Mass (APCI mode, m/z): 511.3
- [0155] [제조예 4]
- [0156] (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-tert-부틸-6-(9',9'-디메틸플루오렌-2'-일)-4-메틸페녹시)티타늄(IV)의 합성
- [0157] 9',9'-디메틸플루오렌-2'-일 보론산의 합성
- [0158] 500 mL 3구 둥근 플라스크에 2-브로모플루오렌(30g, 105.1 mmol)을 THF 250 mL에 녹인 후 -78°C에서 2.5 M-노말-부틸 리튬 헥산 용액 (44.1 mL, 110.4 mmol)을 질소 분위기하에서 서서히 적하시킨다. 상온에서 3시간 동안 교반 시킨 다음 다시 -78°C로 냉각하여 트리에틸 보레이트 (22.8, 157.7 mmol)를 서서히 적하시킨다. 상온에서 12 시간동안 교반시킨 후 2N-염산수용액 300 mL와 얼음 300g으로 만든 혼합용액에 반응물을 붓는다. 2시간 동안 교반한 다음 디에틸에테르로 추출한다. 유기혼합물을 증류수로 3번 씻어준 다음 무수 마그네슘 설페이트(MgSO_4)로 수분을 제거한 후 회전증발기로 용매를 제거하고 노말헥산과 에틸아세테이트 10:1 혼합용액에서 재결정하여 흰색 9',9'-디메틸플루오렌-2'-일 보론산 (9',9'-dimethyl-9H-fluoren-2'-ylboronic acid) 16.0g(수율 64.0%)을 수득하였다.
- [0159] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.71(s, 6H), 7.43-7.57(m, 3H), 7.88-7.96(m, 2H), 8.39-8.40(m, 2H) ppm
- [0160] 1-브로모-3-tert-부틸-2-메톡시-5메틸벤젠의 합성
- [0161] 500mL 3구 둥근 플라스크에 2-브로모-6-tert-부틸-4-메틸페놀(2-bromo-6-tert-butyl-4-methylphenol) (20.0g, 82.3mmol), 수산화칼륨 (9.7g, 164.5 mmol)과 DMSO(디메틸설폭사이드) (100 mL)을 넣고, 0°C로 온도를 내려 아이오도메탄(Iodomethane)(23.4g, 164.5 mmol)을 천천히 주입한 다음 상온에서 12시간 교반시킨다. 반응물을 ice 200g에 붓고 30분 동안 교반시킨다. 반응 혼합물에 디에틸에테르를 주입한 후 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 다음 휘발물질을 제거한 후 헥산과 디클로로메탄 혼합용액으로 재결정하여 1-브로모-3-tert-부틸-2-메톡시-5-메틸벤젠 (1-bromo-3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylbenzene) 17.5g(수율 82.8%)을 수득하였다.
- [0162] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.41(s, 9H), 2.38(s, 3H), 3.82(s, 3H), 7.04(s, 1H), 7.13(s, 1H) ppm

- [0163] 2-(3-tert-부틸-2-메톡시-5-메틸페닐)-9',9''-디메틸플루오렌의 합성
- [0164] 1-브로모-3-tert-부틸-2-메톡시-5-메틸벤젠 (9.0g, 35.0mmol), 9',9''-디메틸플루오렌-2'-일 보론산 (10.0g, 42.0 mmol), 팔라듐아세테이트 (0.024g, 0.105 mmol), 오르소-트리페닐포스핀(0.19g, 0.63 mmol) 및 인산칼륨 (14.5 g, 63.0mmol)을 투입한 플라스크에 25ml의 물과 150 mL의 디메톡시에탄 혼합용액을 넣고 6시간 환류시킨다. 상온으로 냉각시킨 후 염화 암모늄 수용액 (100 mL)과 150 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산으로 정제하여 고형분인 2-(3-tert-부틸-2-메톡시-5-메틸페닐)-9',9''-디메틸플루오렌 (2-(3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)-9',9''-dimethyl-9H-fluorene) 12.0g(수율 93.0%)을 수득하였다.
- [0165] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.47(s, 9H), 1.56 (s, 6H), 2.30(s, 3H), 3.90(s, 3H), 6.89(S, 1H), 7.23(s, 1H), 7.36-7.41(m, 3H), 7.46-7.50(m, 2H), 7.78-7.81(m, 2H) ppm
- [0166] 2-tert-부틸-6-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)-4-메틸페놀의 합성
- [0167] 2-(3-tert-부틸-2-메톡시-5-메틸페닐)-9',9''-디메틸플루오렌 (22.0g, 73.2mmol)을 500 mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78°C에서 88 mL의 보론티리브로마이드(1M-메틸렌클로라이드 용액)를 적하한 후 서서히 상온으로 온도를 올려 3 시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얼음(200 g)과 디에틸에테르(300 mL) 혼합용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고 수용액 층을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산과 메틸렌클로라이드 혼합용액으로 정제하여 흰색 고형분인 2-tert-부틸-6-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)-4-메틸페놀(2-tert-butyl-6-(9',9''-dimethyl-9H-fluorenyl)-4-methylphenol) 18.0 g(수율 85.9%)을 수득하였다.
- [0168] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.53(s, 9H), 1.60(s, 6H), 2.23(s, 3H), 4.70(s, 1H (-OH)), 6.69(s, 1H), 7.32-7.40(m, 4H), 7.42(s, 1H), 7.47-7.49(d, 1H), 7.77-7.78(d, 1H) ppm
- [0169] (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-tert-부틸-6-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)-4-메틸페녹시)티타늄(IV)의 합성
- [0170] 2-tert-부틸-6-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)-4-메틸페놀 (5.0 g, 14.0 mmol)을 200 mL 톨루엔에 녹인후 -78°C에서 노르말부틸리튬 (2.5M 헥산용액, 5.6 mL)을 서서히 주입한 후 상온에서 12시간 동안 교반시킨다. 반응물의 온도를 -78°C으로 내린다음 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV)트리클로라이드(4.7 g, 13.3 mmol)를 100 mL의 톨루엔에 녹여 서서히 첨가하여, 12시간 동안 상온에서 반응을 시켰다. 반응이 완료되면 셀라이트로 필터하여 용매를 제거하고 정제된 톨루엔과 헥산으로 -35°C에서 재결정하여 여과한 후 감압 건조시켜 적색의 고체성분인 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-tert-부틸-6-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)-4-메틸페녹시)티타늄(IV) 5.5g (수율 66.7%)을 얻었다.
- [0171] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1.51(s, 6H), 1.70(s, 9H), 2.10(s, 15H), 2.42(s, 3H), 7.30-7.39(m, 5H), 7.50-7.52(d, 1H), 7.59-7.60(s, 1H), 7.73-7.77(m, 2H) ppm
- [0172] Mass (APCI mode, m/z): 609.5
- [0173] 실시예 1
- [0174] 회분식중합장치를 사용하여 다음과 같이 에틸렌과 1-옥텐과의 공중합을 수행하였다.
- [0175] 충분히 건조 후 질소로 치환시킨 2000 mL 용량의 스테인레스스틸 반응기에 시클로헥산 1140 mL와 1-옥텐 60 mL를 넣은 다음 개량 메틸알루미늄-7 (Akzo Nobel사, modified MAO-7, 7 wt% Al Isopar 용액) 54.2 mM 톨루엔 용액 11.1 mL를 반응기에 투입하였다. 이후 반응기의 온도를 140 °C까지 가열한 다음 제조예 1에서 합성한 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일) 페녹시) 티타늄(IV) (5 mM 톨루엔 용액) 0.4 mL와 0.6 mL의 트리페닐메틸리튬테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 (99%, Boulder Scientific) 10 mM 톨루엔 용액을 순차적으로 투입한 다음 에틸렌으로 반응기내의 압력을 30 kg/cm²까지 채운 후 연속적으로 공급하여 중합되도록 하였다. 반응시간 1분 동안 최대온도 176°C까지 도달하였고, 1분이 지나면 100mL의 10vol%

염산수용액 함유한 에탄올을 투입하여 중합을 종료시킨 다음 1.5 L의 에탄올로 1 시간 동안 교반한 후 반응생성물을 여과, 분리하였다. 회수된 반응생성물을 60℃의 진공오븐에서 8시간 동안 건조시킨 결과 45.9 g의 중합체가 얻어졌다. 중합체의 용융점은 90.3℃, 멜트인덱스는 17.3, 밀도는 0.8932 g/cc이었으며, 겔크로마토그래피에 의한 분석시 중량평균분자량(Mw)이 47,400 g/mol, 분자량분포(Mw/Mn)가 2.71이었고, 1-옥텐 함량 18.5 중량%이었다.

[0176] 실시예 2

[0177] 회분식중합장치를 사용하여 다음과 같이 에틸렌과 1-옥텐과의 공중합을 수행하였다.

[0178] 충분히 건조 후 질소로 치환시킨 2000 mL 용량의 스테인레스스틸 반응기에 시클로헥산 1140 mL와 1-옥텐 60 ml를 넣은 다음 개량 메틸알루미늄-7 (Akzo Nobel사, modified MAO-7, 7 wt% Al Isopar 용액) 54.2 mM 톨루엔 용액 11.1 mL를 반응기에 투입하였다. 이후 반응기의 온도를 140 ℃까지 가열한 다음 제조예 2에서 합성한 (클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(비스(2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)페녹시)) 티타늄(IV) (5 mM 톨루엔 용액) 0.4 mL와 0.6 mL의 트리페닐메틸리니움테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 (99%, Boulder Scientific) 10.0 mM 톨루엔 용액을 순차적으로 투입한 다음 에틸렌으로 반응기내의 압력을 30 kg/cm²까지 채운 후 연속적으로 공급하여 중합되도록 하였다. 반응시간 1분 동안 최대온도 1℃까지 도달하였고, 1분이 지나면 100mL의 10vol% 염산수용액 함유한 에탄올을 투입하여 중합을 종료시킨 다음 1.5 L의 에탄올로 1 시간 동안 교반한 후 반응생성물을 여과, 분리하였다. 회수된 반응생성물을 60℃의 진공오븐에서 8시간 동안 건조시킨 결과 38.0 g의 중합체가 얻어졌다. 중합체의 용융점은 91.5℃, 멜트인덱스는 22.0, 밀도는 0.8944 g/cc이었으며, 겔크로마토그래피에 의한 분석시 중량평균분자량(Mw)이 51,200 g/mol, 분자량분포(Mw/Mn)가 2.26이었고, 1-옥텐 함량 17.9 중량%이었다.

[0179] 실시예 3

[0180] 회분식중합장치를 사용하여 다음과 같이 에틸렌과 1-옥텐과의 공중합을 수행하였다.

[0181] 충분히 건조 후 질소로 치환시킨 200 mL 용량의 스테인레스스틸 반응기에 시클로헥산 91 mL와 1-옥텐 8 ml를 넣은 다음 개량 메틸알루미늄-7 (Akzo Nobel사, modified MAO-7, 7 wt% Al Isopar 용액) 54.17 mM 톨루엔 용액 5.5 mL를 반응기에 투입하였다. 이후 반응기의 온도를 140 ℃까지 가열한 다음 제조예 3에서 합성한 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-(9'H-플루오렌-2'-일)페녹시)티타늄 (IV) (5 mM 톨루엔 용액) 0.98 mL와 0.74 mL의 트리페닐메틸리니움테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 (99%, Boulder Scientific) 4.07mM 톨루엔 용액을 순차적으로 투입한 다음 에틸렌으로 반응기내의 압력을 30 kg/cm²까지 채운 후 연속적으로 공급하여 중합되도록 하였다. 반응시간 1분 동안 최대온도 166.5℃까지 도달하였고, 1분이 지나면 10mL의 10vol% 염산수용액 함유한 에탄올을 투입하여 중합을 종료시킨 다음 150 mL의 에탄올로 1 시간 동안 교반한 후 반응생성물을 여과, 분리하였다. 회수된 반응생성물을 60℃의 진공오븐에서 8시간 동안 건조시킨 결과 4.5 g의 중합체가 얻어졌다. 중합체의 용융점은 79.9℃, 멜트인덱스는 73, 밀도는 0.8823 g/cc이었으며, 1-옥텐 함량 23.2 중량%이었다.

[0182] 실시예 4 내지 실시예 8

[0183] 연속식중합장치를 사용하여 다음과 같이 에틸렌과 1-옥텐과의 공중합을 수행하였다.

[0184] 단일 활성점 촉매로서 제조예 1에서 합성된 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일) 페녹시) 티타늄(IV) 가 사용되었다. 촉매 사용량은 표1에 나타난 것과 같다. Ti는 단일 활성점 촉매, Al은 조촉매인 트리이소부틸알루미늄, B는 트리페닐메틸리니움테트라키스펜타플루오르페닐 보레이트를 각각 나타낸다. 촉매는 톨루엔에 0.2 g/l 의 농도로 용해시켜 주입하였고, 공단량체로 1-옥텐을 사용하여 합성을 실시하였다. 반응기의 전환률은 반응 후 공정 스트림의 개스크로마토그래피 분석을 통해 측정하였다. 분자량은 단일 활성점 촉매의 경우 반응기 온도 및 1-옥텐 함량의 함수로 제어하였고, 아래 표 1에 그 조건이 나와 있다.

[0185] [표 1]

구 분	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
총 용액 유량(kg/h)	5	5	5	5	5
에틸렌투입량(w%)	10	10	10	10	10
1-옥텐 투입비 (1-옥텐/에틸렌)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ti 투입량 ($\mu\text{mol/kg}$)	6	5	4	3	2.5
Al/Ti 비	30	35	44	58	58
B/Ti 비	3	3	3	3	3
반응온도 (°C)	151.6	151.2	152.0	149.8	152.2
전환율 (%)	97.0	95.6	92.4	88.8	80.6
MI	20.12	17.12	10.12	6.17	4.39
밀도	0.8872	0.8976	0.8990	0.9003	0.9006

-Ti: 단일 활성점 촉매 중의 Ti를 의미한다.

-Al: 조촉매 트리이소부틸알루미늄을 나타낸다.

-B: 조촉매 트리페닐메틸리니움테트라키스펜타플루오르페닐보레이트를 나타낸다.

[0186]

[0187] 실시예 9

[0188] 회분식중합장치를 사용하여 다음과 같이 에틸렌과 1-옥텐과의 공중합을 수행하였다.

[0189] 충분히 건조 후 질소로 치환시킨 200 mL 용량의 스테인레스스틸 반응기에 시클로헥산 91 mL와 1-옥텐 8 mL를 넣은 다음 개량 메틸알루미늄-7 (Akzo Nobel사, modified MAO-7, 7 wt% Al Isopar 용액) 54.17 mM 톨루엔 용액 5.5 mL를 반응기에 투입하였다. 이후 반응기의 온도를 140 °C까지 가열한 다음 제조예 4에서 합성한 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-tert-부틸-6-(9',9''-디메틸플루오렌-2'-일)-4-메틸페녹시)티타늄(IV) (5 mM 톨루엔 용액) 0.98 mL와 0.74 mL의 트리페닐메틸리니움테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 (99%, Boulder Scientific) 4.07mM 톨루엔 용액을 순차적으로 투입한 다음 에틸렌으로 반응기내의 압력을 30 kg/cm²까지 채운 후 연속적으로 공급하여 중합되도록 하였다. 반응시간 1분 동안 최대온도 168.5°C까지 도달하였고, 1분이 지나면 10mL의 10vol% 염산수용액 함유한 에탄올을 투입하여 중합을 종료시킨 다음 150 mL의 에탄올로 1 시간 동안 교반한 후 반응생성물을 여과, 분리하였다. 회수된 반응생성물을 60°C의 진공오븐에서 8시간 동안 건조시킨 결과 4.8 g의 중합체가 얻어졌다. 중합체의 용융점은 70.2 °C, 멜트인덱스는 65, 밀도는 0.8801 g/cc이었으며, 1-옥텐 함량 23.0 중량%이었다.

[0190] 상기의 실시예들로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 98은 고온(140°C 이상)의 조건하에서도 큰 중량평균분자량을 갖는 중합체들을 작은 분자량 분포로 생산할 수 있었다. 특히, 에틸렌과 1-옥텐으로 저밀도의 공중합체를 성공적으로 얻을 수 있었다.

[0191] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.