

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

| | | |
|---|---|--|
| (51) Int. Cl. ⁶ C08F 4/642 C08F 4/60 | (45) 공고일자 (11) 공고번호 (24) 등록일자 | 1996년 11월 20일 특 1996-0015739 1996년 11월 20일 |
| (21) 출원번호 (22) 출원일자 | 특 1993-0010156 1993년 06월 05일 | (65) 공개번호 (43) 공개일자 |
| | | 특 1994-0005640 1994년 03월 22일 |
| (30) 우선권주장 | 92-169897 1992년 06월 05일 92-235118 1992년 08월 12일 92-293198 1992년 10월 30일 | 일본(JP) 일본(JP) 일본(JP) |
| (73) 특허권자 | 도소 가부시기가이샤 다시로 마도가 일본국 야마구찌켄 신난요시 가이세이쵸 4560반찌 | |
| (72) 발명자 | 소네 마고또 일본국 미에켄 미에군 고모노쵸 고모노 2529 야노 아끼히로 일본국 미에켄 옷가이찌시 베쯔메이 3쵸메 4-1 | |
| (74) 대리인 | 송재련 | |

심사관 : 김상은 (책자공보 제4729호)

(54) π -결합성 헤테로 고리 배위자를 갖는 유기 전이금속 화합물 및 이를 사용하는 올레핀의 중합방법

요약

내용없음

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

π -결합성 헤테로 고리 배위자를 갖는 유기 전이금속 화합물 및 이를 사용하는 올레핀의 중합방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 실시예 20에서 얻은 화합물의 ¹H-nmr 스펙트럼이고,

제2도는 실시예 20에서 얻은 화합물의 질량 스펙트럼이고,

제3도는 실시예 21에서 얻은 화합물의 ¹H-nmr 스펙트럼이고,

제4도는 실시예 21에서 얻은 화합물의 질량 스펙트럼이고,

제5도는 실시예 22에서 얻은 화합물의 ¹H-nmr 스펙트럼이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 주기율표상의 3A족 내지 8족의 전이금속, 그리고 주기율표상의 5족 또는 5B족의 헤테로 원자를 함유하며, π -결합부분을 가지면서 헤테로 원자와 π -결합부분으로 구성되는 고리형 구조를 가지는 고리상 화합물로 이루어지는 유기 전이금속 화합물로서, 이 전이금속이 π -결합성 헤테로 고리 배위자와 헤테로 원자 및 π -결합부분과의 결합을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 전이금속 화합물과; 상기한 유기 전이금속 화합물을 주 촉매로 사용하고 그리고 보조촉매로써 유기금속 화합물, 알루미늄옥산 또는 이온화된 이온성 화합물을 단독 또는 이들의 조합으로 사용하는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템; 및 상기한 촉매 존재하에서 올레핀을 중합하는 방법에 관한 것이다.

올레핀을 중합하기 위해 사용되는 여러가지의 중합방법과 촉매 시스템이 알려져 있다. 전통적인 알킬알루미늄을 보조촉매로 사용하는 전이금속 화합물로 이루어지는 통상의 지글러-나타 촉매 시스템이, 분자량 분포가 넓은 고분자량의 폴리올레핀을 제조할 수 있다는 것이 알려져 있다.

최근에는 배위자로서 시클로펜타디엔일 유도체를 함유하는 전이금속 화합물(일반적으로 '메탈로센 화합물'이라 칭함)을 포함하는 촉매 시스템이 개발되었다. 상기한 촉매 시스템은 올레핀용 중합 촉매로서 활용되며, 특히, 티탄, 지르코늄, 또는 hafnium과 같은 제1VA족 전이금속으로 이루어지는 메탈로센 화합물은 폴리에틸렌, 에틸렌계 공중합체 또는 폴리프로필렌 또는 유사물의 제조에 사용되어 왔다. 보조촉매로서 알루미늄옥산을 사용함으로써 고효성의 폴리올레핀을 제조할 수 있다는 것도 알려져 있다(예를 들면, 일본국 특허공개 소 58-19309호 공보참조).

여러 종류의 시클로펜타디엔일 유도체를 배위자로 가지는 1VA족 메탈로센 화합물과, 알루미늄산을 함유하는 형태의 촉매 시스템에 관해 많은 검토가 이루어져 그 결과가 보고된 결과, 시클로펜타디엔일기에 여러 종류의 치환기를 도입함으로써 생성된 중합체의 입체구조, 조성분포와 같은 일차적 구조, 또는 제조효율 등을 제어할 수 있다는 것을 알게 되었다(예를 들어, 일본국 특허공개 소 61-26491호 공보, 동소 64-51408호 공보, 동소 64-66216호 공보, 동평 1-301704호 공보, 및 J. Am. Chem. Soc. 1998, 110, 6255-62 등의 문헌 참조).

또한, 알루미늄산은 다량으로 필요하기 때문에 공업적으로 문제가 있어, 보조촉매로서 알루미늄산 대신에, 여러 종류의 유기금속 화합물을 사용하기도 하고(예를 들면, 일본국 특허공개 평 3-197513호 공보, 동 3-290408호 공보 등을 참조), 그리고 양이온성 메탈로센 화합물을 사용하는 올레핀 중합화합법의 검토가 이루어졌다(예를 들어, 일본국 특허공개 평 3-207704호 공보 등을 참조).

상기한 특허 명세서에 의하면, 메탈로센 화합물을 사용하는 중합으로 얻어지는 중합체는 가공시 문제가 되는 올리고머 양이 적고, 그리고 프로필렌 또는 에틸렌- α -올레핀 공중합체의 제조에 사용되었을 때에는 균일한 조성 분포가 얻어진다는 등의 몇가지 특징을 나타낸다. 그러나, 이러한 좁은 분자량 분포는 가공성과 기계적 강도라는 점에서 문제를 일으킨다. 종래에 이러한 문제를 해결코자 여러가지 검토가 이루어졌지만, 만족한 결과는 아직 얻지 못하고 있다. 따라서, 상기한 문제를 해결할 수 있는 방법으로써, 새로운 촉매 시스템 개발의 필요성이 존재하고 있다.

본 발명은 상기한 문제를 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 우수한 물리적 성질과 가공성을 나타내는 폴리올레핀을 효율적으로 제조할 수 있는 촉매를 제공함에 있으며, 그리고 이 촉매를 사용하여 올레핀을 중합하는 방법을 제공함에 있다.

시클로펜타디엔일기는 탄소의 오원자 고리형 구조를 가지며, 이는 전이금속을 안정화시키는 배위자로서 유기금속 화합물에 광범위하게 사용되어 왔다. 최근에는, 이러한 시클로펜타디엔일기의 다섯개의 탄소원자 중의 일부탄소를 인 또는 유황과 같은 헤테로 원자로 치환하여, 시클로펜타디엔일기와 유사한 구조를 가지면서도 상이한 특성을 나타내는 헤테로 원자 함유 고리형 화합물이 보고되었다. 에프 마시에(F. Massie)씨를 포함하는 발명자들은 시클로펜타디엔일기와 유사한 오원자 고리형 구조를 가지는 포스포릴기를 배위자로 함유하는 전이금속 화합물을 몇가지 보고하고 있고, '유기금속'(Organometallics, 1988, 7, 921)에서는 포스포릴기를 가지는 1VA족 전이금속 화합물을 개시하고 있다. 또한, '제이. 유기금속'(J. Organomet. Chemistry, 1990, 384, 271)에는 상기한 화합물과 철카르보닐 화합물과의 반응에 있어 철이 두개의 포스포닐기를 가교 결합하는 철-지르코늄의 다핵성 전이금속 화합물을 생성시킨다는 것을 보고하고 있다.

본 발명의 발명자가 수행한 연구의 결과로서, 주기율표상의 3A족 내지 8족의 전이금속, 그리고 주기율표상의 5족 또는 5B족의 헤테로 원자를 함유하며, π -결합부분을 가지면서 헤테로 원자와 π -결합부분으로 구성되는 고리형 구조를 가지는 고리상 화합물로 이루어지는 유기 전이금속 화합물로서, 이 전이금속이 π -결합성 헤테로 고리 배위자와 헤테로 원자 및 π -결합부분과의 결합을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 전이금속 화합물의 단독 사용 또는 유기금속 화합물, 알루미늄산 또는 이온화된 이온성 화합물 또는 이들의 조합이 공존되게 함으로써 올레핀에 대한 중합활성이 발현하는 것을 확인하여, 본 발명을 완성했다.

따라서, 본 발명은 주기율표상의 3A족 내지 8족의 전이금속, 그리고 주기율표상의 5족 또는 5B족의 헤테로 원자를 함유하고, π -결합부분을 가지면서 헤테로 원자와 그리고 π -결합부분으로 구성되는 고리형 구조를 가지는 고리상 화합물로 이루어지는 유기 전이금속 화합물로서, 이 전이금속이 π -결합성 헤테로 고리 배위자와 헤테로 원자 및 π -결합부분과의 결합을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 전이금속 화합물을 제공한다.

본 발명에 의하면, 화합물의 구조가 다음 일반식(1)에 의해 표시되는, 특허청구의 범위 제1항 기재와 같은 유기 전이금속 화합물이 제공된다 :



(상기 식에서, A와 B는 각기 일반식(2) 및 (3)으로 표시되며 :



상기식에서 E와 E'는 각기 주기율표의 5족 또는 5B족의 헤테로 원자이고, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, 및 R⁸은 각기 서로 같거나 또는 상이할 수 있는 것으로서, 수소, 또는 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기와 같은 탄화수소기, 또는 아실기, 시아나이드기, 실릴기 또는 게르밀기이고, M¹은 주기율표 3A족 내지 8족의 전이금속이고, X는 서로 같거나 또는 상이할 수 있는 것으로서, 수소, 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 아실기, 시아나이드기, 실릴기, 게르밀기, 아미드기, 아지드기, 포스파이드기, 알콕시드기, 아릴옥시드기, 실릴옥시드기, 술폰이드기, 또는 할로겐이고, 그리고 n은 1 내지 4의 정수이다).

또한 본 발명에 의하면, 화합물의 구조가 다음 일반식(4)로 표시되는 것을 특징으로 하는 특허청구의 범위 제1항 기재와 같은 유기 전이금속 화합물이 제공된다.



(상기 식에서, A, B, E, E', R¹ 내지 R⁸, M¹, X 그리고 n은 상기에서 정의한 바와 같으며, M²는 주기율표 3a족 내지 8족의 전이금속 또는 1A, 2A, 3B 및 4B족의 전형적 원소(탄소 및 규소 제외)이고, A 또는 B의 어느 하나 또는 모두(이하, 'A 및/또는 B'라 함)가 헤테로 원자(E 및/또는 E')를 개재하여 결합되어 있고, L은 상호 같거나 상이할 수 있는 것으로서, 전이금속 M²를 안정화시키는 배위자, 유기금속 화합물, 전이금속 화합물 및 염이고, m은 0보다 큰 정수이다.

또한, 본 발명에 의하면, 화합물의 구조가 다음 일반식(5)로 표시되는 것을 특징으로 하는, 특허청구의 범위 제1항 기재와 같은 유기 전이금속 화합물이 제공된다 :



(상기 식에서, A, E, R¹ 내지 R⁴, M¹, X 그리고 n은 상기에서 정의한 바와 같으며, R⁹는 시클로펜타디엔일

기 또는 치환된 시클로펜타디엔일기이다).

또한, 본 발명은 상기한 유기 전이금속 화합물, 그리고 유기금속 화합물을 구성성분으로 가지는 올레핀 중합용 촉매 및 이러한 촉매를 사용하는 올레핀 중합방법도 제공한다.

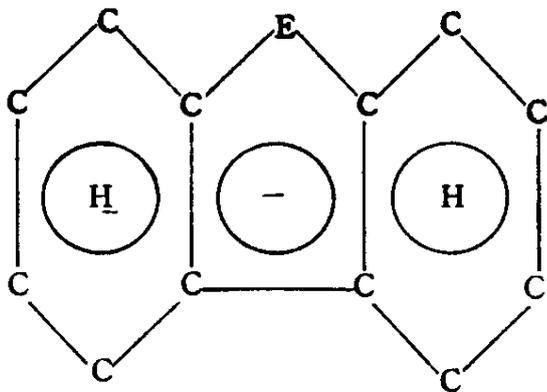
이하 본 발명을 상세히 기술한다. 본 발명에서 사용되는 촉매의 구성성분인 유기 전이금속 화합물은 주기율표상의 3A족 내지 8족의 전이금속, 그리고 주기율표상의 5족 또는 5B족의 헤테로 원자를 함유하고, π -결합부분을 가지며 헤테로 원자와 π -결합부분으로 구성된 고리상 구조를 가지는 고리상 화합물로 이루어지는 유기 전이금속 화합물로서, 이 전이금속은 π -결합성 헤테로 고리 배위자와 헤테로 원자 그리고 π -결합부분과의 결합을 가지는 것을 특징으로 하며, 상기 일반식(1), 일반식(4) 또는 일반식(5) 등으로 표시된다.

상기한 유기 전이금속 화합물은 일반식(2)와 (3)으로 표시되는 바와 같은 π -결합성 헤테로 고리 배위자를 가지며, 식중에서 E와 E'는 5족 또는 5B족의 헤테로 원자를 함유하는데, 바람직하게는 질소, 인, 비소 또는 안티몬, 그리고 가장 바람직하게는 질소 또는 인을 함유한다.

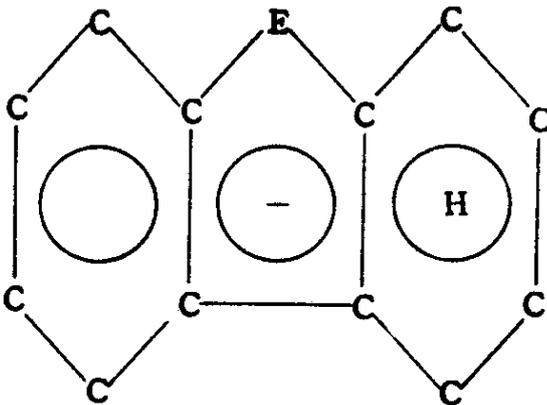
또한, R¹ 내지 R⁸은 상호 같거나 또는 상이할 수 있는 것으로서, 수소, 또는 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기와 같은 탄화수소기, 또는 아실기 시아나이드기, 실릴기 또는 게르밀기이다. 실릴기로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 부틸실릴기, 페닐실릴기, 디페닐실릴기, 및 트리페닐실릴기 등을 예시할 수 있다. 탄화수소기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 옥틸기, 페닐기, 톨릴기, 시클로헥실기 그리고 벤질기 등을 예시할 수 있다.

또한, 배위자로서는 화학식(5) 내지 (14)로 표시되는 고리형 탄소 골격을 가지는 화합물로서, 예를 들어 포스파인데닐기, 포스파플루오레닐기 등을 들 수 있다.

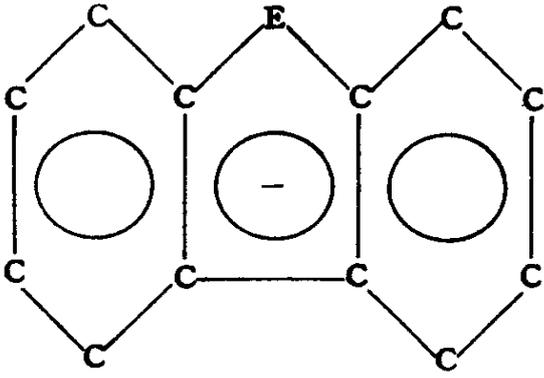
화학식 5



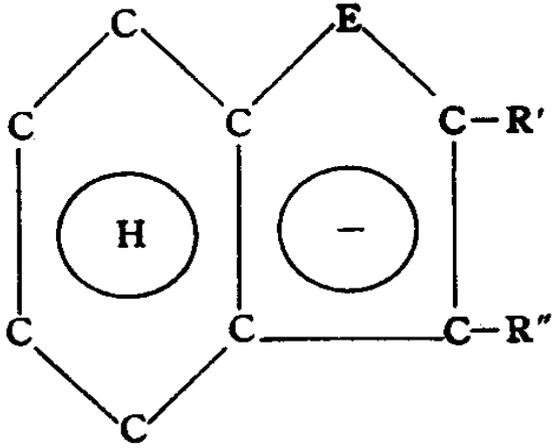
화학식 6



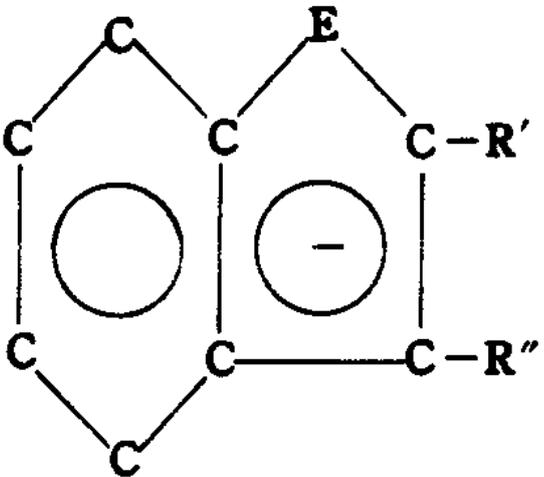
화학식 7



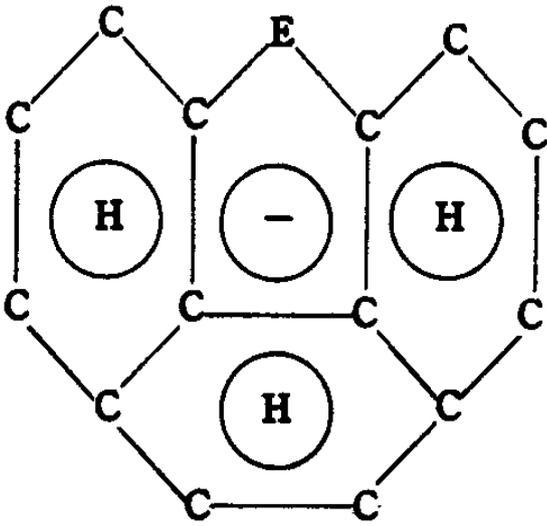
화학식 8



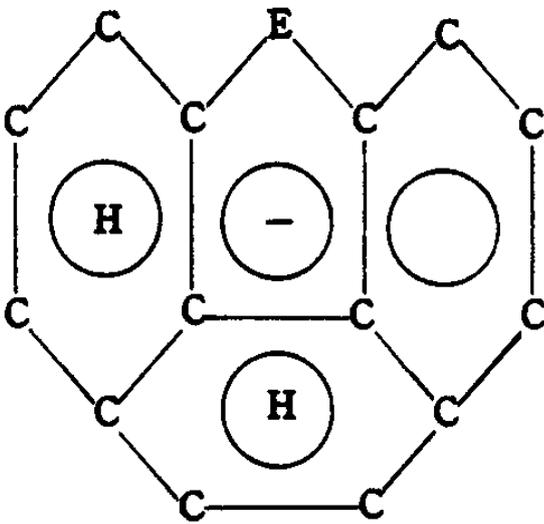
화학식 9



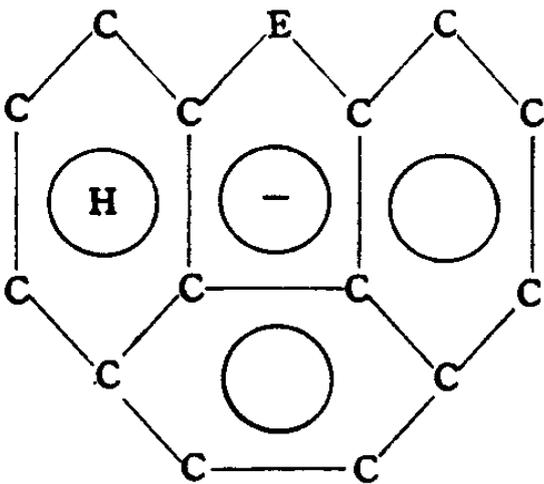
화학식 10



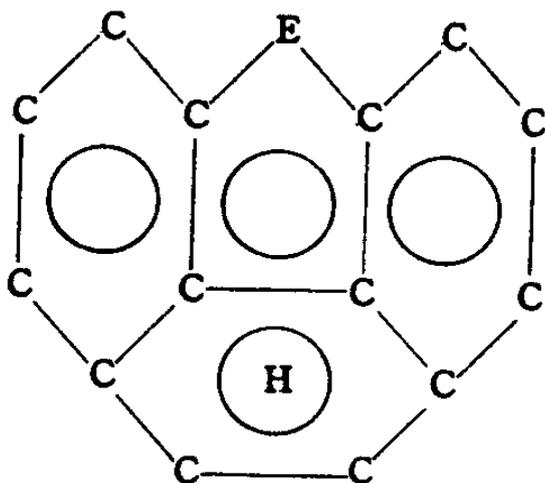
화학식 11



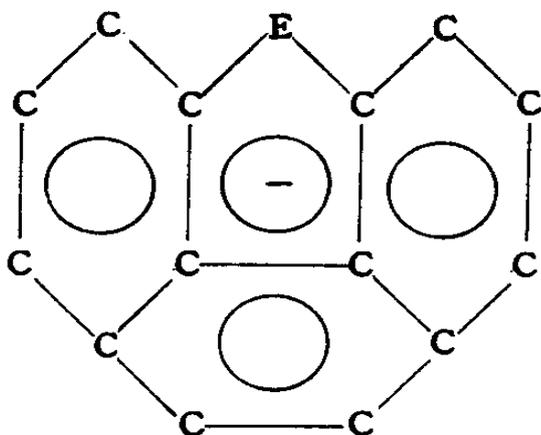
화학식 12



화학식 13



화학식 14



(단, 상기 식에서 E 및 E'는 5족 또는 5B족의 헤테로 원자이고, 그리고 R' 및 R'은 각기 수소, 실릴기, 또는 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기와 같은 탄화수소가 있다).

또한, π -결합성 헤테로 고리 배위자는 상기한 유기 전이금속 화합물을 안정시키기 위해, 헤테로 원자 및 π -결합부분으로 전이금속에 결합되는 것이다.

일반식(4)로 표시되는 유기 전이금속 화합물을 전이금속 M¹과, 주기율표의 1A, 2A, 3B 및 4B(탄소와 규소 제외)의 전형적 원소 또는 3A 내지 8족의 전이금속인 M²로 이루어지며, M²는 상기 일반식(4)중의 A 및/또는 B가 헤테로 원자(E 그리고 E')를 개재하여 결합되어 있고, 바람직하게는 마그네슘, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 주석, 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오브, 탈륨, 크롬, 몰리부덴, 텅스텐, 망간, 테크네튬, 레늄, 철, 루테튬, 오스미움, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐 또는 백금이다.

M²를 안정화시키는 배위자 L은 예를 들면, 카르보닐, 포스핀, 아민 또는 에틸렌 등으로 대표되는 불포화 탄화수소기의 루이스 염기, 히드라이드, 할로겐, 시아나이드, 이소시아나이드, 알콕시드, 아마이드, 포스파이드, 그리고 알킬기, 아릴기, 아르알킬기 또는 시클로알카디엔일기와 같은 탄화수소기, 유기금속 화합물 또는 전이금속 화합물이며, 기호 m은 0보다 큰 정수이다.

배위자 L의 구체적인 예로는 산소, 에테르, 테트라히드로푸란, 인, 포스핀, 페닐포스핀, 메틸포스핀, 디페닐포스핀, 디메틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리메틸포스핀, 비스(디페닐포스피노)에탄, 비스(디페닐포스피노)부탄, 비스(디메틸포스피노)에탄, 또는 비스(디메틸포스피노)부탄과 같이 두개 이상의 인 원자가 가교 결합된 형태의 것, 질소, 아민, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 아닐린, 메틸아닐린, 디메틸아닐린, 에틸렌디아민, 비스(디메틸아미노)에탄, 또는 비피리딘 등과 같이 둘 이상의 질소원자가 가교 결합된 것, 탄소, 카르보닐, 에틸렌, 부타디엔, 시클로옥타디엔, 시클로옥타테트라렌, 히드라이드, 불소, 염소, 브롬, 요오드, 시아나이드, 이소시아나이드, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 메틸아미드, 에틸아미드, 프로필아미드, 부틸아미드, 디메틸아미드, 디에틸아미드, 디프로필아미드, 디부틸아미드, 포스파이드, 메틸포스파이드, 에틸포스파이드, 부틸포스파이드, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 페닐, 톨릴, 페닐, 아릴, 벤질, 시클로펜타디엔일, 치환된 시클로펜타디엔일, 플루오렌일 또는 인텔인과 같은 시클로알카디엔일, 이산화탄소, 이황화탄소, 카르보란 또는 M¹을 함유하는 클러스터 화합물, 예를 들면, 망간 카르보닐 화합물, 철카르보닐 화합물 또는 루테튬 카르보닐 화합물 또는 무기염이 예시될 수 있다. 그러나 본 발명은 상기한 물질에 한정되는 것은 아니다.

X는 상호 같거나 또는 상이할 수 있으며, 수소, 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 아실기, 시아나이드기, 실릴기, 게르말기, 아마이드기, 아지드기, 포스파이드기, 알콕시드기, 아릴옥시드, 실릴옥시드, 술파이드, 또

는 할로겐이고, n은 1 내지 4의 정수이다.

X의 예로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 부틸실릴기, 페닐실릴기, 트리메틸게르밀기, 트리에틸게르밀기, 부틸게르밀기, 페닐게르밀기, 디페닐실릴기, 트리페닐실릴기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 옥틸기, 페닐기, 톨릴기, 시클로헥실기, 벤질기, 메톡시기, 에톡시기, 디메틸아미드기, 디에틸아미드기, 디프로필아미드기, 디메틸포스포지드기 또는 메틸술피드기 등을 들 수 있다.

일반식(1)로 표시되는 유기 전이금속 화합물의 구체적인 예로서는

비스(포스포릴)스칸듐하이드라이드, 비스(포스포릴)지르코늄디메틸,

비스(포스포릴)지르코늄디클로라이드,

비스(2-메틸포스포릴)스칸듐하이드라이드,

비스(2-메틸포스포릴)지르코늄디메틸,

비스(2-메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,

비스(3-메틸포스포릴)스칸듐하이드라이드,

비스(3-메틸포스포릴)지르코늄디메틸

비스(3-메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,

비스(2,3-디메틸포스포릴)스칸듐하이드라이드,

비스(2,3-디메틸포스포릴)지르코늄디메틸,

비스(2,3-디메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,

비스(2,4-디메틸포스포릴)스칸듐하이드라이드,

비스(2,4-디메틸포스포릴)지르코늄디메틸,

비스(2,4-디메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,

비스(2,5-디메틸포스포릴)스칸듐하이드라이드,

비스(2,5-디메틸포스포릴)지르코늄디메틸,

비스(2,5-디메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,

비스(3,4-디메틸포스포릴)스칸듐하이드라이드,

비스(3,4-디메틸포스포릴)지르코늄디메틸,

비스(3,4-디메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,

비스(2,3,4-트리메틸포스포릴)스칸듐하이드라이드,

비스(2,3,4-트리메틸포스포릴)지르코늄디메틸,

비스(2,3,4-트리메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,

비스(2,3,5-트리메틸포스포릴)스칸듐하이드라이드,

비스(2,3,5-트리메틸포스포릴)지르코늄디메틸,

비스(2,3,5-트리메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,

비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)스칸듐하이드라이드,

비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄디메틸,

비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,

비스(포스파인덴일)지르코늄디메틸,

비스(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,

(포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,

(포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디클로라이드,

(2-메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,

(2-메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디클로라이드,

(3-메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,

(3-메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디클로라이드,

(2,3-디메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,

(2,3-디메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디클로라이드,

(2,4-디메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,

(2,4-디메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디클로라이드,
 (2,5-디메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,
 (2,5-디메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디클로라이드,
 (3,4-디메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,
 (3,4-디메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디클로라이드,
 (2,3,4-트리메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,
 (2,3,4-트리메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디클로라이드,
 (2,3,5-트리메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,
 (2,3,5-트리메틸포스포릴)(포스파인덴일) 지르코늄디클로라이드,
 (2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,
 (2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)(포스파인덴일)지르코늄디클로라이드,
 (포스파플루오렌일)(포스파인덴일)지르코늄디클로라이드,
 (포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸,
 (포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,
 (2-메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸,
 (2-메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,
 (3-메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸,
 (3-메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,
 (2,3-디메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸,
 (2,3-디메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,
 (2,4-디메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸,
 (2,4-디메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,
 (2,5-디메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸,
 (2,5-디메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,
 (3,4-디메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸,
 (3,4-디메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,
 (2,3,4-트리메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸,
 (2,3,4-트리메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,
 (2,3,5-트리메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸,
 (2,3,5-트리메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,
 (2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸,
 (2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,

(포스파인덴일)(포스파플루오렌일)지르코늄디메틸, 및 전이금속인 스칸듐대신에 이트륨을 사용하는 물질, 또는 지르코늄 대신에 티탄 또는 hafnium을 사용하는 물질을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기한 물질에 한정되는 것은 아니다.

한편, 일반식(4)로 표시되는 유기 전이금속 화합물의 배위자 A 및 또는 B의 헤테로 원자에 결합된 금속 부분, 즉 일반식(9)로 표시되는 부분



의 구체적인 예로는 트리카르보닐철, 트리카르보닐루테튬, 트리카르보닐오스뮴, 시클로펜타디엔일코발트, 시클로펜타디엔일로듐, 시클로펜타디엔일이리듐, 테트라카르보닐크롬, 테트라카르보닐몰리브덴, 테트라카르보닐텅스텐, 염화알루미늄, 염화마그네슘, 알루미늄, 티타니아, 염화니켈, 염화팔라듐, 및 염화 백금을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기한 물질에 한정되는 것은 아니다.

일반식(5)로 표시되는 유기 전이금속 화합물의 R⁹는 시클로펜타디엔일기 또는 치환된 시클로펜타디엔일기이고, 이의 구체적인 예로서는 시클로펜타디엔일기, 메틸시클로펜타디엔일기, 부틸시클로펜타디엔일기, 펜타메틸시클로펜타디엔일기, 인덴일기, 또는 플루오렌일기 등을 들 수 있다.

일반식(5)로 표시되는 유기 전이금속 화합물의 구체적인 예로는
 (시클로펜타디엔일)(포스포릴)스칸듐하이드라이드,

(시클로펜타디엔일)(포스포릴)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(포스포릴)지르코늄디클로라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2-메틸포스포릴)시칸듐히드라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2-메틸포스포릴)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(2-메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,
 (시클로펜타디엔일)(3-메틸포스포릴)시칸듐히드라이드,
 (시클로펜타디엔일)(3-메틸포스포릴)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(3-메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,3-디메틸포스포릴)시칸듐히드라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,3-디메틸포스포릴)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(2,3-디메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,4-디메틸포스포릴)시칸듐히드라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,4-디메틸포스포릴)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(2,4-디메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,5-디메틸포스포릴)시칸듐히드라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,5-디메틸포스포릴)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(2,5-디메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,
 (시클로펜타디엔일)(3,4-디메틸포스포릴)시칸듐히드라이드,
 (시클로펜타디엔일)(3,4-디메틸포스포릴)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(3,4-디메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,3,4-트리메틸포스포릴)시칸듐히드라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,3,4-트리메틸포스포릴)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(2,3,4-트리메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,3,5-트리메틸포스포릴)시칸듐히드라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,3,5-트리메틸포스포릴)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(2,3,5-트리메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)시칸듐히드라이드,
 (시클로펜타디엔일)(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄디클로라이드,
 (시클로펜타디엔일)(포스파인덴일)지르코늄디메틸,
 (시클로펜타디엔일)(포스파플루오렌일)지르코늄디클로라이드,

상기한 유기 전이금속 화합물의 전이금속인 스칸듐 대신에, 이트륨을 사용하는 물질이나, 지르코늄 대신에 티탄 또는 하프늄을 사용하는 물질, 및 일반식(5)의 시클로펜타디엔일기 대신에, 메틸시클로펜타디엔일기, 부틸시클로펜타디엔일기, 펜타메틸시클로펜타디엔일기, 인덴일기 또는 플루오렌일기를 사용하는 유기 전이금속 화합물 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기한 물질에 한정되는 것은 아니다.

또한, 유기 전이금속 화합물과 함께 사용되는 유기금속 화합물로는 주기율표의 1A, 2A, 2B 또는 3B족의 금속원자로 이루어지며 하나 이상의 알칼기를 함유하는 물질을 예시할 수 있다. 바람직하게는 리튬, 붕소, 알루미늄, 마그네슘 또는 아연으로 이루어지는 동일 또는 상이한 물질로서, 수소 또는 탄소에 금속에 결합한, 알킬, 아릴 또는 아르알킬과 같은 탄화수소기, 금속에 산소로 결합한 알콕시드 또는 할로겐 등의 치환기를 가지며, 하나 이상의 알칼기를 가지는 화합물이다.

이러한 유기금속 화합물은 목적하는 중합체의 물리적 특성 또는 제조시의 중합반응 제어등과 같은 요구에 맞도록 선택하여 사용한다. 본 발명에서 사용하는 유기금속 화합물과 구체적인 예로는 메틸리튬, 또는 부틸리튬과 같은 알킬리튬 ; 트리메틸붕소와 같은 알킬붕소 ; 트리메틸알루미늄 ; 트리메틸알루미늄 또는 트리아소부틸알루미늄과 같은 알킬알루미늄 ; 디메틸알루미늄플로라이드, 디메틸알루미늄클로라이드, 디메틸알루미늄클로라이드 또는 디이소부틸알루미늄클로라이드와 같은 알킬알루미늄할라이드 ; 디부틸마그네슘 또는 부틸에틸마그네슘과 같은 알킬마그네슘 ; 메틸마그네슘클로라이드, 메틸마그네슘브로마이드, 부틸마그네슘클로라이드 그리고 부틸마그네슘브로마이드와 같은 그리나드시약 ; 그리고 디에틸아연 또는 디페닐아연과 같은 알킬아연을 들 수 있다.

그러나, 본 발명은 상기한 물질에 한정되는 것은 아니다. 유기금속 화합물의 한 예가 되는, 알루미늄과 산소의 결합을 가진 물질의 예로서는 다음 일반식(6) 또는 (7)로 표시되는 알루미늄옥산을 들 수 있다.

상기 식에서, 각 R^{10} 은 상호 같거나 상이하며, 수소, 할로겐, 알콕시드 또는 탄화수소기이며, 이의 구체적인 예로는 염소, 브롬, 요오드, 메틸기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 페녹시기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 페닐기, 토릴기 또는 시클로헥실기 등을 들 수 있고, q 는 0 내지 100의 정수이다. 상기한 화합물의 제조방법은 공지 방법으로, 예를 들면

- (1) 흡착수를 갖는 화합물, 결정수를 가진 염류(예를 들면, 황산마그네슘 수화물, 황산구리 수화물, 그리고 황산알루미늄 수화물 등)이 탄화수소 현탁액에 트리알킬 알루미늄을 첨가하여 반응시키는 방법 ; 또는
- (2) 탄화수소 매체중의 트리알킬알루미늄에 직접 물을 작용시키는 방법을 예시할 수 있다.

이러한 유기금속 화합물은 필요에 따라, 단독으로 또는 둘 이상을 조합한 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 단독으로 사용되기에 바람직한 유기금속 화합물은 알루미늄 함유 물질이며, 더욱 바람직하게는 알루미늄 산이다. 유기금속 화합물을 둘 이상의 혼합물의 형태로 사용하는 경우에는, 알루미늄산이 유기금속 화합물의 성분으로 함유되는 것이 바람직하다.

유기금속 화합물과 유기 전이금속 화합물로부터 촉매를 제조하는 방법에 특별한 제한은 없으나, 그 방법을 예시하면, 제조를 두 성분으로 불활성인 용매내에서 수행하는 방법과, 그리고 다른 방법으로는 용매로서 중합용 단량체를 사용하는 방법이다. 상기한 공정의 반응온도는 특히 한정되는 것은 아니며, 처리시간도 특별히 한정되지 않는다.

촉매 제조시에 설정되는 유기 전이금속 화합물과 유기금속 화합물의 비율도 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 바람직하게는 유기 전이금속 화합물과 유기금속 화합물의 금속 원자당 몰 비율은 다음과 같다:

(유기 전이금속 화합물의 금속) : (유기금속 화합물의 금속) = 100 : 1 내지 1 : 1,000,000의 범위이다.

더욱 바람직하게는 1 : 1 내지 100,000의 범위이다.

본 발명의 촉매의 구성 성분으로 사용되는 이온화된 이온성 화합물은 다음 일반식(8)로 표시된다.



(단, 상기 식에서, $[C^+]$ 는 양이온이며, $[A^-]$ 는 음이온이다)

양이온 $[C^+]$ 의 예를 들면 활성 프로톤을 함유하는 물질로서, 프로톤 자체 또는 트리메틸 암모늄, 트리에틸 암모늄, 트리프로필암모늄, 트리부틸암모늄, N,N-디메틸아닐리늄, N,N-디에틸아닐리늄, 트리페닐포스포늄, 트리(o-톨릴)포스포늄 또는 트리(p-톨릴)포스포늄 및 트리(메시틸)포스포늄과 같은 브룬스테드산 ; 또는 활성 프로톤을 함유하지 않는 카르보늄, 옥소늄 또는 술포늄 양이온으로, 예를 들면, 트리페닐카르베늄, 트로필륨 이온, 트리에틸 옥소늄, 트리에틸옥소늄 트리페닐옥소늄 등으로 표시되는 화합물 ; 금속원자나 유기금속의 양이온인 리튬 이온, 마그네슘 이온, 팔라듐 이온, 백금 이온, 구리 이온, 은 이온, 금 이온, 수은 이온, 그리고 에테르와 같은 염기가 상기한 이온에 배위 결합된 에테르화 화합물 ; 페로세늄 이온 ; 그리고 디메틸페로세늄 이온이다. 그러나 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

또한, 음이온 $[A^-]$ 는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 상기한 전이금속 화합물과 반응하지 않으면서 약하게 배위결합되어 있는 것으로서, 예를 들어, 전하를 띤 마그네슘 또는 알루미늄과 같은 금속, 또는 할로겐, 붕소 또는 인과 같은 비금속을 함유하며, 부피가 크고 비구형성 물질인 것이 바람직하며, $[AlR_4^-]$, $[BR_4^-]$, $[PR_6^-]$, 또는 $[ClO_4^-]$ 와 같은 화합물이다.

이러한 물질의 구체적인 예로는

테트라페닐보레이트,

테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라(o-플루오로페닐)보레이트,

테트라(p-플루오로페닐)보레이트, 테트라(m-플루오로페닐)보레이트,

테트라(3,5-디플루오로페닐)보레이트, 테트라(2,5-디플루오로페닐)보레이트,

테트라(p-톨릴)보레이트, 테트라(3,5-디메틸페닐)보레이트,

테트라(2,5-디메틸페닐)보레이트, 테트라페닐알루미늄네이트,

테트라(펜타플루오로페닐)알루미늄네이트,

테트라(o-플루오로페닐)알루미늄네이트, 테트라(p-플루오로페닐)알루미늄네이트,

테트라(m-플루오로페닐)알루미늄네이트,

테트라(3,5-디플루오로페닐)알루미늄네이트,

테트라(2,5-디플루오로페닐)알루미늄네이트,

테트라(2,6-디플루오로페닐)알루미늄네이트, 테트라(o-톨릴)알루미늄네이트,

테트라(p-톨릴)알루미늄네이트, 테트라(3,5-디메틸페닐)알루미늄네이트,

테트라(2,5-디메틸페닐)알루미늄네이트, 옥타데카보레이트, 도데카보레이트,

1-카르바운데카보레이트, 및 1-카르바도데카보레이트 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

이온화된 이온성 화합물의 구체적인 예로는
 리튬테트라키스펜타플루오로페닐보레이트,
 아닐리늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트,
 트리페닐카르베늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트,
 트로테트라키스펜타플루오로페닐보레이트,
 리튬테트라키스펜타플루오로페닐알루미늄에이트,
 아닐리늄테트라키스펜타플루오로페닐알루미늄에이트,
 트리페닐카르베늄테트라키스펜타플루오로페닐알루미늄에이트, 및
 트로필륨테트라키스펜타플루오로페닐알루미늄에이트
 를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서 사용되는 유기금속 화합물은 앞에서 기술한 바와 같이 주기율표의 1A, 2A, 2B 또는 3B족의 금속원자로 구성되며, 하나 이상의 알킬기를 갖는 것을 들 수 있다. 바람직한 유기금속 화합물로는 리튬, 붕소, 알루미늄, 마그네슘 또는 아연으로 되고, 상호 같거나 또는 상이하며, 수소 또는 탄소로 금속에 결합한 알킬, 아릴 또는 아르알킬과 같은 탄화수소기, 또는 산소로 금속에 결합한 알콕시드, 할로겐 등의 치환기를 가지며, 그중 하나 이상의 알킬기를 갖는 것을 들 수 있다.

유기금속 화합물의 구체적인 예로는 메틸리튬, 또는 부틸리튬과 같은 알킬리튬, 트리메틸알루미늄, 트리 에틸알루미늄 또는 트리아이소부틸알루미늄과 같은 알킬알루미늄, 디메틸알루미늄 플루오라이드, 디메틸알 루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 또는 디이소부틸알루미늄클로라이드와 같은 알킬알루미늄 할라이드, 디에틸알루미늄히드라이드 또는 디이소부틸 알루미늄 히드라이드와 같은 알킬알루미늄히드라이 드, 디부틸마그네슘 또는 부틸에틸마그네슘과 같은 알킬마그네슘, 메틸마그네슘클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 부틸마그네슘클로라이드 또는 부틸마그네슘브로마이드와 같은 그리나드 시약, 그리고 디에틸 아연 또는 디페닐아연과 같은 알킬아연을 들 수 있지만, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 앞에서 상술한 바와 같은 알루미늄옥사이드 사용될 수 있다.

이러한 이온화된 이온성 화합물과 유기 전이금속 화합물 및 유기금속 화합물로부터 촉매를 제조하는 방법 에 관하여는 특별한 제한은 없으나, 그 방법을 예시하면, 제조를 두 성분으로 불활성인 용매내에서 수행하 는 방법과, 그리고 다른 방법으로는 용매로서 중합용 단량체를 사용하는 방법이다.

상기한 공정의 반응온도는 특히 한정되는 것은 아니며, 처리시간도 특별히 한정되지 않는다.

촉매 제조시에 설정되는 유기 전이금속 화합물과 유기금속 화합물의 비율도 특별히 한정되지 않는다. 그 러나, 바람직하게는 유기 전이금속 화합물과 유기금속 화합물의 금속 원자당 몰 비율을 다음과 같다 :

(유기 전이금속 화합물의 금속) : (유기금속 화합물의 금속)=100 : 1 내지 1 : 1,000,000의 범위이고, 특 히 바람직하게는 1 : 1 내지 100,000의 범위이다. 또한, 유기 전이금속 화합물과 이온화된 이온성 화합물 의 비율도 특히 한정되는 것은 아니지만, 유기 전이금속 화합물과 이온화된 이온성 화합물의 몰비가 다음 과 같은 것이 바람직하다:

(유기 전이금속 화합물) : (이온화된 이온성 화합물)=10 : 1 내지 1 : 1,000의 범위이고, 특히 바람직하 게는 1 : 1 내지 1 : 100의 범위이다.

상기한 성분으로 이루어지는 촉매를 사용하는 올레핀의 중합은, 필요에 따라 보조촉매로서 유기금속 화합 물을 사용할 수 있는데, 예를 들어, 일반식(4)로 표시되는 비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디 클로라이드-트리카보닐 철을 유기 전이금속 화합물로 사용하여, 상이한 분자량 분포를 나타내는 중합체를 합성하는 경우, 보조촉매로서 메틸알루미늄옥사이드가 사용된다. 한편, 고분자량을 가지는 중합체를 합성하는 경우에는, 이온화된 이온성 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 보조촉매로서 사용함으로써 다양한 종류의 중합체를 효율적으로 합성할 수 있다. 또 다른 예로서, 일반식(1)로 표시되는 비스(2,3,4,5-테트라메틸포 스포릴)지르코늄 디클로라이드와, 유기 알루미늄 화합물 및 이온화된 이온성 화합물을 사용하면, 초고분 자량의 폴리메틸렌을 합성할 수 있다. 그러나 본 발명은 상기한 기술에만 한정되는 것은 아니다.

또한, 본 발명에 의한 중합은 액상 또는 기상상으로 수행될 수 있다.

액상으로 중합이 수행될 때에는, 용매로서 일반적으로 사용되는 유기용매이면 어느 것이나 사용될 수 있 다. 이러한 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 펜탄, 헥산, 헵탄, 또는 메틸렌클로라이 드 등을 들 수 있고, 또한, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐 등의 올레핀 그 자체를 용매로 사용할 수 있다.

중합반응에 사용되는 올레핀은, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 그리고 스티렌과 같은 α -올레핀, 부타디엔 또는 1,4-헥사디엔과 같은 공액 또는 비공액 디엔, 시클로부텐과 같 은 시클로올레핀이다. 또한 이들 둘 이상 혼합성분을 중합할 수도 있다.

중합온도, 중합시간 그리고 촉매의 농도등은 특히 한정되지는 않지만, 바람직한 중합온도는 -100°C 내지 230°C 의 범위이다.

실시에

다음 실시예는 본 발명의 바람직한 실시형태를 예시하기 위한 것이며, 첨부된 특허청구의 범위에 의해 규 정되는 본 발명의 범위를 이들 실시예로 제한하려는 것은 아니다.

반응들은 모두 불활성 가스 분위기 하에서 실시하였으며, 반응에 사용된 용매는 모두 공지된 방법으로 정

제, 건조 및 탈산소를 행한 것을 사용하였다.

본 발명에 의해 수득된 폴리올레핀의 분자량은, 컬럼은 TSK-겔 GMH, 각각의 시료의 양은 350 μ l, 컬럼의 온도는 140 $^{\circ}$ C, 및 흐름속도는 1ml/분인 조건하에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)('150C형' Waters사 제품)에 의해 측정하였다.

유기 전이금속 화합물은 1 H-NMR(NMR 측정장치는, 'GPX-400', Nihon Bunko사 제품, 사용된 용매는 $CDCl_3$) 및 질량분석기(직접 시료 도입방법을 적용한 기기, 'LC/GC/Ms-QP-1000S' Shimadzu사 제품) 또는 원소분석기를 사용하여 동정하였다.

제법

1-페닐-2,3,4,5-테트라메틸포스폴의 합성

17.44g의 2-부틸렌을 250ml의 디클로로메탄에 용해시킨 용액을, 22.7g의 염화 알루미늄을 250ml의 디클로로메탄 중에 현탁시킨 현탁액에 가하고, -10 $^{\circ}$ C로 냉각하였다. 생성된 반응 혼합물을 가열하여 반응을 완결하였다.

이어서, 반응혼합물을 다시 냉각시킨 다음, 31.7g의 디클로로페닐 포스핀을 250ml의 디클로로메탄중에 용해된 39ml의 n-부틸 포스핀을 가하여 반응을 완결하였다. 이어서, 후속공정을 행하고, 압력은 저하시키며, 반응생성물은 증류하여 24g의 목적하는 생성물을 얻었다.

비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드의 합성

2.27g의 1-페닐-2,3,4,5-테트라메틸포스폴을 50ml의 테트라히드로푸란에 가한 다음, 0.47g의 리튬을 추가로 가하여 과량의 리튬을 제거하였다.

이어서, 반응 용액에 염화 알루미늄을 가한 다음, 반응으로 인해 발생한 페닐리튬을 중화하였다. 이어서, 10ml의 톨루엔 중에 현탁된 1.17g의 염화 지르코늄을 가하여, 반응용액으로부터 2.3g의 오렌지색 고체(목적하는 물질)를 얻었다.

비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드-트리카르보닐 철의 합성

상기에서 수득한 오렌지색 고체 0.44g 및 0.46g의 $Fe_2(CO)_9$ 를 메틸시클로hex산 중에서 교반한 다음, 가열하면서 환류하였다. 이 결과 반응용액으로부터 0.1g의 적색 분말(목적하는 물질)을 얻었다.

실시예 1

500ml의 톨루엔을 2ℓ 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 알루미늄 원자로 환산한 양인, 1.25밀리몰의 메틸 알루미늄옥산(Toso Aquazo사 제품, 분자량은 1121)과 상기에서 얻은 비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드 1.1mg을 가하였다. 에틸렌의 압력이 8kg/cm² G0이 되도록 오토클레이브에 에틸렌을 공급하면서, 60 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 중합 반응시켰다. 이결과, 72.5g의 과립상 폴리메틸렌을 얻었다. 이의 중량 평균 분자량(Mw)은 490,000이고, 분자량 분포(Mw/수 평균 분자량(Mn))는 3.3이었다.

실시예 2

메틸 알루미늄옥산을 5밀리몰 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 에틸렌 중합을 실시하였다. 이결과, 89.9g의 분말 폴리메틸렌을 얻었다. 이의 중량 평균 분자량은 220,000이고, 분자량 분포는 4.3이었다.

실시예 3

비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드를 2.2mg 사용하고 중합 지속시간을 30분으로 설정하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 메틸렌 중합을 실시하였다. 이결과, 65g의 분말 폴리메틸렌을 얻었다. 이의 중량 평균 분자량은 290,000이고, 분자량 분포는 4.9이었다.

실시예 4

메틸 알루미늄옥산을 0.25밀리몰 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 에틸렌 중합을 실시하였다. 이결과, 27.1g의 분말 폴리메틸렌을 얻었는데, 얻어진 폴리메틸렌의 분자량이 너무 크기 때문에, 이의 분자량을 GPC로 측정할 수 없었다.

실시예 5

메틸 알루미늄옥산을 25밀리몰 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 에틸렌 중합을 실시하였다. 이결과, 93.2g의 분말 폴리메틸렌을 얻었다. 이의 중량 평균 분자량은 48,800이고, 분자량 분포는 4.05이었다.

실시예 6

500ml의 톨루엔을 2ℓ 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 알루미늄 원자로 환산한 양인, 1.25밀리몰의 메틸 알루미늄옥산(Toso Aquazo사 제품, 분자량은 1121)과 상기에서 얻은 비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드 1.1mg을 가하였다. 500ml의 프로필렌을 오토클레이브에 넣은 다음, 온도를 60 $^{\circ}$ C로 상승시키고 1시간 동안 중합 반응시켰다. 이 결과, 3.1g의 폴리프로필렌을 얻었다.

실시예 7

500ml의 톨루엔을 2ℓ 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 0.25밀리몰의 트리이소부틸 알루미늄과 상기에서 상기에서 얻은 비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드 1.1mg을 가하였다. 이어서, 10mg의 아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 함유 톨루엔용액 10ml를 오토클레이브에 가하였다.

이 용액을 수분간 교반시킨 다음, 에틸렌의 압력이 $8\text{kg/cm}^2\text{G}$ 이 되도록 오토클레이브에 에틸렌을 공급하면서 60°C 에서 1시간 동안 중합 반응시켰다. 이결과, 22.6g의 과립상 폴리에틸렌을 얻었다. 이의 용점은 137°C 이고, 중량 평균 분자량은 640,000이었다.

실시예 8

아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트 대신에 11mg의 트리페닐카르보늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예7과 같은 방법으로 에틸렌 중합을 실시하였다. 이결과, 33g의 폴리에틸렌을 얻었다.

실시예 9

트리이소부틸 알루미늄 대신에 트리메틸알루미늄을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예8과 같은 방법으로 에틸렌 중합을 실시하였다. 이결과, 2.7g의 폴리에틸렌을 얻었다.

실시예 10

600ml의 톨루엔과 200ml의 1-헥센을 5ℓ의 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 0.25밀리몰의 트리이소부틸 알루미늄과 상기에서 상기에서 얻은 비스(2,3,4,5-테트라메틸 포스포릴)지르코늄 디클로라이드 2.2mg을 가하였다. 이어서, 8.1mg의 아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 함유 톨루엔용액 10ml를 오토클레이브에 가하였다. 이 용액을 수분간 교반시킨 다음, 에틸렌의 압력이 $8\text{kg/cm}^2\text{G}$ 이 되도록 오토클레이브에 에틸렌을 공급하면서 60°C 에서 1시간 동안 중합 반응시켰다. 이결과, 63.7g의 분말 폴리머를 얻었다.

실시예 11

600ml의 톨루엔과 200ml의 1-헥센을 5ℓ의 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 0.25밀리몰의 트리이소부틸 알루미늄과 상기에서 상기에서 얻은 비스(2,3,4,5-테트라메틸 포스포릴)지르코늄 디클로라이드 2.2mg을 가하였다. 이어서, 8.1mg의 아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 함유 톨루엔용액 10ml를 오토클레이브에 가하였다. 이 용액을 수분간 교반시킨 다음, 에틸렌의 압력이 $8\text{kg/cm}^2\text{G}$ 이 되도록 오토클레이브에 에틸렌을 공급하면서 60°C 에서 1시간 동안 중합 반응시켰다. 이결과, 55.4g의 과립상 폴리에틸렌을 얻었다. 이의 용점 129°C 이고, 중량 평균 분자량(Mw)은 84,000이었다.

실시예 12

500ml의 톨루엔을 2ℓ 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 2.5밀리몰의 트리이소부틸 알루미늄과 상기에서 상기에서 얻은 비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드 1.1mg을 가하였다. 이 용액을 수분간 교반시킨 다음, 에틸렌의 압력이 $8\text{kg/cm}^2\text{G}$ 이 되도록 오토클레이브에 에틸렌을 공급하면서 60°C 에서 1시간 동안 중합 반응시켰다. 이결과, 1.5g의 폴리에틸렌을 얻었다.

실시예 13

500ml의 톨루엔을 2ℓ 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 이어서 알루미늄 원자로 환산한 양인, 25밀리몰의 메틸 알루미늄옥산(Toso Aquazo사 제품, 분자량은 1121)과 상기에서 얻은 비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드 트리카르보닐 철 1.4mg을 가하였다. 에틸렌의 압력이 $8\text{kg/cm}^2\text{G}$ 이 되도록 오토클레이브에 에틸렌을 공급하면서, 60°C 에서 1시간동안 중합 반응시켰다. 이결과, 46g의 폴리에틸렌을 얻었다. 이의 중량 평균 분자량(Mw)은 71,000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)은 5.6이었다.

실시예 14

메틸 알루미늄옥산을 1.25밀리몰 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 13과 같은 방법으로 에틸렌 중합을 실시하였다. 이결과, 14g의 폴리에틸렌을 얻었다. 이의 중량 평균 분자량은 20,000이고, 분자량 분포는 2.5이었다.

실시예 15

중합온도를 90°C 로 설정하는 것을 제외하고는, 실시예 14과 같은 방법으로 에틸렌 중합을 실시하였다. 이결과, 8g의 폴리에틸렌을 얻었다. 이의 중량 평균 분자량은 230,000이고, 분자량 분포는 11.8이었다.

실시예 16

메틸 알루미늄옥산 1.25밀리몰 이외에, 트리이소부틸 알루미늄 1.15밀리몰을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 14와 같은 방법으로 에틸렌 중합을 실시하였다. 이결과, 24g의 분말 폴리에틸렌을 얻었다. 얻어진 폴리에틸렌의 분자량이 너무 크기 때문에 이의 분자량은 GPC로 측정할 수 없었다. 점도의 평균치로부터 얻은 분자량(Mv)은 250,000이었다.

실시예 17

1-헥센 100ml를 가하는 것을 제외하고는, 실시예 13과 같은 방법으로 에틸렌 중합을 실시하였다. 이결과, 균일한 조성분포를 나타내는 에틸렌-헥센 코폴리머 23g을 얻었다. 얻어진 에틸렌-헥센 코폴리머의 중량 평균 분자량은 61,000이고, 분자량 분포는 4.2이었다.

실시예 18

500ml의 톨루엔을 2ℓ 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 1.25밀리몰의 트리메틸 알루미늄과 상기에서 얻은 비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드 트리카르보닐 철 1.4mg을 가하였다. 에틸렌의 압력이 $8\text{kg/cm}^2\text{G}$ 이 되도록 오토클레이브에 에틸렌을 공급하면서, 60°C 에서 1시간 동안 중합 반응시켰다. 이결과, 0.1g의 폴리에틸렌을 얻었다.

실시예 19

500ml의 톨루엔을 2ℓ 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 1.25밀리몰의 트리이소부틸 알루미늄과 상기에서 얻은 비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드 트리카르보닐 철을 가하였다. 이어서, 공지 방법으로 합성한 10mg의 아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트를 톨루엔 용액 10ml에 녹인 용액을 오토클레이브에 가하였다. 에틸렌의 압력이 8kg/cm² G0I 되도록 오토클레이브에 에틸렌을 공급하면서, 60℃에서 1시간 동안 중합 반응시켰다. 이결과, 54g의 과립상 폴리에틸렌을 얻었다. 이의 중량 평균 분자량은 233,000이고, 분자량 분포는 2.0이었다.

실시예 20

(시클로펜타디엔일)(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드의 합성

50ml의 톨루엔에 현탁시킨 2.33g이 모노시클로펜타디엔일 지르코늄 트리클로라이드를 2,3,4,5-테트라메틸포스포릴의 리튬염 8.88밀리몰을 함유하는 테트라히드로푸란 50ml 용액에 가하였다. 상기 반응용액을 재결정화하여 담황색 고체 1.0g을 얻었다.

상기에서 얻은 생성물의 분석결과는 다음과 같다 :

분석치(%) : C ; 43.46, H ; 4.78, Cl ; 18.8

계산치(%) : C ; 42.62, H ; 4.68, Cl ; 19.4

¹H-NMR 스펙트럼은 제 1도에, 질량 스펙트럼은 제2도에 표시하였다.

실시예 21

(인덴일)(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드의 합성

100ml의 톨루엔에 현탁시킨 4.68g의 모노인덴일 지르코늄 트리클로라이드를 2,3,4,5-테트라메틸포스포릴의 리튬염 11밀리몰을 함유하는 테트라히드로푸란 50ml 용액에 가하였다. 상기 반응용액을 재결정화하여 담황색 고체 1.48g을 얻었다.

상기에서 얻은 생성물의 분석결과는 다음과 같다 :

분석치(%) : C ; 48.88, H ; 4.98, Cl ; 16.3

계산치(%) : C ; 49.03, H ; 4.60, Cl ; 17.0

¹H-NMR 스펙트럼은 제 3도에, 질량 스펙트럼은 제4도에 표시하였다.

실시예 22

비스(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)티탄 디클로라이드의 합성

50ml의 톨루엔에 현탁시킨 2.6g의 티탄 클로라이드 테트라히드로푸란 착화합물을 2,3,4,5-테트라메틸포스포릴의 리튬염 15.9밀리몰을 함유하는 테트라히드로푸란 50ml 용액에 가하였다. 상기 반응용액으로부터 오렌지색의 오일상 고체물질 2.5g을 얻었다(얻어진 화합물에는 페닐 알루미늄 화합물 소량 함유).

¹H-NMR 스펙트럼을 제5도에 표시하였다.

실시예 23

500ml의 톨루엔 및 15ml의 1-헥센을 2ℓ 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 알루미늄 원자로 환산한 양인, 5밀리몰의 메틸 알루미늄옥산(Toso Aquazo사 제품, 분자량은 1121)과 상기에서 얻은 (시클로펜타디엔일)(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드 0.2mg을 가하였다. 압력이 0.5kg/cm² G0I 되도록 수소를 오토클레이브에 도입한 다음, 60℃로 전체 압력이 8kg/cm² G0I 되도록 오토클레이브에 에틸렌을 공급하면서 60℃에서 20분간 중합 반응시켰다. 이결과, 28.6g의 폴리에틸렌을 얻었다. 이의 중량 평균 분자량은 171,000이고, 분자량 분포는 2.8이었다.

실시예 24

1-헥센의 양을 25ml로 하고 수소를 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 23과 같은 방법으로 중합을 실시하였다. 이결과, 16.9g의 폴리에틸렌을 얻었다.

실시예 25

500ml의 톨루엔을 2ℓ 용량의 오토클레이브에 넣은 다음, 0.25밀리몰의 트리이소부틸 알루미늄과 상기에서 얻은 (시클로펜타디엔일)(2,3,4,5-테트라메틸포스포릴)지르코늄 디클로라이드 0.2mg을 가하였다. 공지된 방법으로 합성하고, 톨루엔 용액 10ml에 용해한 아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트 2mg을 오토클레이브에 가하였다. 에틸렌 압력이 8kg/cm² G0I 되도록 오토클레이브에 에틸렌을 공급하면서, 60℃에서 1시간 동안 중합 반응시켰다. 이결과, 22.3g의 폴리에틸렌을 얻었다.

실시예 26

1-헥센 25ml를 가하고 중합 기간을 20분으로 설정하는 것을 제외하고는, 실시예 25와 같은 방법으로 중합을 실시하였다. 이결과, 22.4g(융점 127.1℃)의 폴리에틸렌을 얻었다.

본 발명에 의하면, 헤테로원자를 함유하고, 또한 π전자를 가지는 환상 화합물을 배위자로서 가지는 유기 전이금속 화합물과 유기금속 화합물/ 및 또는 이온화된 이온성 화합물을 목적에 따라 선택하여 단독으로

또는 조합하여 공존시킴으로써 올레핀에 대해 중합 활성을 나타내고, 생성하는 폴리머의 형상이 우수하고, 넓은 분자량 분포 및 공중합시 조성등의 여러 물리적 성질과 가공성 등이 우수한 폴리올레핀을 제조할 수 있기 때문에, 공업적으로 가치가 높은 중합용 촉매 및 올레핀의 중합방법으로서 이용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유기 전이금속 화합물과 유기금속 화합물을 구성성분으로 포함하여 이루어진 올레핀 중합용 촉매로서, 상기 유기 전이금속 화합물이 주기율표상 3A족 내지 8족의 전이금속과, 주기율표상 5족 또는 5B족의 헤테로 원자를 함유하고 π -결합부분을 가지면서 동 헤테로원자 및 π -결합부분으로 구성되는 고리형 구조의 화합물로 이루어지고, 상기 전이금속 π -결합성 헤테로 고리 배위자와 헤테로 원자 및 π -결합부분과의 결합을 가지는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기금속 화합물이 유기 알루미늄 화합물인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유기금속 화합물이 다음 일반식(6) 또는 (7)로 표시되는 알루미늄산인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 :



(단, 상기 식에서, 각 R^{10} 은 서로 같거나 상이할 수 있는 것으로서, 수소, 할로겐, 알콕시드 또는 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기와 같은 탄화수소기이고, q 는 0 내지 100의 정수이다.)

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 알루미늄산을 제외한 유기금속 화합물을 상기 유기금속 화합물로서 함유하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 다음 일반식(8)로 표시되는 이온화된 이온성 화합물을 촉매의 구성성분으로 함유하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 :



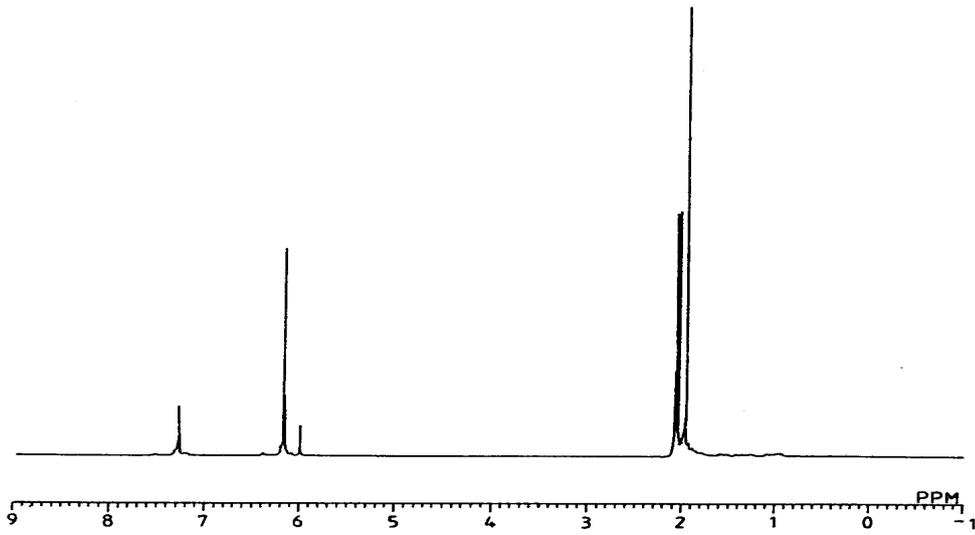
(단, 상기 식에서, $[C^+]$ 는 양이온이고, $[A^-]$ 는 음이온이다.)

청구항 6

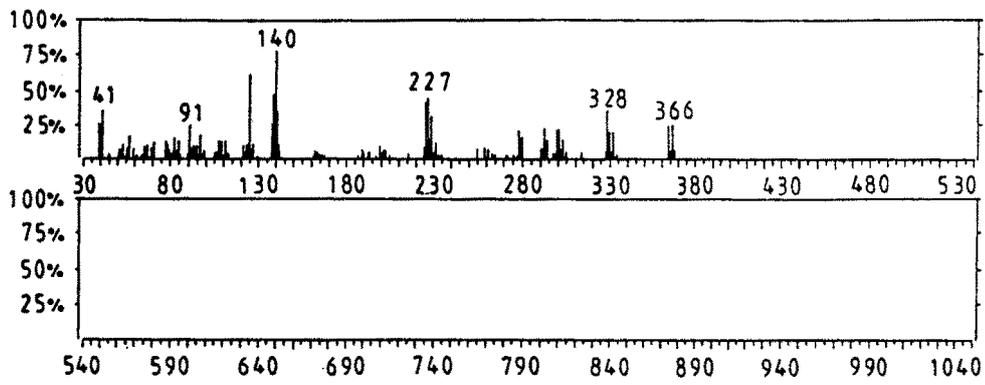
제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따른 촉매를 사용하여, 유기 전이금속 화합물과 유기금속 화합물의 금속당 몰비를 100 : 1 내지 1 : 1,000,000으로 하고, -100°C 내지 230°C 의 온도 범위에서 액상 또는 기상상으로 올레핀을 중합하는 것을 특징으로 하는 올레핀의 중합방법.

도면

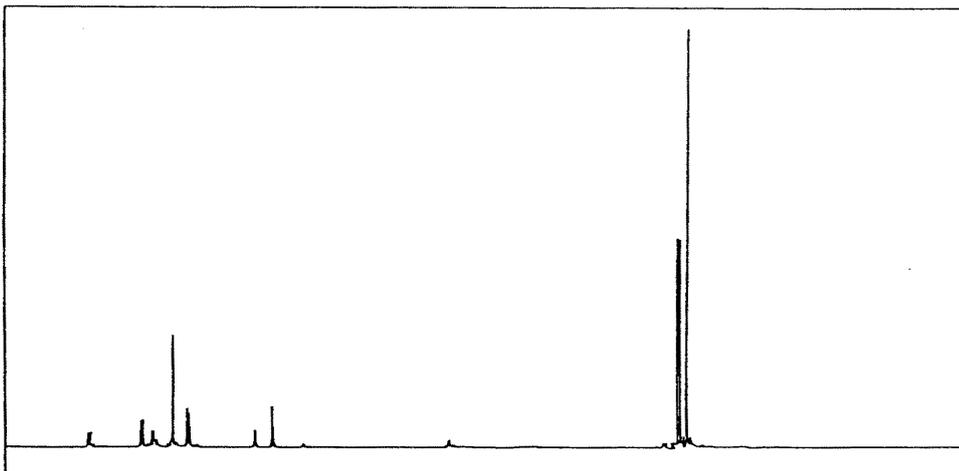
도면1



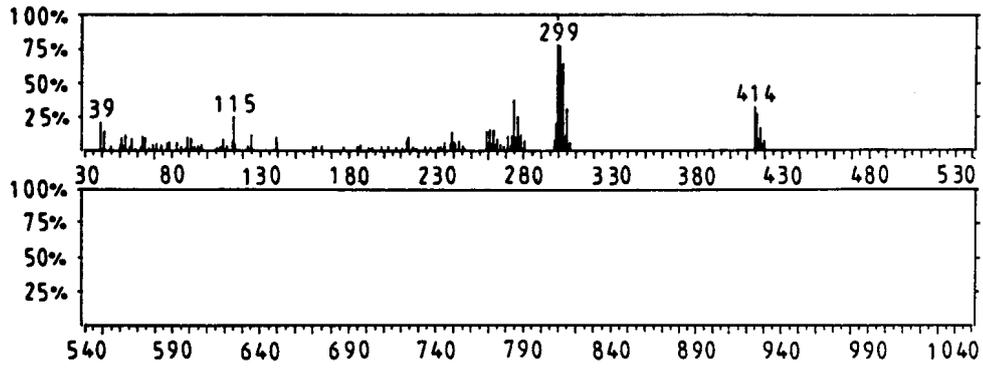
도면2



도면3



도면4



도면5

