



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월18일
 (11) 등록번호 10-1846412
 (24) 등록일자 2018년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 4/6592 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
 C08F 210/02 (2006.01) C08F 4/14 (2006.01)
 C08F 4/642 (2006.01) C08F 4/646 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08F 4/6592 (2013.01)
 C08F 2/38 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0164937
 (22) 출원일자 2016년12월06일
 심사청구일자 2016년12월06일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20160244535 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한화케미칼 주식회사
 서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)
 (72) 발명자
이현승
 대전광역시 유성구 학하남로 10, 206동 402호 (계산동, 오투그란데 미학)
박나영
 서울특별시 양천구 월정로 306, 102동 803호 (신월동, 수명산 SK VIEW)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 14 항

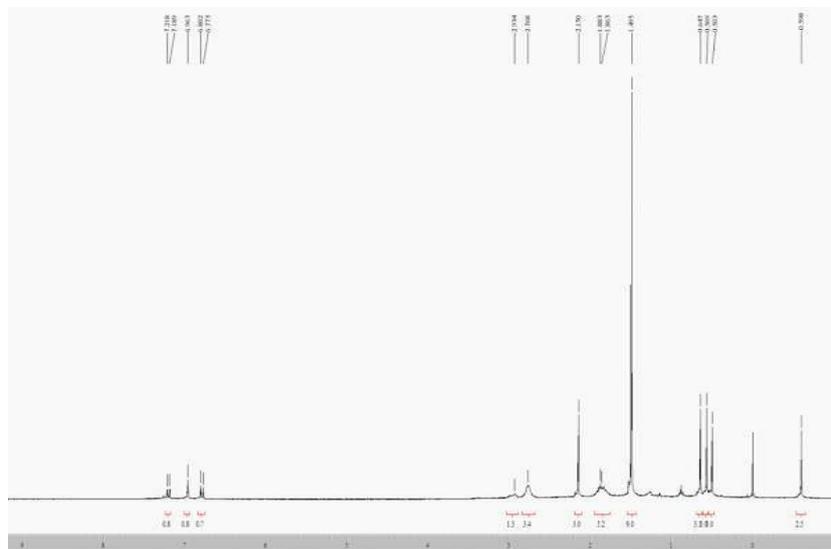
심사관 : 금보라

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물, 이를 포함하는 올레핀 중합 촉매 및 이를 이용하여 중합된 폴리올레핀**

(57) 요약

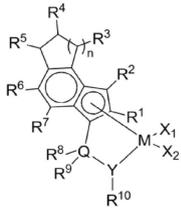
올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물, 이를 포함하는 올레핀 중합 촉매 및 이를 이용하여 중합된 폴리올레핀이
 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1

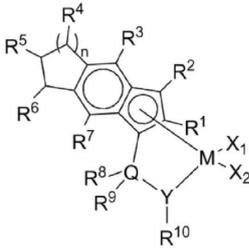


제공된다. 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물은 하기 화학식 A1 또는 B1으로 표현된다.

<화학식 A1>



<화학식 B1>



(상기 화학식 A1 및 B1에서 서로 독립적으로, n은 1 내지 4이고, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이며, Q는 실리콘(Si) 또는 탄소(C)이고, Y는 질소(N), 인(P), 산소(O) 또는 황(S)이며, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이다)

(52) CPC특허분류

C08F 210/02 (2013.01)

C08F 4/14 (2013.01)

C08F 4/6428 (2013.01)

C08F 4/6465 (2013.01)

(72) 발명자

박성연

서울특별시 성북구 종암로24가길 53, 106동 1417호
(종암동, SK아파트)

양희주

전라남도 순천시 북정2길 105 (매곡동)

윤성철

대전광역시 유성구 엑스포로123번길 65-38, 503동
602호 (도룡동, 스마트시티주상복합아파트)

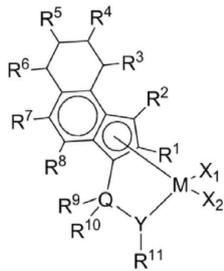
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 A2 또는 B2로 표현되는 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물.

<화학식 A2>



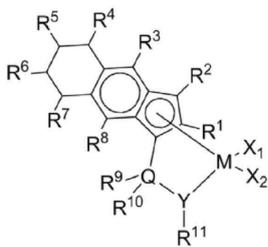
(상기 화학식 A2에서 M은 티타늄이고, Q는 실리콘이며, Y는 질소이고,

X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 C₁₋₂₀ 알킬이며,

R¹ 및 R⁹ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고,

R² 내지 R⁸은 각각 수소이다)

<화학식 B2>



(상기 화학식 B2에서 M은 티타늄이고, Q는 실리콘이며, Y는 질소이고,

X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 C₁₋₂₀ 알킬이며,

R¹ 및 R⁹ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고,

R² 내지 R⁸은 각각 수소이다)

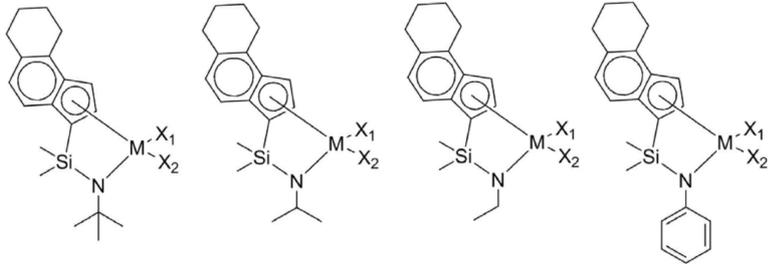
청구항 2

삭제

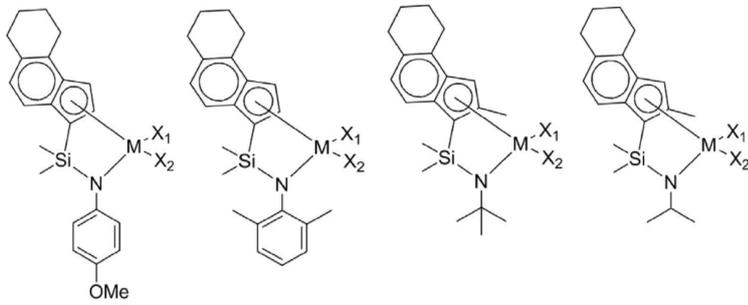
청구항 3

제1항에 있어서,

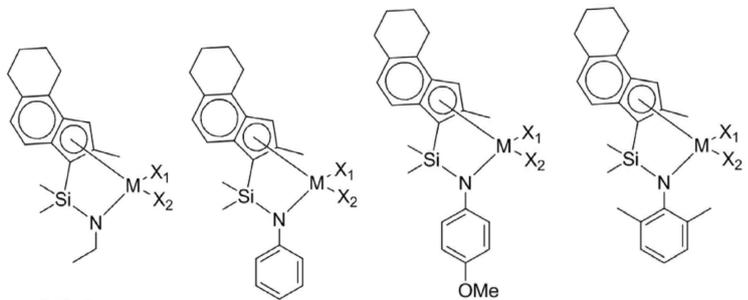
상기 화학식 A2는 하기 화학식 a-1 내지 a-24 중 하나인 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물.



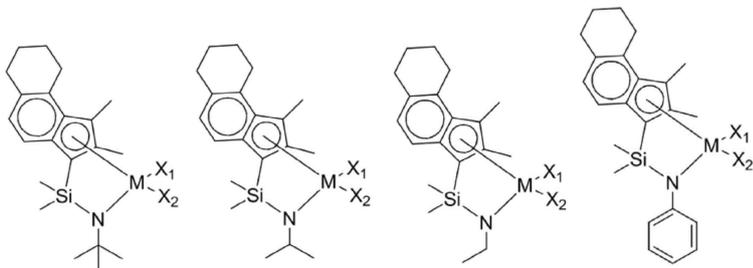
<화학식 a-1> <화학식 a-2> <화학식 a-3> <화학식 a-4>



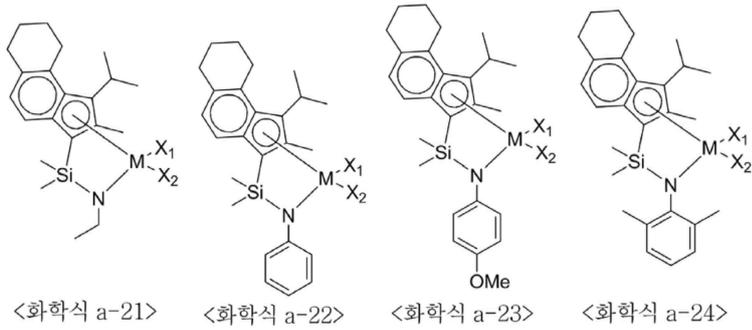
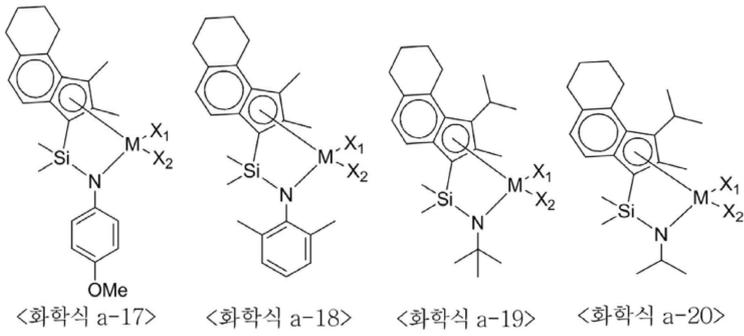
<화학식 a-5> <화학식 a-6> <화학식 a-7> <화학식 a-8>



<화학식 a-9> <화학식 a-10> <화학식 a-11> <화학식 a-12>



<화학식 a-13> <화학식 a-14> <화학식 a-15> <화학식 a-16>



(상기 화학식 a-1 내지 a-24에서 각각 독립적으로,

M은 티타늄이고, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로겐 또는 C₁₋₂₀ 알킬이다)

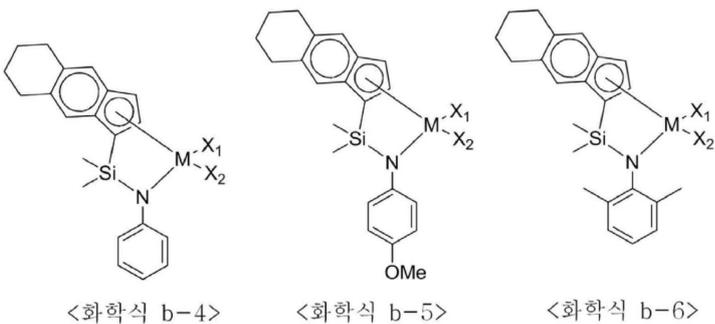
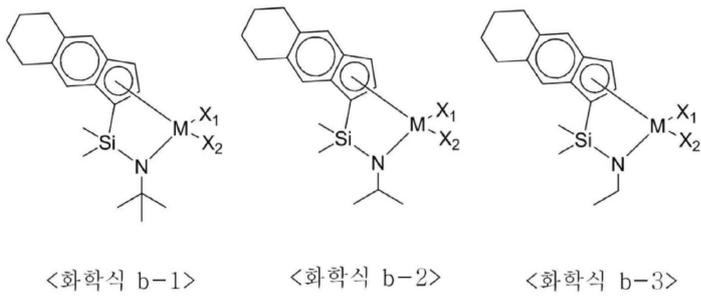
청구항 4

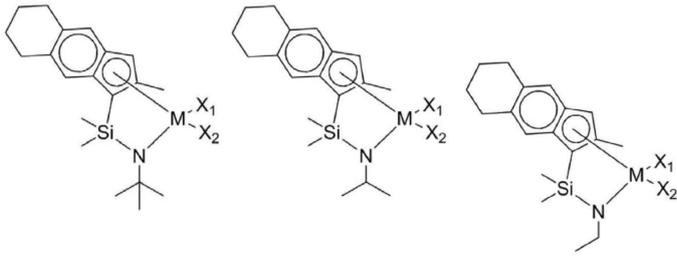
삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 B2는 하기 화학식 b-1 내지 b-24 중 하나인 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물.

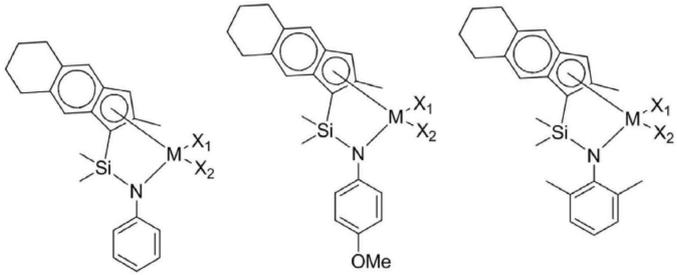




<화학식 b-7>

<화학식 b-8>

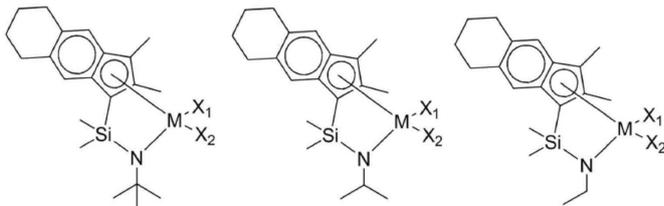
<화학식 b-9>



<화학식 b-10>

<화학식 b-11>

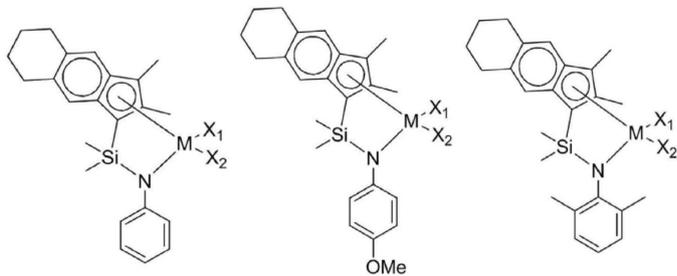
<화학식 b-12>



<화학식 b-13>

<화학식 b-14>

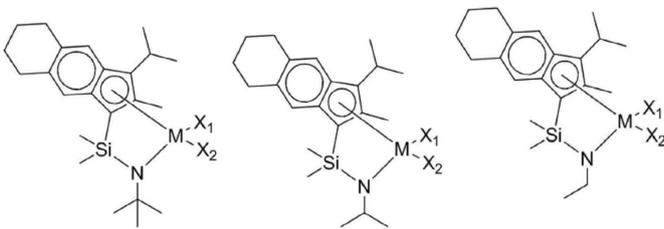
<화학식 b-15>



<화학식 b-16>

<화학식 b-17>

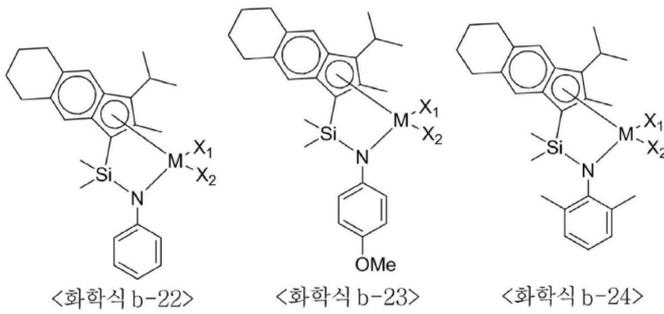
<화학식 b-18>



<화학식 b-19>

<화학식 b-20>

<화학식 b-21>



(상기 화학식 b-1 내지 b-24에서 각각 독립적으로,

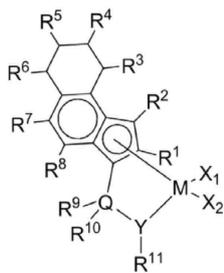
M은 티타늄이고, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로겐 또는 C₁₋₂₀ 알킬이다)

청구항 6

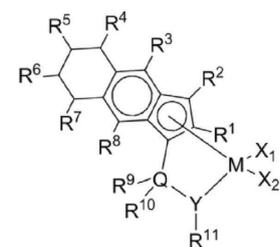
하기 화학식 A2로 표현되는 화합물 및 하기 화학식 B2로 표현되는 화합물 중 하나 이상을 포함하는 주촉매 화합물; 및

조촉매 화합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매.

<화학식 A2>



<화학식 B2>



(상기 화학식 A2 및 B2에서 서로 독립적으로,

M은 티타늄이고, Q는 실리콘이며, Y는 질소이고,

X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로겐 또는 C₁₋₂₀ 알킬이며,

R¹ 및 R⁰ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고,

R² 내지 R⁸은 각각 수소이다)

청구항 7

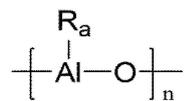
삭제

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 조촉매 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 화학식 3로 표현되는 화합물 중 하나 이상을 포함하는 올레핀 중합 촉매.

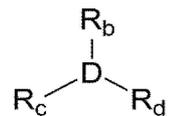
<화학식 1>



(상기 화학식 1에서 n은 2 이상의 정수이고,

R_a는 수소, 할로젠 라디칼, C₁₋₂₀ 하이드로카르빌 라디칼 또는 할로겐으로 치환된 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌 라디칼이다)

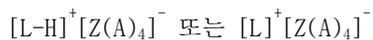
<화학식 2>



(상기 화학식 2에서 D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고,

R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로젠 라디칼, C₁₋₂₀의 하이드로카르빌 라디칼 또는 할로겐으로 치환된 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌 라디칼이다)

<화학식 3>



(상기 화학식 3에서 L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고,

[L-H]⁺ 및 [L]⁺는 브뢴스테드 산이며,

Z는 13족 원소이고,

A는 각각 독립적으로 하나 이상의 수소 원자가 할로젠, C₁₋₂₀ 하이드로카르빌, C₁₋₂₀ 알콕시 또는 C₆₋₂₀ 아릴옥시 라디칼로 치환되거나 비치환된 C₆₋₂₀ 아틸 또는 C₁₋₂₀ 알킬이다)

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 주촉매 화합물은 상기 화학식 A2의 화합물과 상기 화학식 B2의 화합물의 혼합물인 올레핀 중합 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 화학식 A2의 화합물이 상기 화학식 B2의 화합물보다 물 기준 함량이 높은 올레핀 중합 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 화학식 A2의 화합물과 상기 화학식 B2의 화합물의 몰비율은 2~4:1인 올레핀 중합 촉매.

청구항 12

올레핀계 단량체가 제6항 및 제8항 내지 제11항 중 어느 한 항의 올레핀 중합 촉매 하에 중합되어 형성된 폴리올레핀.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 올레핀계 단량체는 C₂₋₂₀ 알파-올레핀(α-olefin), C₁₋₂₀ 디올레핀(diolefin), C₃₋₂₀ 사이클로올레핀(cyclo-olefin) 및 C₃₋₂₀ 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 폴리올레핀.

청구항 14

제12항에 있어서,

분자량이 250,000Mw 이상인 폴리올레핀.

청구항 15

제12항에 있어서,

밀도가 0.908g/cm³ 이하인 폴리올레핀.

청구항 16

제12항에 있어서,

녹는점이 98℃ 이하인 폴리올레핀.

청구항 17

제12항에 있어서,

에틸렌과 1-옥텐이 공중합되어 형성된 폴리올레핀.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물, 이를 포함하는 올레핀 중합 촉매 및 이를 이용하여 중합된 폴리올레핀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 올레핀을 중합하는데 이용되는 촉매의 하나인 메탈로센 촉매는 전이금속 또는 전이금속 할로젠 화합물에 사이클로펜타디에닐기, 인데닐기, 사이클로헥타디에닐기 등의 리간드가 배위 결합된 화합물로서 샌드위치 구조를 기본적인 형태로 갖는다.

[0003] 메탈로센 촉매는 상기 메탈로센 화합물과 메틸알루미늄옥산 등의 조촉매를 포함하여 구성되는 단일 활성점 촉매(single-site catalyst)로서, 상기 메탈로센 촉매로 중합된 고분자는 분자량 분포가 좁고 공단량체의 분포가 균일하며, 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매에 비해 공중합 활성도가 높다.

[0004] 다만, 여전히 상업적으로 이용하기에는 많은 어려움이 있기 때문에, 100℃ 이상의 고온에서도 높은 활성, 높은 공중합성을 가지는 촉매 개발 및 경제성을 바탕으로 한 제조 기술이 요구된다.

발명의 내용

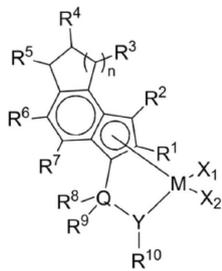
해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물과 이를 포함하여 고온에서도 높은 활성, 공중합성을 갖는 올레핀 중합 촉매 및 이를 이용하여 중합됨으로써 저밀도, 고분자량 등의 우수한 물성을 갖는 폴리올레핀을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 또 다른 목적은 올레핀 중합 성능 대비 제조 단가를 절감할 수 있는 전이금속 화합물의 혼합물을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

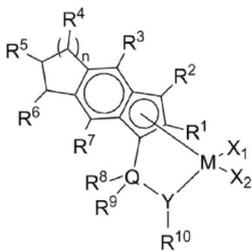
[0008] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물은 하기 화학식 A1 또는 B1으로 표현된다.

[0009] <화학식 A1>



[0010]

[0011] <화학식 B1>

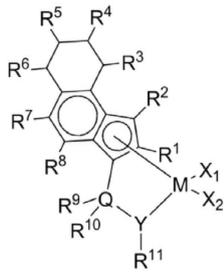


[0012]

[0013] 상기 화학식 A1 및 B1에서 서로 독립적으로, n은 1 내지 4이고, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이며, Q는 실리콘(Si) 또는 탄소(C)이고, Y는 질소(N), 인(P), 산소(O) 또는 황(S)이며, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이다.

[0014] 상기 화학식 A1은 하기 화학식 A2일 수 있다.

[0015] <화학식 A2>



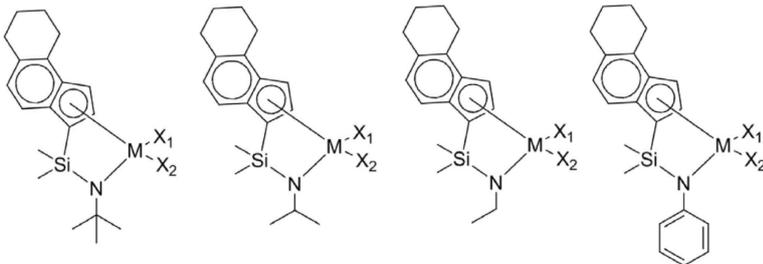
[0016]

[0017]

상기 화학식 A2에서 M은 티타늄이고, Q는 실리콘이며, Y는 질소이고, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 C₁₋₂₀ 알킬이며, R¹ 및 R⁹ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고, R² 내지 R⁸은 각각 수소일 수 있다.

[0018]

상기 화학식 A1은 하기 화학식 a-1 내지 a-24 중 하나일 수 있다.



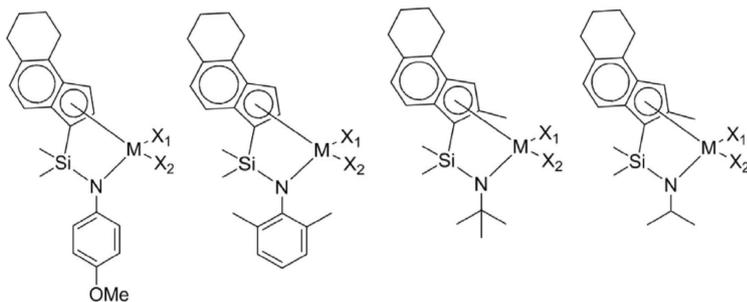
<화학식 a-1>

<화학식 a-2>

<화학식 a-3>

<화학식 a-4>

[0019]



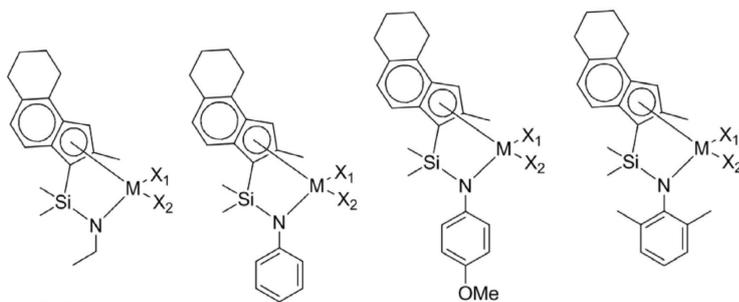
<화학식 a-5>

<화학식 a-6>

<화학식 a-7>

<화학식 a-8>

[0020]



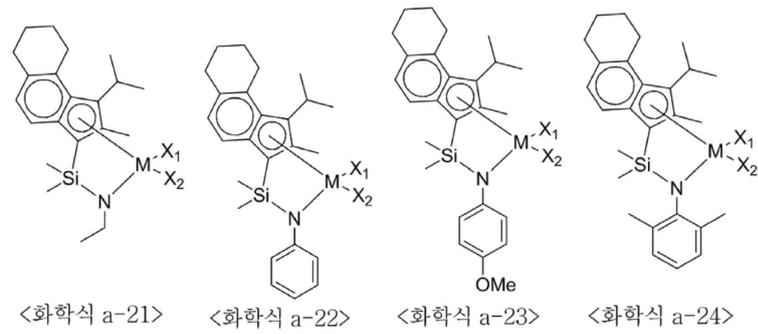
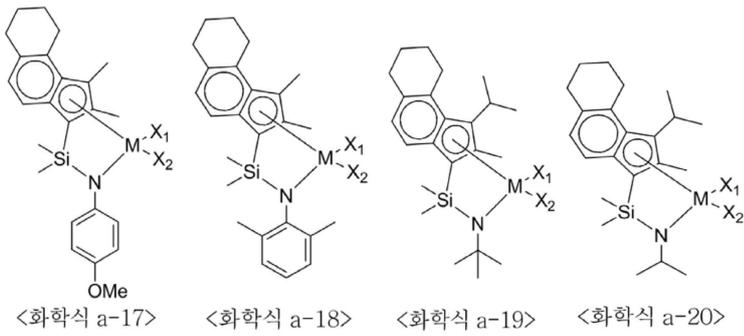
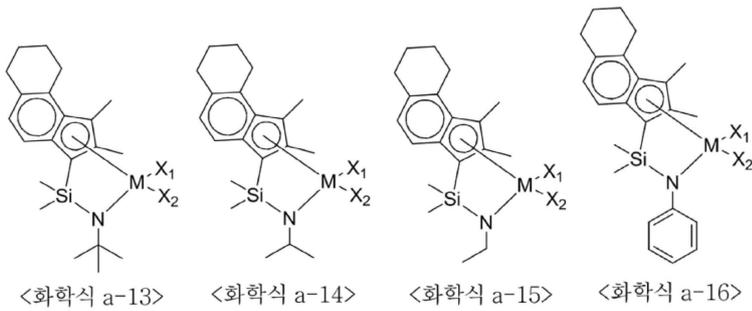
<화학식 a-9>

<화학식 a-10>

<화학식 a-11>

<화학식 a-12>

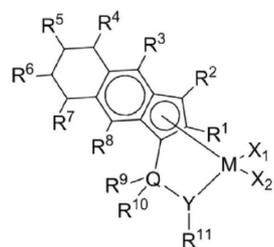
[0021]



[0025] 상기 화학식 a-1 내지 a-24에서 각각 독립적으로, M은 티타늄이고, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로겐 또는 C₁₋₂₀ 알킬일 수 있다.

[0026] 상기 화학식 B1은 하기 화학식 B2일 수 있다.

[0027] <화학식 B2>

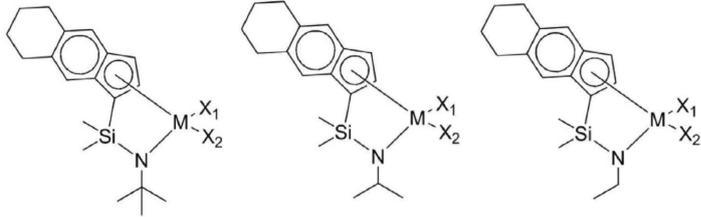


[0028]

[0029] 상기 화학식 B2에서 M은 티타늄이고, Q는 실리콘이며, Y는 질소이고, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로겐 또는 C₁₋₂₀ 알킬이며, R¹ 및 R⁹ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비

치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고, R² 내지 R⁸은 각각 수소일 수 있다.

[0030] 상기 화학식 B1은 하기 화학식 b-1 내지 b-24 중 하나일 수 있다.

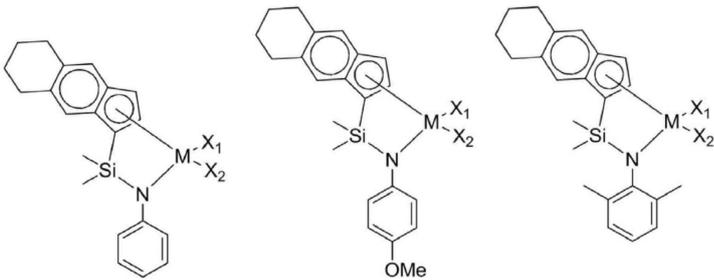


<화학식 b-1>

<화학식 b-2>

<화학식 b-3>

[0031]

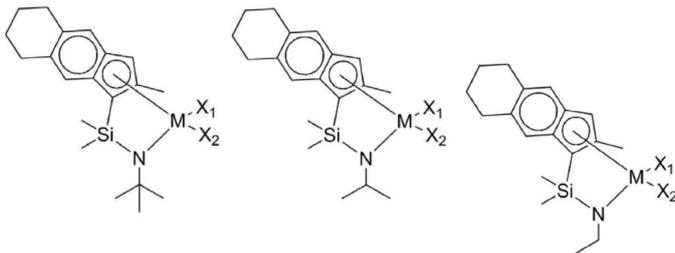


<화학식 b-4>

<화학식 b-5>

<화학식 b-6>

[0032]

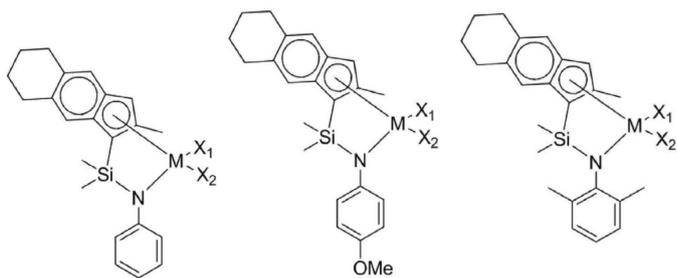


<화학식 b-7>

<화학식 b-8>

<화학식 b-9>

[0033]

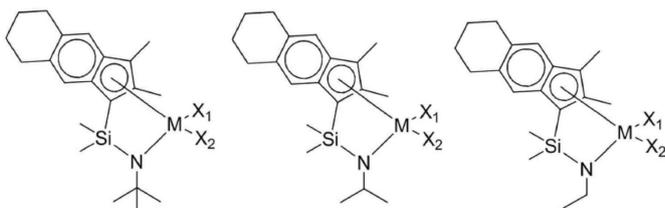


<화학식 b-10>

<화학식 b-11>

<화학식 b-12>

[0034]

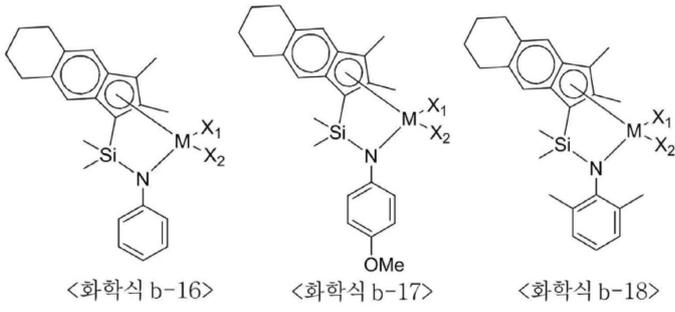


<화학식 b-13>

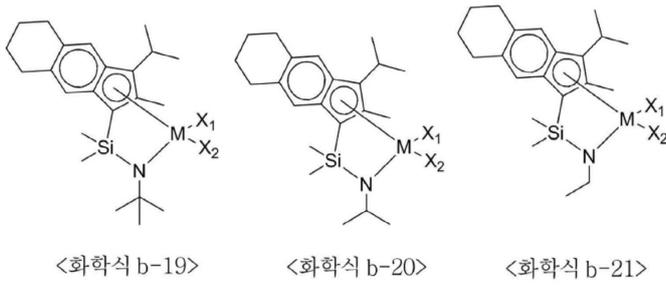
<화학식 b-14>

<화학식 b-15>

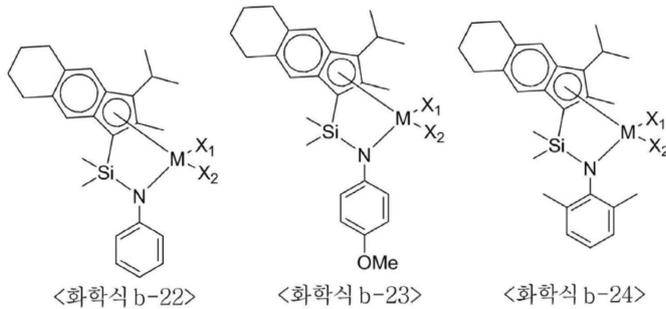
[0035]



[0036]



[0037]



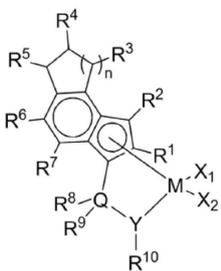
[0038]

[0039] 상기 화학식 b-1 내지 b-24에서 각각 독립적으로, M은 티타늄이고, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로겐 또는 C₁₋₂₀ 알킬일 수 있다.

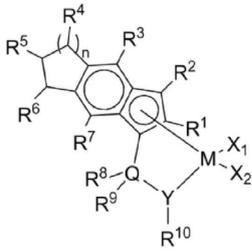
[0040] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 올레핀 중합 촉매는 하기 화학식 A1로 표현되는 화합물 및 하기 화학식 B1로 표현되는 화합물 중 하나 이상을 포함하는 주촉매 화합물 및 조촉매 화합물을 포함한다.

[0041] <화학식 A1>

[0042]



[0043] <화학식 B1>

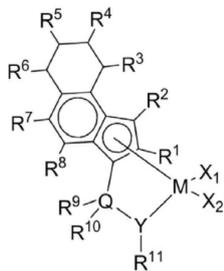


[0044]

[0045] 상기 화학식 A1 및 B1에서 서로 독립적으로, n은 1 내지 4이고, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이며, Q는 실리콘(Si) 또는 탄소(C)이고, Y는 질소(N), 인(P), 산소(O) 또는 황(S)이며, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이다.

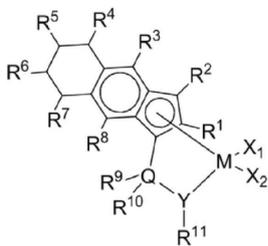
[0046] 상기 화학식 A1은 하기 화학식 A2이고, 상기 화학식 B1은 하기 화학식 B2일 수 있다.

[0047] <화학식 A2>



[0048]

[0049] <화학식 B2>

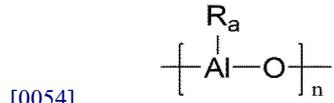


[0050]

[0051] 상기 화학식 A2 및 B2에서 서로 독립적으로, M은 티타늄이고, Q는 실리콘이며, Y는 질소이고, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 C₁₋₂₀ 알킬이며, R¹ 및 R⁹ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고, R² 내지 R⁸은 각각 수소일 수 있다.

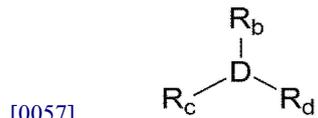
[0052] 상기 조촉매 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 화학식 3로 표현되는 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0053] <화학식 1>



[0055] 상기 화학식 1에서 n은 2 이상의 정수이고, R_a는 수소, 할로젠 라디칼, C₁₋₂₀ 하이드로카르빌 라디칼 또는 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌 라디칼일 수 있다.

[0056] <화학식 2>



[0058] 상기 화학식 2에서 D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로젠 라디칼, C₁₋₂₀의 하이드로카르빌 라디칼 또는 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌 라디칼일 수 있다.

[0059] <화학식 3>



[0061] 상기 화학식 3에서 L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]⁺ 및 [L]⁺는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 하나 이상의 수소 원자가 할로젠, C₁₋₂₀ 하이드로카르빌, C₁₋₂₀ 알콕시 또는 C₆₋₂₀ 아릴옥시 라디칼로 치환되거나 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 또는 C₁₋₂₀ 알킬일 수 있다.

[0062] 상기 주촉매 화합물은 상기 화학식 A1의 화합물과 상기 화학식 B1의 화합물의 혼합물일 수 있다.

[0063] 상기 화학식 A1의 화합물이 상기 화학식 B1의 화합물보다 물 기준 함량이 높을 수 있다.

[0064] 상기 화학식 A1의 화합물과 상기 화학식 B1의 화합물의 몰비율은 2~4:1일 수 있다.

[0065] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 폴리올레핀은 올레핀계 단량체가 상술한 올레핀 중합 촉매 하에 중합되어 형성된다.

[0066] 상기 올레핀계 단량체는 C₂₋₂₀ 알파-올레핀(α-olefin), C₁₋₂₀ 디올레핀(diolefin), C₃₋₂₀ 사이클로올레핀(cyclo-olefin) 및 C₃₋₂₀ 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0067] 상기 폴리올레핀은 분자량이 250,000Mw 이상일 수 있다.

[0068] 상기 폴리올레핀은 밀도가 0.908g/cm³ 이하일 수 있다.

[0069] 상기 폴리올레핀은 녹는점이 98℃ 이하일 수 있다.

[0070] 상기 폴리올레핀은 에틸렌과 1-옥텐이 공중합되어 형성된 것일 수 있다.

[0071] 기타 실시예의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0072] 본 발명의 실시예들에 의하면 적어도 다음과 같은 효과가 있다.

[0073] 본 발명의 전이금속 화합물을 포함하여 고온에서도 높은 활성 및 공중합성을 갖는 올레핀 중합 촉매를 제조할 수 있으며, 이를 이용하여 중합된 폴리올레핀은 저밀도, 고분자량 등의 우수한 물성을 가질 수 있다.

[0074] 나아가, 리간드의 별도 분리 없이 제조된 전이금속 화합물의 혼합물을 그대로 이용함으로써, 올레핀 중합 성능

대비 제조 단가를 절감할 수 있다.

[0075] 본 발명의 실시예들에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0076] 도 1은 화학식 A3로 표현되는 화합물인 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[*a*]나프탈렌-3-일)디메틸 티타늄의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

도 2는 화학식 A3로 표현되는 화합물인 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[*a*]나프탈렌-3-일)디메틸 티타늄과 화학식 B3로 표현되는 화합물인 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[*b*]나프탈렌-1-일)디메틸 티타늄의 혼합물(3:1 몰비율)의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

도 3은 화학식 B3로 표현되는 화합물인 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[*b*]나프탈렌-1-일)디메틸 티타늄의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

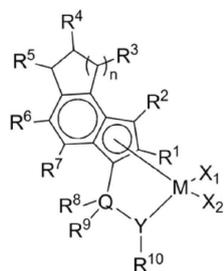
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0078] 본 명세서에서, 용어 "C_{A-B}"는 "탄소수가 A 이상이고 B 이하"인 것을 의미하고, 용어 "A 내지 B"는 "A 이상이고 B 이하"인 것을 의미하며, 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환된"은 "탄화수소 화합물 또는 탄화수소 유도체의 적어도 하나의 수소가 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐으로 치환된" 것을 의미하고, "비치환된"은 "탄화수소 화합물 또는 탄화수소 유도체의 적어도 하나의 수소가 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐으로 치환되지 않은" 것을 의미한다.

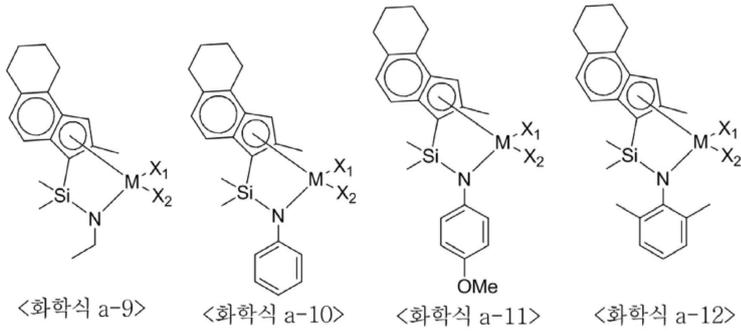
[0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물은 하기 화학식 A1으로 표현될 수 있다.

[0080] <화학식 A1>

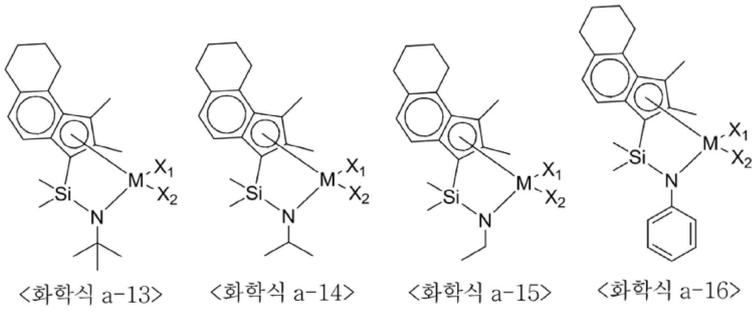


[0081]

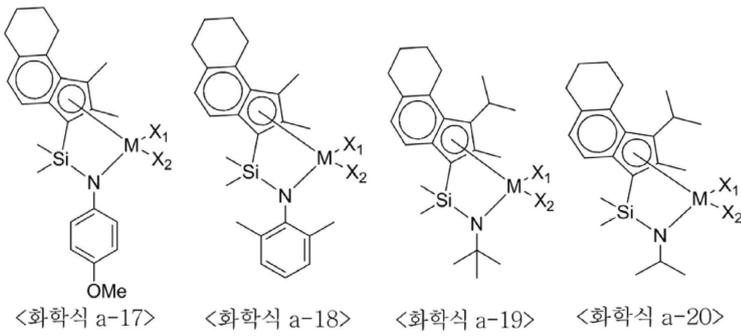
[0082] 상기 화학식 A1에서 n은 1 내지 4이고, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이며, Q는 실리콘(Si) 또는 탄소(C) 등의 14족 원소이고, Y는 질소(N) 또는 인(P) 등의 15족 원소이거나 R¹⁰이 비치환될 경우 산소(O) 또는 황(S) 등의 16족 원소이며, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환



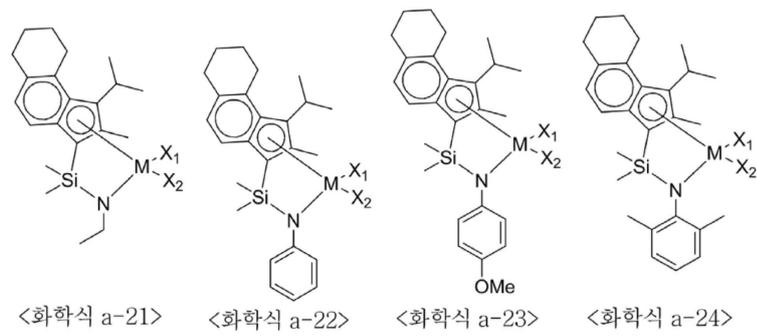
[0090]



[0091]



[0092]

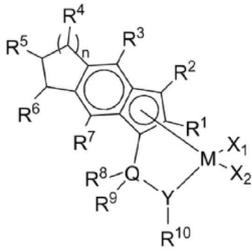


[0093]

[0094] 상기 화학식 a-1 내지 a-24에서 M은 티타늄, 지르코늄 또는 hafnium이고, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 C₁₋₂₀ 알킬일 수 있다.

[0095] 본 발명의 다른 실시예에 따른 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물은 하기 화학식 B1으로 표현될 수 있다.

[0096] <화학식 B1>



[0097]

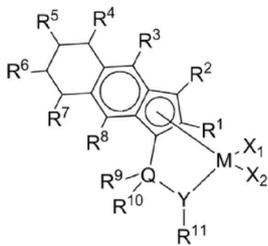
[0098]

상기 화학식 B1에서 n은 1 내지 4이고, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이며, Q는 실리콘(Si) 또는 탄소(C) 등의 14족 원소이고, Y는 질소(N) 또는 인(P) 등의 15족 원소이거나 R¹⁰이 비치환될 경우 산소(O) 또는 황(S) 등의 16족 원소이며, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴일 수 있다.

[0099]

구체적으로, 상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 B2로 표현될 수 있다.

[0100] <화학식 B2>

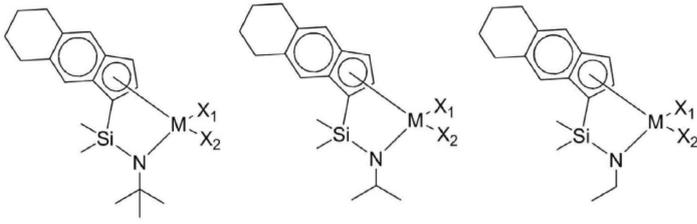


[0101]

[0102]

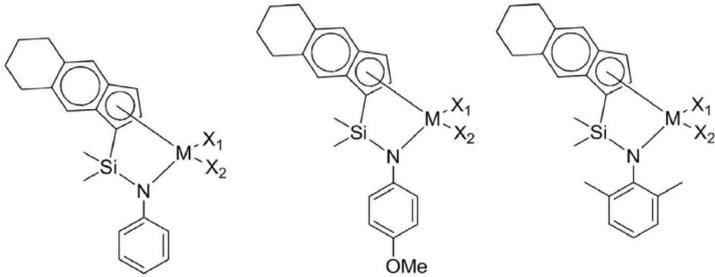
상기 화학식 B2에서 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고, Q는 실리콘이며, Y는 질소이고, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로겐 또는 C₁₋₂₀ 알킬이며, R¹ 및 R⁹ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고, R² 내지 R⁸은 각각 수소일 수 있다.

[0103] 더욱 구체적으로는, 상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 b-1 내지 b-24 중 적어도 하나일 수 있다.



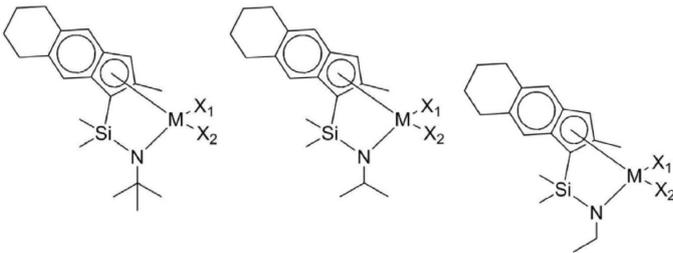
<화학식 b-1> <화학식 b-2> <화학식 b-3>

[0104]



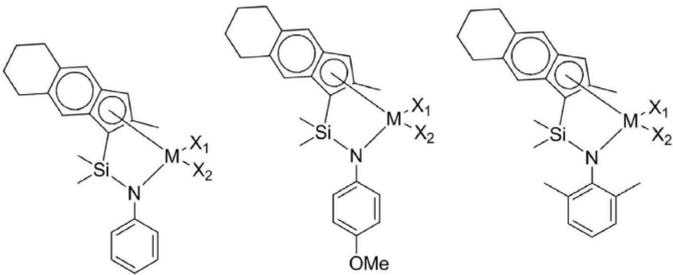
<화학식 b-4> <화학식 b-5> <화학식 b-6>

[0105]



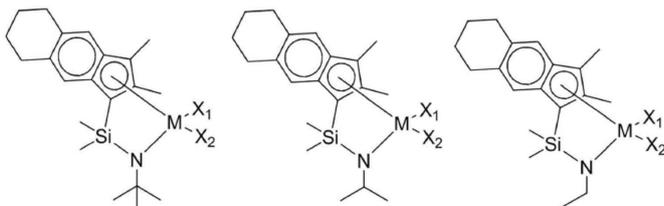
<화학식 b-7> <화학식 b-8> <화학식 b-9>

[0106]



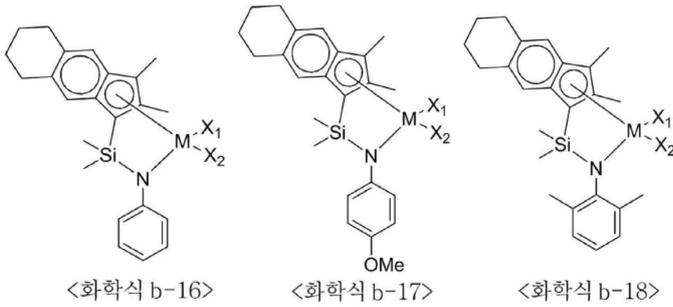
<화학식 b-10> <화학식 b-11> <화학식 b-12>

[0107]

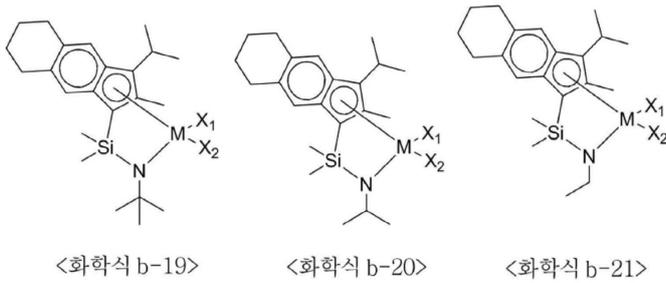


<화학식 b-13> <화학식 b-14> <화학식 b-15>

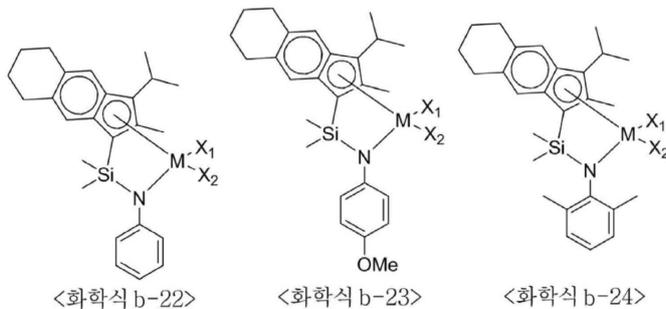
[0108]



[0109]



[0110]



[0111]

[0112] 상기 화학식 b-1 내지 b-24에서 M은 티타늄, 지르코늄 또는 hafnium이고, X₁과 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 C₁₋₂₀ 알킬일 수 있다.

[0113] 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 중합 촉매는 상기 예시된 전이금속 화합물들 중 하나 이상을 포함하는 주촉매 화합물 및 조촉매 화합물을 포함할 수 있다.

[0114] 주촉매 화합물로서, 상기 화학식 A1로 표현되는 화합물 및 상기 화학식 B1로 표현되는 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0115] 몇몇 실시예에서, 주촉매 화합물은 상기 화학식 A1의 화합물과 상기 화학식 B1의 화합물의 혼합물일 수 있다. 주촉매 화합물에서 상기 화학식 A1의 화합물이 상기 화학식 B1의 화합물보다 몰 기준 함량이 높을 수 있으며, 더욱 구체적으로는 상기 화학식 A1의 화합물과 상기 화학식 B1의 화합물의 몰비율은 2~4:1일 수 있다.

[0116] 예시적인 실시예에서, 화학식 A1과 화학식 B1의 전이금속 화합물 제조 과정 중 리간드 합성 단계에서 화학식 A1의 리간드와 화학식 B1의 리간드에 대한 별도의 분리 없이 합성을 진행함으로써 화학식 A1의 화합물과 화학식 B1의 화합물이 3:1의 몰비율로 혼합된 혼합물을 얻을 수 있으며, 상기 혼합물을 그대로 사용함으로써 올레핀 중합 성능 대비 중합 촉매의 제조 단가를 절감할 수 있다.

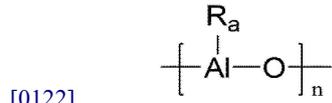
[0117] 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, 분리된 화학식 A1의 화합물 또는 화학식 B1의 화합물을 단독으로 사용할 수도 있고, 분리 후에 화학식 A1의 화합물과 화학식 B1의 화합물들을 다시 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0118] 상기 화학식 A1로 표현되는 화합물은 상기 화학식 A2로 표현되는 화합물이거나, 상기 화학식 a-1 내지 a-24로 표현되는 화합물 중 적어도 하나일 수 있다.

[0119] 상기 화학식 B1로 표현되는 화합물은 상기 화학식 B2로 표현되는 화합물이거나, 상기 화학식 b-1 내지 b-24로 표현되는 화합물 중 적어도 하나일 수 있다.

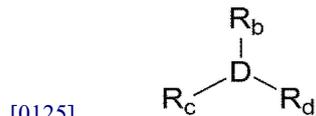
[0120] 조촉매 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 화학식 3로 표현되는 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0121] <화학식 1>



[0123] 상기 화학식 1에서 n은 2 이상의 정수이고, R_a는 수소, 할로젠 라디칼, C₁₋₂₀ 하이드로카르빌 라디칼 또는 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌 라디칼일 수 있다.

[0124] <화학식 2>



[0126] 상기 화학식 2에서 D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로젠 라디칼, C₁₋₂₀의 하이드로카르빌 라디칼 또는 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌 라디칼일 수 있다.

[0127] <화학식 3>



[0129] 상기 화학식 3에서 L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, $[L-H]^+$ 및 $[L]^+$ 는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 하나 이상의 수소 원자가 치환되거나 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 또는 C₁₋₂₀ 알킬일 수 있으며, 상기 수소 원자는 할로젠, C₁₋₂₀ 하이드로카르빌, C₁₋₂₀ 알콕시 또는 C₆₋₂₀ 아릴옥시 라디칼로 치환될 수 있다.

[0130] 상기 올레핀 중합 촉매는 담체를 더 포함할 수 있다.

[0131] 담체는 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담지할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예시적인 실시예에서, 담체는 탄소, 실리카, 알루미늄, 제올라이트, 염화 마그네슘 등일 수 있다.

[0132] 담체에 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물을 담지하는 방법으로서, 물리적 흡착 방법 또는 화학적 흡착 방법이 사용될 수 있다.

[0133] 예시적인 실시예에서, 물리적 흡착 방법은 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하는 방법, 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물과 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하는 방법 또는 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하고 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물이 담지된 담체를 제조하고, 이와 별개로 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하여 조촉매 화합물이 담지된 담체를 제조한 후, 이들을 혼합하는 방법 등일 수 있다.

[0134] 예시적인 실시예에서, 화학적 흡착 방법은 담체의 표면에 조촉매 화합물을 먼저 담지시킨 후, 조촉매 화합물에 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물을 담지시키는 방법, 또는 담체의 표면의 작용기(예를 들어, 실리카의 경우 실리카 표면의 수산기(-OH))와 촉매 화합물을 공유 결합시키는 방법 등일 수 있다.

[0135] 전이금속 화합물을 포함하는 조촉매 화합물의 담지량의 총합은 담체 1g을 기준으로 0.001mmol 내지 1mmol일 수 있으며, 조촉매 화합물의 담지량은 담체 1g을 기준으로 2mmol 내지 15mmol일 수 있다.

[0136] 그러나, 이와 같은 담체는 필수적으로 포함해야 하는 것은 아니며, 필요에 따라 그 사용 여부를 적절하게 선택할 수 있다.

[0137] 상술한 바와 같은 본 발명의 올레핀 중합 촉매 하에 올레핀계 단량체를 중합시켜 폴리올레핀을 형성할 수 있다.

[0138] 폴리올레핀은, 예를 들어 자유라디칼(free radical), 양이온(cationic), 배위(coordination), 축합(condensation), 첨가(addition) 등의 중합반응에 의해 중합된 단독중합체(homopolymer) 또는 공중합체

(copolymer)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0139] 예시적인 실시예에서, 폴리올레핀은 기상 중합법, 용액 중합법 또는 슬러리 중합법 등으로 제조될 수 있다. 폴리올레핀이 용액 중합법 또는 슬러리 중합법으로 제조되는 경우 사용될 수 있는 용매의 예로서, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 및 이들의 이성질체와 같은 C₅₋₁₂ 지방족 탄화수소 용매; 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매; 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매; 이들의 혼합물 등을 들 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0140] 올레핀계 단량체는 C₂₋₂₀ 알파-올레핀(α -olefin), C₁₋₂₀ 디올레핀(diolefin), C₃₋₂₀ 사이클로올레핀(cyclo-olefin) 및 C₃₋₂₀ 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0141] 예시적인 실시예에서, 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센 및 1-헥사데센 등일 수 있고, 폴리올레핀은 상기 예시된 올레핀계 단량체를 1종만 포함하는 단독중합체이거나 2종 이상 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0142] 바람직하게는, 폴리올레핀은 에틸렌과 1-옥텐이 공중합된 공중합체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

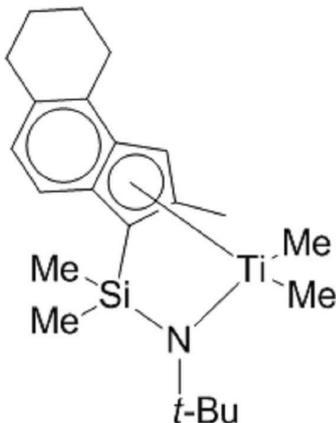
[0143] 본 발명의 올레핀 중합 촉매 하에 중합된 폴리올레핀은 분자량이 250,000Mw 이상일 수 있으며, 구체적으로는 밀도가 0.908g/cm³ 이하일 때 분자량이 300,000Mw 이상인 것일 수 있다. 또한, 상기 폴리올레핀은 밀도가 0.908g/cm³ 이하이며, 녹는점이 98℃ 이하이고, 촉매 활성도가 80kg/mm³.h 이상일 수 있다.

[0144] 중합된 폴리올레핀의 분자량이 250,000Mw 이상이면 폴리올레핀의 인장강도 측면에서 유리하고, 밀도가 0.908g/cm³ 이하이거나 녹는점이 98℃ 이하이면 폴리올레핀의 탄성률 및 투명성 측면에서 유리하며, 촉매 활성도가 80kg/mm³.h 이상이면 촉매의 사용량 대비 중합 반응성이 우수하기 때문에 폴리올레핀의 생산 비용 절감 측면에서 유리하다.

[0145] 더욱 구체적으로는, 화학식 A1의 화합물 또는 화학식 B1의 화합물 중 1종만을 포함하는 올레핀 중합 촉매뿐 아니라, 상술한 바와 같이 리간드의 분리 없이 합성을 진행하여 얻어진 화학식 A1의 화합물 및 화학식 B1의 화합물의 혼합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매 하에 중합된 폴리올레핀도 위와 같은 우수한 물성을 가질 수 있다. 즉, 별도의 분리 없이 화학식 A1의 화합물 및 화학식 B1의 화합물의 혼합물을 그대로 사용함으로써 올레핀 중합 성능 대비 중합 촉매의 제조 단가를 절감할 수 있다.

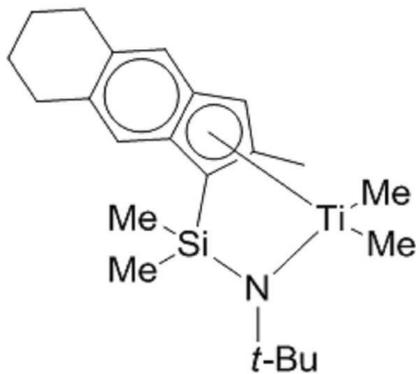
[0146] 이하, 본 발명의 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물 중 하기 화학식 A3으로 표현되는 화합물, 화학식 B3로 표현되는 화합물 및 이의 혼합물에 대한 구체적인 제조예와, 이를 포함하는 올레핀 중합 촉매 하에 중합된 폴리올레핀의 물성을 평가하는 구체적인 실험예에 대해 서술한다.

[0147] <화학식 A3>



[0148]

[0149] <화학식 B3>



[0150]

[0151] <제조예 1> 화학식 A3의 화합물 제조

[0152] 제조예 1-1: 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-온의 제조

[0153] AlCl₃(25.2g, 189mmol)를 디클로로메탄(200mL)에 분산시킨 용액에 2-브로모-2-메틸프로파노일 브로마이드 (17.4g, 76mmol)와 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(10.0g, 76mmol)을 디클로로메탄(200mL)에 희석한 용액도 0°C에서 투입하였다. 투입 완료 후, 상온에서 12시간 동안 교반하고, 0°C에서 물을 첨가하여 반응을 종결하였다. 이후, 유기층을 추출하고 진공 하에서 용매를 제거하였으며, 컬럼 크로마토그래피를 통해 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-온 7.9g(52%)을 얻었다.

[0154] ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): d 7.50 (d, 1H), 7.10 (d, 1H), 3.22 (dd, 1H), 2.86-2.83 (m, 2H), 2.69-2.66 (m, 3H), 2.50 (dd, 1H), 1.92-1.77 (m, 4H), 1.30 (d, 3H).

[0155] 제조예 1-2: 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-올의 제조

[0156] 상기 제조예 1-1에서 제조한 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-온(5.9g, 29mmol)을 메탄올(80mL)에 희석한 용액에 소듐 보로하이드라이드(NaBH₄)(1.3g, 35mmol)를 0°C에서 첨가한 후 상온으로 서서히 승온시킨 뒤, 1시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 진공 하에서 메탄올을 제거한 후, 물과 디클로로메탄을 넣은 다음 유기층을 추출하였다. 이후, 마그네슘 설페이트로 수분을 제거하고, 진공 하에서 용매를 제거하여 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-올 5.9g(99%, 이성질체 혼합물)을 얻었다.

[0157] ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): d 7.19-7.13 (m, 1H), 7.01-6.96 (m, 1H), 4.96 and 4.71 (2 broad t, 1H), 2.4-3.1 (m, 6H), 2.30-2.24 (m, 1H), 1.82-1.75 (m, 4H), 1.68 and 1.37 (2d, 1H), 1.25 and 1.18 (2d, 3H).

[0158] 제조예 1-3: 2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌의 제조

[0159] 상기 제조예 1-2에서 제조한 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-올(5.9g, 29mmol)과 *p*-톨루엔설펜산(0.5mol%)를 톨루엔(60mL)에 넣은 후, 110°C에서 환류시키면서 1시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 마그네슘 설페이트로 물을 제거하고 진공 하에서 용매를 제거하여 2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌 5.2g(97%)을 얻었다.

[0160] ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): d 7.00 (2d, 2H), 6.45 (s, 1H), 3.12 (s, 2H), 2.81 (t, 2H), 2.71 (t, 2H), 2.15 (s, 3H), 1.85-1.82 (m, 4H).

[0161] 제조예 1-4: (2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)클로로디메틸실란의 제조

[0162] 상기 제조예 1-3에서 제조한 2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌(3.2g, 17mmol)을 헥산(80mL)에 희석한 용액에 *n*-부틸리튬(8.2g, 19mmol, 1.6M 헥산 용액)을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤에 12시간 동안 교반하였다. 교반 후, 생성된 흰색 고체를 여과한 다음 진공 하에서 건조하

여 리튬 염 화합물 2.7g(81%)을 얻었다.

[0163] 디클로로디메틸실란(Me_2SiCl_2)(5.5g, 42mmol)를 디에틸에테르(80mL)에 희석한 용액에 상기 리튬 염 화합물 (2.7g, 14mmol)을 디에틸에테르(40mL)에 분산시켜 -78°C 에서 천천히 첨가한 다음, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 진공 하에서 용매를 제거한 뒤 헥산으로 추출하여 여과하였다. 진공 하에서 용매를 제거한 후 (2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)클로로디메틸실란 3.3g(85%)를 얻었다.

[0164] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.18 (d, 1H), 6.83 (d, 1H), 6.66 (s, 1H), 3.52 (s, 1H), 2.81-2.79 (m, 4H), 2.28 (s, 3H), 1.84-1.81 (m, 4H), 0.42 (s, 3H), 0.12 (s, 3H).

[0165] 제조예 1-5: N-tert-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)실란 아민의 제조

[0166] t-부틸 아민($t\text{-BuNH}_2$)(3.5g, 48mmol)을 THF(20mL)에 희석한 용액에 상기 제조예 1-4에서 제조한 (2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)클로로디메틸실란(3.3g, 12mmol)를 THF (30mL)에 희석한 용액을 -30°C 에서 천천히 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 진공 하에서 모든 용매를 제거한 뒤 헥산으로 추출하여 여과하였다. 진공 하에서 헥산을 제거한 후, N-tert-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)실란아민 3.7g(99%)를 얻었다.

[0167] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.17 (d, 1H), 6.78 (d, 1H), 6.57 (s, 1H), 3.33 (s, 1H), 2.82-2.79 (m, 4H), 2.27 (s, 3H), 1.84-1.81 (m, 4H), 1.12 (s, 9H), 0.60 (broad s, 1H), 0.13 (s, 3H), 0.11 (s, 3H).

[0168] 제조예 1-6: 디메틸실릴(t-부틸아미도)(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)디메틸 티타늄의 제조

[0169] 상기 제조예 1-5에서 제조한 N-tert-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)실란아민(676mg, 2.2mmol)을 디에틸에테르 20ml에 희석한 용액에 메틸리튬(4.0g, 8.8mmol, 1.6M 디에틸에테르 용액)을 -30°C 에서 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 2시간 동안 교반하였다. 이후, TiCl_4 (409mg, 2.2mmol)를 Pentane(4mL)에 희석하여 -30°C 에서 천천히 첨가한 후 2시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 진공 하에서 모든 용매를 제거한 뒤 헥산으로 추출하여 여과하였다. 진공 하에서 헥산을 제거한 후, 상기 화학식 A3의 화합물인 디메틸실릴(t-부틸아미도)(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)디메틸 티타늄 670mg(80%)를 얻었다.

[0170] 도 1은 화학식 A3의 화합물인 디메틸실릴(t-부틸아미도)(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)디메틸 티타늄의 아래와 같은 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0171] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.20 (d, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.79 (d, 1H), 2.93-2.77 (m, 4H), 2.15 (s, 3H), 1.89-1.85 (m, 4H), 1.50 (s, 9H), 0.65 (s, 3H), 0.57 (s, 3H), 0.50 (s, 3H), 0.60 (s, 3H).

[0172] <제조예 2> 화학식 A3의 화합물과 화학식 B3의 화합물의 혼합물 제조

[0173] 제조예 2-1: 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-온과 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-온의 혼합물 제조

[0174] AlCl_3 (25.2g, 189.1mmol)를 디클로로메탄(400mL)에 분산시킨 용액에 2-브로모-2-메틸프로파노일 브로마이드 (17.4g, 75.64mmol)와 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(10.0g, 72.64mmol)을 디클로로메탄(100mL)에 희석한 용액도 0°C 에서 투입하였다. 투입 완료 후, 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 이후, 0°C 에서 물을 첨가하여 반응을 종결하고 유기층을 추출한 후, 진공 하에서 용매를 제거하여 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-온과 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-온의 혼합물 14.9g(98%)을 얻었다.

- [0175] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.50 (d, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.09 (d, 1H), 3.35-3.17 (m, 2H), 2.85-2.83 (m, 4H), 2.69-2.48 (m, 8H), 1.86-1.81 (m, 8H), 1.32-1.28 (d, 6H)
- [0176] 제조예 2-2: 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-올과 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-올의 혼합물 제조
- [0177] 상기 제조예 2-1에서 제조한 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-올과 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-올의 혼합물(9.7g, 48.35mmol)을 메탄올(150mL)에 희석한 용액에 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4)(2.2g, 58.02mmol)를 0°C 에서 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤, 2시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 진공 하에서 메탄올을 제거한 후, 물과 디클로로메탄을 넣은 다음 유기층을 추출하였다. 이후, 마그네슘 설페이트로 수분을 제거하고, 진공 하에서 용매를 제거하여 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-올과 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-올의 혼합물 9.7g(99%, 이성질체 혼합물)을 얻었다.
- [0178] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.19-7.10 (m, 2H), 7.01-6.93 (m, 2H), 4.99-4.65 (m, 2H), 3.07-2.49 (m, 12H), 2.31-2.22 (m, 2H), 1.83-1.76 (m, 10H), 1.45-1.15 (m, 8H)
- [0179] 제조예 2-3: 2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌과 2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌의 혼합물 제조
- [0180] 상기 제조예 2-2에서 제조한 2-메틸-2,3,6,7,8,9-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[a]나프탈렌-1-올과 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-올의 혼합물(9.0g, 44.55mmol)과 *p*-톨루엔설페산(0.5mol%)를 톨루엔(100mL)에 넣은 후 110°C 에서 환류시키면서 1시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 마그네슘 설페이트로 물을 제거하고, 진공 하에서 용매를 제거하여 2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌과 2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌의 혼합물(3:1 몰비율) 7.9g(96%)를 얻었다.
- [0181] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.08 (s, 1H), 7.07 (d, 2H), 6.97 (s, 1H), 6.47 (s, 1H), 6.42 (s, 1H), 3.25 (s, 2H), 3.14 (s, 2H), 2.85-2.71 (m, 8H), 2.18 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.90-1.82 (m, 8H)
- [0182] 제조예 2-4: (2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)클로로디메틸실란과 (2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)클로로디메틸실란의 혼합물 제조
- [0183] 상기 제조예 2-3에서 제조한 2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌과 2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌의 혼합물(7.5g, 40.96mmol)을 헥산(250mL)에 희석한 용액에 *m*-부틸리튬(19.1g, 45.06mmol, 1.6M 헥산 용액)을 -30°C 에서 천천히 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 12시간 동안 교반하였다. 교반 후, 생성된 흰색 고체를 여과한 다음 진공 하에서 건조하여 리튬 염 화합물 7.0g(90%)을 얻었다.
- [0184] 디클로로다이메틸실란(Me_2SiCl_2)(13.9g, 107.6mmol)를 디에틸에테르 (100mL)에 희석한 용액에 상기 리튬 염 화합물(6.8g, 35.87mmol)을 디에틸에테르(50mL)에 분산시켜 -78°C 에서 천천히 첨가한 다음, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 진공 하에서 용매를 제거한 뒤 헥산으로 추출하여 여과하였다. 진공 하에서 용매를 제거한 후 (2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)클로로디메틸실란과 (2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)클로로디메틸실란의 혼합물(3:1 몰비율) 9.4g(94%)을 얻었다.
- [0185] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.18 (d, 1H), 7.12-7.03 (m, 2H), 6.84 (d, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 3.60-3.45 (m, 2H), 2.90-2.70 (m, 8H), 2.27-2.17 (m, 6H), 1.90-1.70 (m, 8H), 0.42 (s, 6H), 0.12 (s, 6H)
- [0186] 제조예 2-5: *N-tert*-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)실란아민과 *N-tert*-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)실란아민의 혼합물 제조

- [0187] *t*-부틸 아민(*t*-BuNH₂)(6.6g, 90.03mmol)을 THF(70mL)에 희석한 용액에 상기 제조예 2-4에서 제조한 (2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)클로로디메틸실란과 (2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)클로로디메틸실란의 혼합물 (6.2g, 22.51mmol)를 THF(80mL)에 희석한 용액을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 진공 하에서 모든 용매를 제거한 뒤, 헥산으로 추출하여 여과하였다. 진공 하에서 헥산을 제거한 후 *N*-*tert*-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)실란아민과 *N*-*tert*-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)실란아민의 혼합물(3:1 몰비율) 6.95g(99%)를 얻었다.
- [0188] ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): d 7.42-6.77 (m, 4H), 6.57-6.42 (m, 2H), 3.70-3.18 (m, 2H), 2.70-2.90 (m, 8H), 2.10-2.30 (m, 6H), 1.70-1.90 (m, 8H), 1.20 (s, 9H), 1.15 (s, 9H), 0.60 (s, 2H), 0.13 (s, 6H), -0.11 (s, 6H)
- [0189] 제조예 2-6: 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)디메틸 티타늄과 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)디메틸 티타늄의 혼합물 제조
- [0190] 상기 제조예 2-5에서 제조한 *N*-*tert*-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)실란아민과 *N*-*tert*-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)실란아민의 혼합물(3.2g, 10.25mmol)을 디에틸에테르 100mL에 희석한 용액에 메틸리튬(19.0g, 42.02mmol, 1.6M 디에틸에테르)을 -30°C에서 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 2시간 동안 교반하였다. 이후, TiCl₄(1.9g, 10.25mmol)를 펜탄(4mL)에 희석하여 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 2시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 진공 하에서 모든 용매를 제거한 뒤 헥산으로 추출하여 여과하였다. 진공 하에서 헥산을 제거한 후, 상기 화학식 A3의 화합물인 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)디메틸 티타늄과 상기 화학식 B3의 화합물인 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)디메틸 티타늄의 혼합물(3:1 몰비율) 3.1g(84%)을 얻었다.
- [0191] 도 2는 화학식 A3의 화합물인 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-6,7,8,9-테트라하이드로-3H-사이클로펜타[a]나프탈렌-3-일)디메틸 티타늄과 화학식 B3의 화합물인 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)디메틸 티타늄의 혼합물(3:1 몰비율)의 아래와 같은 ¹H-NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.
- [0192] ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): d 7.36 (s, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.15 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.78 (d, 1H), 2.93-2.70 (m, 8H), 2.15 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.88-1.77 (m, 8H), 1.49 (s, 18H), 0.65 (s, 6H), 0.57 (s, 6H), 0.50 (s, 6H), -0.58 (s, 6H)
- [0193] <제조예 3> 화학식 B3의 화합물 제조
- [0194] 제조예 3-1: 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-온의 제조
- [0195] AlCl₃(25.2g, 2.5eq.)를 디클로로메탄(500mL)에 분산시킨 용액에 2-브로모-2-메틸프로파노일 브로마이드(17.4g)와 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(10.0g)을 디클로로메탄(50mL)에 희석한 용액도 0°C에서 투입하였다. 투입 완료 후, 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 이후, 0°C에서 물을 첨가하여 반응을 종결하고, 유기층을 추출한 후, 진공 하에서 용매를 제거하고 컬럼 크로마토그래피를 통해 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-온을 얻었다.
- [0196] ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): d 7.46 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 3.34-3.26 (m, 1H), 2.84-2.82 (m, 4H), 2.71-2.60 (m, 2H), 1.82-1.80 (m, 4H), 1.28 (d, 2H)
- [0197] 제조예 3-2: 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-올의 제조
- [0198] 상기 제조예 3-1에서 제조한 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-온(2.0g,

10.05mmol)을 메탄올(100mL)에 희석한 용액에 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4)(456mg, 12.06mmol)를 0°C에서 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 2시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 진공 하에서 메탄올을 제거한 후, 물과 디클로로메탄을 넣은 다음 유기층을 추출하였다. 이후, 마그네슘 설페이트로 수분을 제거한 후, 진공 하에서 모든 용매를 제거하여 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-올 2.0g(99%, 이성질체 혼합물)을 얻었다.

[0199] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.12 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 4.93 (broad t, 1H), 4.67 (broad t, 1H), 3.09-2.36 (m, 12H), 2.27-2.17 (m, 2H), 1.79-1.77 (m, 8H), 1.65 (d, 1H), 1.36 (d, 1H), 1.23 (d, 3H), 1.14 (d, 3H)

[0200] 제조예 3-3: 2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌의 제조

[0201] 상기 제조예 3-2에서 제조한 2-메틸-2,3,5,6,7,8-헥사하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-올(1.6g, 8.13mmol)과 *p*-톨루엔설폰산(0.5mol%)를 톨루엔(30mL)에 넣은 후, 110°C에서 환류시키면서 1시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 마그네슘 설페이트로 물을 제거하고 진공 하에서 용매를 제거하여 2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌 1.5g(97%)를 얻었다.

[0202] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.07 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.40 (s, 1H), 3.23 (s, 2H), 2.77-2.90 (m, 4H), 2.13 (s, 3H), 1.78-1.83 (m, 4H)

[0203] 제조예 3-4: (2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)클로로디메틸실란의 제조

[0204] 상기 제조예 3-3에서 제조한 2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌(1.4g, 7.43mmol)을 헥산(50mL)에 희석한 용액에 *n*-부틸리튬(3.5g, 8.17mmol, 1.6M 헥산 용액)을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 12시간 동안 교반하였다. 교반 후, 생성된 흰색 고체를 여과한 다음 진공 하에서 건조하여 리튬 염 화합물 1.3g (92%)를 얻었다.

[0205] 디클로로다이메틸실란(Me_2SiCl_2)(2.5g, 19.69mmol)을 디에틸에테르(30mL)에 희석한 용액에 상기 리튬 염 화합물(1.2g, 6.56mmol)을 디에틸에테르(20mL)에 분산시켜 -78°C에서 천천히 첨가한 다음, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 진공 하에서 용매를 제거한 뒤 헥산으로 추출하여 여과하였다. 진공 하에서 용매를 제거한 후 (2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)클로로디메틸실란 1.6g(90%)를 얻었다.

[0206] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.12-7.00 (m, 2H), 6.52 (s, 1H), 3.61-3.45 (m, 1H), 2.70-2.90 (m, 4H), 2.17-2.23 (m, 3H), 1.70-1.85 (m, 4H), 0.41 (s, 3H), 0.14 (s, 3H)

[0207] 제조예 3-5: *N-tert*-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)실란 아민의 제조

[0208] *t*-부틸 아민($t\text{-BuNH}_2$)(1.5g, 20.58mmol)을 THF(20mL)에 희석한 용액에 상기 제조예 3-4에서 제조한 (2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)클로로디메틸실란(1.4g, 5.15mmol)를 THF(30mL)에 희석한 용액을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 진공 하에서 모든 용매를 제거한 뒤 헥산으로 추출하여 여과하였다. 진공 하에서 헥산을 제거한 후 *N-tert*-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)실란아민 1.5g(94%)를 얻었다.

[0209] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): d 7.31-6.85 (m, 2H), 6.52-6.41 (m, 1H), 3.63-3.24 (m, 1H), 2.60-2.85 (m, 4H), 2.21-2.03 (m, 6H), 1.75-1.85 (m, 4H), 1.19-1.15 (m, 9H), 0.39 (s, 1H), 0.07 (s, 3H), -0.11 (s, 3H)

[0210] 제조예 3-6: 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)디메틸 티타늄의 제조

[0211] 상기 제조예 3-5에서 제조한 *N-tert*-부틸-1,1-디메틸-1-(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나

프탈렌-1-일)실란아민(1.0g, 3.31mmol)을 디에틸에테르 20mL에 희석한 용액에 메틸리튬(6.1g, 13.24mmol, 1.6M 디에틸에테르 용액)을 -30°C에서 첨가한 후, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 2시간 동안 교반하였다. 이후, TiCl₄(628mg, 3.31mmol)를 펜탄(4mL)에 희석하여 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 2시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 진공 하에서 모든 용매를 제거한 뒤 헥산으로 추출하여 여과하였다. 진공 하에서 헥산을 제거한 후 상기 화학식 B3의 화합물인 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)디메틸 티타늄 985mg(83%)를 얻었다.

[0212] 도 3은 화학식 B3의 화합물인 디메틸실릴(*t*-부틸아미도)(2-메틸-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-사이클로펜타[b]나프탈렌-1-일)디메틸 티타늄의 아래와 같은 ¹H-NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0213] ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): d 7.36 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 2.88-2.70 (m, 4H), 2.13 (s, 3H), 1.81-1.74 (m, 4H), 1.49 (s, 9H), 0.65 (s, 3H), 0.56 (s, 3H), 0.50 (s, 3H), -0.58 (s, 3H)

[0214] <제조예 4> 화학식 A3의 화합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매를 이용한 에틸렌 및 1-옥텐 공중합체의 합성

[0215] 상기 화학식 A3의 화합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매를 이용하여 다음과 같이 에틸렌과 1-옥텐을 공중합하였다.

[0216] 먼저, 2L 오토클레이브 반응기에 헥산 용매(1L)와 1-옥텐(45g)을 가한 후, 반응기의 온도를 70°C로 예열하였다. 다음으로, 트리이소부틸알루미늄 화합물로 처리한 상기 제조예 1에서 제조한 화학식 A3의 전이금속 화합물(4 x 10⁻⁶ M)을 촉매 저장탱크에 넣은 후, 고압의 아르곤 압력을 가하여 반응기에 넣고, 2.4 x 10⁻⁵ M의 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플로로페닐) 보레이트 조촉매를 고압 아르곤 압력을 가하여 반응기에 넣었다. 중합 반응은 5분간 진행하였으며, 반응열은 반응기 내부의 냉각 코일을 통해 제거하여 중합 온도를 90°C로 최대한 일정하게 유지하였다. 중합 반응 후, 남은 가스를 빼내고 고분자 용액을 반응기의 하부로 배출시킨 뒤, 과량의 에탄올을 가하여 냉각시켜 침전을 유도하였다. 얻어진 고분자를 에탄올 및 아세톤으로 각각 2 내지 3회 세척한 후, 80°C 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여 에틸렌-1-옥텐 공중합체를 얻었다.

[0217] <제조예 5> 화학식 A3의 화합물과 화학식 B3의 화합물의 혼합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매를 이용한 에틸렌 및 1-옥텐 공중합체의 합성

[0218] 전이금속 화합물로서 화학식 A3의 화합물과 화학식 B3의 화합물의 혼합물(3:1 몰비율)을 사용한 점을 제외하고, 상기 제조예 4와 동일한 방법으로 에틸렌-1-옥텐 공중합체를 얻었다.

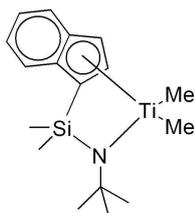
[0219] <제조예 6> 화학식 B3의 화합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매를 이용한 에틸렌 및 1-옥텐 공중합체의 합성

[0220] 전이금속 화합물로서 화학식 B3의 화합물을 사용한 점을 제외하고, 상기 제조예 4와 동일한 방법으로 에틸렌-1-옥텐 공중합체를 얻었다.

[0221] <비교예> Dimethylsilylene(*t*-butylamido)(indenyl)titanium dimethyl을 포함하는 올레핀 중합 촉매를 이용한 에틸렌 및 1-옥텐 공중합체의 합성

[0222] 전이금속 화합물로서 하기 화학식 D로 표현될 수 있는 Dimethylsilylene(*t*-butylamido)(indenyl)titanium dimethyl을 사용한 점을 제외하고, 상기 제조예 4와 동일한 방법으로 에틸렌-1-옥텐 공중합체를 얻었다.

[0223] <화학식 D>



[0224]

[0225] <실험예> 에틸렌 및 1-옥텐 공중합체의 물성 측정

[0226] 상기 제조예 4 내지 6 및 비교예에서 중합된 에틸렌-1-옥텐 공중합체의 물성을 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 1과 같았다.

표 1

공중합체	중합체 중량(g)	밀도 (g/cm ³)	분자량 (Mw)	녹는점 (°C)	축매 활성화도 (kg/mmol.h)
제조예 4	35.2	0.897	349,174	79.93	106
제조예 5	32.8	0.907	544,861	94.79	98
제조예 6	30.0	0.906	483,269	89.48	90
비교예	25.2	0.909	203,287	98.15	76

[0227]

[0228]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 화학식 A3의 화합물 또는 화학식 B3의 화합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매를 이용하여 제조된 올레핀 중합체는 비교예에서 제조된 올레핀 중합체보다 밀도, 분자량, 녹는점 및 촉매 활성화도 등의 물성이 현저히 우수하였다.

[0229]

또한, 화학식 A3과 화학식 B3의 전이금속 화합물 제조 과정 중 리간드 합성 단계에서 화학식 A3의 리간드와 화학식 B3의 리간드에 대한 별도의 분리 없이 합성을 진행하여 얻어진 화학식 A3의 화합물과 화학식 B3의 화합물의 혼합물을 이용한 경우에도(제조예 5), 비교예에서 제조된 올레핀 중합체보다 물성이 현저히 우수한 올레핀 중합체를 얻을 수 있었으며, 일부 물성(분자량, 촉매 활성화도)은 제조예 4 또는 6에서 얻은 올레핀 중합체보다도 우수하였다.

[0230]

상술한 실험을 통해, 본 발명의 올레핀 중합 촉매를 이용하면 저밀도, 고분자량, 고효율 측면에서 우수한 폴리올레핀 형성이 가능하며, 별도 분리 없이 제조된 전이금속 화합물들의 혼합물을 그대로 이용함으로써 중합 성능 대비 제조 단가를 절감할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0231]

이상, 예시된 화학 구조식들과 제조예들 등을 참고하여 발명의 사상에 속하는 실시예들을 구체적으로 설명하였다. 다만, 예시된 화학 구조식들과 제조예들 등으로 발명의 사상이 제한되는 것은 아니고, 예시된 화학 구조식들과 제조예들 등을 기반으로 발명의 사상은 다양하게 변형될 수 있다. 예시된 화학 구조식들과 제조예들 등은 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 사상의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 발명의 사상의 권리범위는 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1

