



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월16일
 (11) 등록번호 10-1785764
 (24) 등록일자 2017년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07F 7/08 (2006.01) C07F 17/00 (2006.01)
 C07F 9/28 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
 C08F 110/06 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0089504

(22) 출원일자 2014년07월16일

심사청구일자 2015년11월17일

(65) 공개번호 10-2016-0009265

(43) 공개일자 2016년01월26일

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020160009264 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
장재권
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

박인성
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 **신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 의하면, 간단한 방법 및 높은 수율로 신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물을 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 제조방법에 의해 수득된 신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물은 올레핀계 중합체의 제조에 있어 중합 반응의 촉매로 유용하게 사용될 수 있다.

(72) 발명자

이은정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김슬기

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

(56) 선행기술조사문헌

JP4416507 B2

WO2003045551 A1

KR1020150145066 A

US7812104 B2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

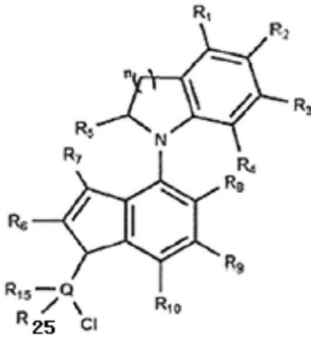
명세서

청구범위

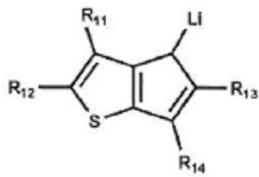
청구항 1

하기 화학식 6으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물의 제조방법:

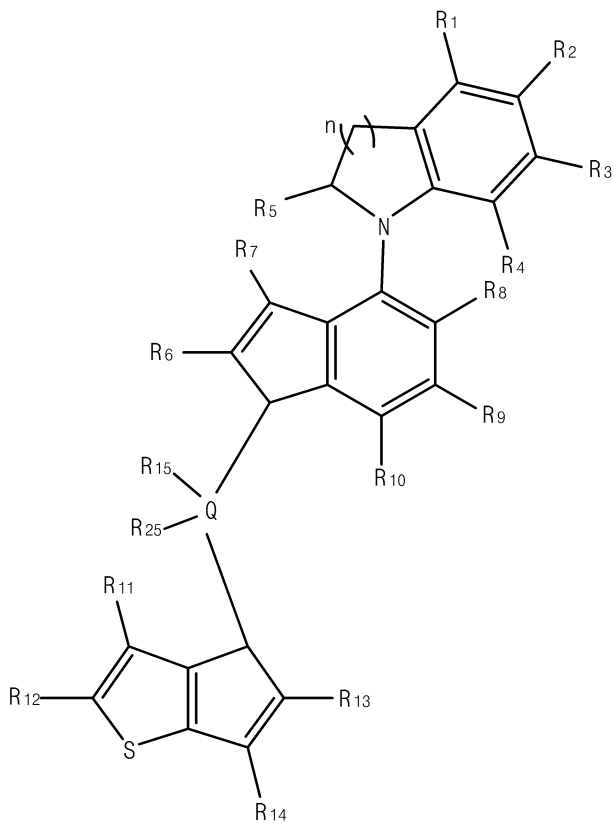
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 1]



상기 화학식 1, 6 및 7에서,

n 은 1 내지 2의 정수이고,

R_1 내지 R_{14} 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로 고리기, 또는 실릴기이며,

R_1 내지 R_{14} 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

R_{15} 및 R_{25} 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이며,

Q 는 Si, C, N, P 또는 S 이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 6로 표시되는 화합물과 상기 화학식 7로 표시되는 화합물은 1: 0.8 내지 1: 1.8로 혼합되는 것을 특징으로 하는 리간드 화합물의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 반응은 -80 ℃ 내지 140 ℃의 온도 범위에서 1 내지 48 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 리간드 화합물의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

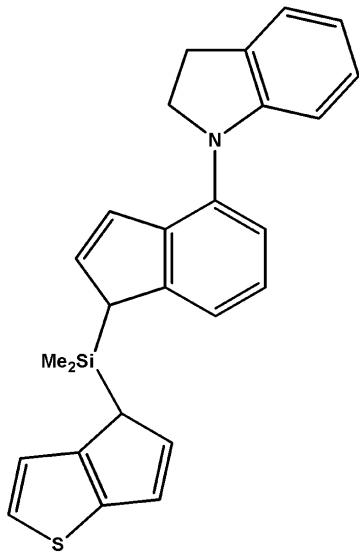
상기 화학식 1에서, 상기 R₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 탄소수 5 내지 20의 헤테로고리기이고, R₁ 내지 R₁₄ 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, R₁₅ 및 R₂₅는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며, Q는 Si, C, N, 또는 P 인 것을 특징으로 하는 리간드 화합물의 제조방법.

청구항 5

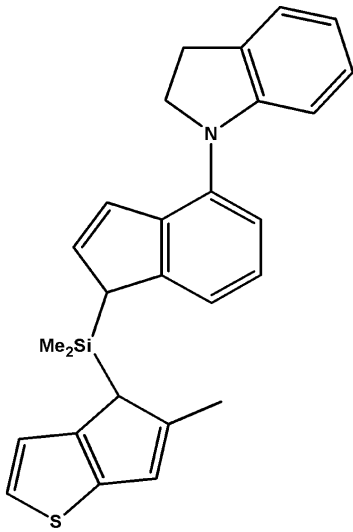
청구항 1에 있어서,

상기 리간드 화합물은 하기 화학식의 화합물 중 하나로 표시되는 리간드 화합물의 제조방법.

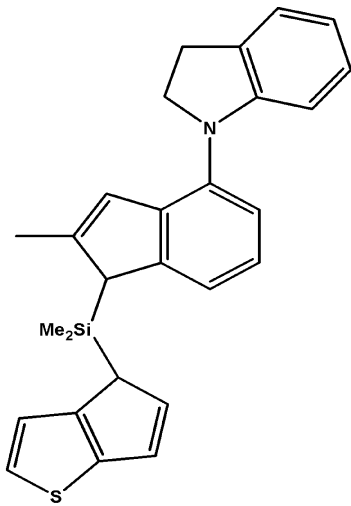
<화학식 1-1>



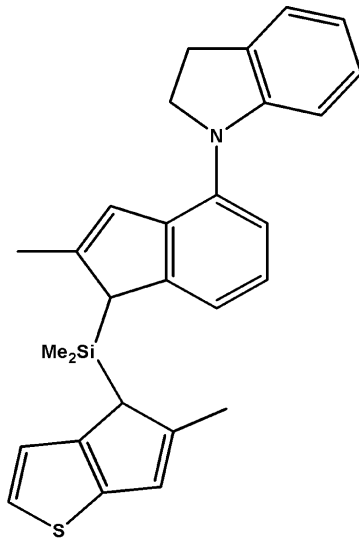
<화학식 1-2>



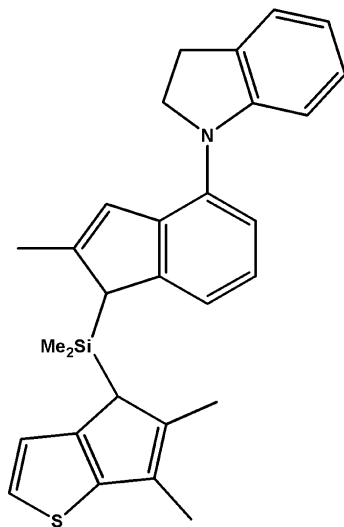
<화학식 1-3>



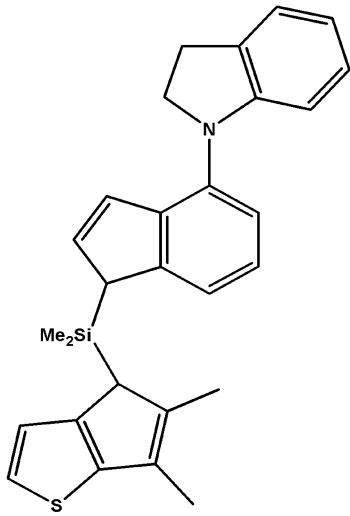
<화학식 1-4>



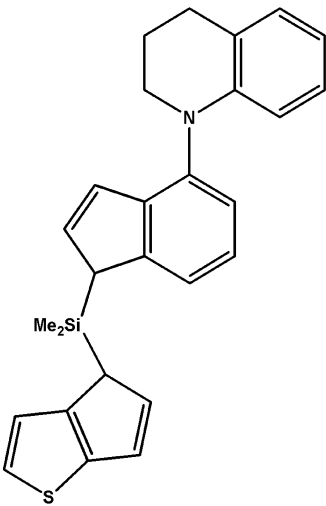
<화학식 1-5>



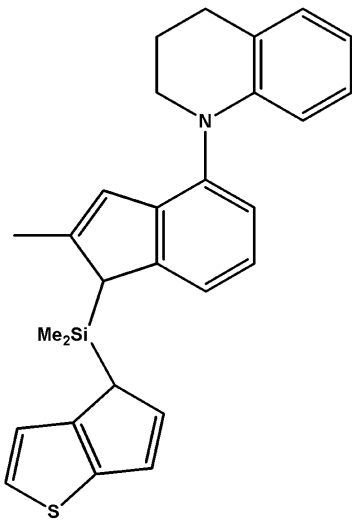
<화학식 1-6>



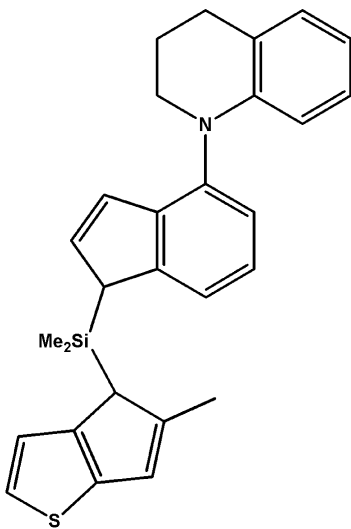
<화학식 1-7>



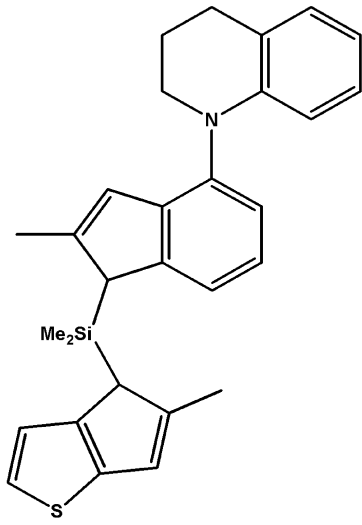
<화학식 1-8>



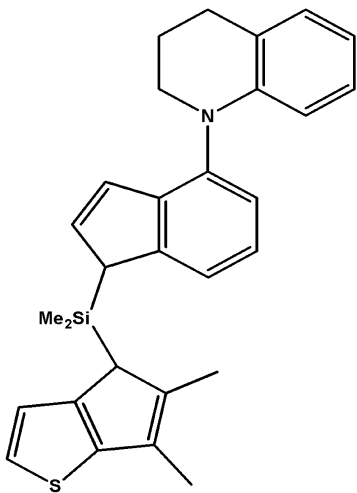
<화학식 1-9>



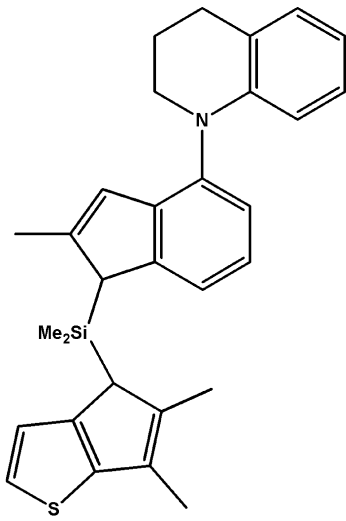
<화학식 1-10>



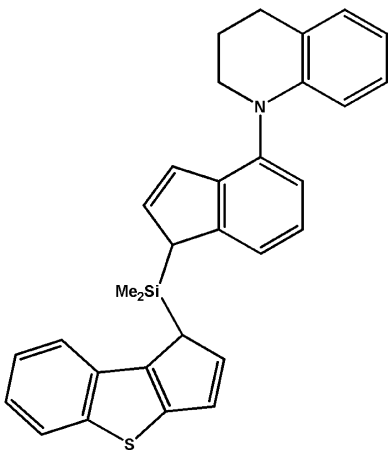
<화학식 1-11>



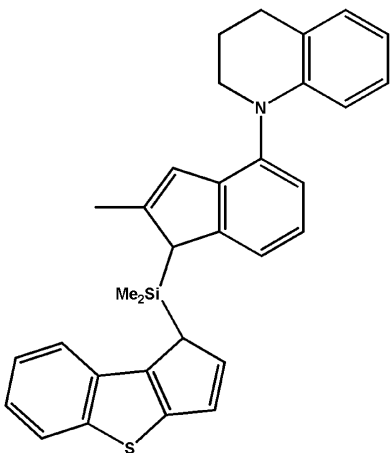
<화학식 1-12>



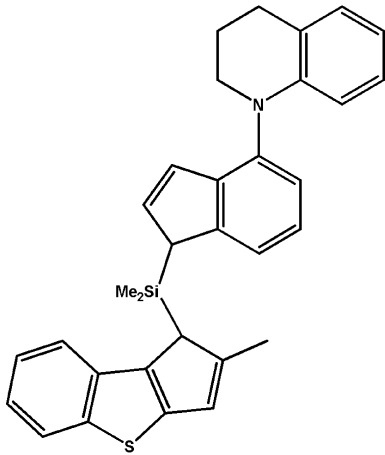
<화학식 1-13>



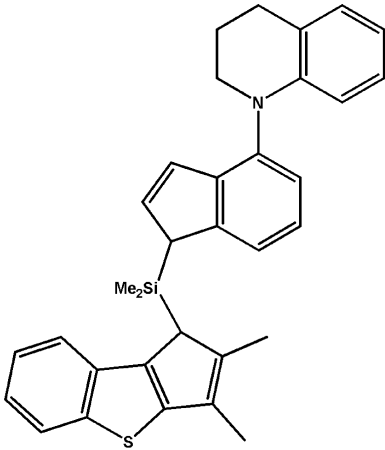
<화학식 1-14>



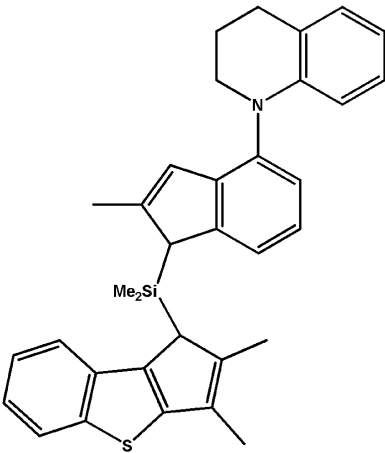
<화학식 1-15>



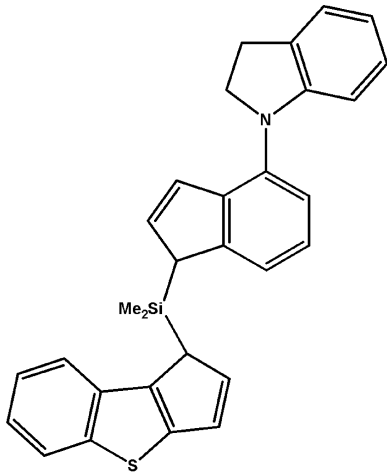
<화학식 1-16>



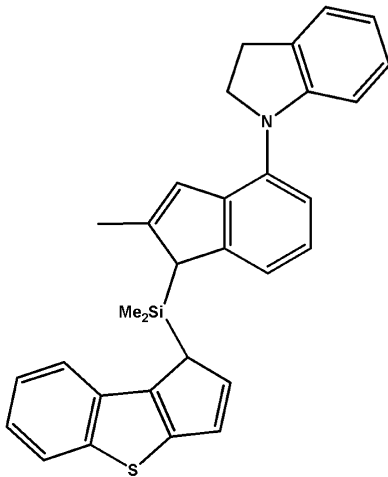
<화학식 1-17>



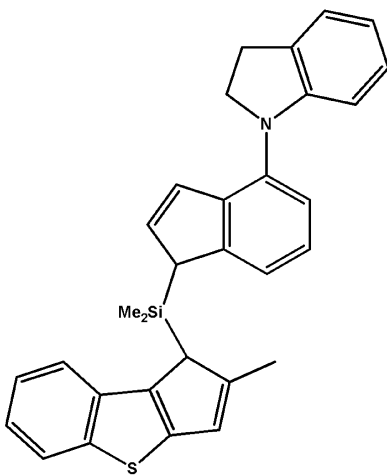
<화학식 1-18>



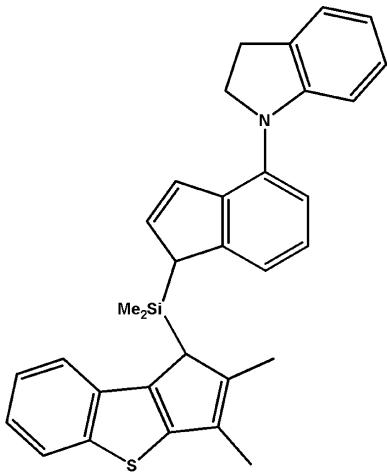
<화학식 1-19>



<화학식 1-20>

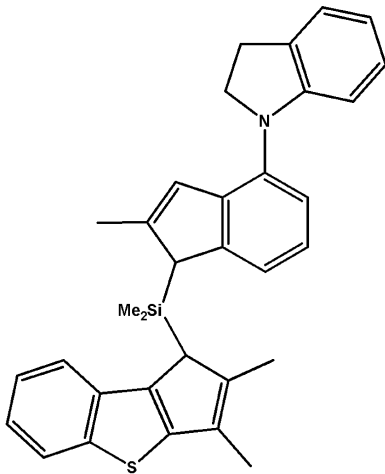


<화학식 1-21>



, 또는

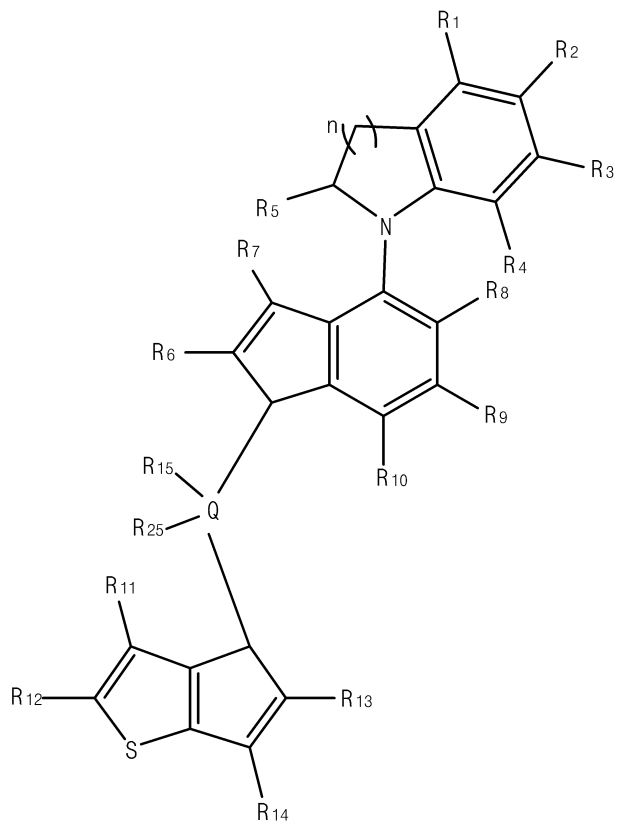
<화학식 1-22>



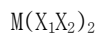
청구항 6

하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물을 하기 화학식 8로 표시되는 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 제조방법:

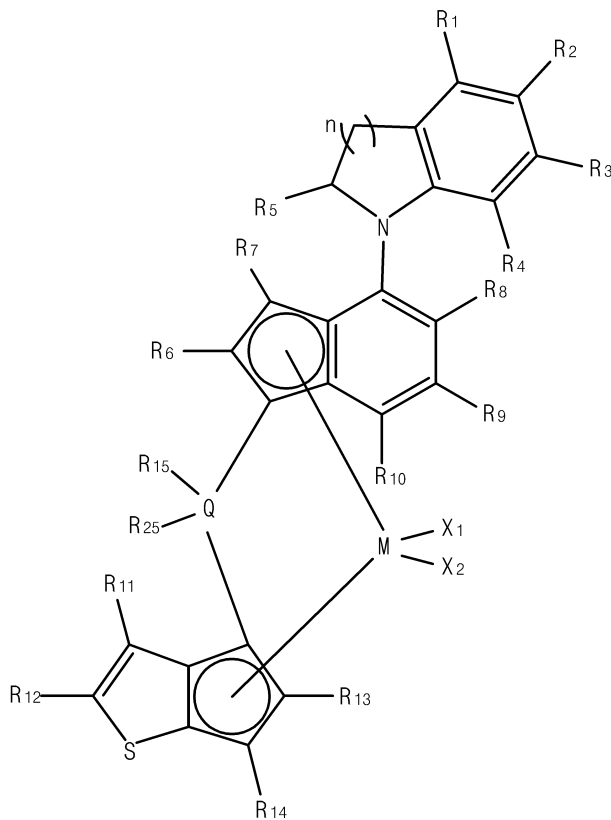
[화학식 1]



[화학식 8]



[화학식 2]



상기 화학식 1, 2 및 8에서,

n 은 1 내지 2의 정수이고,

R_1 내지 R_{14} 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로 고리기, 또는 실릴기이며,

R_1 내지 R_{14} 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

R_{15} 및 R_{25} 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이며,

Q는 Si, C, N, P 또는 S 이고,

M은 4족 전이금속이며,

X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴기이다.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 반응은 유기 리튬 화합물을 화학식 1로 표시되는 화합물 100 중량부를 기준으로 180 내지 300 중량부의 양

으로 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 전이금속 화합물의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 유기 리튬 화합물은 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, 사이클로헥실리튬, 알릴리튬, 비닐리튬, 페닐리튬 및 벤질리튬으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택된 것을 특징으로 하는 전이금속 화합물의 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은 1: 0.8 내지 1: 1.8의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 전이금속 화합물의 제조방법.

청구항 10

청구항 6에 있어서,

상기 반응은 -80 °C 내지 140 °C의 온도 범위에서 1 내지 48 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 전이금속 화합물의 제조방법.

청구항 11

청구항 6에 있어서,

상기 화학식 2에서, 상기 R₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 탄소수 5 내지 20의 헤테로 고리기이고, R₁ 내지 R₁₄ 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, R₁₅ 및 R₂₅는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기인 전이금속 화합물의 제조방법.

청구항 12

청구항 6에 있어서,

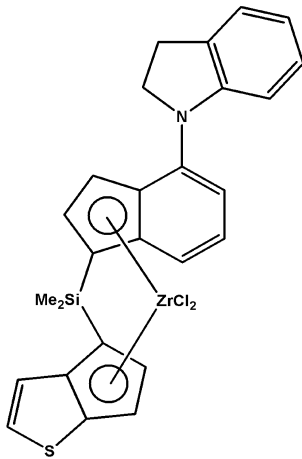
상기 화학식 2에서, 상기 M은 Ti, Zr 또는 Hf인 전이금속 화합물의 제조방법.

청구항 13

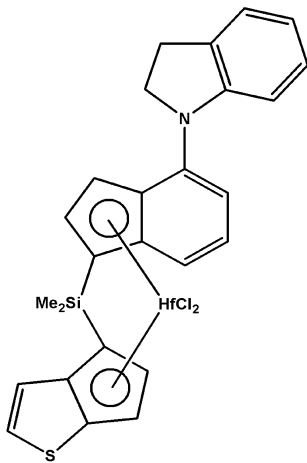
청구항 6에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 하기 화학식의 화합물 중 하나로 표시되는 전이금속 화합물의 제조방법.

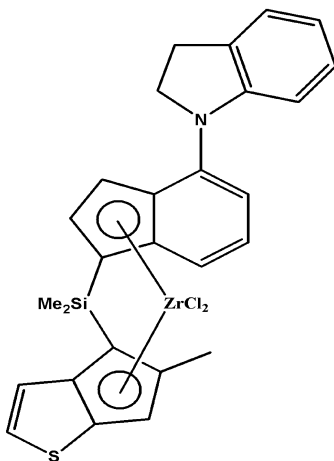
<화학식 2-1>



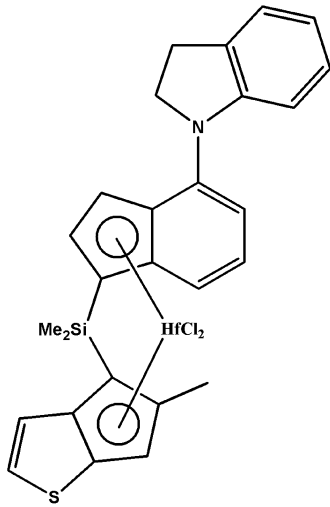
<화학식 2-2>



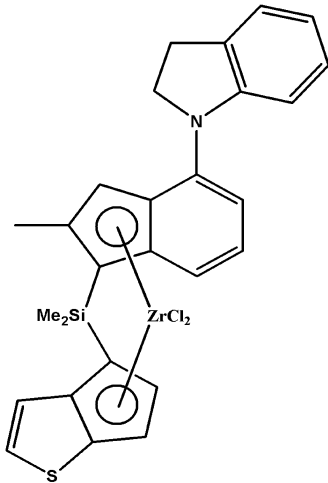
<화학식 2-3>



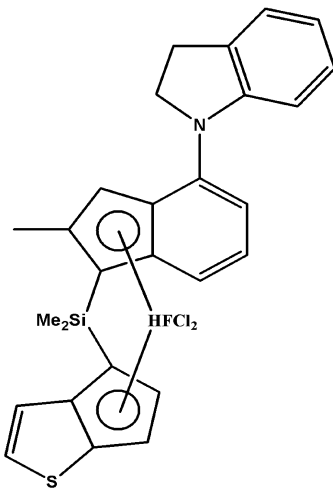
<화학식 2-4>



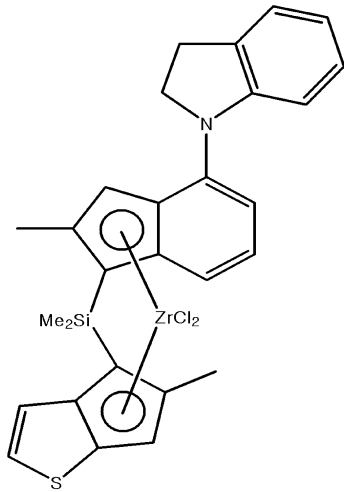
<화학식 2-5>



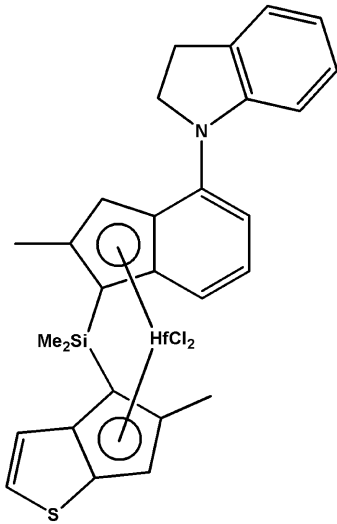
<화학식 2-6>



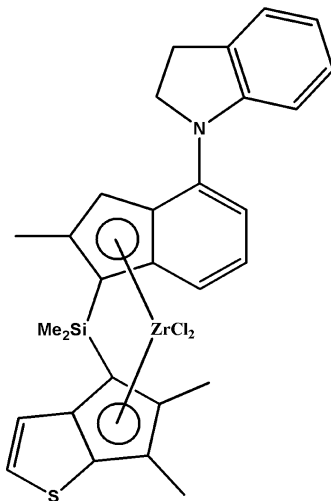
<화학식 2-7>



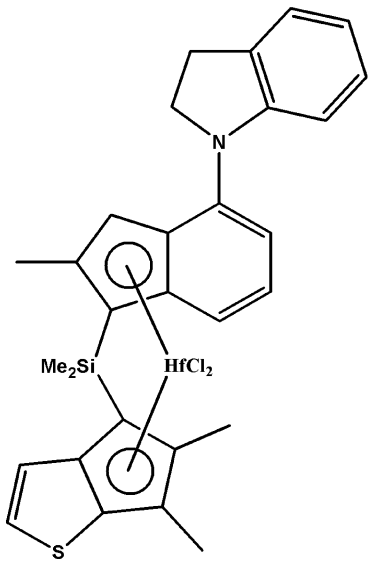
<화학식 2-8>



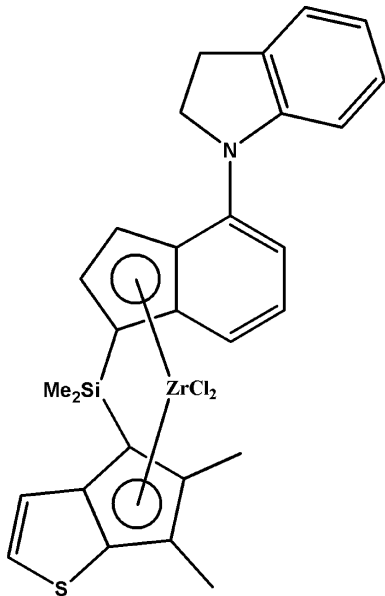
<화학식 2-9>



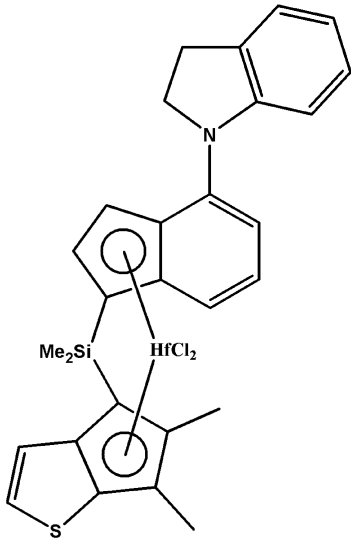
<화학식 2-10>



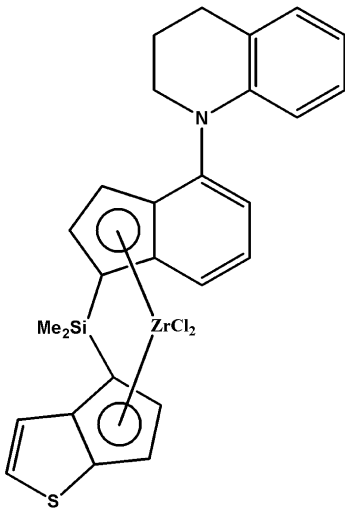
<화학식 2-11>



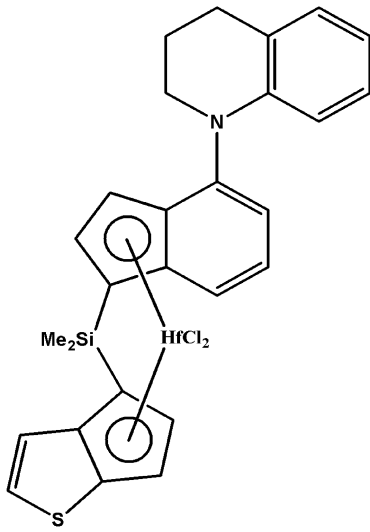
<화학식 2-12>



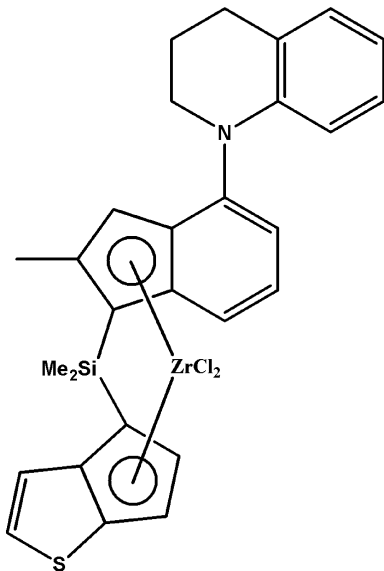
<화학식 2-13>



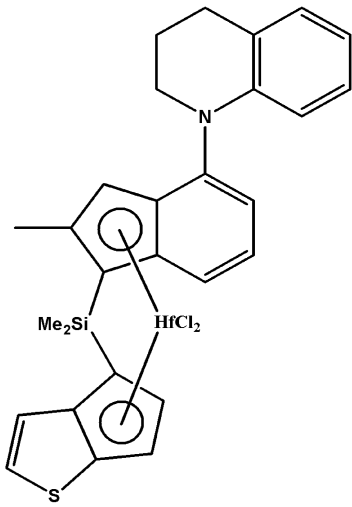
<화학식 2-14>



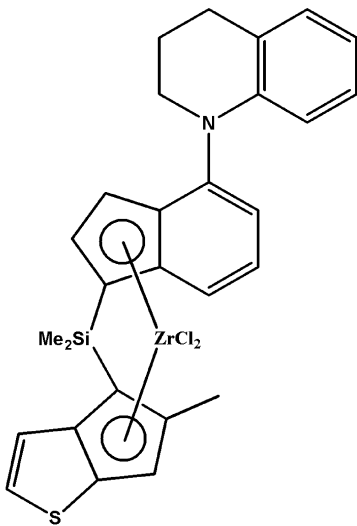
<화학식 2-15>



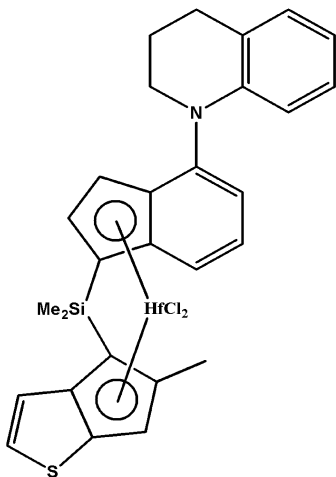
<화학식 2-16>



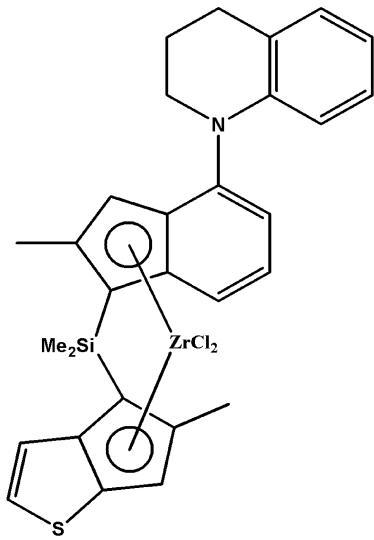
<화학식 2-17>



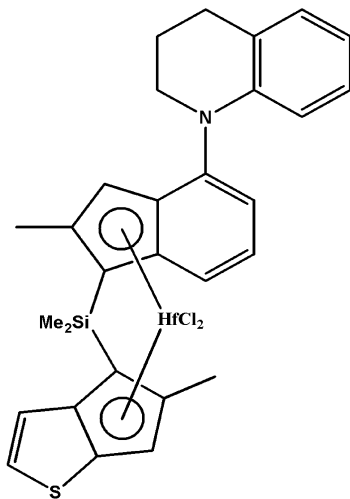
<화학식 2-18>



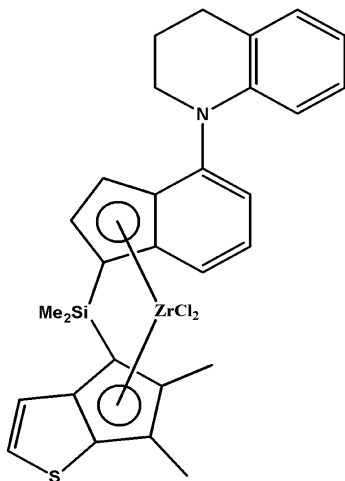
<화학식 2-19>



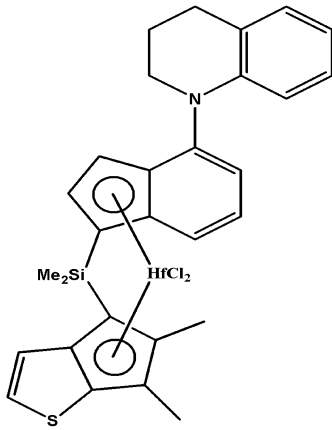
<화학식 2-20>



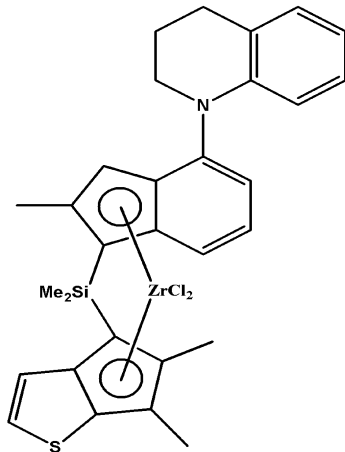
<화학식 2-21>



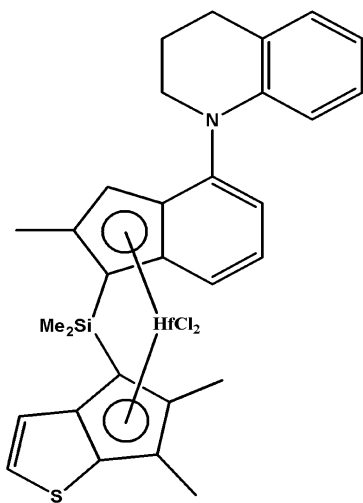
<화학식 2-22>



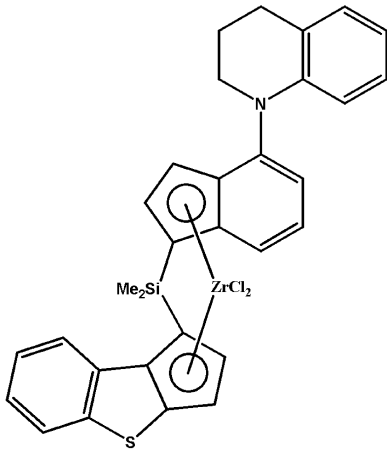
<화학식 2-23>



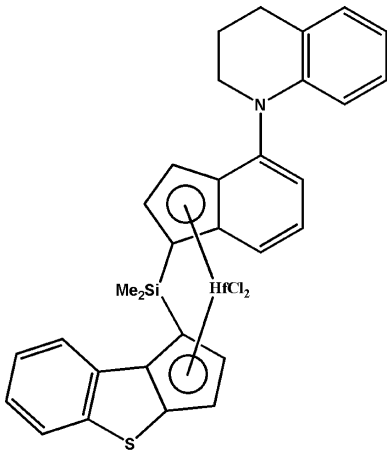
<화학식 2-24>



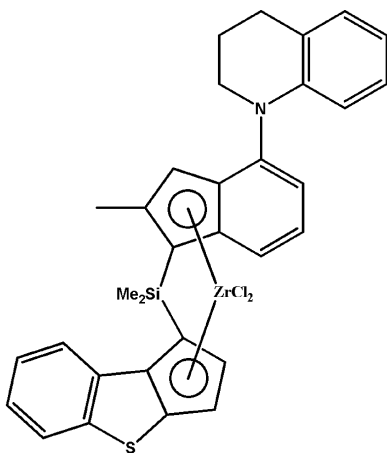
<화학식 2-25>



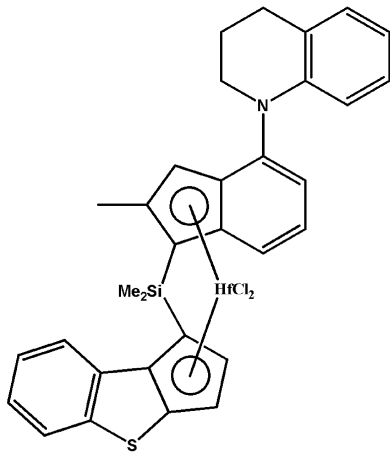
<화학식 2-26>



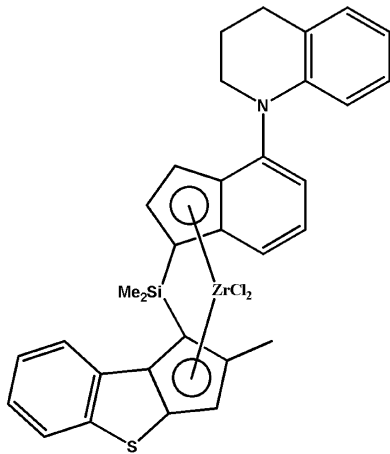
<화학식 2-27>



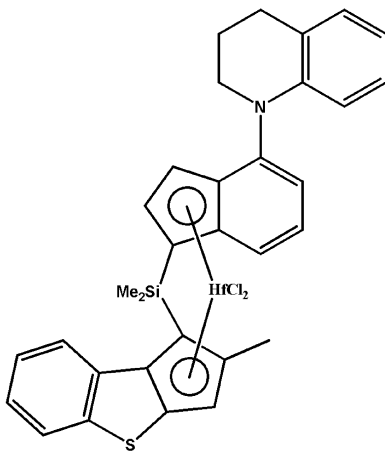
<화학식 2-28>



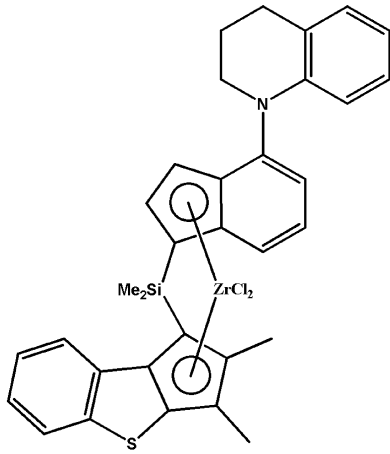
<화학식 2-29>



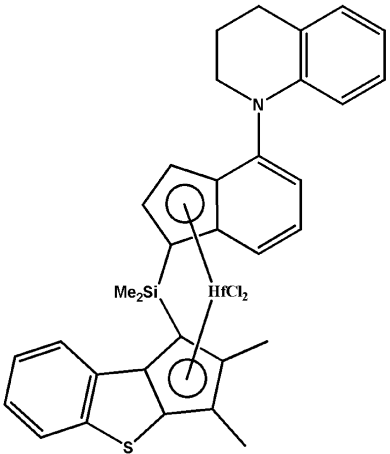
<화학식 2-30>



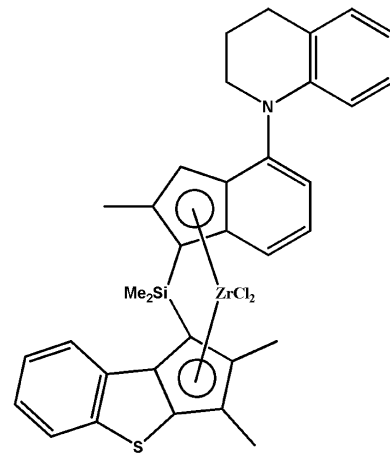
<화학식 2-31>



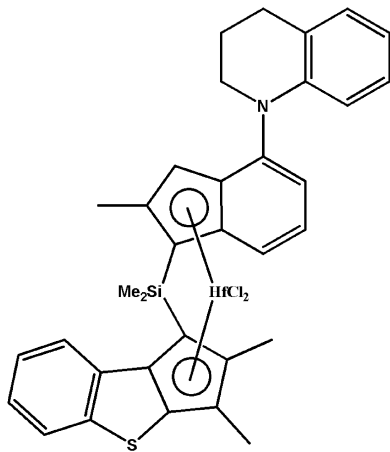
<화학식 2-32>



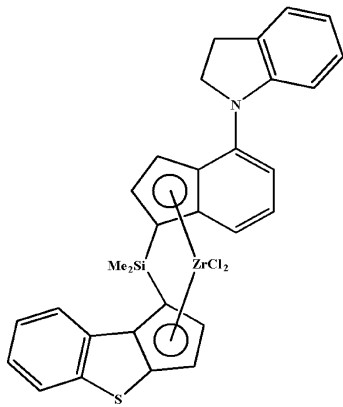
<화학식 2-33>



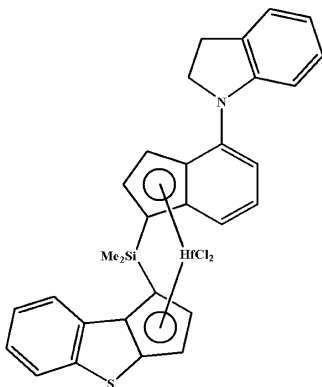
<화학식 2-34>



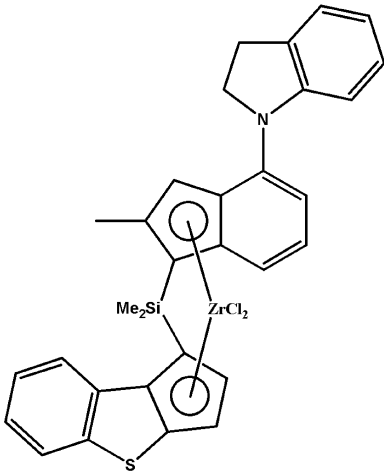
<화학식 2-35>



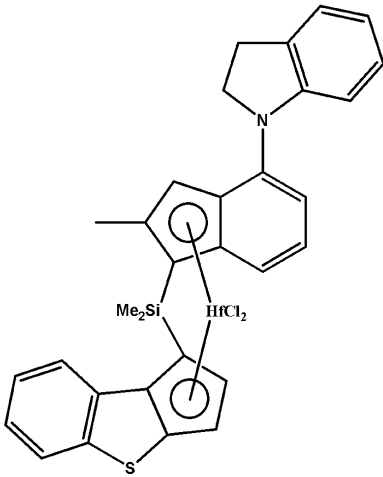
<화학식 2-36>



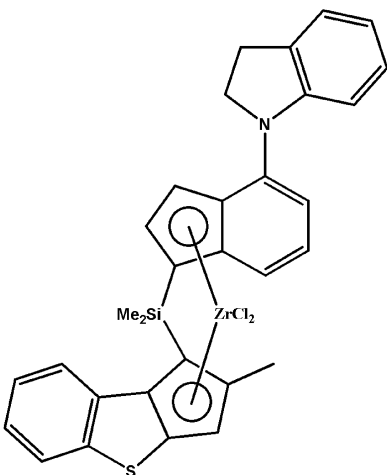
<화학식 2-37>



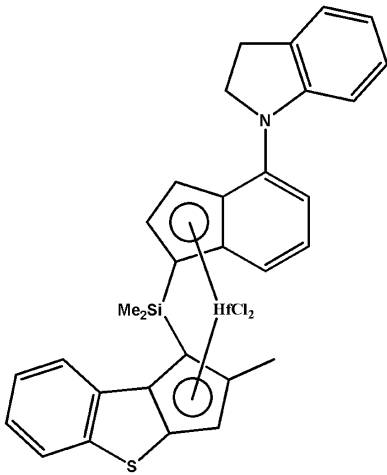
<화학식 2-38>



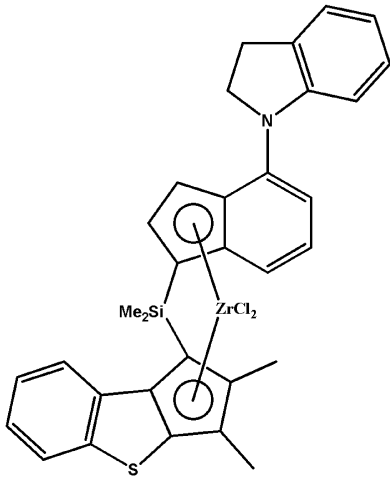
<화학식 2-39>



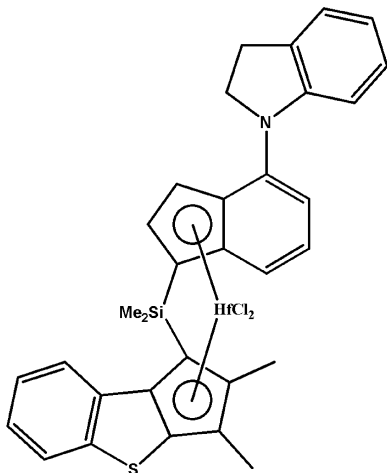
<화학식 2-40>



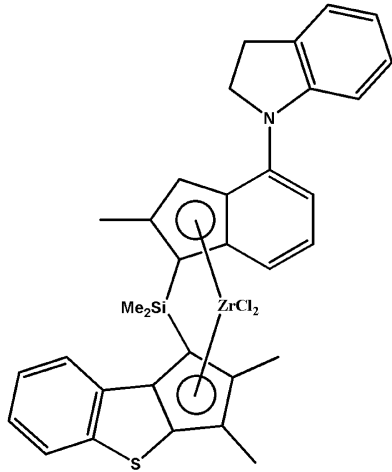
<화학식 2-41>



<화학식 2-42>

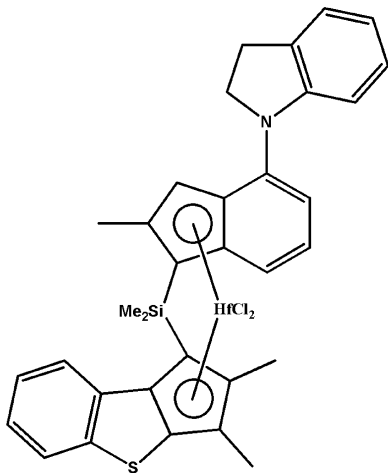


<화학식 2-43>



, 또는

<화학식 2-44>



청구항 14

삭제

청구항 15

청구항 6의 제조방법에 따라 제조된 전이금속 화합물을 이용한 중합체의 제조방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 중합체는 폴리올레핀계 중합체인 것을 특징으로 하는 중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 올레핀 중합용 메탈로센 촉매는 오랜 기간 발전해왔다. 메탈로센 화합물은 일반적으로 알루미늄산, 보레인, 보레이트 또는 다른 활성화제를 이용하여 활성화시켜 사용한다. 예를 들어, 사이클로펜타다이에닐기를 포함한 리간드와 두 개의 시그마 클로라이드 리간드를 갖는 메탈로센 화합물은 알루미늄산을 활성화제로 사용한다. 이러한 메탈로센 화합물의 클로라이드기를 다른 리간드로(예를 들어, 벤질 또는 트리메틸실릴메틸기(-CH₂SiMe₃)) 치환하는 경우 촉매 활성도 증가 등의 효과를 나타내는 예가 보고되었다.
- [0003] Dow 사가 1990년대 초반 [Me₂Si(Me₄C₅)NtBu]TiCl₂ (Constrained-Geometry Catalyst, CGC)를 미국특허 제 5,064,802호 등에서 개시하였는데, 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합 반응에서 CGC가 기존까지 알려진 메탈로센 촉매들에 비해 우수한 측면을 크게 다음과 같이 두 가지로 요약할 수 있다:
- [0004] (1) 높은 중합 온도에서도 높은 활성도를 나타내면서 고분자량의 중합체를 생성하며,
- [0005] (2) 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 입체적 장애가 큰 알파-올레핀의 공중합성도 매우 뛰어나다는 점이다.
- [0006] 그 외에도 중합 반응 시, CGC 의 여러 가지 특성들이 점차 알려지면서 이의 유도체를 합성하여 중합 촉매로 사용하고자 하는 노력이 학계 및 산업계에서 활발히 이루어졌다.
- [0007] 그 중 하나의 접근 방법으로 실리콘 브릿지 대신에 다른 다양한 브릿지 및 질소 치환체가 도입된 금속 화합물의 합성과 이를 이용한 중합이 시도되었다. 최근까지 알려진 대표적인 금속 화합물들은 CGC 구조의 실리콘 브릿지 대신에 포스포러스, 에틸렌 또는 프로필렌, 메틸리덴 및 메틸렌 브릿지가 각각 도입되어 있으나, 에틸렌 중합 또는 에틸렌과 알파올레핀의 공중합에의 적용시에 CGC 대비하여 중합 활성도나 공중합 성능 등의 측면에서 뛰어난 결과들을 나타내지 못하였다.
- [0008] 다른 접근 방법으로는 상기 CGC의 아미도 리간드 대신에 옥시도 리간드로 구성된 화합물들이 많이 합성되었으며, 이를 이용한 중합도 일부 시도되었다.
- [0009] 또한, 다양한 비대칭성 비가교형 메탈로센이 개발되었다. 예를 들어, (싸이클로펜타다이에닐)(인데닐) 및 (싸이클로펜타다이에닐)(플루오레닐)메탈로센, (치환된 인데닐)(싸이클로펜타다이에닐)로 이루어진 메탈로센 등이 알려져 있다.
- [0010] 그러나, 상업적 활용면에서, 상기 비가교형 메탈로센의 촉매 조성물들은 올레핀의 중합 활성을 충분히 발휘하지 못하고, 높은 분자량의 폴리올레핀을 중합하기 어려운 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 미국특허 제5,064,802호

발명의 내용

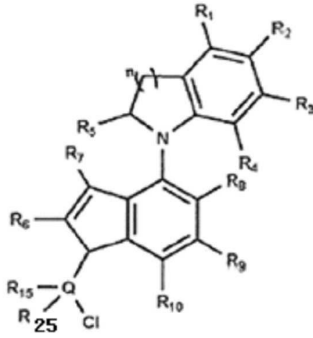
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 해결하고자 하는 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는 신규한 리간드 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 신규한 전이금속 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 해결하고자 하는 제3 기술적 과제는 상기 전이금속 화합물의 제조방법에 따라 제조된 전이금속 화합물을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 해결하고자 하는 제4 기술적 과제는 상기 전이금속 화합물을 이용한 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

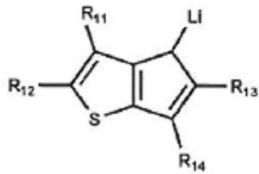
[0016] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물의 제조방법을 제공한다:

[0017] [화학식 6]



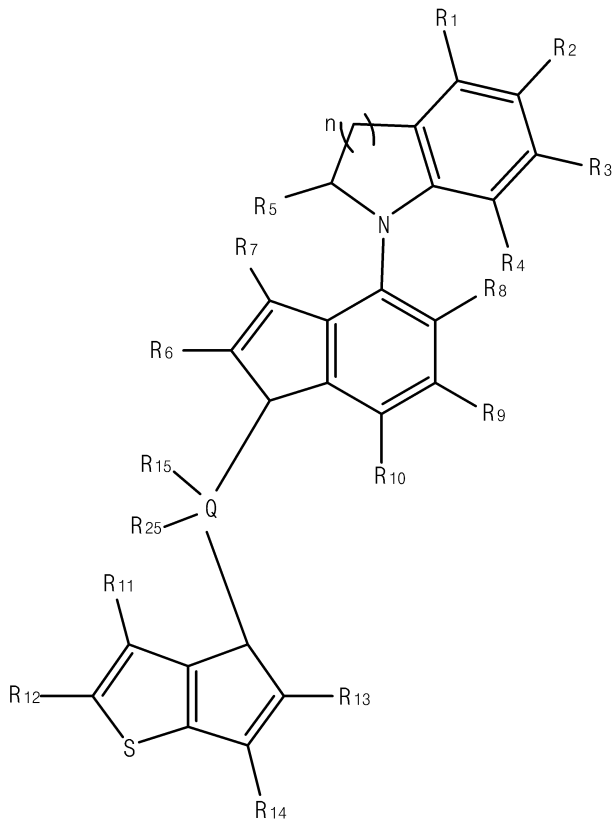
[0018]

[0019] [화학식 7]



[0020]

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 상기 화학식 1, 6 및 7에서,

[0024] n은 1 내지 2의 정수이고,

[0025] R₁ 내지 R₁₄는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로 고리기, 또는 실릴기이며,

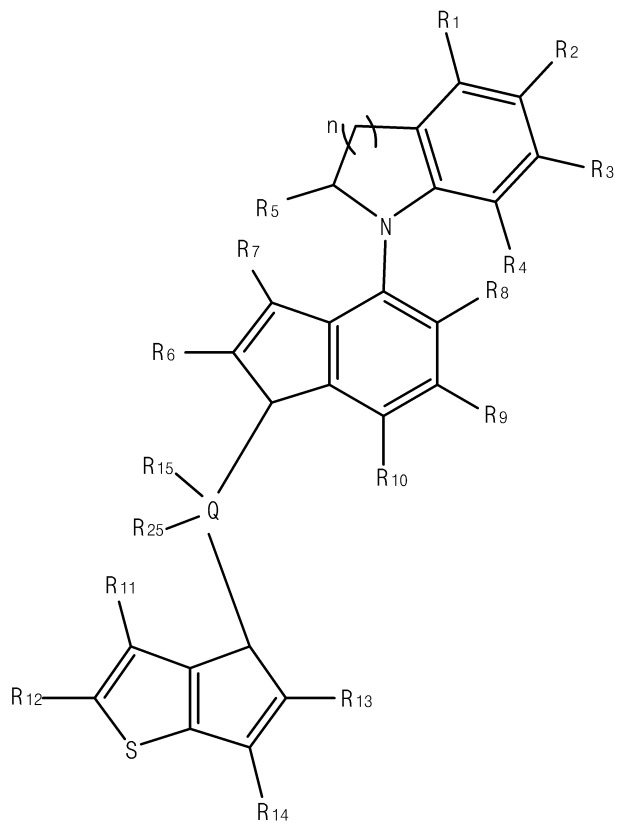
[0026] R₁ 내지 R₁₄ 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

[0027] R₁₅ 및 R₂₅는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이며,

[0028] Q는 Si, C, N, P 또는 S 이다.

[0029] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물을 하기 화학식 8로 표시되는 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 제조방법을 제공한다:

[0030] [화학식 1]

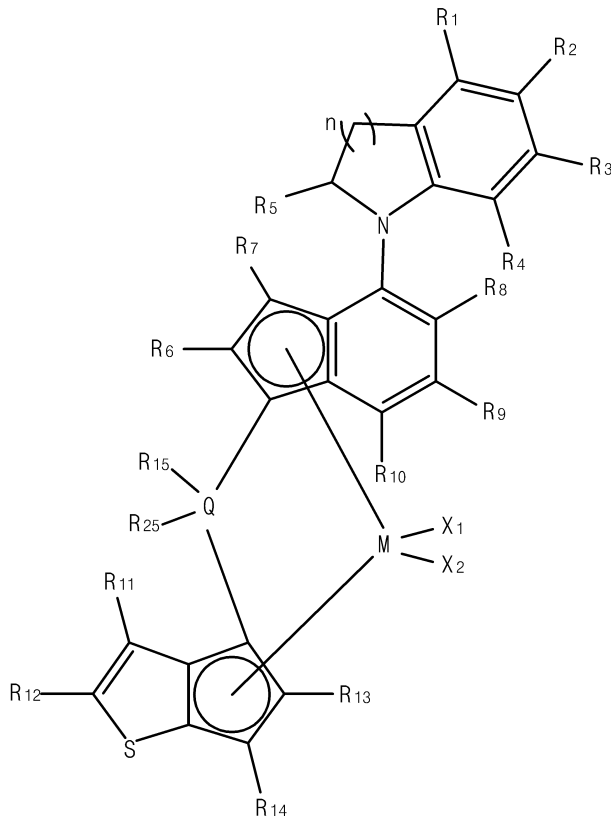


[0031]

[0032] [화학식 8]

[0033] $M(X_1X_2)_2$

[0034] [화학식 2]



- [0035]
- [0036] 상기 화학식 1, 2 및 8에서,
- [0037] n 은 1 내지 2의 정수이고,
- [0038] R_1 내지 R_{14} 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로 고리기, 또는 실릴기이며,
- [0039] R_1 내지 R_{14} 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,
- [0040] R_{15} 및 R_{25} 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이며,
- [0041] Q는 Si, C, N, P 또는 S 이고,
- [0042] M은 4족 전이금속이며,
- [0043] X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐기이다.
- [0044] 아울러, 본 발명은 상기 전이금속 화합물의 제조방법에 따라 제조된 전이금속 화합물을 제공한다.
- [0045] 나아가, 본 발명은 상기 전이금속 화합물을 이용한 중합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 의하면, 간단한 방법으로 높은 수율의 신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물을 얻을 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명의 제조방법에 의해 수득된 신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물은 올레핀계 중합체의 제조에 있어 중합 반응의 촉매로 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

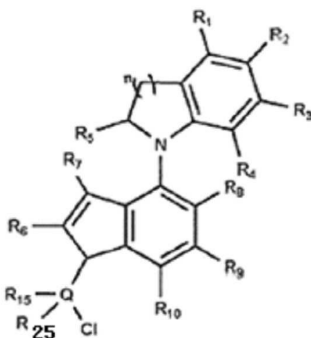
[0048] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0049] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0050] 본 발명의 제 1 기술적 과제를 달성하기 위하여,

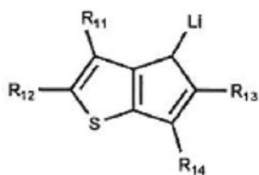
[0051] 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물의 제조방법을 제공한다:

[0052] [화학식 6]



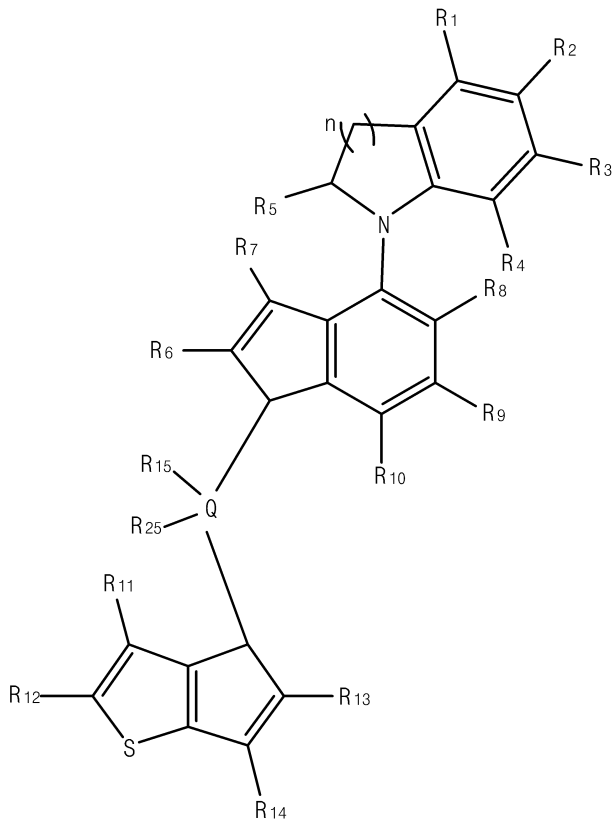
[0053]

[0054] [화학식 7]



[0055]

[0056] [화학식 1]



[0057]

[0058] 상기 화학식 1, 6 및 7에서,

[0059] n은 1 내지 2의 정수이고,

[0060] R₁ 내지 R₁₄는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로 고리기, 또는 실릴기이며,

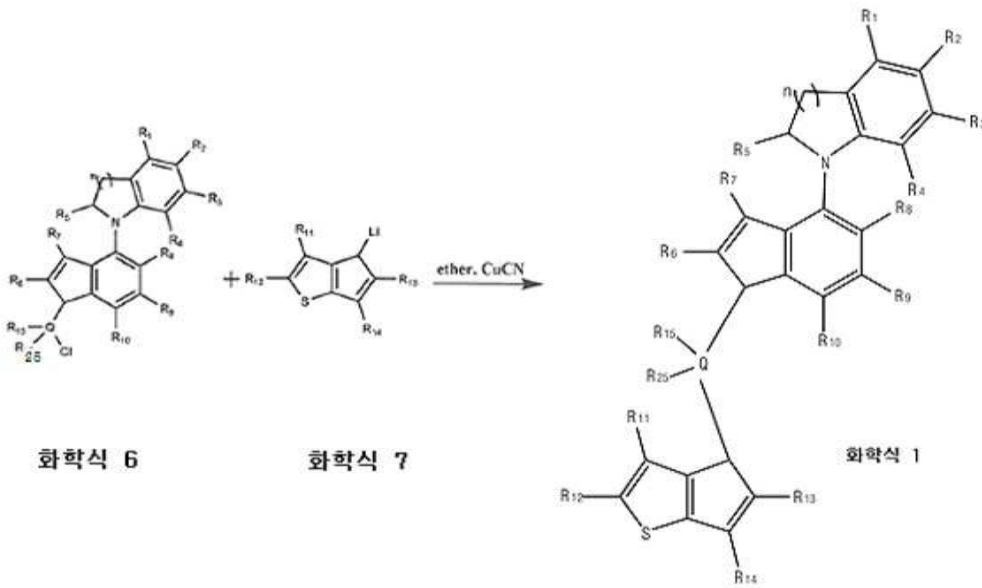
[0061] R₁ 내지 R₁₄ 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

[0062] R₁₅ 및 R₂₅는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이며,

[0063] Q는 Si, C, N, P 또는 S 이다.

[0064] 구체적으로 살펴보면, 하기 반응식 1과 같이, 본 발명의 리간드 화합물은 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물과, 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다.

[0065] [반응식 1]



[0066]
 [0067] 상기 식에서, R₁ 내지 R₁₅, R₂₅, n 및 Q는 상기에서 정의한 바와 같다.

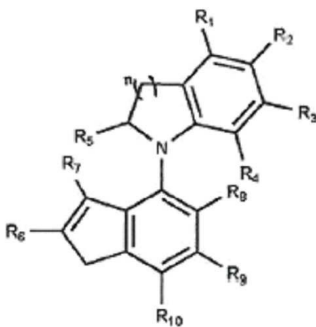
[0068] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 상기 화학식 7로 표시되는 화합물과 혼합한 후, 에테르 등의 유기 용매, 및 필요에 따라 CuCN 하에 반응시켜 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물을 수득할 수 있다.

[0069] 상기 화학식 6로 표시되는 화합물과 상기 화학식 7로 표시되는 화합물은 1: 0.8 내지 1: 1.8 의 몰비, 바람직하게는 1: 0.9 내지 1: 1.5의 몰비, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:1.2이 좋다.

[0070] 또한, 상기 반응은 -80 °C 내지 140 °C 의 온도 범위에서 1 내지 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

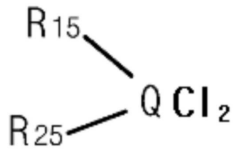
[0071] 이때, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 이의 리튬염과 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 반응시켜 수득될 수 있다.

[0072] [화학식 10]



[0073]

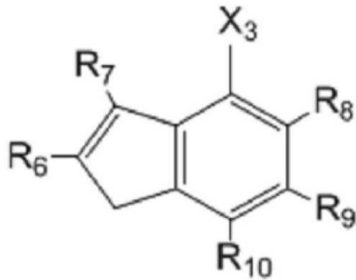
[0074] [화학식 11]



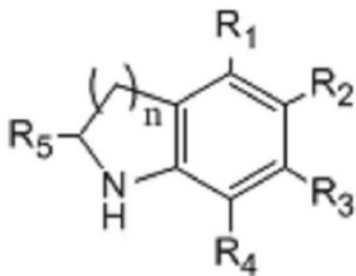
[0075]
 [0076] 상기 식에서, R₁ 내지 R₁₀, R₁₅, R₂₅, Q 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0077] 또한, 상기 화학식 10으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 12로 표시되는 인데닐의 할로젠 화합물과 하기 화학식 13으로 표시되는 인돌린 또는 테트라하이드로퀴놀린 유도체 화합물을 염기 및 팔라듐 촉매의 존재 하에 커플링 반응시켜 C-N 결합을 형성함으로써 제조할 수 있다. 이때 사용하는 팔라듐 촉매는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 비스(트리(터셔리부틸)포스핀)팔라듐(((tert-Bu)₃P)₂Pd), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄), 팔라듐클로라이드(PdCl₂), 팔라듐아세테이트(Pd(OAc)₂) 또는 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(Pd(dba)₂) 등을 사용할 수 있다.

[0078] [화학식 12]



[0079]
 [0080] [화학식 13]



[0081]
 [0082] 상기 식에서, R₁ 내지 R₁₀, Q 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며, X₃은 할로젠이다.

[0083] 본 발명의 제조방법에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물은 라세미체(racemic)와 메조(meso) 화합물의 2가지 형태 중 하나로 수득되거나, 또는 라세미체와 메조가 혼합된 형태로 수득될 수 있다.

[0084] 또한, 본 명세서에서 정의된 각 치환기에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0085] 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 포함할 수 있다.

[0086] 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 포함할 수 있다.

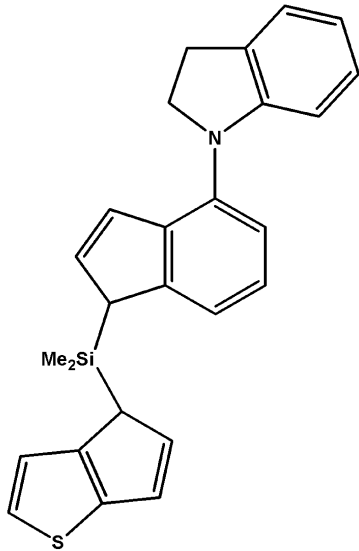
[0087] 상기 분지쇄는 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이일 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 실릴기는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리부틸실릴, 트

리핵실실릴, 트라이소프로필실릴, 트라이소부틸실릴, 트리에톡시실릴, 트리페닐실릴, 트리스(트리메틸실릴)실릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

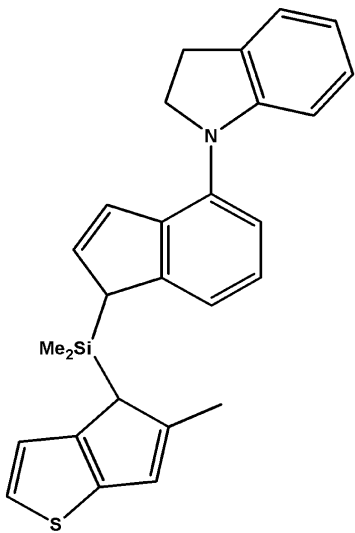
- [0089] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 상기 알킬아릴기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아릴기를 의미한다.
- [0091] 상기 아릴알킬기는 상기 아릴기에 의하여 치환된 알킬기를 의미한다.
- [0092] 상기 고리(또는 헤테로 고리)는 탄소수 5 내지 20개의 고리 원자를 가지며 1개 이상의 헤테로 원자를 포함하는 1가의 지방족 또는 방향족의 탄화수소기를 의미하며, 단일 고리 또는 2 이상의 고리의 축합 고리일 수 있다. 또한 상기 헤테로 고리는 알킬기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 이들의 예로는 인돌린, 테트라하이드로퀴놀린 등을 들 수 있다, 본 발명이 이들로만 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 상기 할로젠기는 플루오린기, 염소기, 브롬기 또는 요오드기를 의미한다.
- [0094] 상기 알킬 아미노기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아미노기를 의미하며, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등이 있으나, 이들 예로만 한정된 것은 아니다.
- [0095] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.
- [0096] 상기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물은 인테닐기 및 벤조티오페닐기가 Q (Si, C, N, 또는 P)에 의해 가교된 비대칭 구조를 형성하며, 상기 인테닐기에는 인돌린기 또는 테트라하이드로퀴놀린기가 연결되어 있어 C1-비대칭적인 가교 구조를 나타낸다.
- [0097] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 탄소수 5 내지 20의 헤테로 고리기이고, R₁ 내지 R₁₄ 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, R₁₅ 및 R₂₅는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며, Q는 Si, C, N, 또는 P인 것이 바람직하다.
- [0098] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물은 더욱 바람직하게는, 상기 화학식의 화합물 중 하나로 표시되는 리간드 화합물일 수 있다:

[0099] <화학식 1-1>



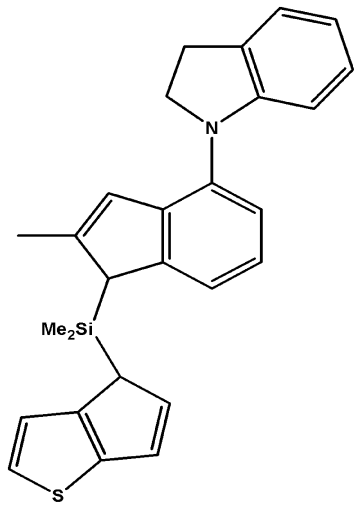
[0100]

[0101] <화학식 1-2>



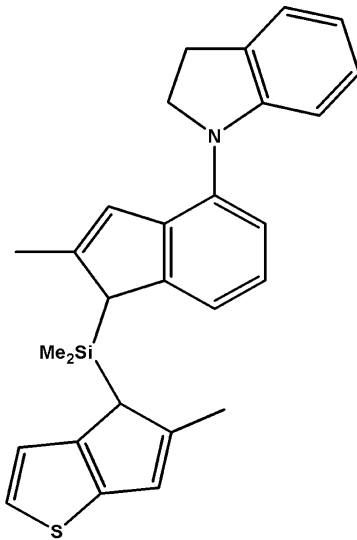
[0102]

[0103] <화학식 1-3>



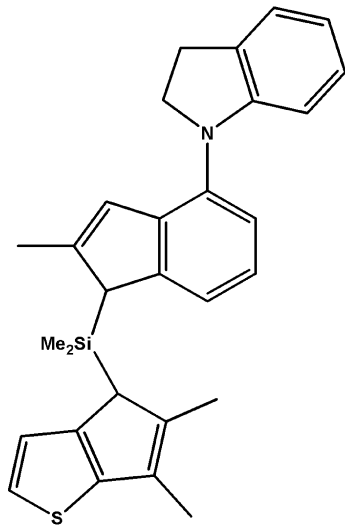
[0104]

[0105] <화학식 1-4>



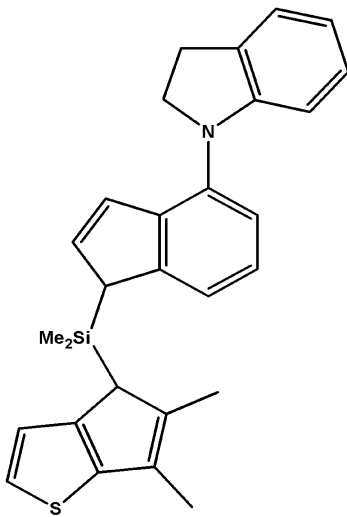
[0106]

[0107] <화학식 1-5>



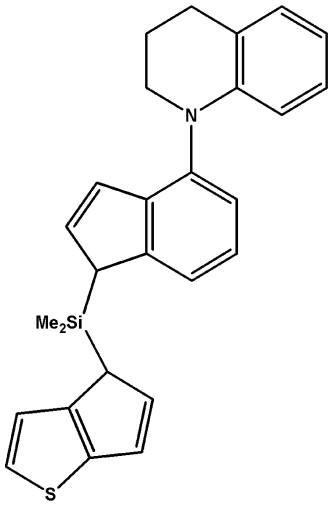
[0108]

[0109] <화학식 1-6>



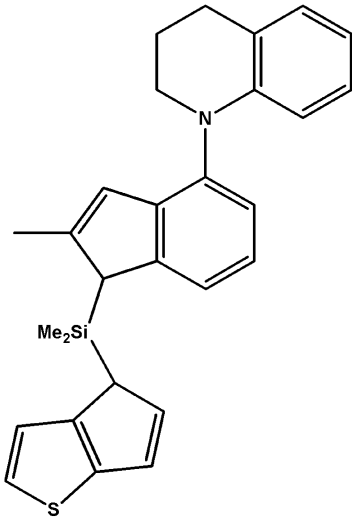
[0110]

[0111] <화학식 1-7>



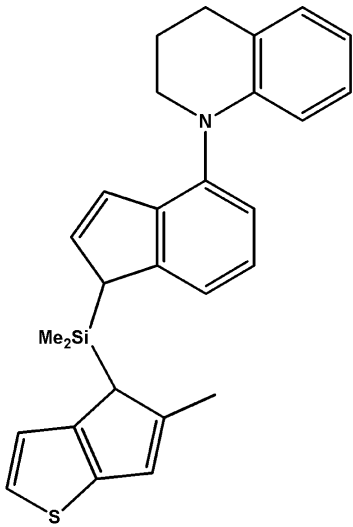
[0112]

[0113] <화학식 1-8>



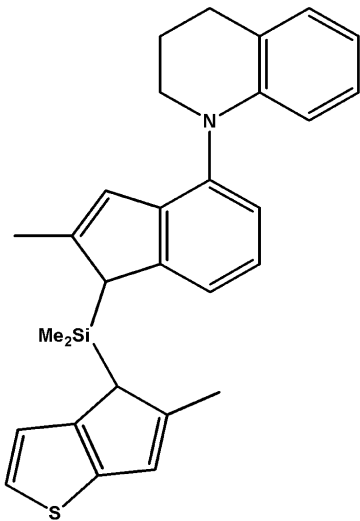
[0114]

[0115] <화학식 1-9>



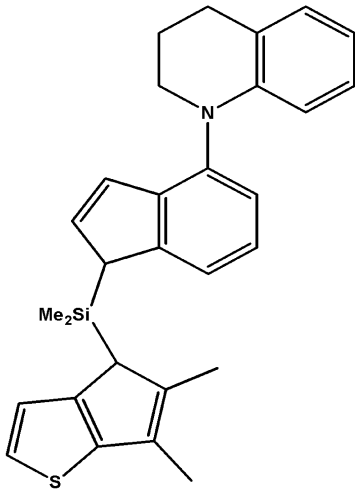
[0116]

[0117] <화학식 1-10>



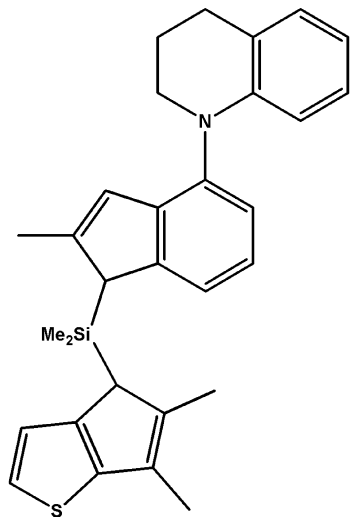
[0118]

[0119] <화학식 1-11>



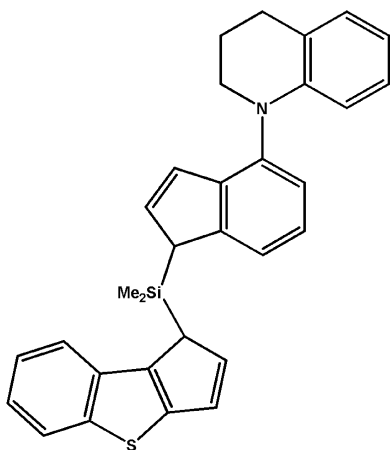
[0120]

[0121] <화학식 1-12>



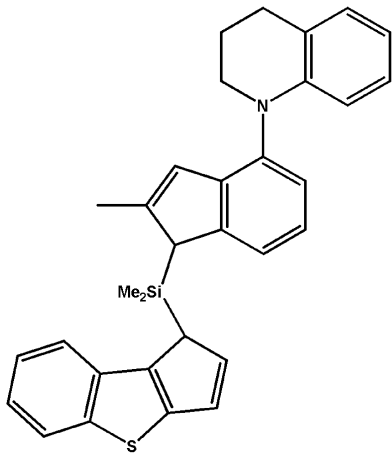
[0122]

[0123] <화학식 1-13>



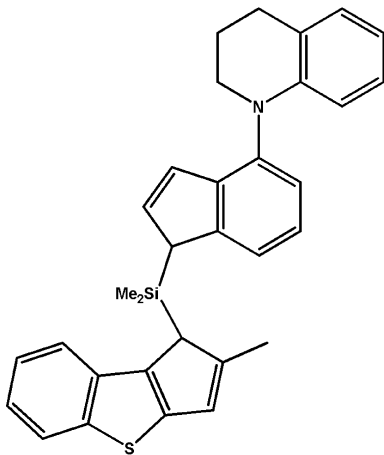
[0124]

[0125] <화학식 1-14>



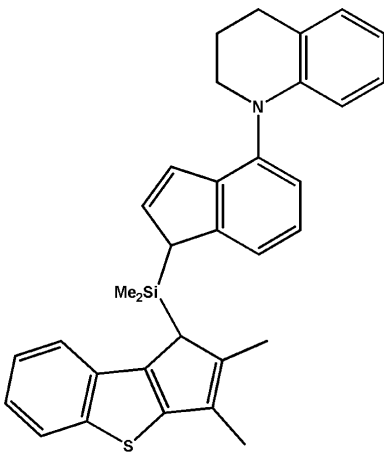
[0126]

[0127] <화학식 1-15>



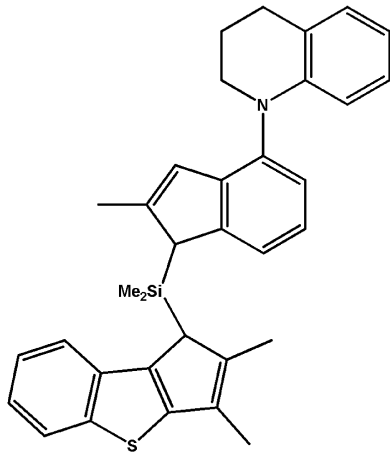
[0128]

[0129] <화학식 1-16>



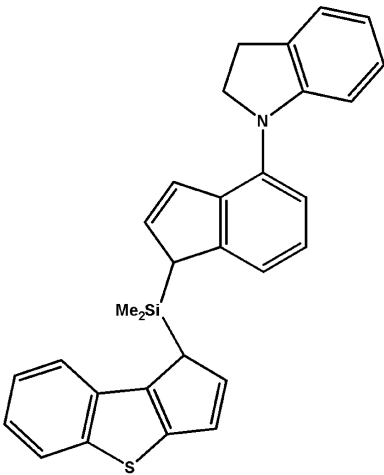
[0130]

[0131] <화학식 1-17>



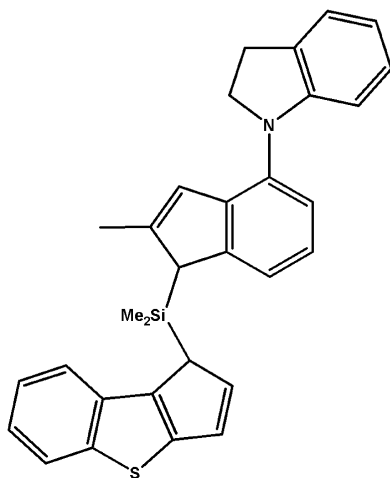
[0132]

[0133] <화학식 1-18>



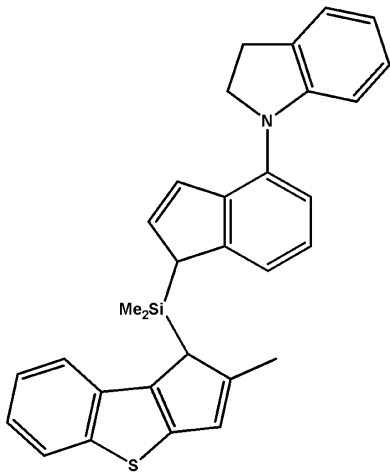
[0134]

[0135] <화학식 1-19>



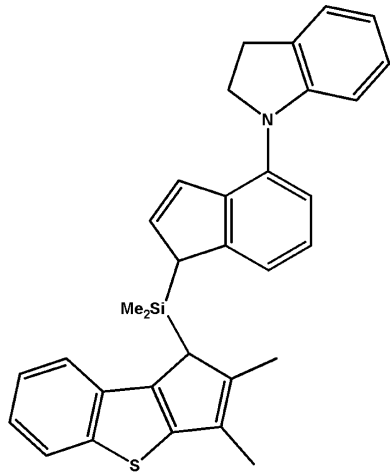
[0136]

[0137] <화학식 1-20>



[0138]

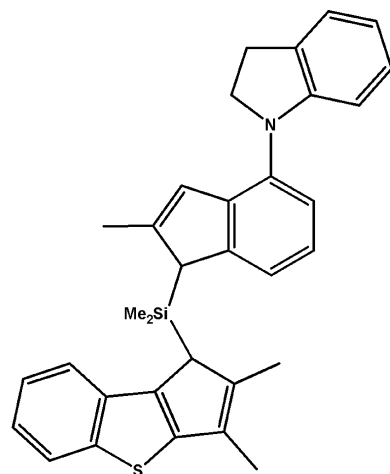
[0139] <화학식 1-21>



[0140]

, 또는

[0141] <화학식 1-22>



[0142]

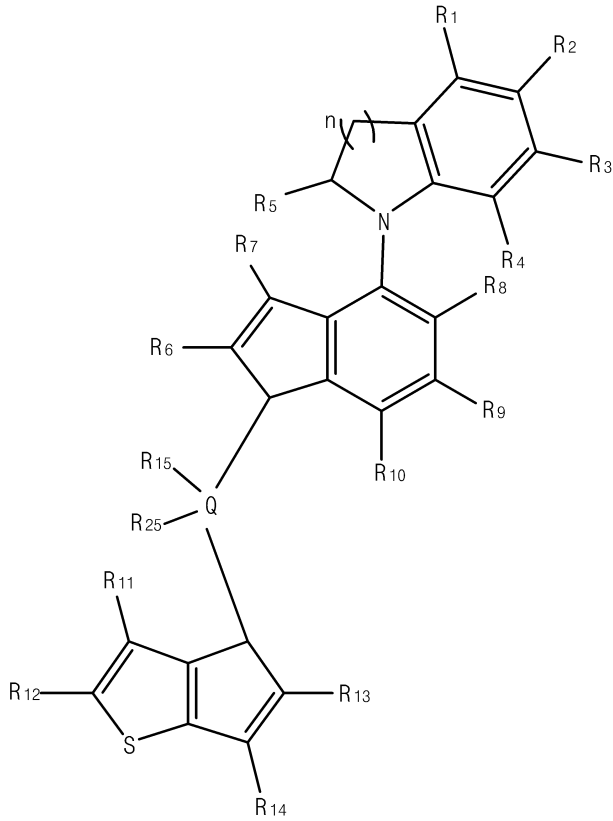
[0143] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 금속과 킬레이트를 형성할 수 있는 리간드

화합물 일 수 있다.

[0144] 본 발명의 제2 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[0145] 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물을 하기 화학식 8로 표시되는 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 제조방법:

[0146] [화학식 1]

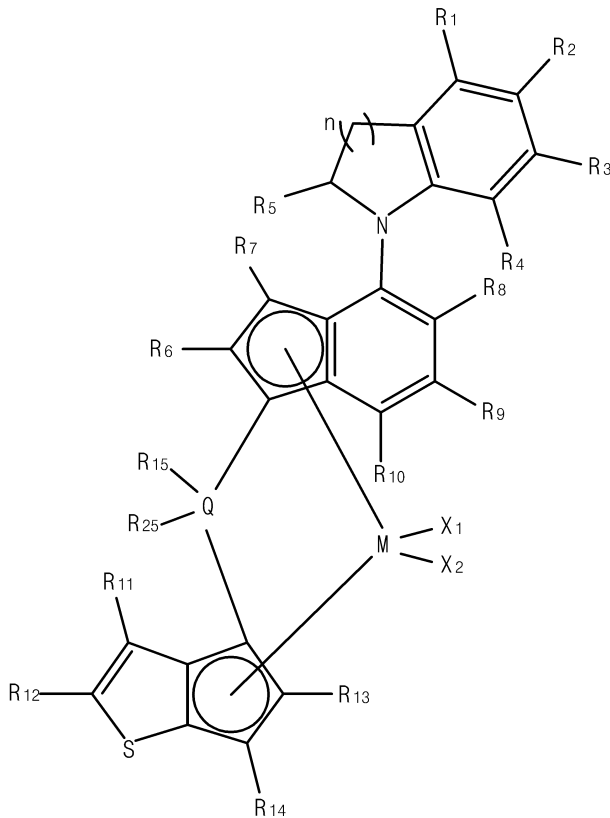


[0147]

[0148] [화학식 8]

[0149] $M(X_1X_2)_2$

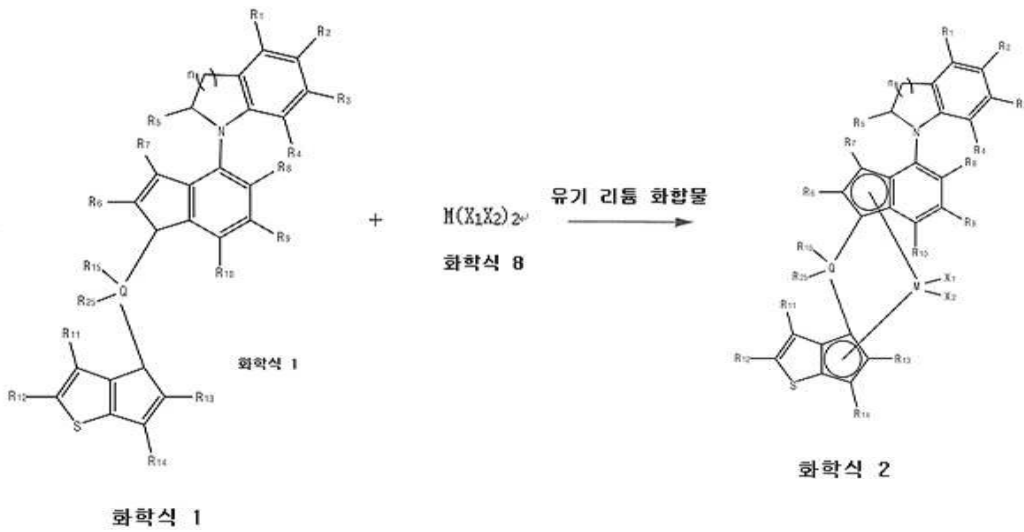
[0150] [화학식 2]



- [0151]
- [0152] 상기 화학식 1, 2 및 8에서,
- [0153] n 은 1 내지 2의 정수이고,
- [0154] R_1 내지 R_{14} 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로 고리기, 또는 실릴기이며,
- [0155] R_1 내지 R_{14} 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,
- [0156] R_{15} 및 R_{25} 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이며,
- [0157] Q는 Si, C, N, P 또는 S 이고,
- [0158] M은 4족 전이금속이며,
- [0159] X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴기이다.
- [0160] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 리간드로 하여 4족 전이금속이 배위 결합된 형태일 수 있다.
- [0161] 구체적으로 살펴보면, 하기 반응식 2와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 금속 전구체인 하기 화학식 8로 표시되는 화합물 및 유기 리튬 화합물과 반응시켜 재결정화(recrystallization)시킴으로써, 화학식 1로 표시

되는 화합물을 리간드로 하여 4족 전이금속이 배위 결합된 화학식 2의 전이금속 화합물을 얻을 수 있다.

[0162] [반응식 2]



[0163]

[0164] 상기 식에서, R₁ 내지 R₁₅, R₂₅, Q, n, M, X₁ 및 X₂는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0165] 상기 반응식 2에서, 상기 유기 리튬 화합물은 예를 들어 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, 사이클로헥실리튬, 알릴리튬, 비닐리튬, 페닐리튬 및 벤질리튬으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

[0166] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은 1: 0.8 내지 1: 1.8의 몰비, 바람직하게는 1: 1.0 내지 1: 1.5의 몰비, 더욱 바람직하게는 1: 1.0 내지 1: 1.2의 몰비로 혼합하는 것이 좋다.

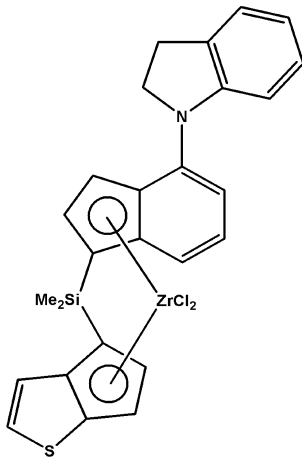
[0167] 또한, 상기 유기 리튬 화합물은 화학식 1로 표시되는 화합물 100 중량부를 기준으로 180 내지 300 중량부로 사용할 수 있다.

[0168] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법에 따르면, 상기 반응은 -80℃ 내지 140℃의 온도 범위에서 1 내지 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0169] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 탄소수 5 내지 20의 헤테로 고리기이고, R₁ 내지 R₁₄ 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, R₁₅ 및 R₂₅는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, M은 Ti, Zr 또는 Hf이고, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기인 것이 바람직하다.

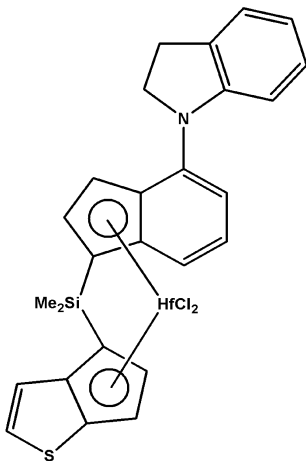
[0170] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물은 더욱 바람직하게는, 상기 화학식의 화합물 중 하나로 표시되는 전이금속 화합물일 수 있다:

[0171] <화학식 2-1>



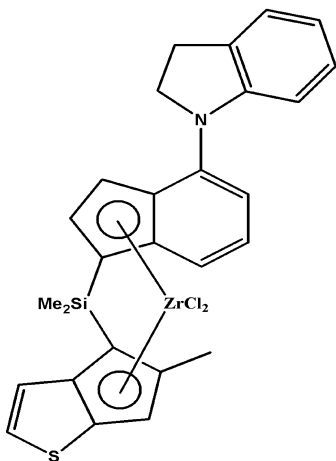
[0172]

[0173] <화학식 2-2>



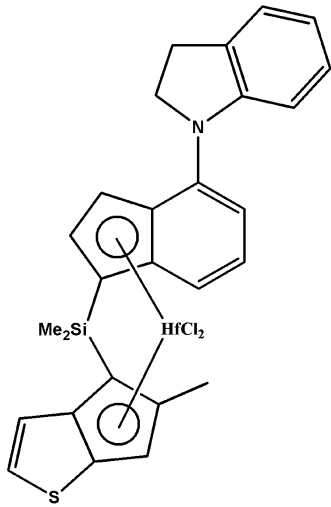
[0174]

[0175] <화학식 2-3>



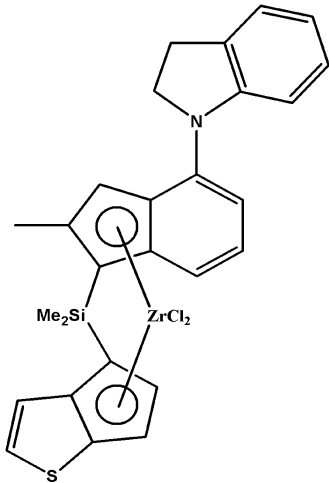
[0176]

[0177] <화학식 2-4>



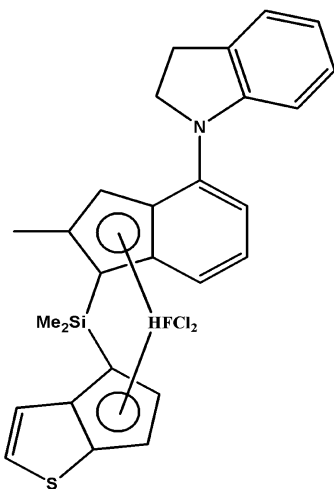
[0178]

[0179] <화학식 2-5>



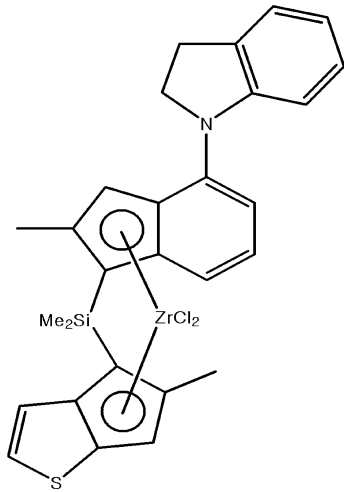
[0180]

[0181] <화학식 2-6>



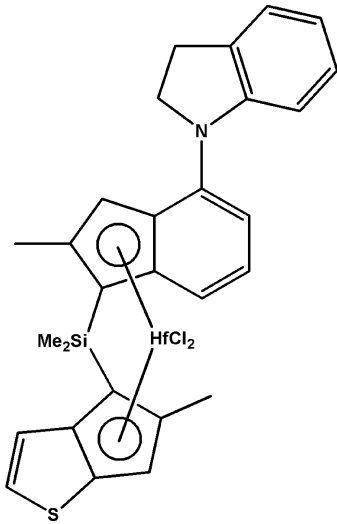
[0182]

[0183] <화학식 2-7>



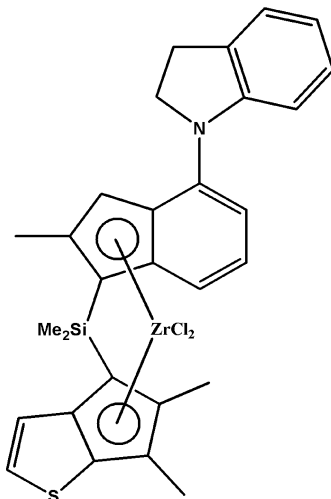
[0184]

[0185] <화학식 2-8>



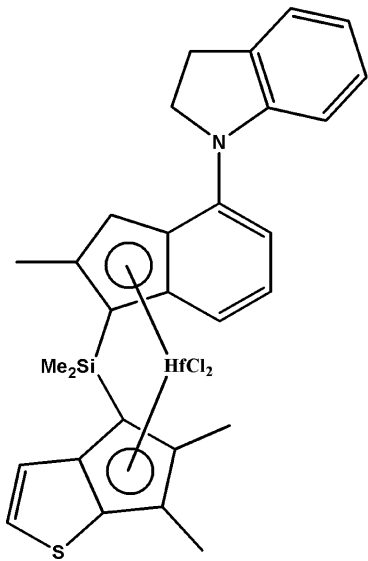
[0186]

[0187] <화학식 2-9>



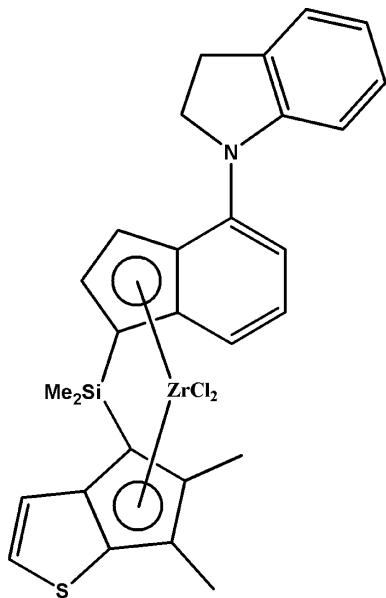
[0188]

[0189] <화학식 2-10>



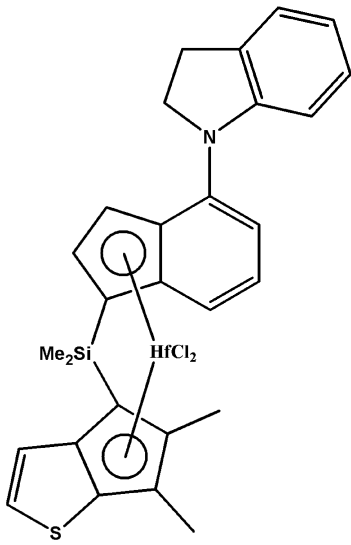
[0190]

[0191] <화학식 2-11>



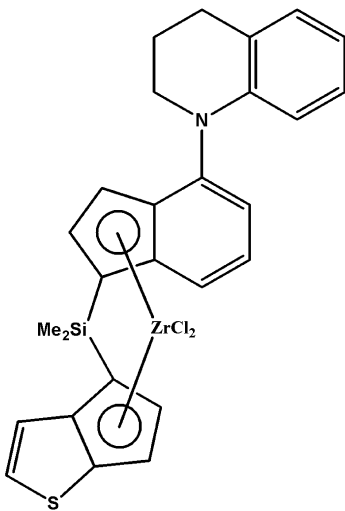
[0192]

[0193] <화학식 2-12>



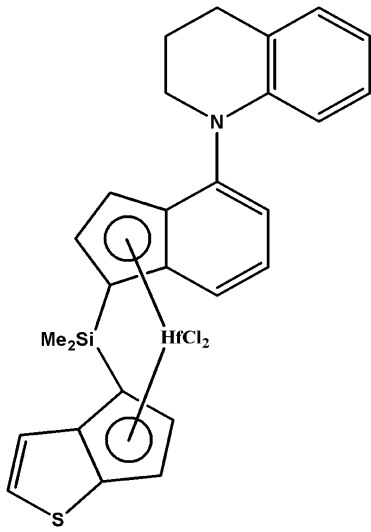
[0194]

[0195] <화학식 2-13>



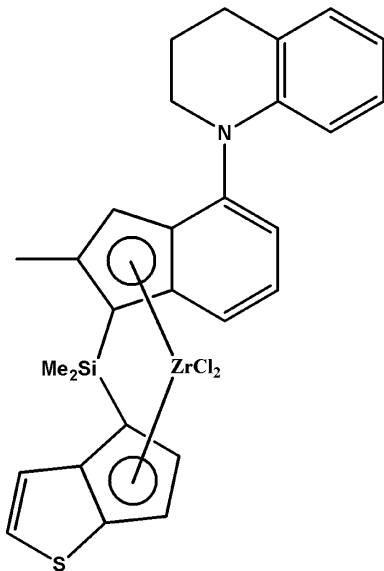
[0196]

[0197] <화학식 2-14>



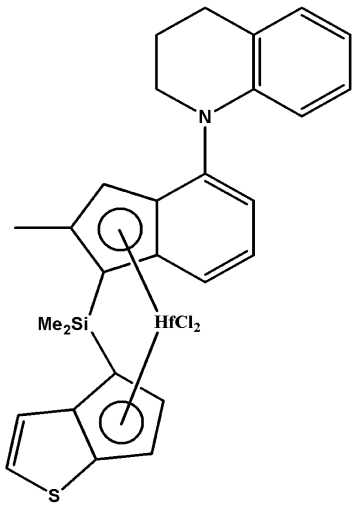
[0198]

[0199] <화학식 2-15>



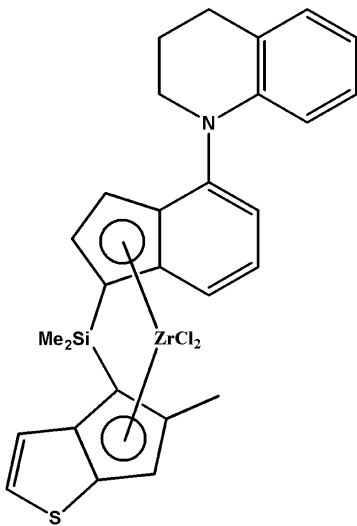
[0200]

[0201] <화학식 2-16>



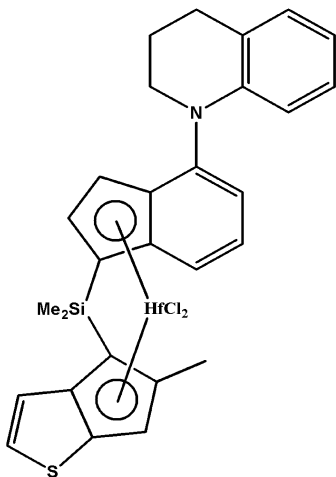
[0202]

[0203] <화학식 2-17>



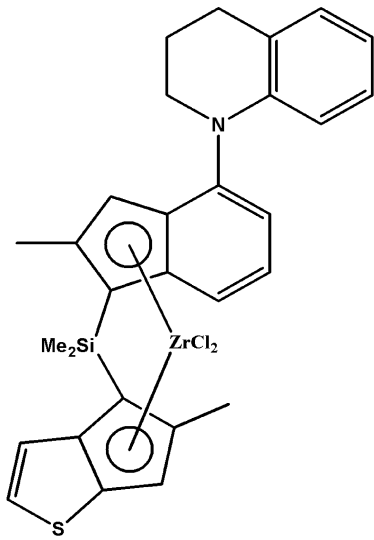
[0204]

[0205] <화학식 2-18>



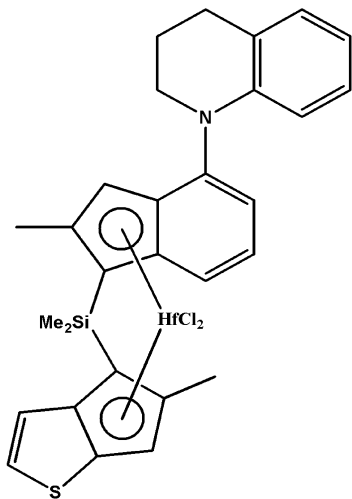
[0206]

[0207] <화학식 2-19>



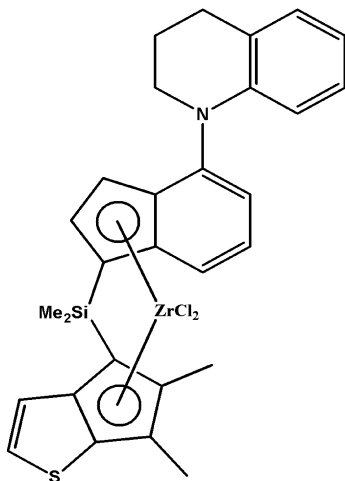
[0208]

[0209] <화학식 2-20>



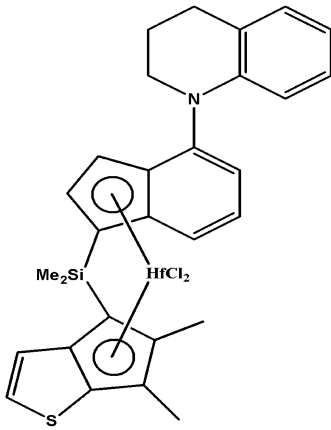
[0210]

[0211] <화학식 2-21>



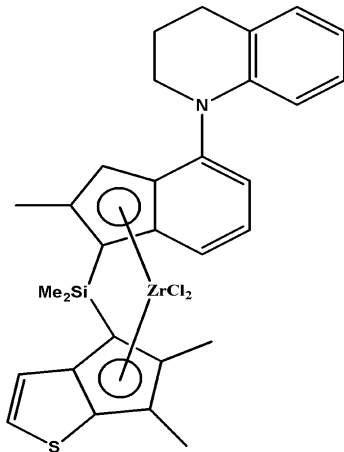
[0212]

[0213] <화학식 2-22>



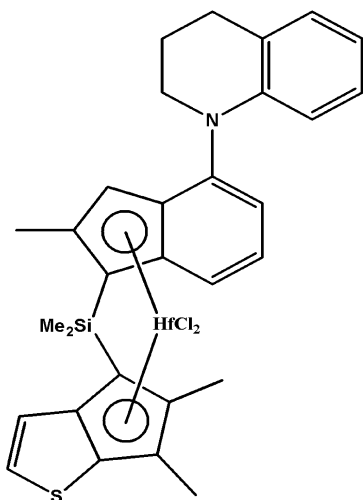
[0214]

[0215] <화학식 2-23>



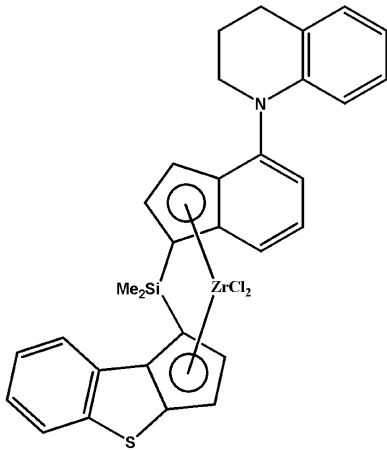
[0216]

[0217] <화학식 2-24>



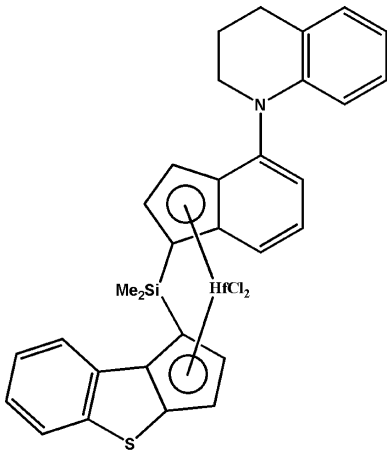
[0218]

[0219] <화학식 2-25>



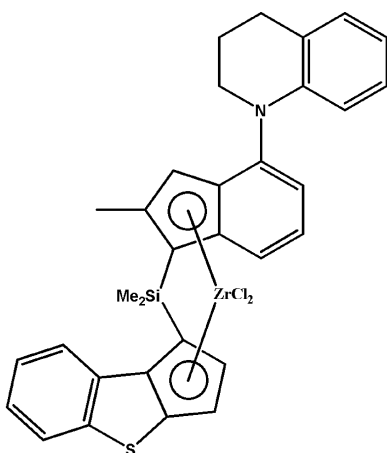
[0220]

[0221] <화학식 2-26>



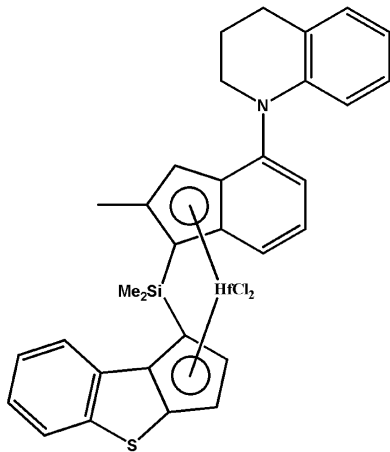
[0222]

[0223] <화학식 2-27>



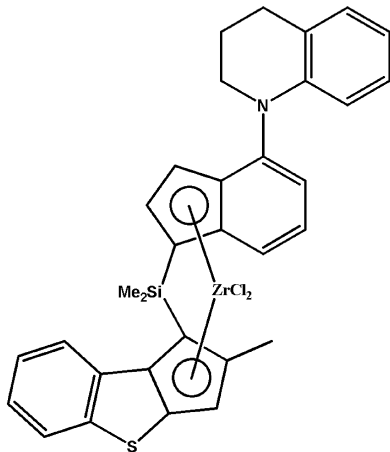
[0224]

[0225] <화학식 2-28>



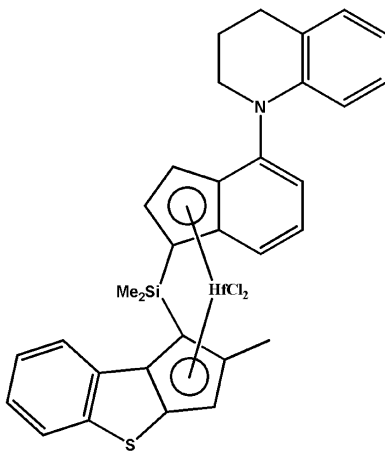
[0226]

[0227] <화학식 2-29>



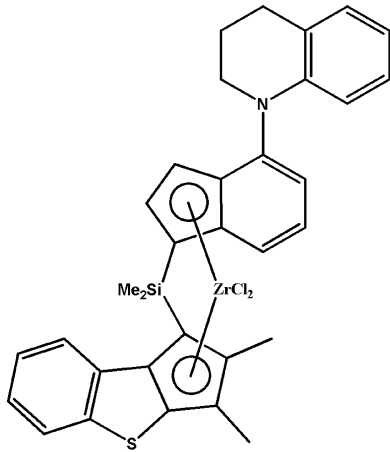
[0228]

[0229] <화학식 2-30>



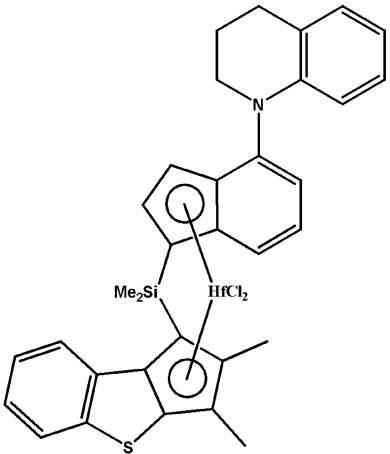
[0230]

[0231] <화학식 2-31>



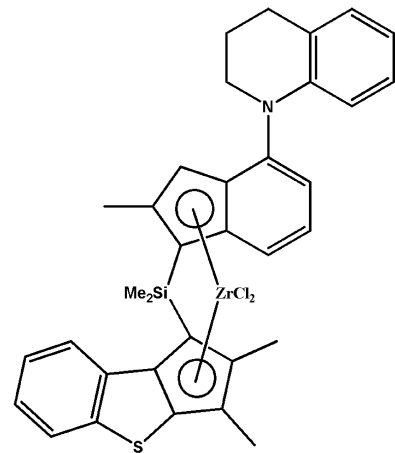
[0232]

[0233] <화학식 2-32>



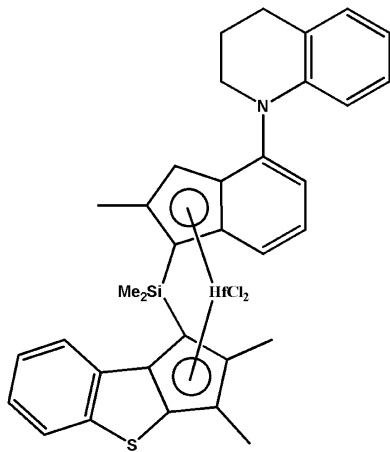
[0234]

[0235] <화학식 2-33>



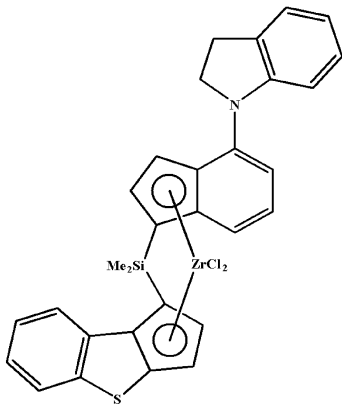
[0236]

[0237] <화학식 2-34>



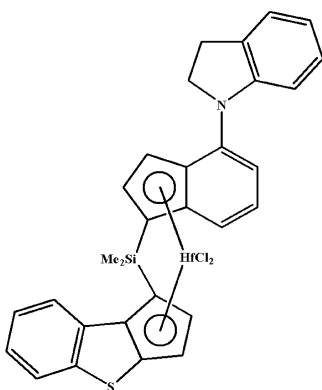
[0238]

[0239] <화학식 2-35>



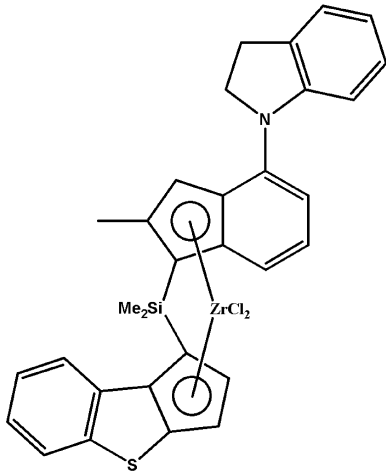
[0240]

[0241] <화학식 2-36>



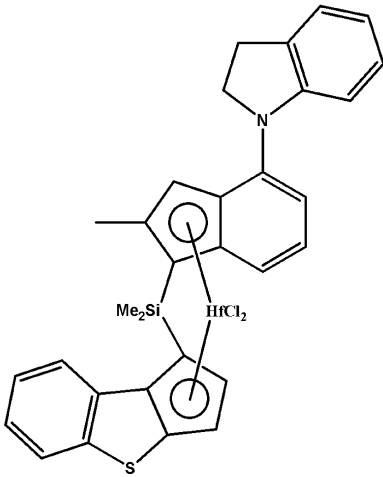
[0242]

[0243] <화학식 2-37>



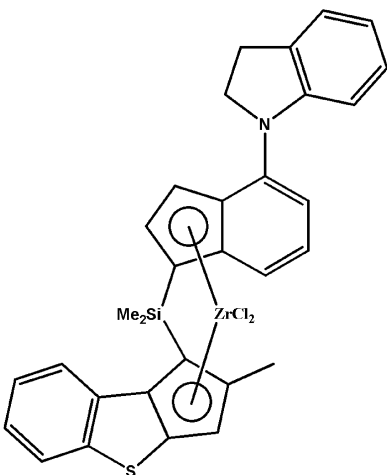
[0244]

[0245] <화학식 2-38>



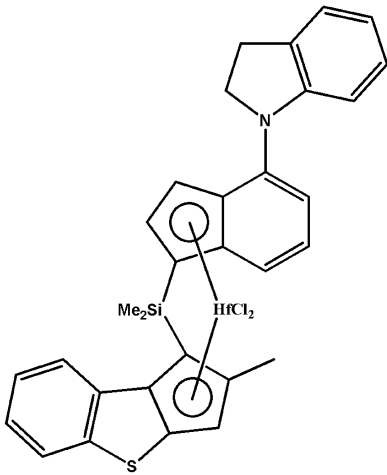
[0246]

[0247] <화학식 2-39>



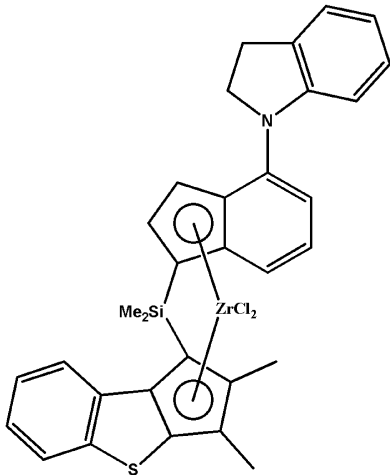
[0248]

[0249] <화학식 2-40>



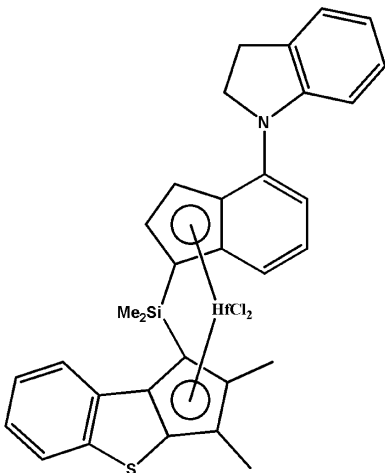
[0250]

[0251] <화학식 2-41>



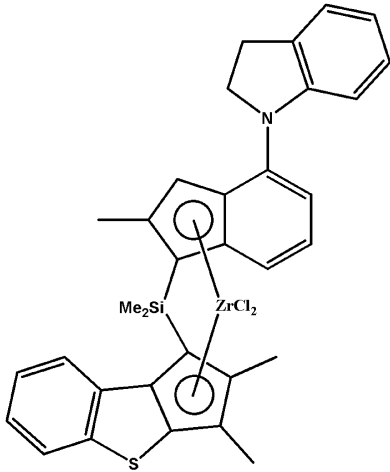
[0252]

[0253] <화학식 2-42>



[0254]

[0255] <화학식 2-43>

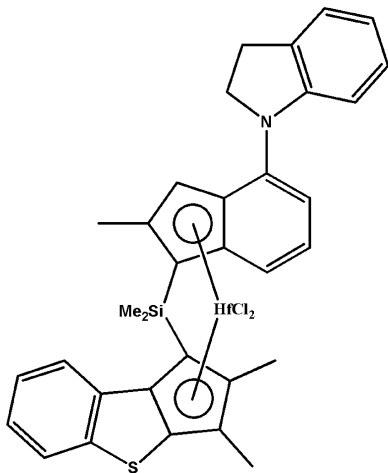


[0256]

, 또는

[0257]

<화학식 2-44>



[0258]

[0259]

본 발명의 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물은 인데닐기 및 벤조티오펜이기가 Q (Si, C, N, 또는 P)에 의해 가교된 비대칭 구조를 형성하며, 상기 인데닐기에는 인돌린기 또는 테트라하이드로퀴놀린기가 연결되어 있어 C1-비대칭적인 가교 구조를 나타낸다. 상기와 같이, 본 발명의 전이금속 화합물은 전자적으로 풍부한 인돌린기 또는 테트라하이드로퀴놀린기를 포함함에 따라 중심 금속의 전자 밀도가 높아져 고온 안정성이 높고 고분자량의 폴리올레핀계 중합체, 특히 이소택틱 폴리프로필렌 및 프로필렌 엘라스토머 중합체를 합성하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[0260]

따라서 이러한 화합물들을 메틸알루미늄옥산 또는 $B(C_6F_5)_3$ 와 같은 조촉매와 반응시켜 활성화한 다음에 올레핀 중합에 적용시, 높은 중합 온도에서도 고효성, 고분자량 및 고품중합성 등의 특징을 갖는 폴리올레핀을 생성하는 것이 가능하다.

[0261]

특히, 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 CGC 대비 MWD가 좁고 공중합성이 우수하며 저밀도 영역에서도 고분자량을 갖는 중합체의 제조가 가능하다.

[0262]

또한, 상기 화학식 2의 전이금속 화합물은 촉매 구조를 바꿈에 따라 결가지인 메틸기의 위치가 같은 방향으로 배열되는 이소택틱 폴리프로필렌(isotactic polypropylene, iPP), 또는 프로필렌 엘라스토머 (elastomer) 중합용 촉매로 특히 바람직하게 사용될 수 있으며, 기타 상기 전이금속 화합물이 사용될 수 있는 모든 분야에 적용이 가능하다.

- [0263] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 전이금속 화합물은 단독으로 또는 상기 전이금속 화합물 이외에 하기 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5로 표시되는 조촉매 화합물 중 1종 이상을 추가로 포함하는 조성물 형태로, 중합 반응의 촉매로 사용될 수 있다.
- [0264] <화학식 3>
- [0265] $-[Al(R_{16})-O]_m-$
- [0266] 상기 화학식 3에서,
- [0267] R_{16} 은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이고;
- [0268] m 은 2 이상의 정수이며;
- [0269] <화학식 4>
- [0270] $J(R_{16})_3$
- [0271] 상기 화학식 4에서,
- [0272] R_{16} 은 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같고;
- [0273] J 는 알루미늄 또는 보론이며;
- [0274] <화학식 5>
- [0275] $[E-H]^+[ZA_4]^-$ 또는 $[E]^+[ZA_4]^-$
- [0276] 상기 화학식 5에서,
- [0277] E 는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;
- [0278] H 는 수소 원자이며;
- [0279] Z 는 13족 원소이고;
- [0280] A 는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.
- [0281] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등이 있으며, 더욱 바람직한 화합물은 메틸알루미늄옥산이다.
- [0282] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함되며, 더욱 바람직한 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 중에서 선택된다.
- [0283] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론, 에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메

틸암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모니움테트라펜타페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보니움테트라펜타플로로페닐보론 등이 있다.

- [0284] 바람직하게는 알루미늄을 사용할 수 있으며, 더 바람직하게는 알킬알루미늄인 메틸알루미늄(MAO)이다.
- [0285] 상기 촉매 조성물은, 첫 번째 방법으로서 1) 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물과 상기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물을 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계; 및 2) 상기 혼합물에 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0286] 또한, 상기 촉매 조성물은, 두 번째 방법으로서 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 접촉시키는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0287] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 첫 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/5,000 내지 1/2이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1/1,000 내지 ~ 1/10 이고, 가장 바람직하게는 1/500 내지 1/20이다. 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물의 몰 비율이 1/2을 초과하는 경우에는 알킬화제의 양이 매우 작아 금속 화합물의 알킬화가 완전히 진행되지 못하는 문제가 있고, 몰 비율이 1/5,000 미만인 경우에는 금속 화합물의 알킬화는 이루어지지만, 남아있는 과량의 알킬화제와 상기 화학식 5의 활성화제 간의 부반응으로 인하여 알킬화된 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못하는 문제가 있다. 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/25 내지 1이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1/10 내지 1이고, 가장 바람직하게는 1/5 내지 1이다. 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 몰 비율이 1을 초과하는 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어지는 문제가 있고, 몰 비율이 1/25 미만인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어지는 문제가 있다.
- [0288] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 두 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/10,000 내지 1/10 이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1/5,000 내지 1/100이고, 가장 바람직하게는 1/3,000 내지 1/500이다. 상기 몰 비율이 1/10을 초과하는 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어지는 문제가 있고, 1/10,000 미만인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어지는 문제가 있다.
- [0289] 상기 촉매 조성물의 제조시에 반응 용매로서 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 탄화수소계 용매, 또는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매가 사용될 수 있다.
- [0290] 또한, 상기 촉매 조성물은 상기 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담체에 담지된 형태로 포함할 수 있다.
- [0291] 구체적으로, 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에 올레핀계 단량체를 중합하는 중합 반응은 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 또는 용액 반응기 등을 이용하여, 용액 중합 공정, 슬러리 공정 또는 기상 공정에 의해 수행될 수 있다. 또한 하나의 올레핀 단량체로 호모중합하거나 또는 2종 이상의 단량체로 공중합하여 진행할 수 있다.
- [0292] 상기 폴리올레핀의 중합은 약 25 내지 약 500℃의 온도 및 약 1 내지 약 100 kgf/cm²에서 반응시켜 수행할 수 있다.
- [0293] 구체적으로, 상기 폴리올레핀의 중합은 약 25 내지 약 500℃, 바람직하게는 약 25 내지 200℃, 보다 바람직하게는 약 50 내지 100℃의 온도에서 수행할 수 있다. 또한 반응 압력은 약 1 내지 약 100 kgf/cm², 바람직하게는 약 1 내지 약 50 kgf/cm², 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 40 kgf/cm²에서 수행할 수 있다.
- [0294] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 전이금속 화합물 및 조촉매를 사용한 중합 가능한 올레핀계 단량체의

예로는 에틸렌, 알파-올레핀, 사이클릭 올레핀 등이 있으며, 이중 결합을 2개 이상 가지고 있는 디엔 올레핀계 단량체 또는 트리엔 올레핀계 단량체 등도 중합 가능하다.

[0295] 본 발명에 따라 제조되는 폴리올레핀에 있어서, 상기 올레핀계 단량체의 구체적인 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센 등이 있으며, 이들을 2종 이상 혼합하여 공중합한 공중합체일 수 있다.

[0296] 상기 폴리올레핀은 프로필렌 중합체일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0297] 상기 중합체는 호모 중합체 또는 공중합체가 모두 가능하다. 상기 올레핀 중합체가 에틸렌과 다른 공단량체의 공중합체인 경우에, 상기 공중합체를 구성하는 단량체는 에틸렌 및 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 및 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥텐으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 공단량체인 것이 바람직하다.

[0298] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0299] 리간드 및 전이금속 화합물의 합성

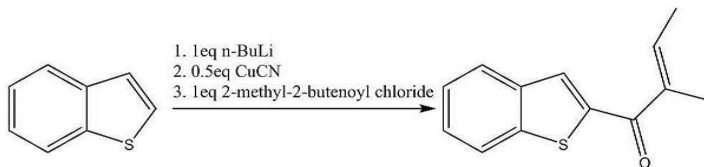
[0300] 유기 시약 및 용매는 알드리치(Aldrich)사와 머크(Merck)사에서 구입하여 표준 방법으로 정제하여 사용하였다. 합성의 모든 단계에서 공기와 수분의 접촉을 차단하여 실험의 재현성을 높였다. 화합물의 구조를 입증하기 위해 500 MHz 핵자기 공명기(NMR)를 이용하여 각각 스펙트럼과 도식을 얻었다.

[0301] <실시예>

[0302] <리간드 화합물의 합성>

[0303] 실시예 1

[0304] <(벤조티엔-2-일)-2-메틸-2-부텐-1-온 합성>



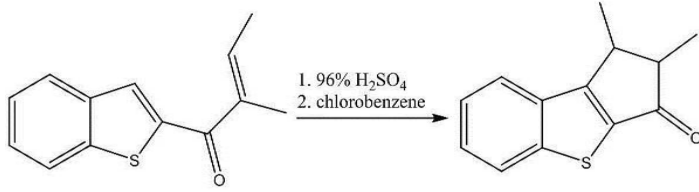
[0305]

[0306] 글러브 박스(glove box) 안에서 250ml 쉬랭크 플라스크(schlenk flask)에 벤조티오펜 (10.0g, 74.5mmol)을 정량하여 넣은 후, THF 100ml를 투입하였다.

[0307] -78°C 에서 n-BuLi(74.5mmol/1.0eq, 29.8ml)를 투입한 후 상온에서 2시간 동안 반응하였다. 또 다른 250ml 쉬랭크 플라스크에 CuCN(37.2mmol/0.5eq, 3.34g)을 넣고, -78°C 에서 상기 반응 용액을 첨가하였다. 상기 혼합 용액을 상온에서 1시간 동안 반응시킨 후, -78°C 에서 티글로일 클로라이드(tyglyl chloride)(74.5mmol/1.0eq, 8.18ml)를 상기 용액에 투입시킨 후, 상온에서 하룻밤 동안 반응시켰다. 얻은 반응 용액을 3N HCl 100ml을 사용하여 work-up 하였다. 이때, 유기층은 MC로 분리하였다. 분리한 유기층만 Na₂CO₃ 로 염기성화(basify)시키고, K₂CO₃로 건조(drying)하였다. 용매 건조 후 갈색 오일형태의 화합물을 78.4% 수율로 얻었다.

[0308] ¹H -NMR (CDCl₃): 7.85 (m, 2H), 7.75 (s, 1H), 7.40 (m, 2H), 6.69 (m, 1H), 1.99 (t, 3H), 1.93 (dd, 3H)

[0309] <1,2-디메틸-1,2-디하이드로-3H-벤조시클로펜타티오펜-3-온 합성>

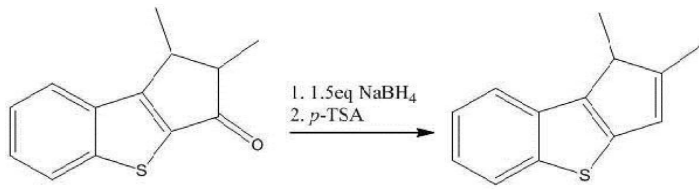


[0310]

[0311] 1L 1-neck 플라스크에 (벤조티엔-2-일)-2-메틸-2-부텐-1-온 (12.63g, 58.4mmol), 클로로벤젠(13ml), 95% H₂SO₄(87ml)를 넣고, 상기 혼합물을 상온에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 여기에 차가운 물 460ml 넣고 30분간 더 반응시켰다. 반응 후 상기 용액을 MC로 추출하고 유기층만 Na₂CO₃ 수용액으로 염기성화하고 K₂CO₃ 로 건조하였다. 용매 건조 후 연한 갈색 오일의 화합물을 84.3% 수율로 얻었다.

[0312] ¹H-NMR (CDCl₃): 7.90 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 7.40 (m, 2H), 3.17 (m, 1H), 2.60 (m, 1H), 1.57 (d, 3H), 1.39 (d, 3H)

[0313] <1,2-디메틸-1H-벤조시클로펜타티오펜 합성>

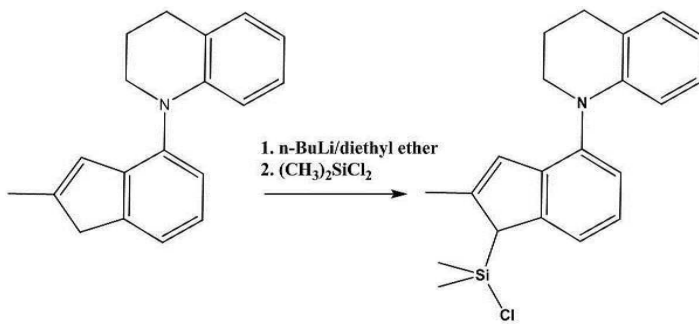


[0314]

[0315] 250ml 쉬랭크 플라스크에 1,2-디메틸-1,2-디하이드로-3H-벤조시클로펜타티오펜-3-온 (10.59g, 48.9mmol)을 정량 하여 넣은 후, 여기에 THF/메탄올(2/1) 44/22ml를 투입하였다. 0°C 에서 상기 혼합 용액에 NaBH₄(73.4mmol/1.5eq, 2.78g)를 투입한 후, 상온에서 10시간 동안 반응시켰다. 이 후, H₂O(100ml), 3N HCl 50ml을 사용하여 work-up하였다. 이때, 유기층은 MC (150ml*3)로 분리하였다. 분리한 유기층만 Na₂CO₃ 로 염기성화하고 K₂CO₃ 로 건조하였다. 용매 건조 후 1L 2-neck 플라스크에 노란색 오일, 톨루엔(330ml), p-톨루엔설폰산을 넣고 환류(reflux)하였다. 이 후, 헥산/MTBE로 쇼트-컬럼(short column)하였다. 용매 건조 후 주황색 고체의 화합물을 8.54g, 87% 수율로 얻었다. 이성질체 혼합물(isomer mixture)의 형태로 얻었다.

[0316] ¹H-NMR (CDCl₃): 7.96 (m), 7.80 (m), 7.69 (m), 7.40 (m, 2H), 7.33 (m), 7.22 (m), 7.18 (m), 6.45 (m), 3.31 (m), 2.31 (m), 2.13 (m), 2.07 (m), 1.40 (d)

[0317] <1-(1-(클로로디메틸실릴)-2-메틸-1H-인덴-4-일)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린 합성>



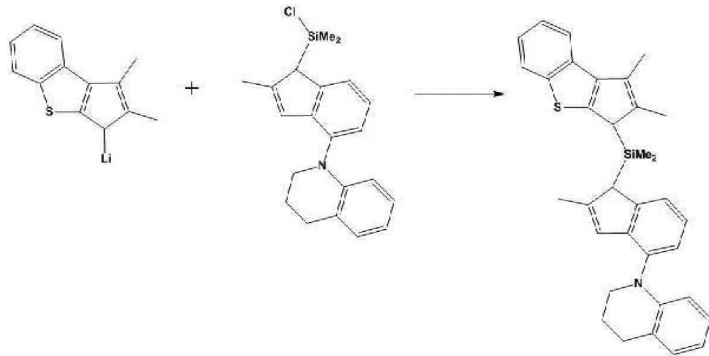
[0318]

[0319] 250ml 쉬랭크 플라스크에 2-메틸-4-THQ 인덴 (10.0g, 38.3mmol) 및 디에틸 에테르 190ml를 투입하였다. 여기에 -78°C 에서 n-BuLi(42.1mmol/1.1eq, 16.8ml)를 첨가하고, 상온에서 밤새 반응시켰다. 반응 후, 디에틸 에테르

를 제거 하였고 헥산으로 여과하였다. 여과한 리튬염을 250ml 쉬랭크 플라스크에 넣고, 여기에 디에틸 에테르 190ml를 첨가하고 혼합 용액을 교반하였다. -78°C 에서 실란을 투입한 후, 상온에서 밤새 반응시켰다. G4 프리트(frit)을 이용하여 여과한 후 용매를 건조하여 빨간색 끈적한 오일 형태의 화합물을 정량 수율로 얻었다.

[0320] ^1H -NMR (CDCl_3): 7.35 (d, 1H), 7.14 (m, 1H), 7.04 (d, 1H), 6.83 (t, 1H), 6.62 (t, 1H), 6.47 (s, 1H), 6.23 (d, 1H), 3.64 (m, 3H), 2.92 (t, 2H), 2.22 (s, 3H), 2.11 (m, 2H), 0.41 (s, 3H), 0.18 (s, 3H)

[0321] <1-(1-((1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)디메틸실릴)-2-메틸-1H-인텐-4-일)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린 합성>



[0322]

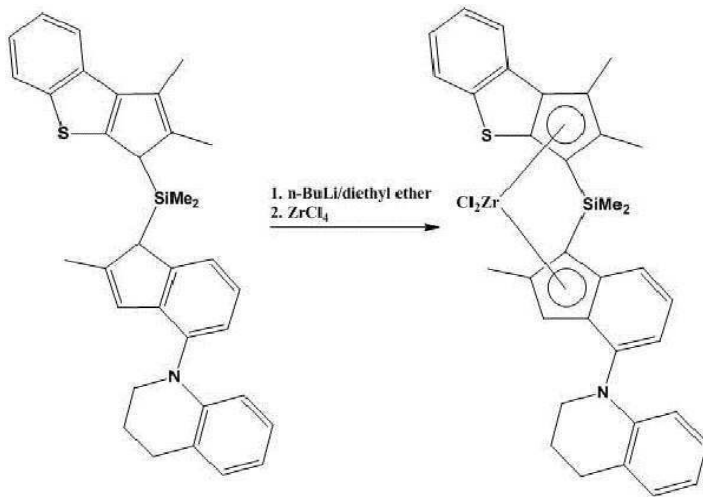
[0323] 250ml 쉬랭크 플라스크에 1,2-디메틸-1H-벤조시클로펜타티오펜 (8.54g, 42.6mmol) 정량하여 넣은 후, 여기에 드라이 디에틸 에테르 210ml를 투입하였다. -78°C 에서 n-BuLi(46.9mmol/1.1eq, 18.76ml)를 투입한 후, 상온에서 밤새 반응시켰다. 이 후 글라스 프리트(glass frit) (G4)을 이용하여 여과하였다. 글라스 프리트에 남아 있는 고체를 진공 건조하여 얻은 노란색 고체의 리튬계 생성물(lithiated product)을 8.70g, 99%의 수율로 얻었다. 글러브 박스 안에서 상기 리튬계 생성물 (2.75g, 13.3mmol), 1-(1-(클로로디메틸실릴)-2-메틸-1H-인텐-4-일)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린 (13.3mmol/1.0eq, 4.72g) 및 CuCN(0.67mmol/0.05eq, 0.06g)을 250ml 쉬랭크 플라스크에 넣었다. -78°C 에서 드라이 디에틸 에테르 130ml를 첨가하고, 상온에서 밤새 반응시켰다. 반응 후, H_2O 230ml 및 디에틸 에테르 50ml를 가하여 반응을 종료 시켰다. 유기층을 물층으로부터 분리하여 MgSO_4 로 건조하고, 여과한 후, 진공 건조하여 얻은 붉은색 고체를 6.58g, 95% 수율로 얻었다. ^1H NMR 분석 결과 라세믹(racemic) : 메조(meso)의 비율이 약 1:1 이었다.

[0324] ^1H -NMR (CDCl_3): 8.04 (m, 2H in *rac*- and *meso*-isomers), 7.85 (m, 2H in *rac*- and *meso*-isomers), 7.49-6.61 (m, 18H in *rac*- and *meso*-isomers) 6.48 (d, 2H in *rac*- and *meso*-isomers), 6.28 (t, 2H in *rac*- and *meso*-isomers), 4.03 (s, 1H in *rac*- and *meso*-isomers), 3.98 (s, 1H in *rac*- and *meso*-isomers), 3.82 (s, 1H in *rac*- and *meso*-isomers), 3.74 (s, 1H in *rac*- and *meso*-isomers), 3.61 (m, 6H in *rac*- and *meso*-isomers), 2.93 (m, 6H in *rac*- and *meso*-isomers), 2.40 (s, 6H in *rac*- and *meso*-isomers), 2.30 (d, 3H in *rac*- and *meso*-isomers), 2.19-2.10 (m, 9H in *rac*-isomer), -0.25 (s, 3H in *meso*-isomer), -0.29 (s, 3H in *rac*-isomer), -0.32 (s, 3H in *rac*-isomer), -0.34 (s, 3H in *meso*-isomer)

[0325] <전이 금속 화합물의 합성>

[0326] 실시예 2

[0327] *rac*-(3-((4-(3,4-디하이드로퀴놀린-1(2H)-일)-2-메틸-1H-인텐-1-일)디메틸실릴)-1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)지르코늄 디클로라이드 합성



[0328]

[0329]

100ml 쉬랭크 플라스크에 1-(1-((1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)디메틸실릴)-2-메틸-1H-인덴-4-일)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린 (2.0g, 3.86mmol) 및 드라이 디에틸 에테르 19.3ml을 첨가하고 먼저 교반시켰다. -78°C 에서 n-BuLi(8.50mmol/2.2eq, 3.40ml)을 넣고, 상온에서 밤새 반응시켰다. 반응 후 글라스 프리트(G4)을 이용하여 여과하였다. 글라스 프리트에 남아있는 고체는 진공 건조하여 리튬계 생성물을 얻었다. 글러브 박스 안에서 100ml 쉬랭크 플라스크에 리튬계 생성물 및 ZrCl_4 (4.25mmol/1.1eq, 0.99g)을 첨가하였다. -78°C 에서 드라이 톨루엔(38.6ml)을 순서대로 넣고 상온에서 밤새 반응시켰다. 반응 종결 후, 셀라이트(Celite)가 깔린 G4 프리트를 이용하여 여과하였다. 여과액을 진공 건조하여 붉은 색의 고체를 얻었다. ^1H NMR 분석 결과 라세믹 : 메조 = 1:1 의 Zr 복합체(complex)였다. 미정제 생성물(Crude product)을 모아 건조 톨루엔으로 재결정을 통해 빨간색 고체를 270mg, 10.3% 수율로 얻었다.

[0330]

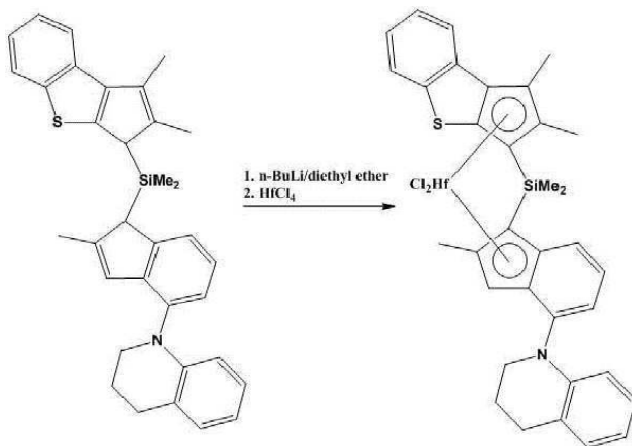
^1H -NMR (CDCl_3): 7.82 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.40-7.29 (m, 3H), 7.11 (d, 1H), 7.02 (m, 1H), 6.80 (t, 1H), 6.66 (t, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.33 (d, 1H), 3.80 (m, 2H), 2.80 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.97 (m, 2H), 1.25 (s, 3H), 1.16 (s, 3H)

[0331]

실시예 3

[0332]

rac-(3-((4-(3,4-디하이드로퀴놀린-1(2H)-일)-2-메틸-1H-인덴-1-일)디메틸실릴)-1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)하프늄 디클로라이드 합성



[0333]

[0334]

100ml 쉬랭크 플라스크에 1-(1-((1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)디메틸실릴)-2-메틸-1H-인덴-4-일)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린 (2.0g, 3.86mmol) 및 드라이 디에틸 에테르 19.3ml를 넣고 먼저 교반시켰다. 여기에 -78°C 에서 n-BuLi(8.50mmol/2.2eq, 3.40ml)을 넣고, 상온에서 밤새 반응시켰다. 반응 후, 글라스 프리트(G4)을 이용하여 여과하였다. 글라스 프리트에 남아있는 고체는 진공 건조하여 리튬계 생성물을 얻었다. 글

러브 박스 안에서 100ml 쉬랭크 플라스크에 리튬계 생성물 및 HfCl_4 (4.25mmol/1.1eq, 1.36g)을 먼저 넣었다. -78°C 에서 드라이 톨루엔(38.6ml) 을 순서대로 넣고 상온에서 밤새 반응시켰다. 반응 종결 후, 셀라이트가 깔린 G4 프리트를 이용하여 여과하였다. 여과액을 진공 건조하여 노란 색의 고체를 얻었다. ^1H NMR 분석 결과 라세믹 : 메조 = 1:1 의 Hf 복합체(complex) 였다. 미정제 생성물을 모아 건조 톨루엔으로 재결정을 통해 노란색 고체를 480mg, 16.3% 수율로 얻었다.

[0335] ^1H -NMR (CDCl_3): 7.78 (d, 2H), 7.64 (d, 2H), 7.40-7.28 (m, 3H), 7.09 (d, 1H), 7.00 (m, 1H), 6.79 (t, 1H), 6.65 (t, 1H), 6.47 (s, 1H), 6.32 (d, 1H), 3.81 (m, 2H), 2.81 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.96 (m, 2H), 1.24 (s, 3H), 1.16 (s, 3H)