(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월02일
(11) 등록번호 10-1248423
(24) 등록일자 2013년03월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/6592 (2006.01) *C08F 10/02* (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01) *C07F 17/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0059443
(22) 출원일자 2012년06월01일
심사청구일자 2012년10월04일
(65) 공개번호 10-2012-0137245
(43) 공개일자 2012년12월20일
(30) 우선권주장
1020110055719 2011년06월09일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010020395 A*
KR1020010080925 A
KR1020000010950 A
JP11504321 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이종합화학 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
신동철
대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 501동 1303호
이호성
서울특별시 관악구 남부순환로226길 23-13 (봉천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 **에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 사이클로펜타[b]플루오레닐(cyclopenta[b]fluorenyl)기에 기초한 전이금속 화합물을 촉매로하여 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법 및 제조된 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 중심금속으로서 주기율표 상의 4족의 금속이 헤테로 고리가 아님에도 불구하고 단단한(rigid) 평면구조를 가지면서 전자가 풍부하고 넓게 비편재화 되어있고 9-위치에 용해도 및 성능향상에 도움이 되는 치환체가 쉽게 도입 가능한 사이클로펜타[b]플루오렌-3-일(cyclopenta[b]fluoren-3-yl)기와 실릴기가 치환된 아미도(amido)기에 의해 연결된 구조를 가지고 있어, 고효율 및 고분자량의 에틸렌계 중합체를 수득하는데 유리한 구조적 장점을 가지고 있는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매를 주촉매로 사용하고, 알루미늄 화합물, 붕소 화합물 또는 이들의 혼합물을 조촉매로 사용하는 이를 포함하는 전이금속 촉매 조성물을 이용한 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체의 제조방법 및 제조된 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체에 관한 것이다.

(72) 발명자

김성균

대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 107동 1006호

이상익

대전광역시 유성구 배울2로 24 중앙하이츠빌 306동 701호

김선영

대전광역시 유성구 엑스포로 325 (주)SK대덕기술원 polymer lab

한정석

대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 211동 1702호

전찬웅

대전광역시 중구 태평로 15 버드내마을아파트 113동 2002호

김정환

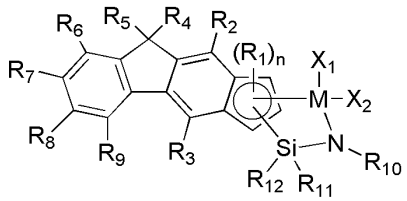
대전광역시 유성구 배울1로 35 쌍용스윗닷홈 410동 1403호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 전이금속 촉매 조성물을 사용하여 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법:

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, M은 주기율표 상 4족의 전이금속이고;

n은 1 또는 2의 정수이고, n이 2인 경우 R_1은 동일하거나 상이할 수 있으며;

R_1는 수소, (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C3-C50)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, $-NR^aR^b$, $-SiR^cR^dR^e$ 또는 하나 이상의 질소원자를 포함하는 5원 내지 7원의 N-헤테로시클로알킬이고;

R_2 및 R_3는 서로 독립적으로 수소, (C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시, 할로(C1-C50)알킬, (C3-C50)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴옥시, (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, $-NR^aR^b$ 또는 $-SiR^cR^dR^e$ 이고;

R_4, R_5, R_{10}, R_{11} 및 R_{12}은 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C3-C50)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, $-NR^aR^b$ 또는 $-SiR^cR^dR^e$ 이고, R_{11} 및 R_{12}은 (C4-C7)알킬렌으로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

R_6, R_7, R_8 및 R_9는 서로 독립적으로 수소, (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C3-C50)시클로알킬, (C1-C50)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴옥시, N-카바졸릴, $-NR^aR^b$ 또는 $-SiR^cR^dR^e$ 이거나, 인접한 치환체와 (C1-C5)알킬렌으로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, 상기 알킬렌의 하나 이상의 $-CH_2-$는 -O-, -S- 및 -NR'-로부터 선택되는 헤테로원자로 치환될 수 있으며, 상기 알킬렌은 (C1-C50)알킬로 더 치환될 수 있고;

상기 R_1 내지 R_{12}의 아릴은 (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C50)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있고;

R' 및 R^a 내지 R^e는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고;

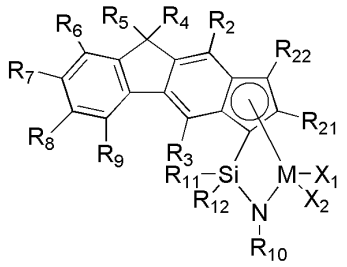
X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 할로겐, (C1-C50)알킬, (C2-C50)알케닐, (C3-C50)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴옥시, (C1-C50)알콕시(C6-C30)아릴옥시, (C1-C50)알킬리덴 또는 수소를 제외한 N, P, O, S, Si 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 60개 이하의 원자로 이루어진 음이온 또는 이중 음이온 리간드이며, 단 X_1 또는 X_2 중 하나가 이중 음이온성 리간드인 경우 나머지 하나는 무시된다.]

청구항 2

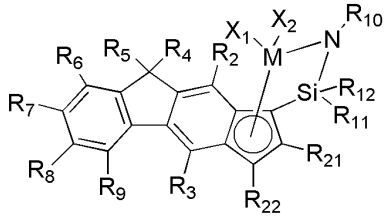
제 1항에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법:

[화학식 2]



[화학식 3]

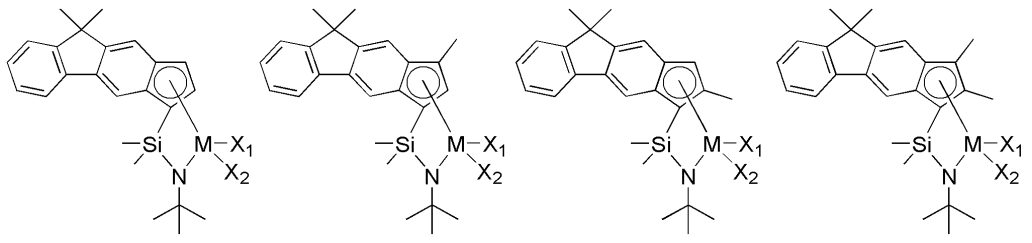


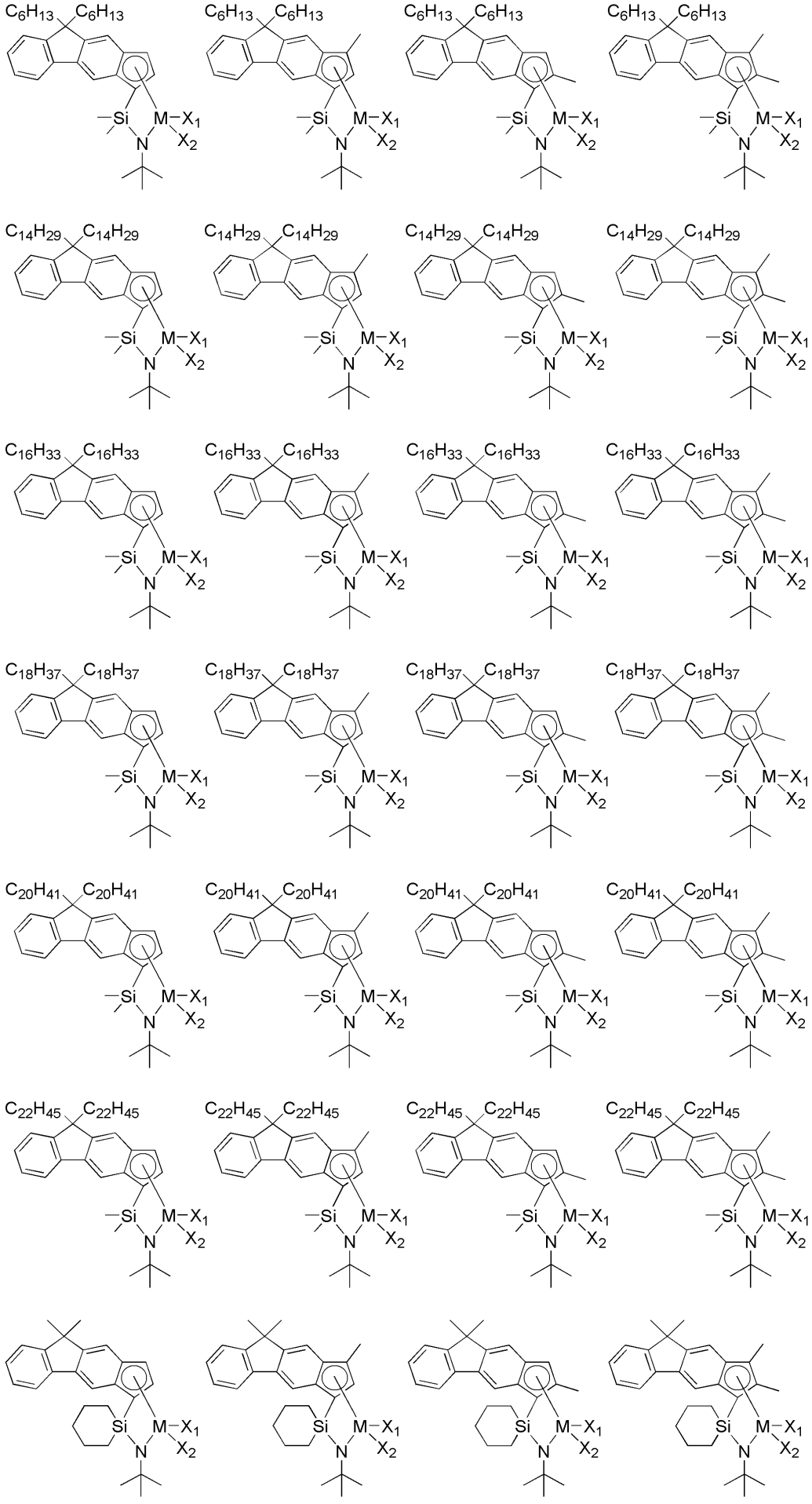
[상기 화학식 2 및 3에서, M, R_2 내지 R_{12}, X_1 및 X_2는 청구항 제1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하고; R_{21} 및 R_{22}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C3-C50)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, $-NR^aR^b$, $-SiR^cR^dR^e$ 또는 하나 이상의 질소원자를 포함하는 5원 내지 7원의 N-헤테로시클로알킬이고, 상기 R_1의 아릴은 (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C50)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있고; R^a 내지 R^e는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C30)아릴이다.]

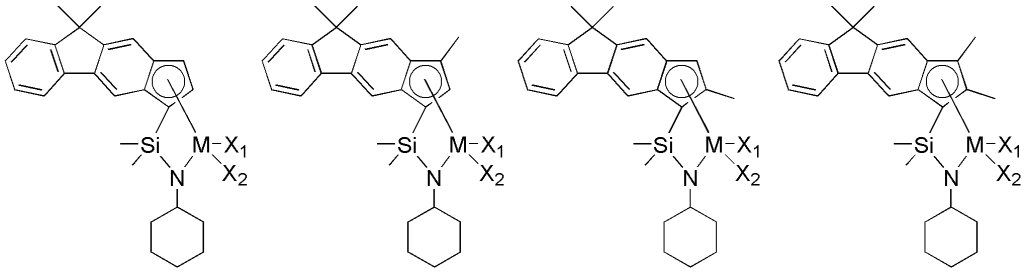
청구항 3

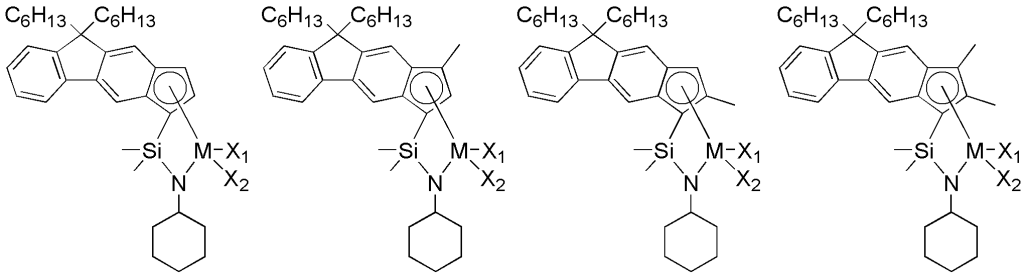
제 2항에 있어서,

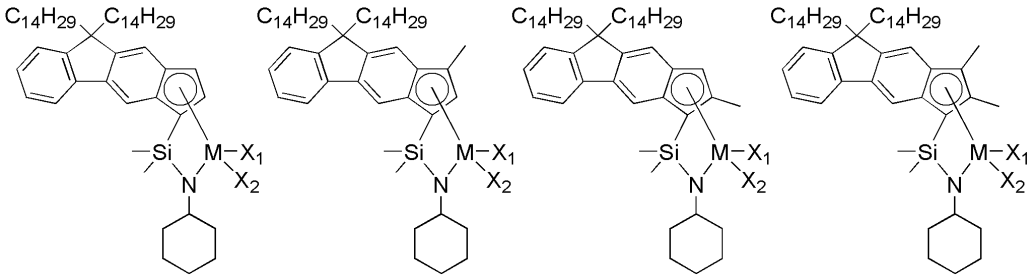
상기 전이금속 화합물은 하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법:

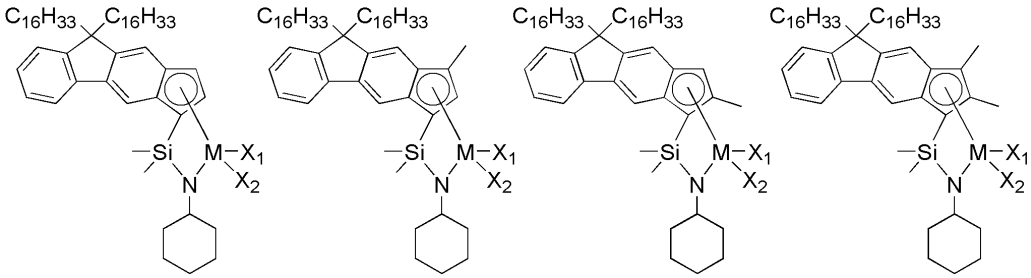


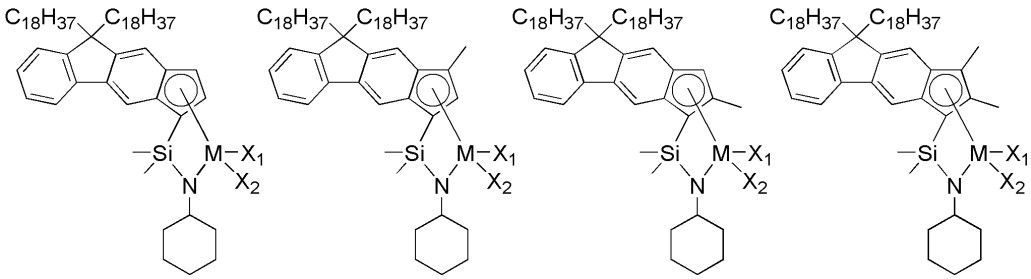

C6H13 C6H13
C14H29 C14H29
C16H33 C16H33
C18H37 C18H37
C20H41 C20H41
C22H45 C22H45
Si
M–X1
X2
N

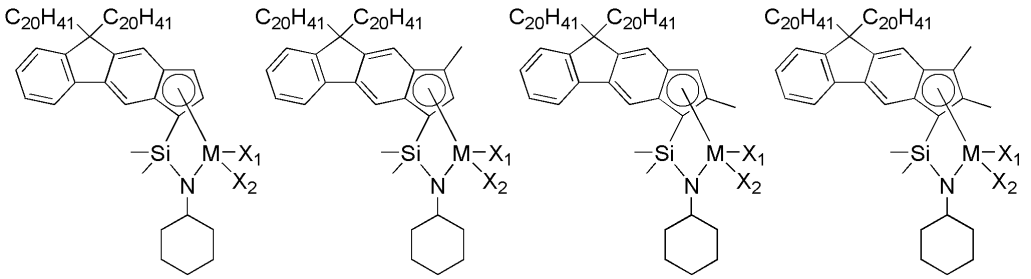


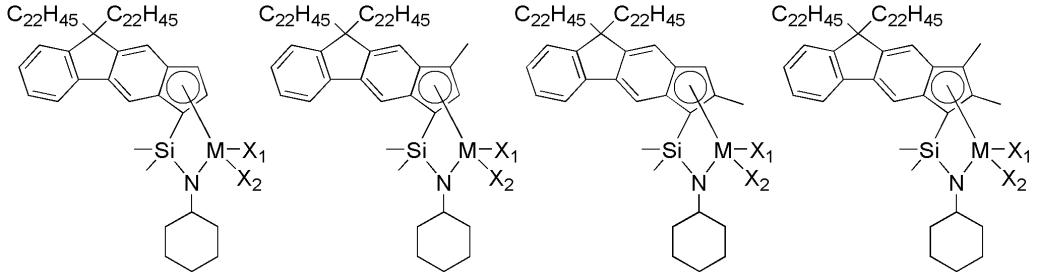
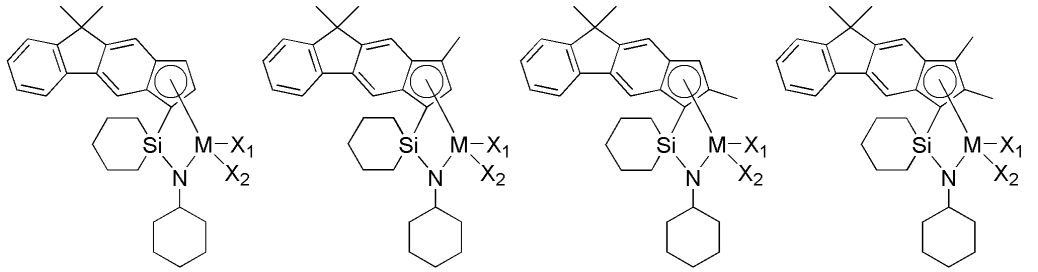
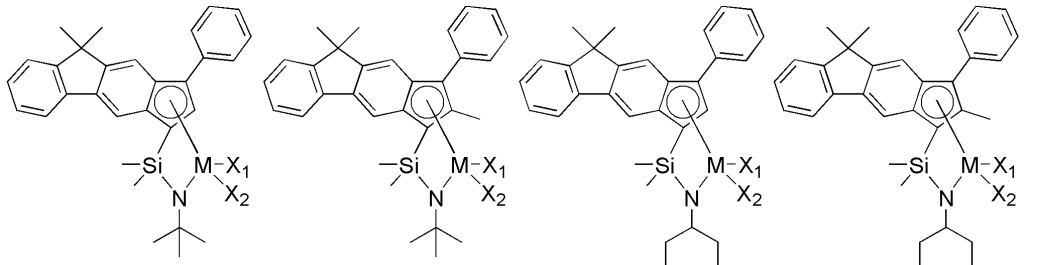
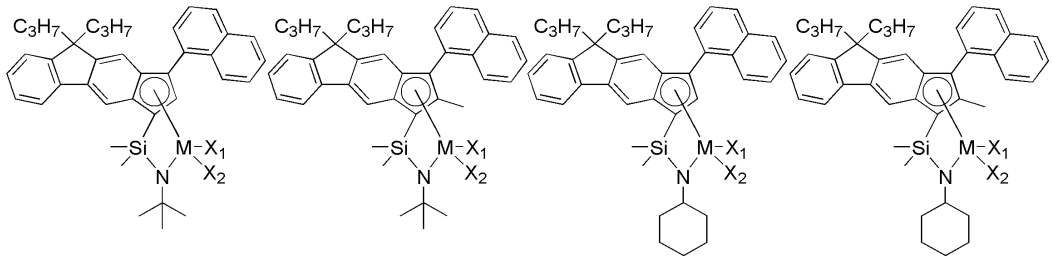
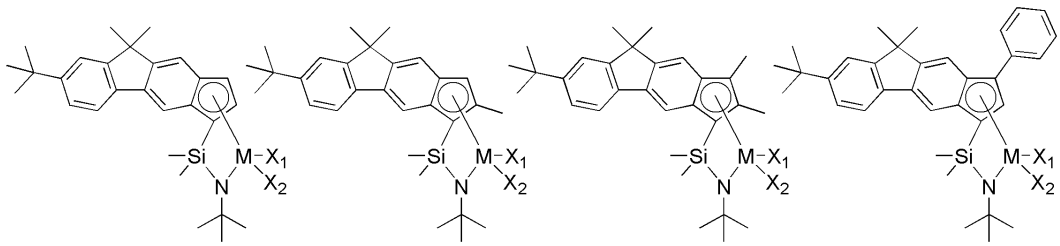
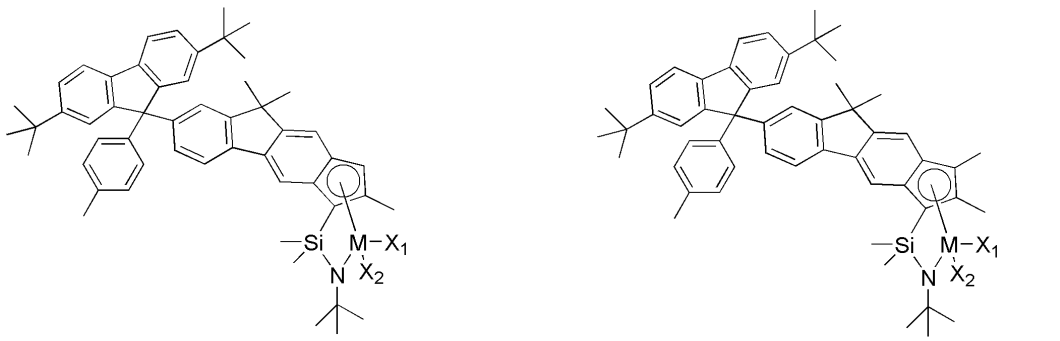

C6H13
C6H13

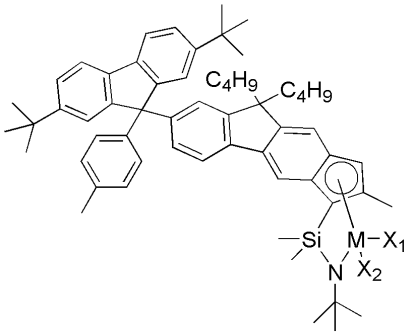
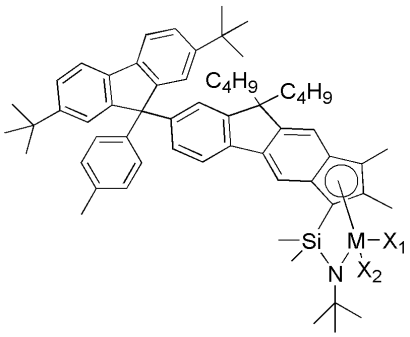
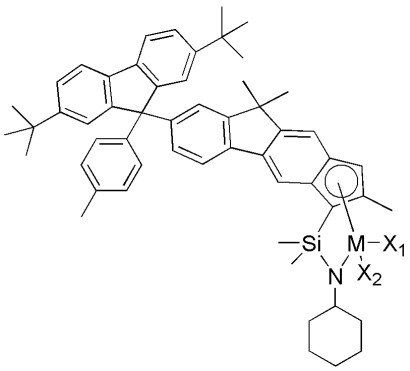
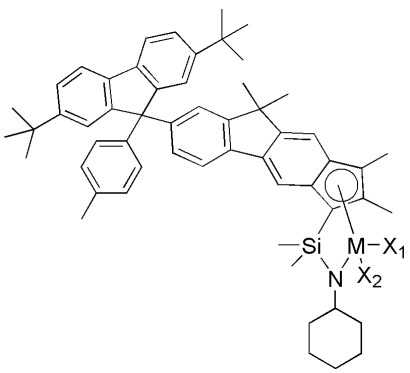
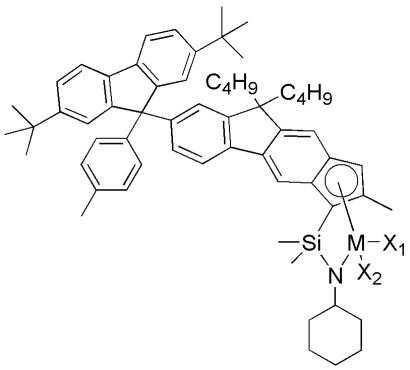
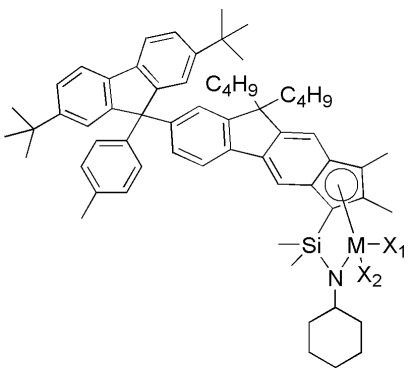
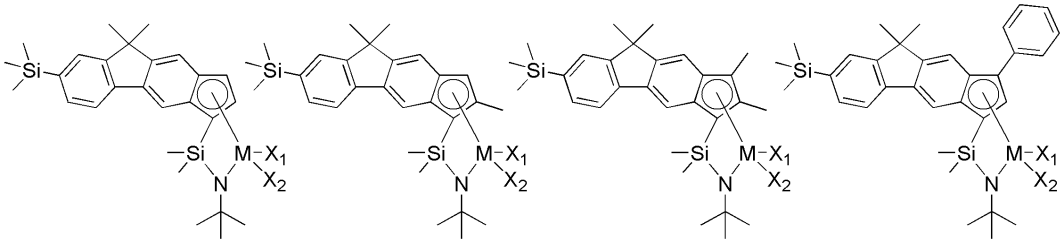
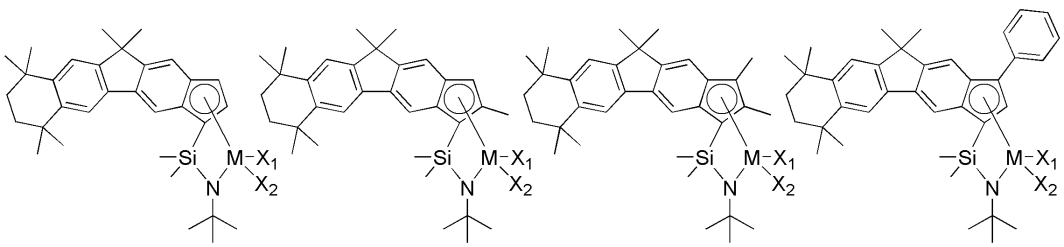

C14H29
C14H29

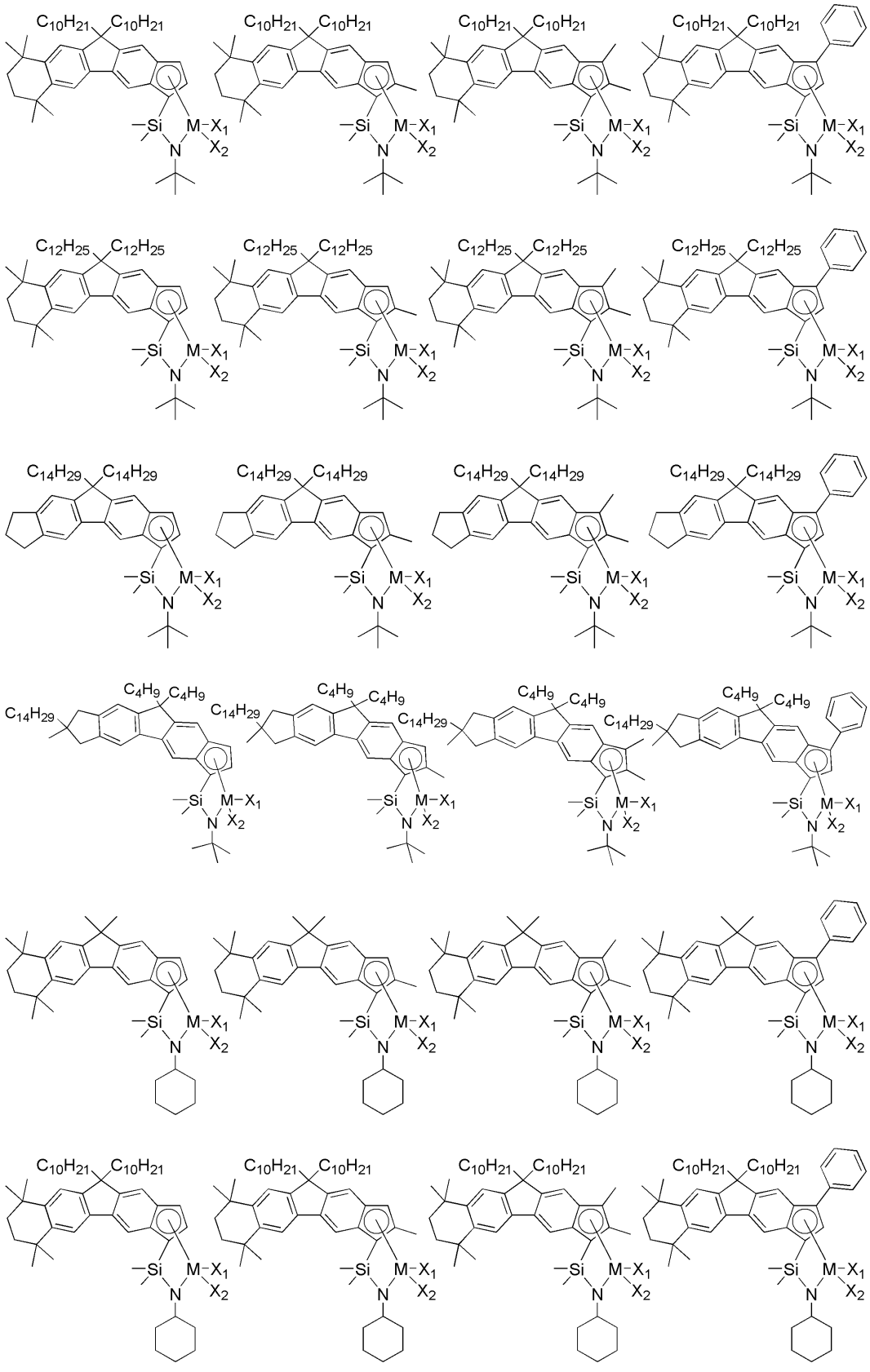

C16H33
C16H33

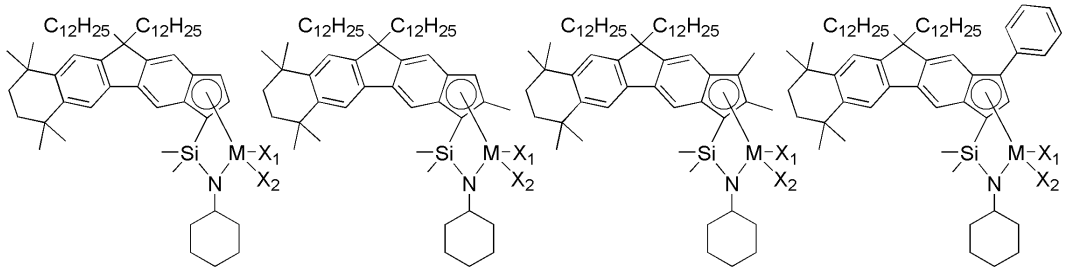

C18H37
C18H37

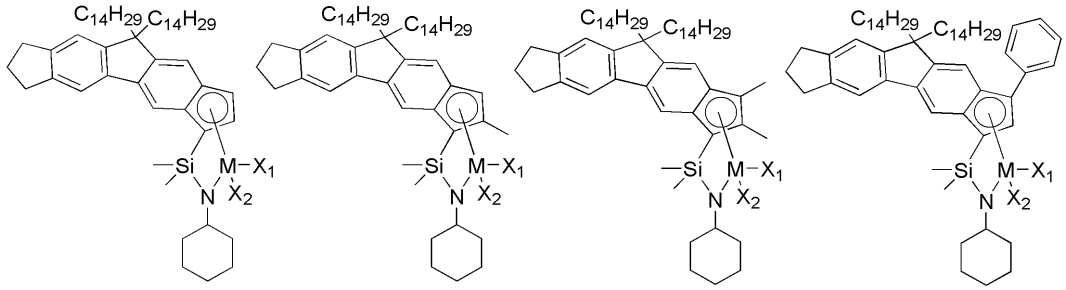

C20H41
C20H41

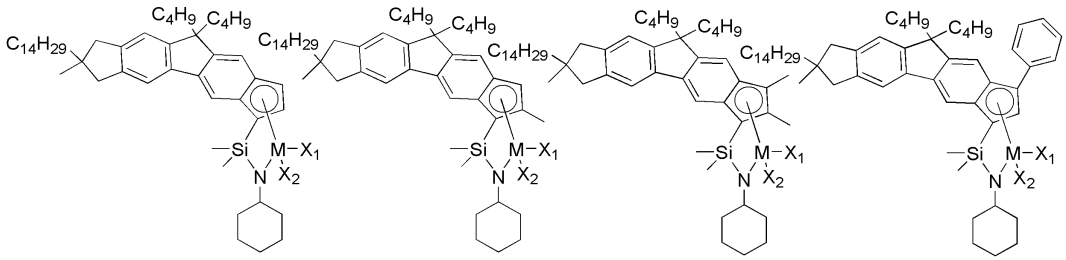







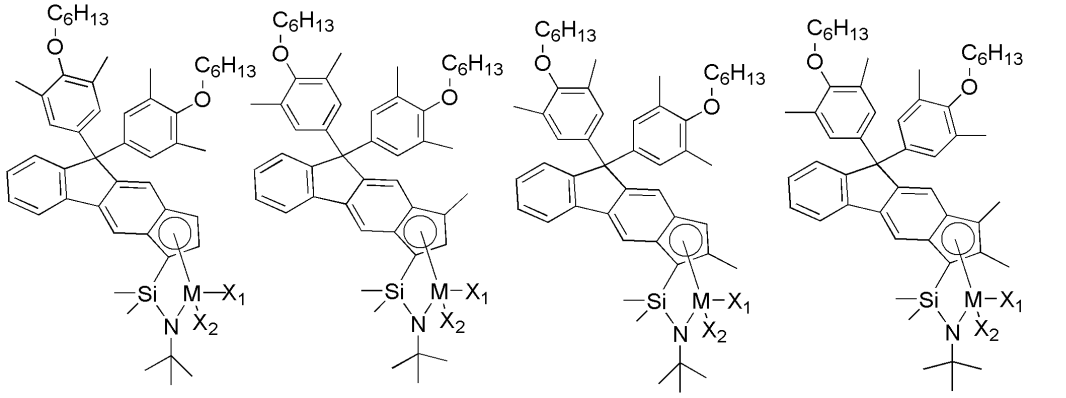









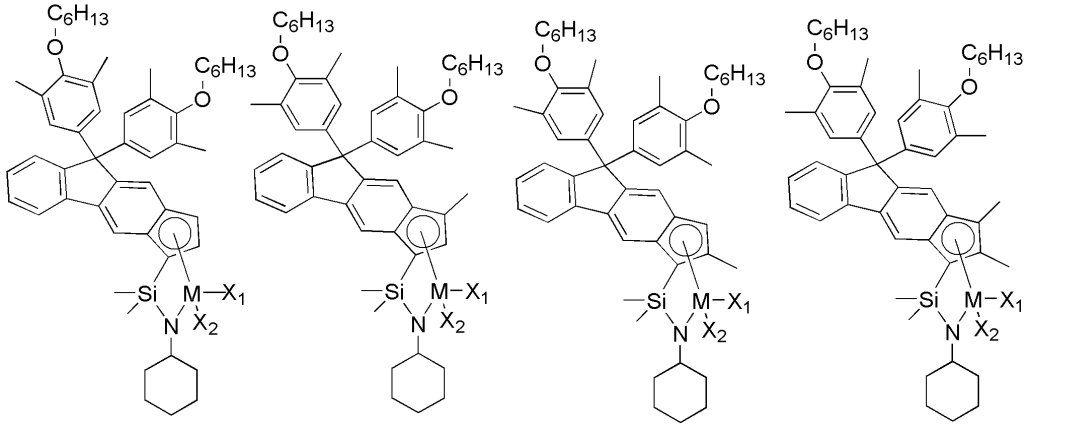


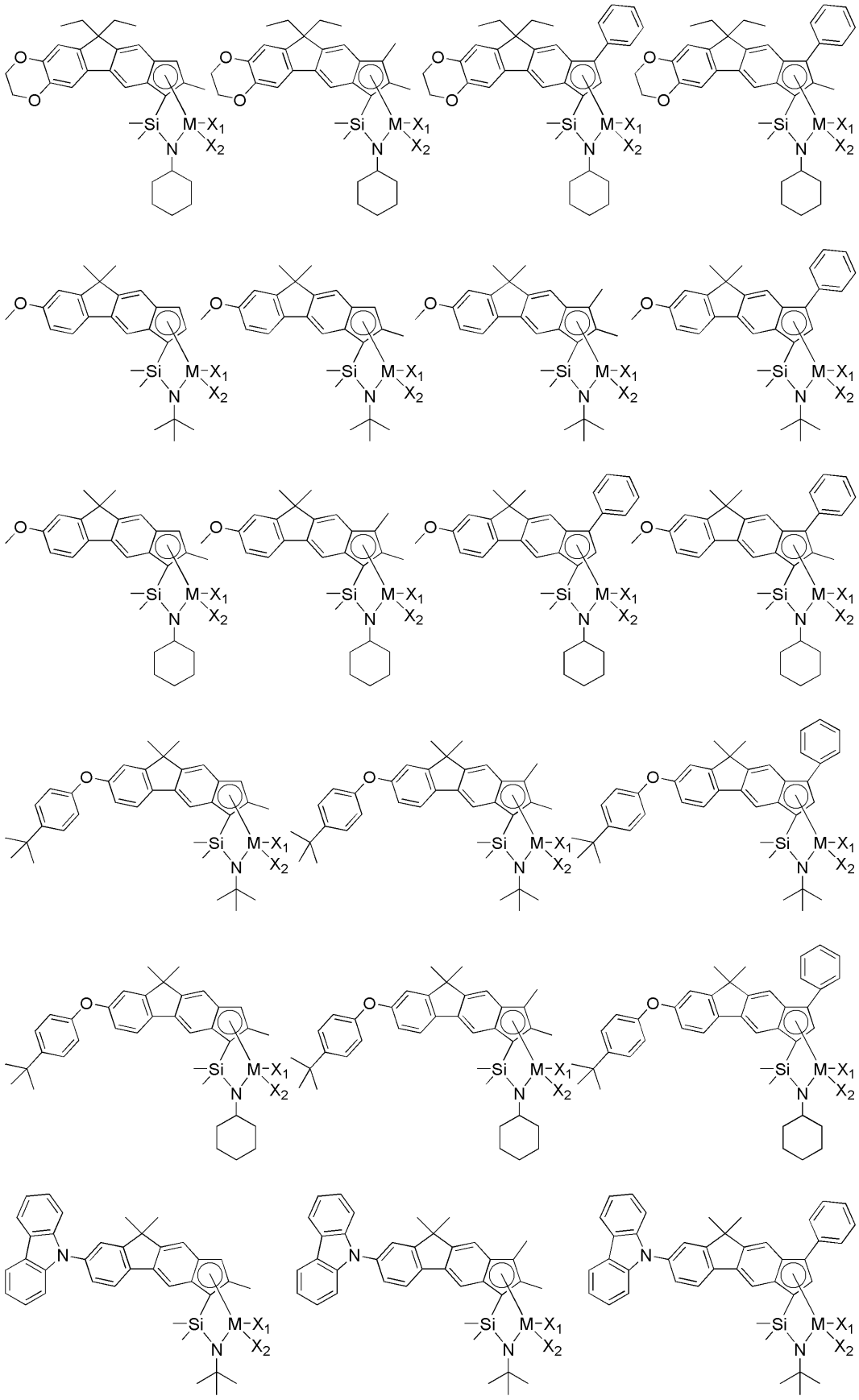


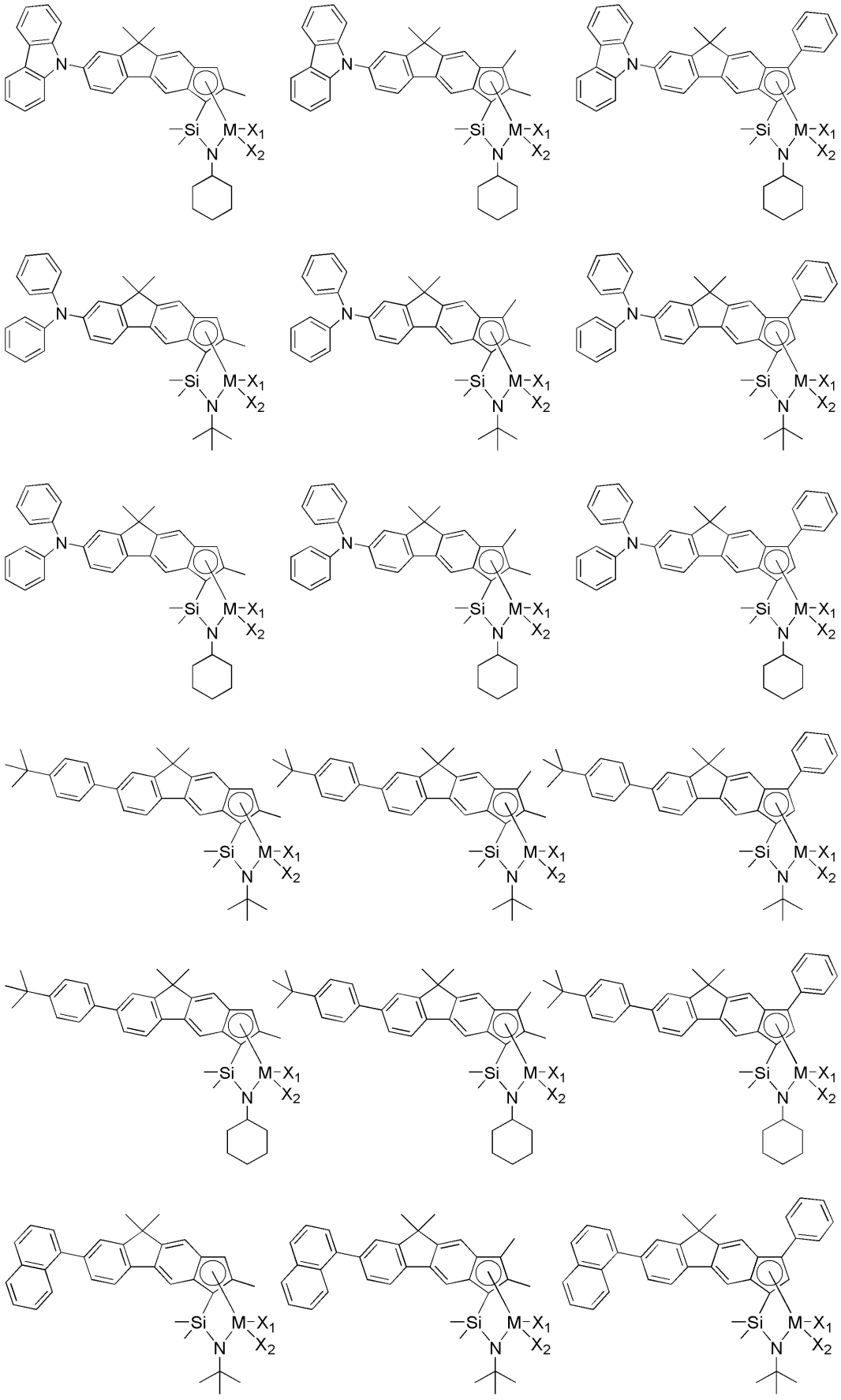


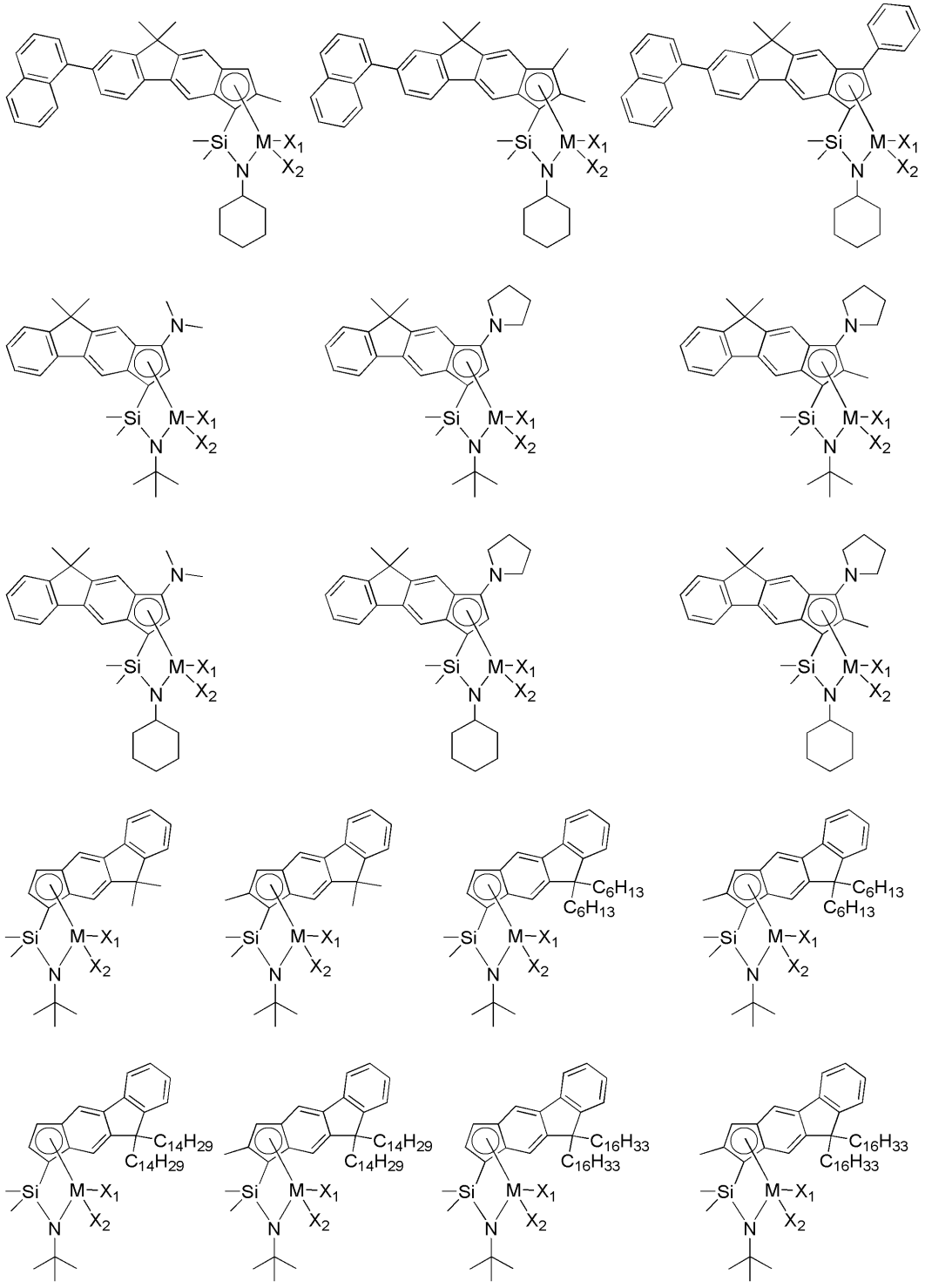


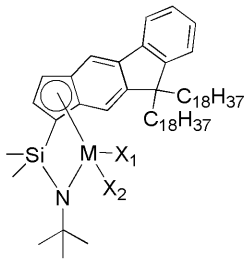


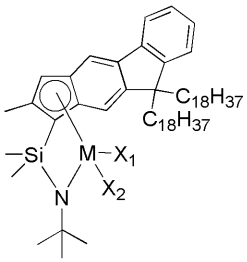


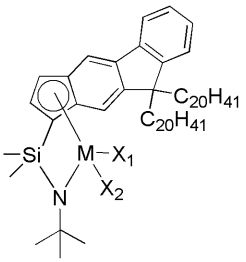


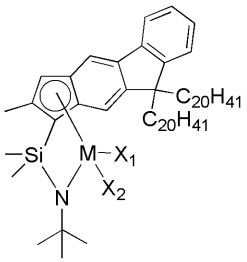


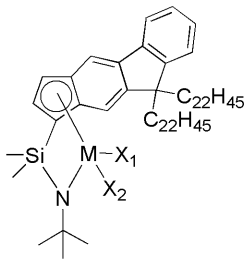


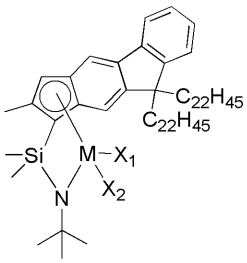

C18H37
C18H37
Si
M
X1
X2
N

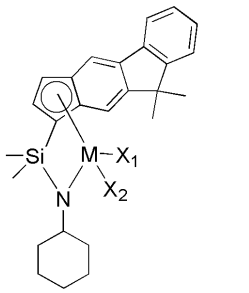

C18H37
C18H37
Si
M
X1
X2
N

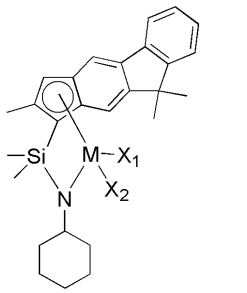

C20H41
C20H41
Si
M
X1
X2
N

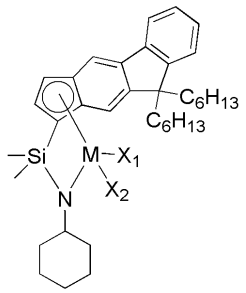

C20H41
C20H41
Si
M
X1
X2
N

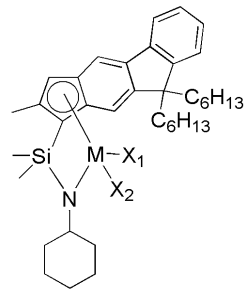

C22H45
C22H45
Si
M
X1
X2
N

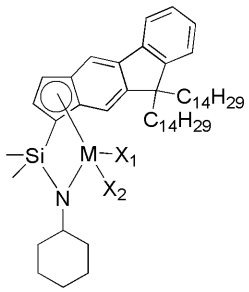

C22H45
C22H45
Si
M
X1
X2
N

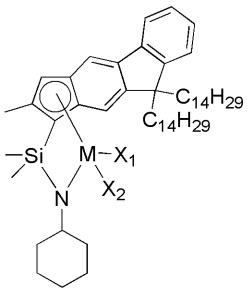

Si
M
X1
X2
N

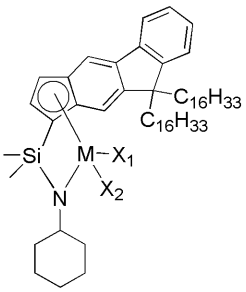

Si
M
X1
X2
N

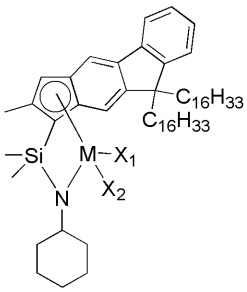

C6H13
C6H13
Si
M
X1
X2
N

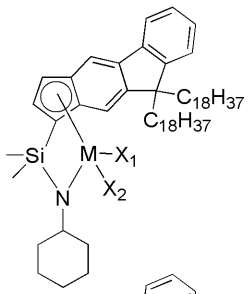

C6H13
C6H13
Si
M
X1
X2
N

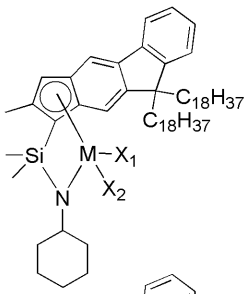

C14H29
C14H29
Si
M
X1
X2
N

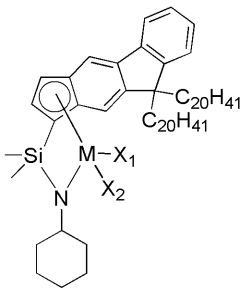

C14H29
C14H29
Si
M
X1
X2
N

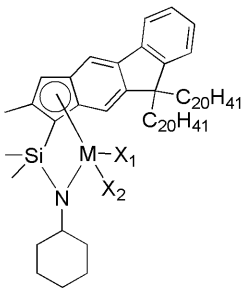

C16H33
C16H33
Si
M
X1
X2
N

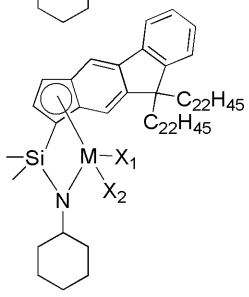

C16H33
C16H33
Si
M
X1
X2
N

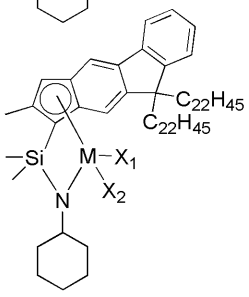

C18H37
C18H37
Si
M
X1
X2
N

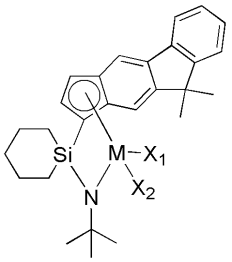
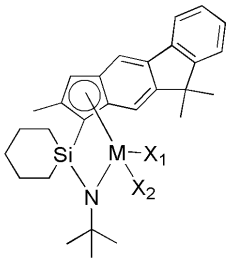
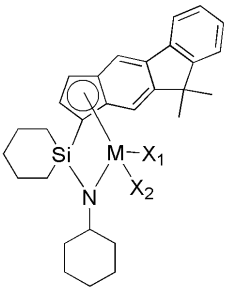
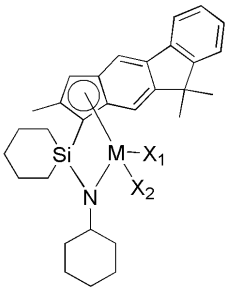
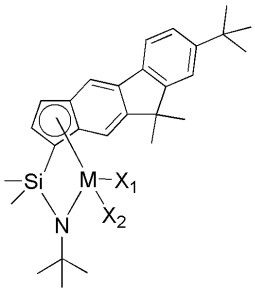
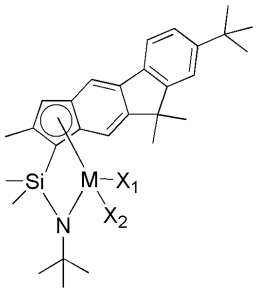
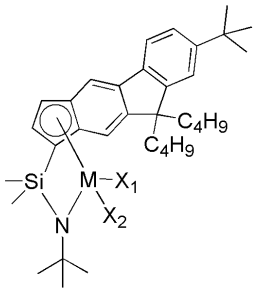
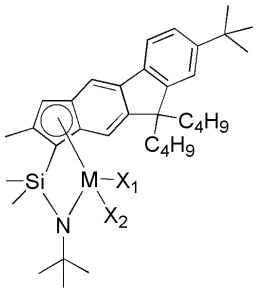
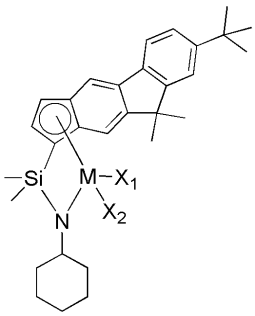
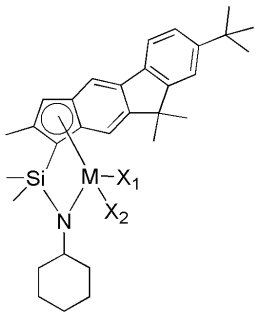
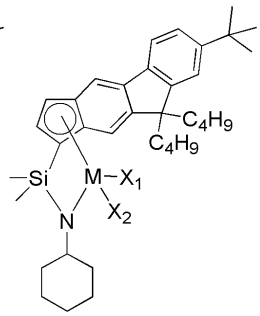
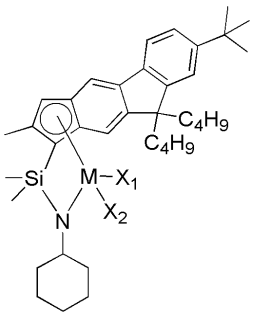
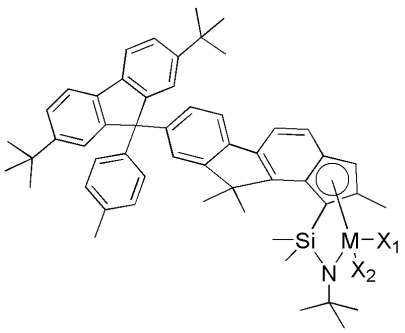
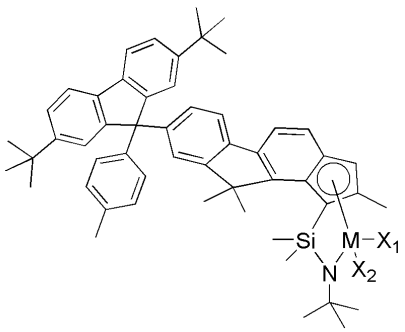
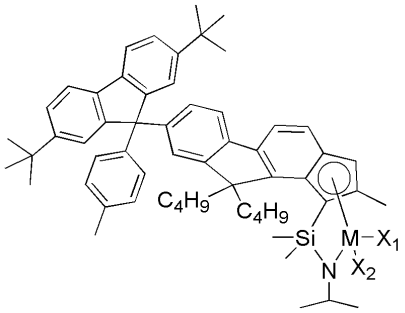
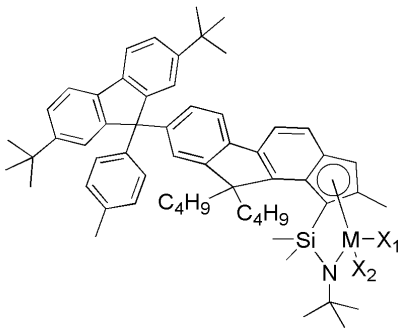

C18H37
C18H37
Si
M
X1
X2
N

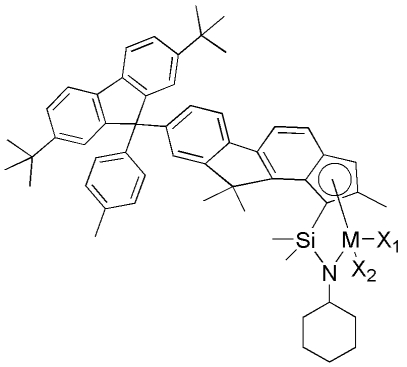

C20H41
C20H41
Si
M
X1
X2
N

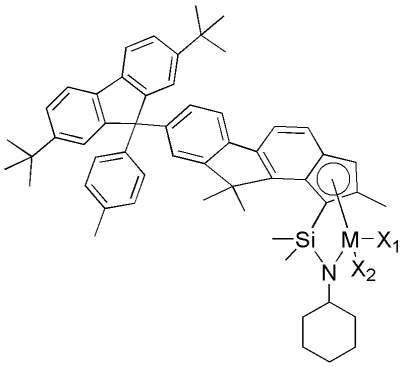

C20H41
C20H41
Si
M
X1
X2
N

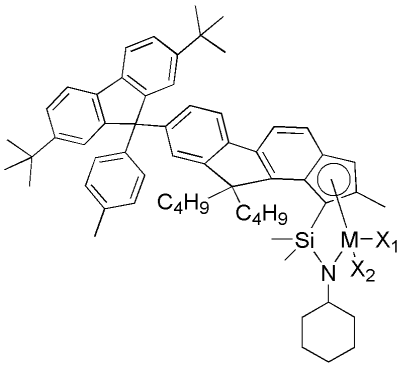

C22H45
C22H45
Si
M
X1
X2
N

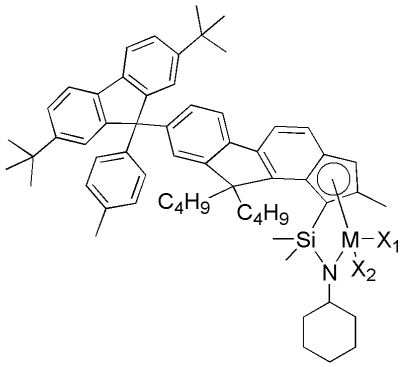

C22H45
C22H45
Si
M
X1
X2
N

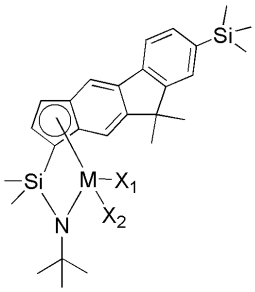

















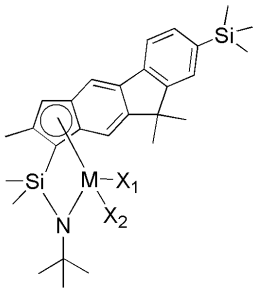


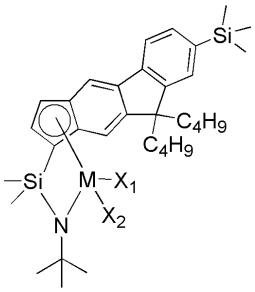


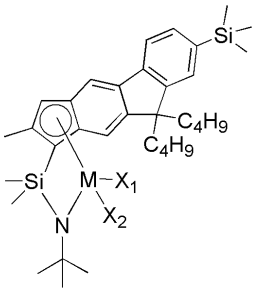


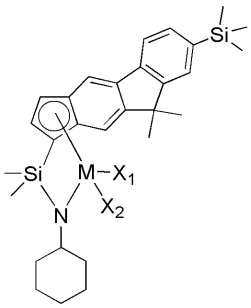


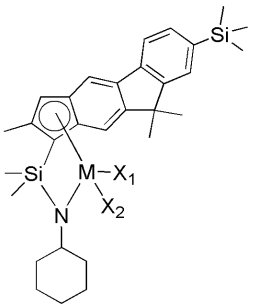


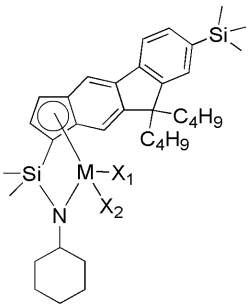


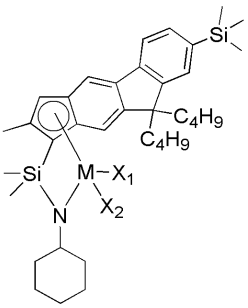


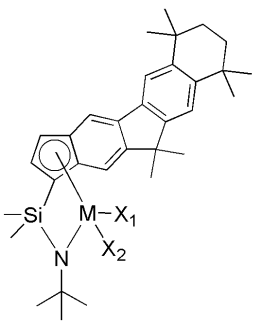


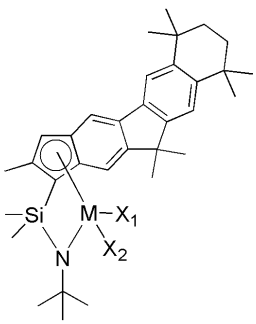


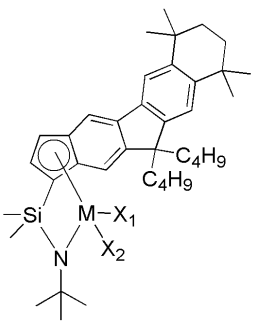


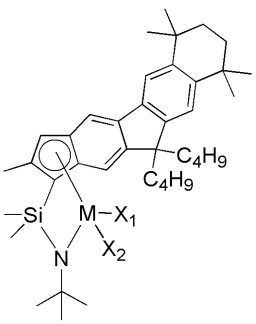


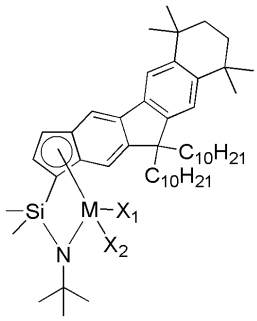
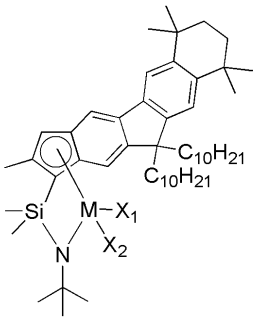
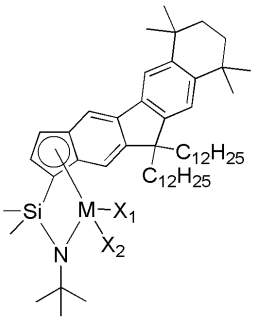
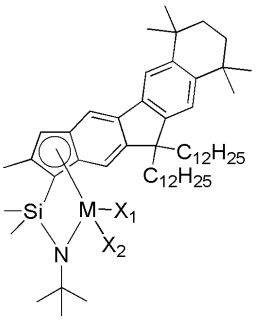
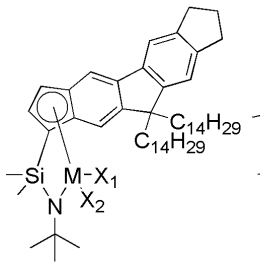
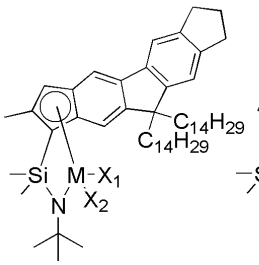
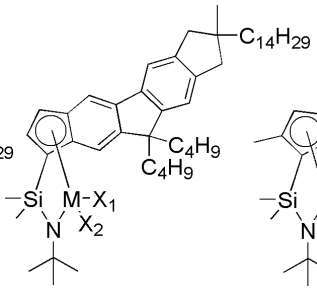
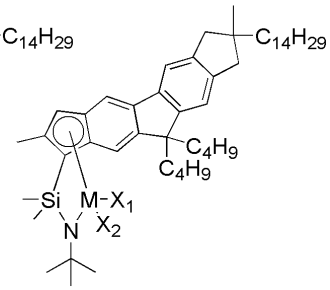
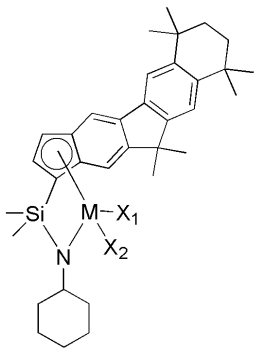
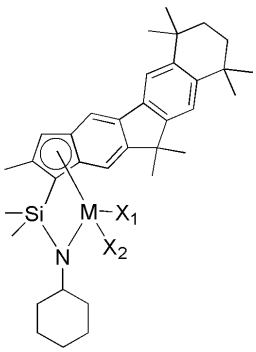
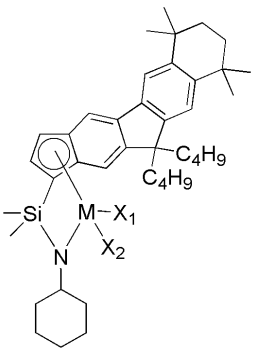
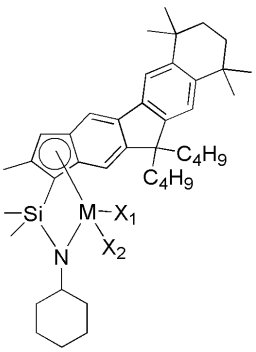
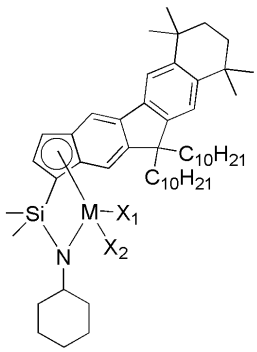
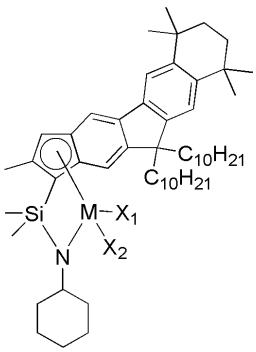
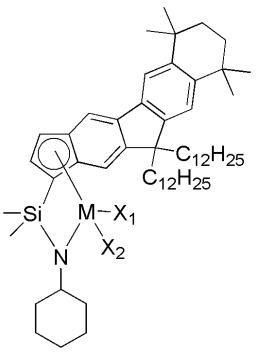
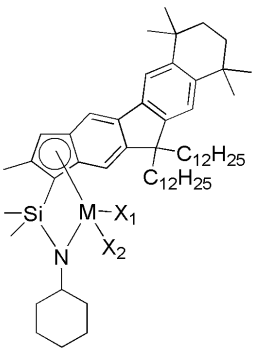
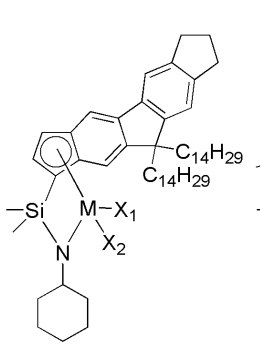
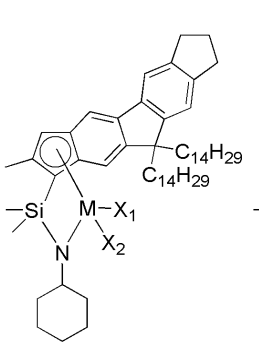
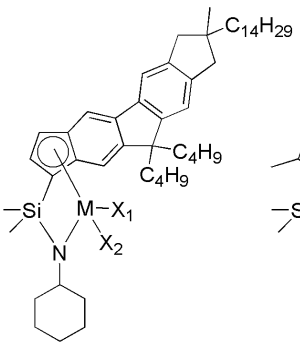
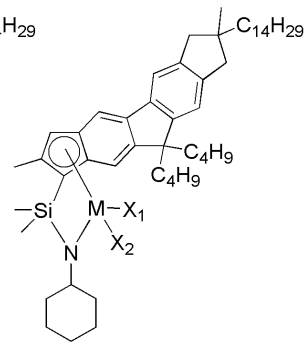


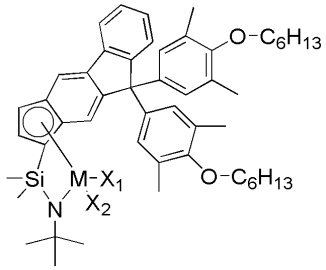


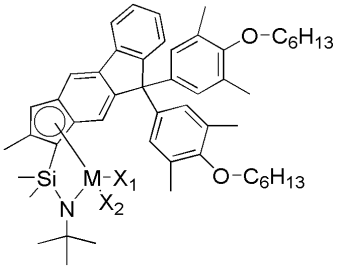


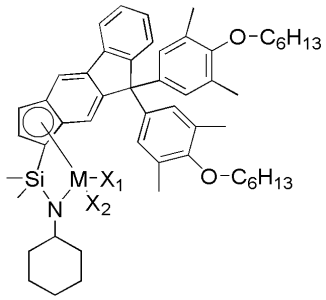


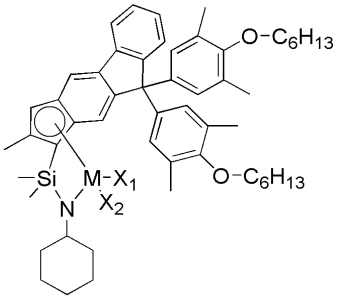


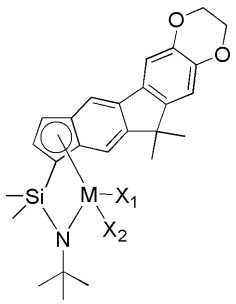





















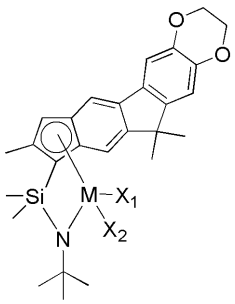

O-C6H13
O-C6H13
Si
M-X1
X2
N

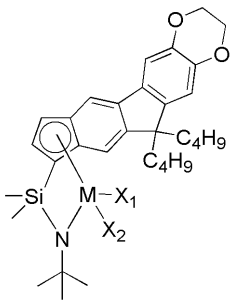

O-C6H13
O-C6H13
Si
M-X1
X2
N

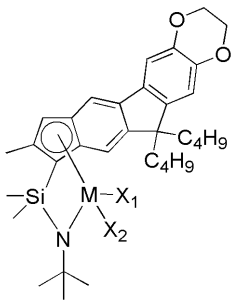

O-C6H13
O-C6H13
Si
M-X1
X2
N

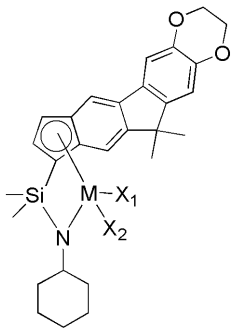

O-C6H13
O-C6H13
Si
M-X1
X2
N

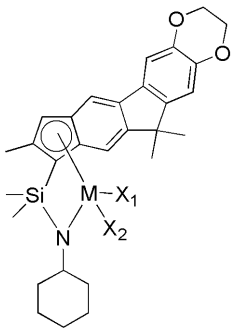

O
O
Si
M-X1
X2
N

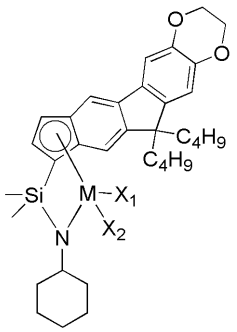

O
O
Si
M-X1
X2
N

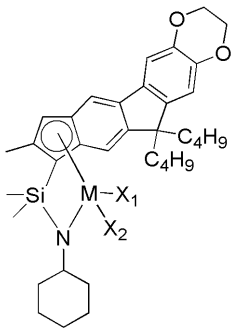

O
O
C4H9
C4H9
Si
M-X1
X2
N

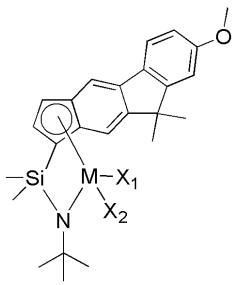

O
O
C4H9
C4H9
Si
M-X1
X2
N

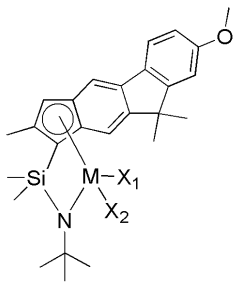

O
O
Si
M-X1
X2
N

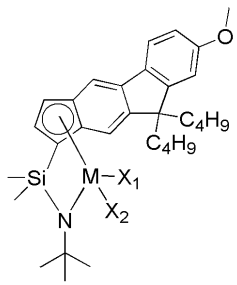

O
O
Si
M-X1
X2
N

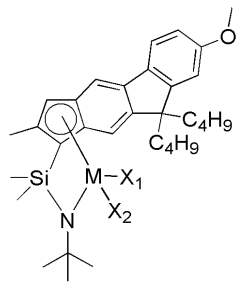

O
O
C4H9
C4H9
Si
M-X1
X2
N

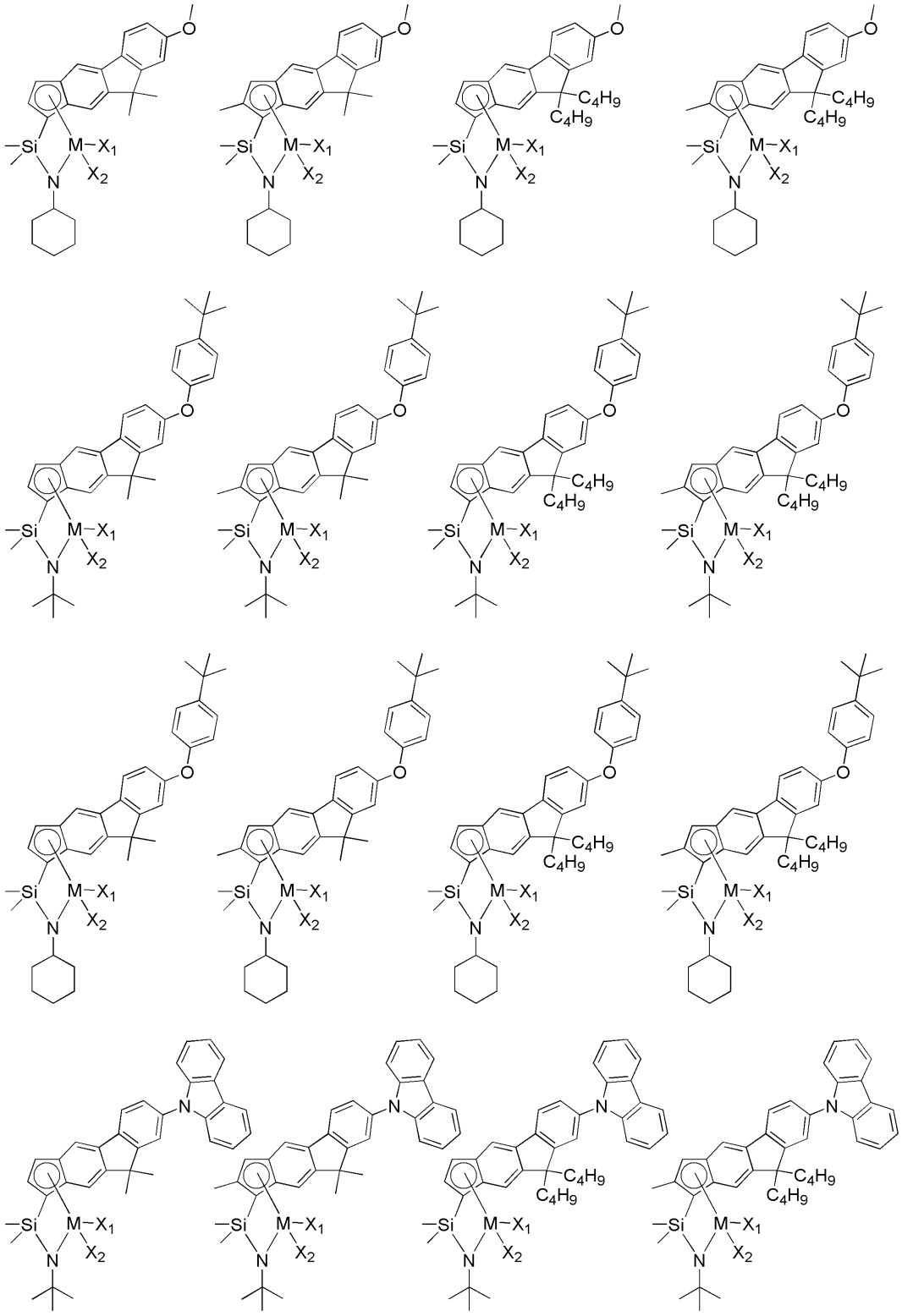

O
O
C4H9
C4H9
Si
M-X1
X2
N

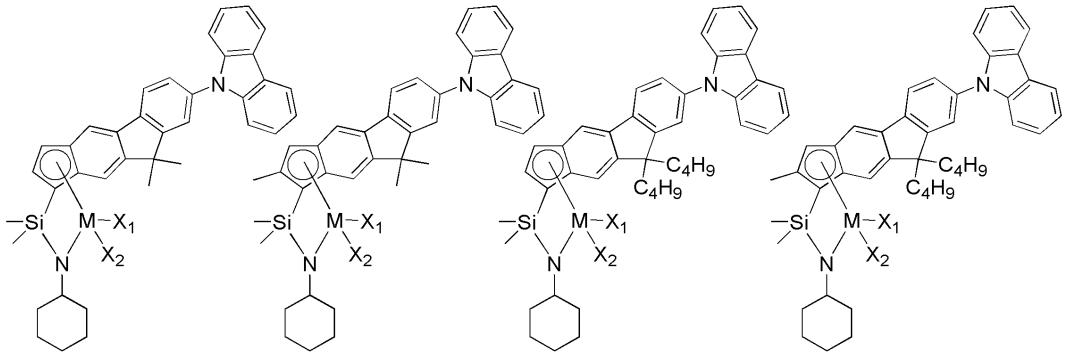

O
Si
M-X1
X2
N

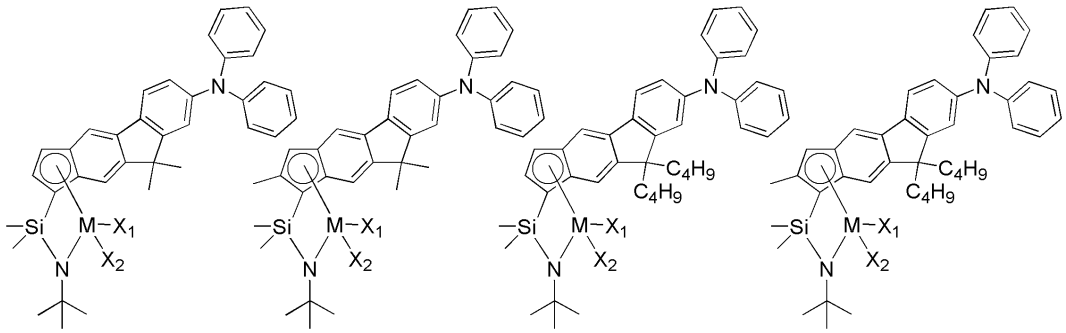

O
Si
M-X1
X2
N

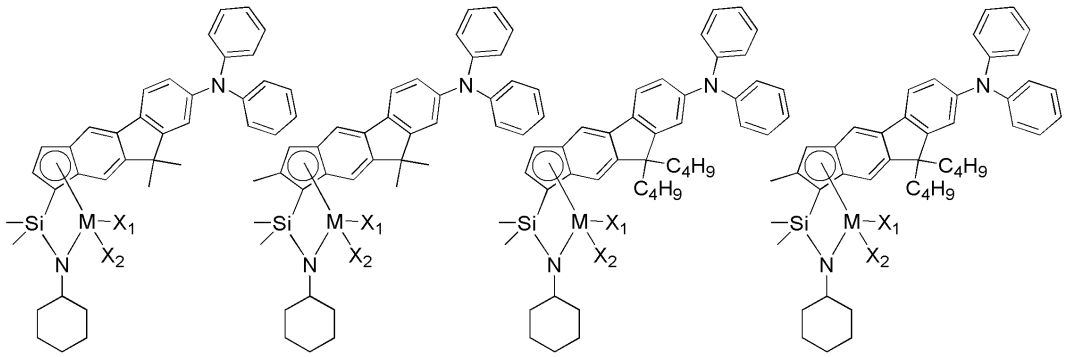

O
C4H9
C4H9
Si
M-X1
X2
N

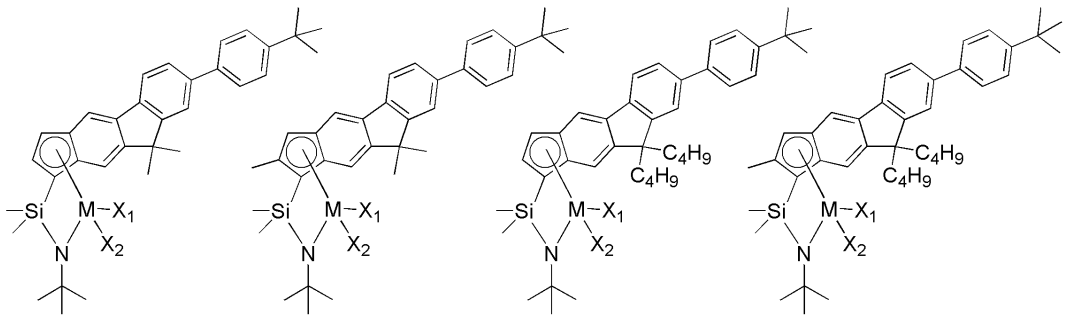

O
C4H9
C4H9
Si
M-X1
X2
N

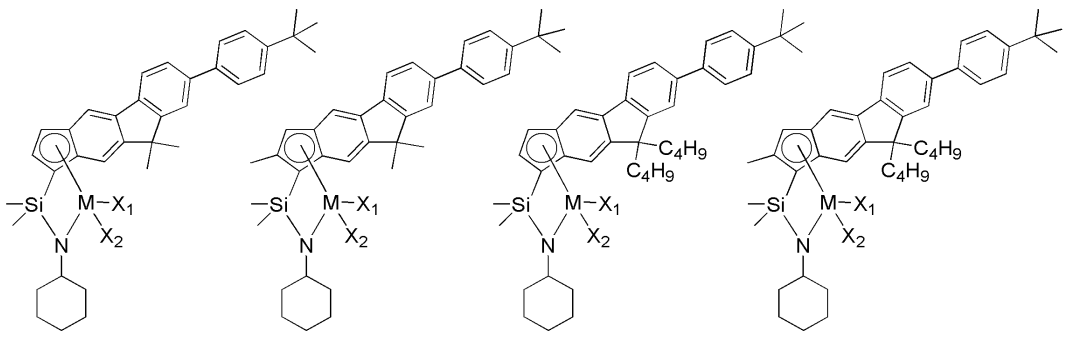


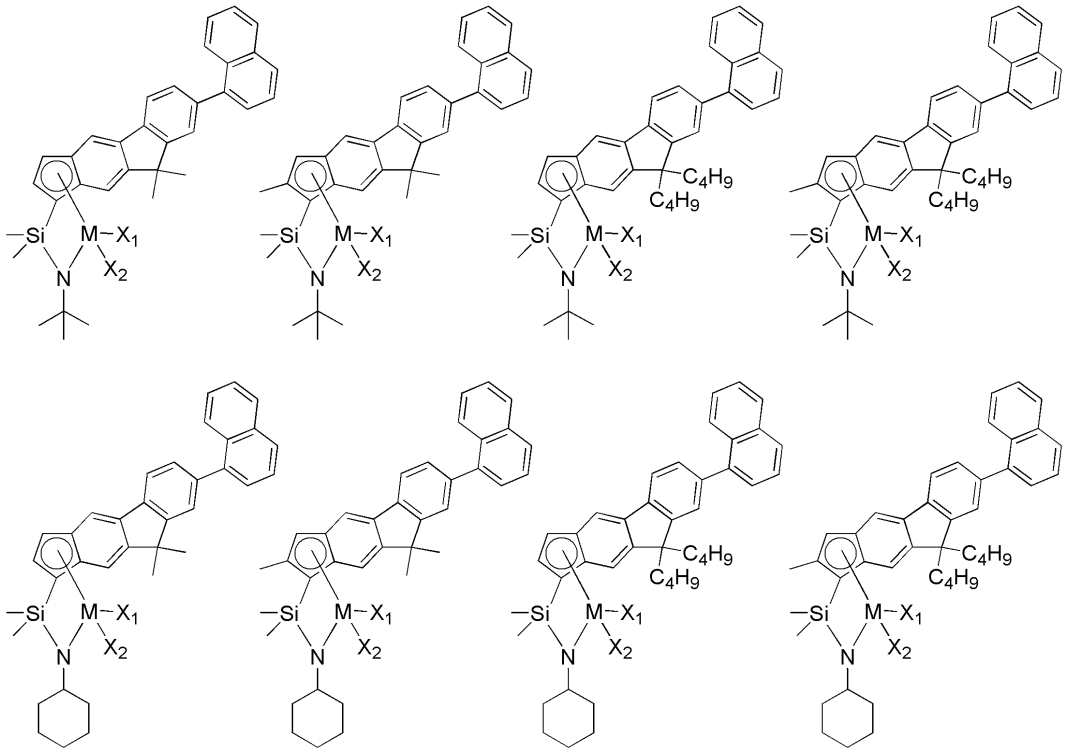












[상기 M은 Ti, Zr 또는 Hf이고; X_1 및 X_2는 청구항 제1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 촉매 조성물은 알루미늄 화합물, 붕소 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 조촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 전이금속 화합물과 조촉매의 비율이 전이금속(M): 붕소원자(B): 알루미늄원자(Al)의 몰비가 1 : 0~100 : 1~2,000의 범위인 것을 특징으로 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 전이금속 화합물과 조촉매의 비율이 전이금속(M): 붕소원자(B): 알루미늄원자(Al)의 몰비가 1 : 0.5~5 : 10~500의 범위인 것을 특징으로 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 α-올레핀 단량체는 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-옥타데센, 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보넨(Norbornene), 페닐노보넨, 스티렌(styrene), 알파-메틸스티렌, p-메틸스티렌 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택

되는 1종 이상이고;

상기 디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 1,4-펜타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,5-헵타디엔, 1,6-헵타디엔, 1,6-옥타디엔, ,1,7-옥타디엔, 1,7-노나디엔, 1,8-노나디엔, 1,8-데카디엔, 1,9-데카디엔, 1,12-테트라데카디엔, 1,13-테트라데카디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 3-메틸-1,5-헥사디엔, 3-에틸-1,4-헥사디엔, 3-에틸-1,5-헥사디엔, 3,3-디메틸-1,4-헥사디엔, 3,3-디메틸-1,5-헥사디엔, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 5-비닐-2-노보넨, 2,5-노르보나디엔(Norbornadiene), 7-메틸-2,5-노보나디엔, 7-에틸-2,5-노보나디엔, 7-프로필-2,5-노보나디엔, 7-부틸-2,5-노보나디엔, 7-페닐-2,5-노보나디엔, 7-헥실-2,5-노보나디엔, 7,7-디메틸-2,5-노보나디엔, 7-메틸-7-에틸-2,5-노보나디엔, 7-클로로-2,5-노보나디엔, 7-브로모-2,5-노보나디엔, 7-플루오로-2,5-노보나디엔, 7,7-디클로로-2,5-노보나디엔, 1-메틸-2,5-노보나디엔, 1-에틸-2,5-노보나디엔, 1-프로필-2,5-노보나디엔, 1-부틸-2,5-노보나디엔, 1-클로로-2,5-노보나디엔, 1-브로모-2,5-노보나디엔, 5-이소프로필-2-노보넨, 5-비닐리덴-2-노르보넨(VNB), 5-메틸렌-2-노르보넨(MNB) 및 5-에틸리덴-2-노르보넨(ENB)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체는 에틸렌 함량이 30 내지 85 중량%, 디엔의 함량이 1 내지 15 중량% 및 α-올레핀이 나머지 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 에틸렌 단량체, α-올레핀 단량체 및 디엔 단량체의 공중합 반응기 내의 압력은 1 ~ 1000 기압이고, 중합 반응 온도는 25 ~ 200℃인 것을 특징으로 하는 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체 제조시 반응기 내의 압력은 6 ~ 150 기압이고, 중합 반응 온도는 50 ~ 180℃인 것을 특징으로 하는 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체는 무니점도(ASTM D1646-94, ML1+4@125 ℃)가 1 내지 250인 것을 특징으로 하는 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체는 무니점도(ASTM D1646-94, ML1+4@125 ℃)가 10 내지 200인 것을 특징으로 하는 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 13

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법 및 제조된 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 사이클로펜타[b]플루오레닐(cyclopenta[b]fluorenyl)기에 기초한 전이금속 화합물을 촉매로하여 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법 및 제조된 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

[0003] 최근에 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등 주기율표 4족 전이금속의 메탈로센 화합물과 조촉매인 메틸알루미녹산(methylaluminoxane)으로 구성되는 이른바 메탈로센 촉매계가 개발되었다. 메탈로센 촉매계는 단일 종의 촉매활성점을 갖는 균일계 촉매이기 때문에 기존의 지글러-나타 촉매계에 비하여 분자량분포가 좁고 조성분포가 균일한 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 특징을 가지고 있다. 예를 들면, 유럽공개특허 제 320,762호, 제 372,632호 또는 일본 특개소63-092621호, 일본 특개평02-84405호, 또는 특개평03-2347호에서는 Cp_2TiCl_2, Cp_2ZrCl_2, $Cp_2ZrMeCl$, Cp_2ZrMe_2, 에틸렌$(IndH_4)_2ZrCl_2$ 등에서 메탈로센 화합물을 조촉매 메틸알루미녹산으로 활성화시킴으로써 에틸렌을 고활성으로 중합시켜 분자량분포(Mw/Mn)가 1.5~2.0 범위인 폴리에틸렌을 제조할 수 있음을 발표하였다. 그러나 상기 촉매계로는 고분자량의 중합체를 얻기가 어렵고, 특히 100℃ 이상의 고온에서 실시되는 용액중합법에 적용할 경우 중합활성이 급격히 감소하고 β-수소이탈반응이 우세하여 중량평균분자량(Mw)이 100,000 이상의 고분자량 중합체를 제조하기에는 적합하지 않은 것으로 알려져 있다.

[0004] 한편, 용액중합 조건에서 에틸렌 단독중합 또는 에틸렌과 α-올레핀과의 공중합에서 높은 촉매활성과 고분자량의 중합체를 제조할 수 있는 촉매로서 전이금속을 고리형태로 연결시킨 소위 기하구속형 비 메탈로센계 촉매(일명 단일활성점 촉매)가 발표되었다. 유럽특허 제 0416815호와 동 특허 제 0420436 호에서는 하나의 시클로펜타디엔 리간드에 아미드기를 고리형태로 연결시킨 예를 제시하였고, 동특허 제 0842939호에서는 전자주게 화합물로서 페놀계 리간드를 시클로펜타디엔 리간드와 고리형태로 연결시킨 촉매의 예를 보여준다. 이러한 기하구속형 촉매의 경우 촉매 자체의 낮아진 입체 장애 효과로 인하여 고급 알파-올레핀과의 반응성이 현저히 개선되었으나, 상업적으로 이용하기에는 많은 어려움이 있다. 따라서 경제성을 바탕으로 한 상업화 촉매의 요구특성, 즉 우수한 고온활성, 우수한 고급 알파-올레핀과의 반응성, 및 높은 분자량의 중합체의 제조 능력 등을 보다 경쟁력있는 촉매계의 확보가 중요시되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기 종래 기술의 문제점을 극복하기 위하여 본 발명자들은 광범위한 연구를 수행한 결과, 중심금속으로서 주기율표 상의 4족의 금속이 헤테로 고리가 아님에도 불구하고 단단한(rigid) 평면구조를 가지면서 전자가 풍부하고 넓게 비편재화 되어있고 9-위치에 용해도 및 성능향상에 도움이 되는 치환체가 쉽게 도입 가능한 사이클로펜타[b]플루오렌-3-일(cyclopenta[b]fluoren-3-yl)기와 실릴기가 치환된 아미도(amido)기에 의해 연결된 구조를 가지고 있는 전이금속 화합물이 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체의 중합에 있어서 고효율 및 고분자량의 중합체를 수득하는데 유리한 구조적 장점을 가지고 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[0006] 본 발명의 목적은 사이클로펜타[b]플루오레닐(cyclopenta[b]fluorenyl)기에 기초한 전이금속 화합물을 촉매로

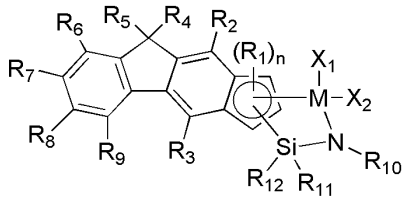
이용하여 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 한 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타[b]플루오레닐(cyclopenta[b]fluorenyl)기에 기초한 전이금속 화합물을 포함하는 전이금속 촉매 조성물을 사용하여 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 중심금속으로서 주기율표 상의 4족의 금속이 헤테로 고리가 아님에도 불구하고 단단한(rigid) 평면구조를 가지면서 전자가 풍부하게 비편재화되어있고 9-위치에 용해도 및 성능향상에 도움이 되는 치환체가 쉽게 도입 가능한 사이클로펜타[b]플루오렌-3-일(cyclopenta[b]fluoren-3-yl)기와 실릴기가 치환된 아미도(amido)기에 의해 연결된 구조를 가지고 있어, 고효율 및 고분자량의 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 수득하는데 유리한 구조적 장점을 가지고 있는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매를 주촉매로 사용한다.

[0009] [화학식 1]

[0010] 

[0011] [상기 화학식 1에서, M은 주기율표 상 4족의 전이금속이고;

[0012] n은 1 또는 2의 정수이고, n이 2인 경우 R_1은 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0013] R_1는 수소, (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C3-C50)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, $-NR^aR^b$, $-SiRcR^dR^e$ 또는 하나 이상의 질소원자를 포함하는 5원 내지 7원의 N-헤테로시클로알킬이고;

[0014] R_2 및 R_3는 서로 독립적으로 수소, (C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시, 할로(C1-C50)알킬, (C3-C50)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴옥시, (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, $-NR^aR^b$ 또는 $-SiRcR^dR^e$ 이고;

[0015] R_4, R_5, R_{10}, R_{11} 및 R_{12}은 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C3-C50)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, $-NR^aR^b$ 또는 $-SiRcR^dR^e$ 이고, R_{11} 및 R_{12}은 (C4-C7)알킬렌으로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0016] R_6, R_7, R_8 및 R_9는 서로 독립적으로 수소, (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C3-C50)시클로알킬, (C1-C50)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴옥시, N-카바졸릴, $-NR^aR^b$ 또는 $-SiRcR^dR^e$ 이거나, 인접한 치환체와 (C1-C5)알킬렌으로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, 상기 알킬렌의 하나 이상의 $-CH_2-$는 -O-, -S- 및 -NR'-로부터 선택되는 헤테로원자로 치환될 수 있으며, 상기 알킬렌은 (C1-C50)알킬로 더 치환될 수 있고;

[0017] 상기 R_1 내지 R_{12}의 아릴은 (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C50)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있고;

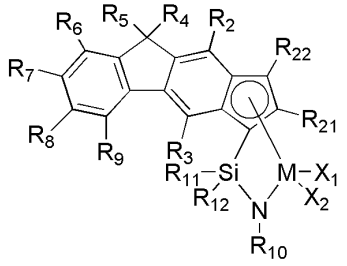
[0018] R' 및 R^a 내지 R^e는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0019] X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 할로겐, (C1-C50)알킬, (C2-C50)알케닐, (C3-C50)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-

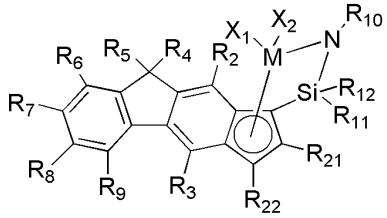
C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴옥시, (C1-C50)알콕시(C6-C30)아릴옥시, (C1-C50)알킬리덴 또는 수소를 제외한 N, P, O, S, Si, 할로겐 등을 포함하는 60개 이하의 원자로 이루어진 음이온 또는 이중 음이온 리간드이며, 단 X_1 또는 X_2 중 하나가 이중 음이온성 리간드인 경우 나머지 하나는 무시된다.]

[0020] 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타[b]플루오레닐(cyclopenta[b]fluorenyl)기에 기초한 새로운 전이금속 화합물은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 전이금속 화합물을 포함한다:

[0021] [화학식 2]

[0022] 

[0023] [화학식 3]

[0024] 

[0025] [상기 화학식 2 및 3에서, M, R_2 내지 R_{12}, X_1 및 X_2는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고; R_{21} 및 R_{22}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C3-C50)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬, $-NR^aR^b$, $-SiRcR^dR^e$ 또는 하나 이상의 질소원자를 포함하는 5원 내지 7원의 N-헤테로시클로알킬이고, 상기 R_1의 아릴은 (C1-C50)알킬, 할로(C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C50)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있고; R^a 내지 R^e는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C30)아릴이다.]

[0026] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 한 측면은 상기 전이금속 화합물을 포함하는 전이금속 촉매 조성물을 이용하여 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체의 제조방법으로 제조된 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체에 관한 것이다.

[0027] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다.

[0028] 상기 주기율표 상 4 족의 전이금속인 M은 바람직하게는 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이다.

[0029] 본 발명에 기재된 "알킬"은 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다.

[0030] 본 발명에 기재된 "아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0031] 상기 (C1-C50)알킬기는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, *sec*-부

틸기, *tert*-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, 아밀기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, n-테트라데실기, n-헥사데실기, n-펜타데실기, n-옥타데실기, n-아이코실기 또는 n-도코실기이고; (C3-C50)시클로알킬기는, 예를 들면, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데실기 또는 시클로도데실기이고; (C6-C30)아릴기 또는 (C1-C50)알킬(C6-C30)아릴기는, 예를 들면 페닐기, 2-톨릴기, 3-톨릴기, 4-톨릴기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기, 2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, 2,3,4-트리메틸페닐기, 2,3,5-트리메틸페닐기, 2,3,6-트리메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 3,4,5-트리메틸페닐기, 2,3,4,5-테트라메틸페닐기, 2,3,4,6-테트라메틸페닐기, 2,3,5,6-테트라메틸페닐기, 펜타메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, *sec*-부틸페닐기, *tert*-부틸페닐기, n-펜틸페닐기, 네오펜틸페닐기, n-헥실페닐기, n-옥틸페닐기, n-데실페닐기, n-도데실페닐기, n-테트라데실페닐기, 비페닐(biphenyl) 기, 플로레닐기, 트리페닐기, 나프틸기 또는 안트라세닐기이고, (C6-C30)아릴(C1-C50)알킬기 또는 ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬기는, 예를 들면 벤질기, (2-메틸페닐)메틸기, (3-메틸페닐)메틸기, (4-메틸페닐)메틸기, (2,3-디메틸페닐)메틸기, (2,4-디메틸페닐)메틸기, (2,5-디메틸페닐)메틸기, (2,6-디메틸페닐)메틸기, (3,4-디메틸페닐)메틸기, (4,6-디메틸페닐)메틸기, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,6-트리메틸-페닐)메틸기, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸기, (펜타메틸페닐)메틸기, (에틸페닐)메틸기, (n-프로필페닐)메틸기, (이소프로필페닐)메틸기, (n-부틸페닐)메틸기, (sec-부틸페닐)메틸기, (tert-부틸페닐)메틸기, (n-펜틸페닐)메틸기, (네오펜틸페닐)메틸기, (n-헥실페닐)메틸기, (n-옥틸페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-테트라데실페닐)메틸기, 나프틸메틸기 또는 안트라세닐메틸기이고; (C1-C20)알콕시기는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, *sec*-부톡시기, *tert*-부톡시기, n-펜톡시기, 네오펜톡시기, n-헥속시기, n-옥톡시기, n-도데속시기, n-펜타데속시기 또는 n-에이코속시기를 들 수 있다.

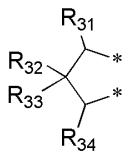
[0032] 상기 R_1은 서로 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐(biphenyl)기, 2-이소프로필페닐기, 3,5-크실릴기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 벤질기, 디메틸아미노기 또는 피롤리디노기인 것이 바람직하고;

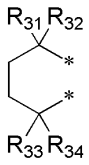
[0033] 상기 R_2 및 R_3는 서로 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐(biphenyl)기, 2-이소프로필페닐기, 3,5-크실릴기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 벤질기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, 페녹시, 4-tert-부틸페녹시기 또는 나프톡시기인 것이 바람직하고;

[0034] 상기 R_4 및 R_5은 서로 독립적으로 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 2-메틸부틸기, *sec*-부틸기, *tert*-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, 아밀기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, n-테트라데실기, n-헥사데실기, n-펜타데실기, n-옥타데실기, n-아이코실기, n-도코실기, 페닐기, 2-톨릴기, 3-톨릴기, 4-톨릴기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기, 2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, 2,3,4-트리메틸페닐기, 2,3,5-트리메틸페닐기, 2,3,6-트리메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 3,4,5-트리메틸페닐기, 2,3,4,5-테트라메틸페닐기, 2,3,4,6-테트라메틸페닐기, 2,3,5,6-테트라메틸페닐기, 펜타메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, *sec*-부틸페닐기, *tert*-부틸페닐기, n-펜틸페닐기, 네오펜틸페닐기, n-헥실페닐기, n-옥틸페닐기, n-데실페닐기, n-도데실페닐기, n-테트라데실페닐기, 비페닐(biphenyl)기, 플로레닐기, 트리페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 벤질기, (2-메틸페닐)메틸기, (3-메틸페닐)메틸기, (4-메틸페닐)메틸기, (2,3-디메틸페닐)메틸기, (2,4-디메틸페닐)메틸기, (2,5-디메틸페닐)메틸기, (2,6-디메틸페닐)메틸기, (3,4-디메틸페닐)메틸기, (4,6-디메틸페닐)메틸기, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,6-트리메틸페닐)메틸기, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸기, (펜타메틸페닐)메틸기, (에틸페닐)메틸기, (n-프로필페닐)메틸기, (이소프로필페닐)메틸기, (n-부틸페닐)메틸기, (sec-부틸페닐)메틸기, (tert-부틸페닐)메틸기, (n-펜틸페닐)메틸기, (네오펜틸페닐)메틸기, (n-헥실페닐)메틸기, (n-옥틸페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-테트라데실페닐)메틸기, 나프틸메틸기, 안트라세닐메틸기, 4-메톡시페닐기, 3,4-디메톡시페닐기 또는 4-(헥실옥시)-3,5-디메틸페닐기인 것이 바람직하고;

[0035] 상기 R_6 내지 R_9는 서로 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 2-메틸부틸기, *sec*-부틸기, *tert*-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, 아밀기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, n-펜타데실기, 페닐기, 2-톨릴기, 3-톨릴기, 4-톨릴기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기,

2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, 2,3,4-트리메틸페닐기, 2,3,5-트리메틸페닐기, 2,3,6-트리메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 3,4,5-트리메틸페닐기, 2,3,4,5-테트라메틸페닐기, 2,3,4,6-테트라메틸페닐기, 2,3,5,6-테트라메틸페닐기, 펜타메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, *sec*-부틸페닐기, *tert*-부틸페닐기, n-펜틸페닐기, 네오펜틸페닐기, n-헥실페닐기, n-옥틸페닐기, n-데실페닐기, n-도데실페닐기, n-테트라데실페닐기, 비페닐(biphenyl)기, 플로레닐기, 2,7-디-*tert*-부틸-9-*p*-톨릴-9*H*-플로렌-9-일기, 트리페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 벤질기, (2-메틸페닐)메틸기, (3-메틸페닐)메틸기, (4-메틸페닐)메틸기, (2,3-디메틸페닐)메틸기, (2,4-디메틸페닐)메틸기, (2,5-디메틸페닐)메틸기, (2,6-디메틸페닐)메틸기, (3,4-디메틸페닐)메틸기, (4,6-디메틸페닐)메틸기, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,6-트리메틸-페닐)메틸기, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸기, (펜타메틸페닐)메틸기, (에틸페닐)메틸기, (n-프로필페닐)메틸기, (이소프로필페닐)메틸기, (n-부틸페닐)메틸기, (sec-부틸페닐)메틸기, (tert-부틸페닐)메틸기, (n-펜틸페닐)메틸기, (네오펜틸페닐)메틸기, (n-헥실페닐)메틸기, (n-옥틸페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-테트라데실페닐)메틸기, 나프틸메틸기, 안트라세닐메틸기, 4-메톡시페닐기, 3,4-디메톡시페닐기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, n-헥실옥시기, 2-메틸부틸기, 페녹시기, 4-tert-부틸페녹시기, 나프톡시기, 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디메틸아미노기, 디페닐아미노기 또는 9H-카르바졸-9-일(9H-carbazol-9-yl)기이거나, 인접한 치환체와



,


또는

으로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, 상기 L_1 및 L_2는 서로 독립적으로 -O-, -S- 또는 -NR'-[R'는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C30)아릴이다]이고, R_{31} 내지 R_{34}은 서로 독립적으로 상기 R_4 및 R_5의 정의와 동일하며, 보다 바람직하게는 각각 수소, 메틸 또는 n-테트라데실기이고; R_{11} 및 R_{12}은 서로 독립적으로 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 2-메틸부틸기, *sec*-부틸기, *tert*-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, 아밀기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, n-펜타데실기, 페닐기, 2-톨릴기, 3-톨릴기, 4-톨릴기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기, 2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, 2,3,4-트리메틸페닐기, 2,3,5-트리메틸페닐기, 2,3,6-트리메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 3,4,5-트리메틸페닐기, 2,3,4,5-테트라메틸페닐기, 2,3,4,6-테트라메틸페닐기, 2,3,5,6-테트라메틸페닐기, 펜타메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, *sec*-부틸페닐기, *tert*-부틸페닐기, n-펜틸페닐기, 네오펜틸페닐기, n-헥실페닐기, n-옥틸페닐기, n-데실페닐기, n-도데실페닐기, n-테트라데실페닐기, 비페닐 (biphenyl) 기, 플로레닐기, 트리페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 벤질기, (2-메틸페닐)메틸기, (3-메틸페닐)메틸기, (4-메틸페닐)메틸기, (2,3-디메틸페닐)메틸기, (2,4-디메틸페닐)메틸기, (2,5-디메틸페닐)메틸기, (2,6-디메틸페닐)메틸기, (3,4-디메틸페닐)메틸기, (4,6-디메틸페닐)메틸기, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,6-트리메틸-페닐)메틸기, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸기, (펜타메틸페닐)메틸기, (에틸페닐)메틸기, (n-프로필페닐)메틸기, (이소프로필페닐)메틸기, (n-부틸페닐)메틸기, (sec-부틸페닐)메틸기, (tert-부틸페닐)메틸기, (n-펜틸페닐)메틸기, (네오펜틸페닐)메틸기, (n-헥실페닐)메틸기, (n-옥틸페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-테트라데실페닐)메틸기, 나프틸메틸기, 안트라세닐메틸기, 4-메톡시페닐기 또는 3,4-디메톡시페닐기이거나, R_{11}과 R_{12}은 부틸렌 또는 펜틸렌으로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

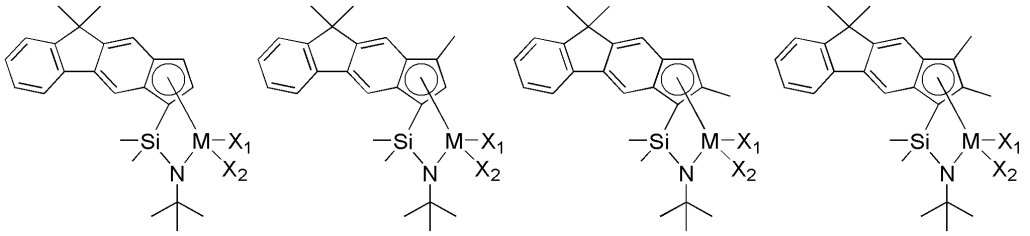
[0036] R_{10}은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 2-메틸부틸기, *sec*-부틸기, *tert*-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, 아밀기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, n-펜타데실기, 사이클로헥실기, 페닐기, 2-톨릴기, 3-톨릴기, 4-톨릴기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기, 2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, 2,3,4-트리메틸페닐기, 2,3,5-트리메틸페닐기, 2,3,6-트리메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 3,4,5-트리메틸페닐기, 2,3,4,5-테트라메틸페닐기, 2,3,4,6-테트라메틸페닐기, 2,3,5,6-테트라메틸페닐기, 펜타메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, *sec*-부틸페닐기, *tert*-부틸페닐기, n-펜틸페닐기, 네오펜틸페닐기, n-헥실페닐기, n-옥틸페닐기, n-데실페닐기, n-도데실페닐기, n-테트라데실페닐기, 비페닐(biphenyl)기, 플로레닐기, 트리페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 벤질기, (2-메틸페닐)메틸기, (3-메틸페닐)메틸기, (4-메틸페닐)메틸기, (2,3-디메틸페닐)메틸기, (2,4-디메틸페닐)메틸

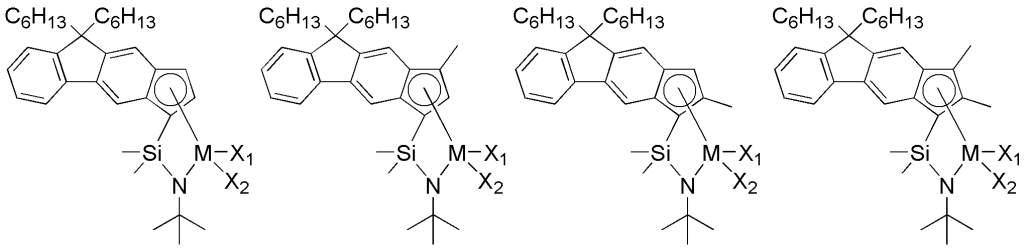
기, (2,5-디메틸페닐)메틸기, (2,6-디메틸페닐)메틸기, (3,4-디메틸페닐)메틸기, (4,6-디메틸페닐)메틸기, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,6-트리메틸-페닐)메틸기, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸기, (펜타메틸페닐)메틸기, (에틸페닐)메틸기, (n-프로필페닐)메틸기, (이소프로필페닐)메틸기, (n-부틸페닐)메틸기, (sec-부틸페닐)메틸기, (tert-부틸페닐)메틸기, (n-펜틸페닐)메틸기, (네오펜틸페닐)메틸기, (n-헥실페닐)메틸기, (n-옥틸페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-테트라데실페닐)메틸기, 나프틸메틸기, 안트라세닐메틸기, 2-메톡시페닐기 또는 3,4-디메톡시페닐기인 것이 바람직하다.

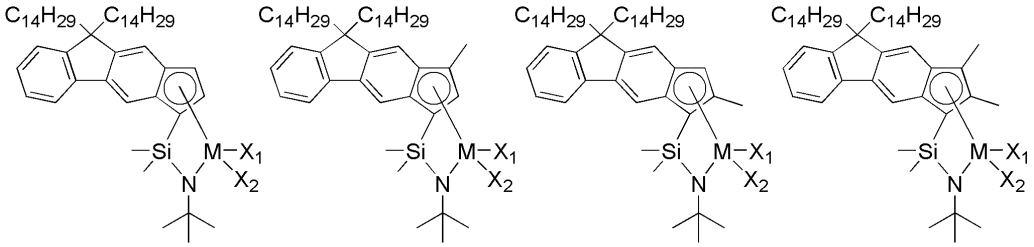
[0037] 상기 치환체 X_1 및 X_2의 정의 중, 할로겐 원자는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드원자로 예시될 수 있고, (C1-C50)알킬기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, *sec*-부틸기, *tert*-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, 아밀기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, n-펜타데실기 또는 n-에이코실기로 예시될 수 있고, (C3-C50)시클로알킬기는 시클로프로판기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로로헥실기, 시클로로헵틸기, 또는 아다만틸기로 예시될 수 있고, (C6-C30)아릴기는 페닐기 또는 나프틸기로 예시될 수 있고, (C6-C30)아릴(C1-C50)알킬기 또는 ((C1-C50)알킬(C6-C30)아릴)(C1-C50)알킬기는 벤질기, (2-메틸페닐)메틸기, (3-메틸페닐)메틸기, (4-메틸페닐)메틸기, (2,3-디메틸페닐)메틸기, (2,4-디메틸페닐)메틸기, (2,5-디메틸페닐)메틸기, (2,6-디메틸페닐)메틸기, (3,4-디메틸페닐)메틸기, (4,6-디메틸페닐)메틸기, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,6-트리메틸-페닐)메틸기, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸기, (펜타메틸페닐)메틸기, (에틸페닐)메틸기, (n-프로필페닐)메틸기, (이소프로필페닐)메틸기, (n-부틸페닐)메틸기, (sec-부틸페닐)메틸기, (tert-부틸페닐)메틸기, (n-펜틸페닐)메틸기, (네오펜틸페닐)메틸기, (n-헥실페닐)메틸기, (n-옥틸페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-테트라데실페닐)메틸기, 나프틸메틸기 또는 안트라세닐메틸기로 예시될 수 있고, (C1-C50)알콕시는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, *sec*-부톡시기, *tert*-부톡시기, n-펜톡시기, 네오펜톡시기, n-헥속시기, n-옥톡시기, n-도데속시기, n-펜타데속시기 또는 n-에이코속시기로 예시될 수 있고, (C6-C30)아릴옥시는 페녹시기, 4ㅡ*tert*-부틸페녹시기 또는 4-메톡시페녹시기로 예시될 수 있고, 수소를 제외한 N, P, O, S, Si, 할로겐 등을 포함하는 60개 이하의 원자로 이루어진 음이온 또는 이중 음이온 리간드는 $-OSiR^fR^gR^h$, $-SR^i$ [R^f 내지 R^i은 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C50)시클로알킬이다], $-NR^jR^k$ 또는 $-PR^lR^m$ [R^j 내지 R^m은 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C50)알킬, (C3-C20)시클로알킬, 트리(C1-C50)알킬실릴 또는 트리(C6-C30)아릴실릴이다]로 예시될 수 있다. 상기 $-OSiR^fR^gR^h$ 의 예로는 트리메틸실록시기, 트리에틸실록시기, 트리-n-프로필실록시기, 트리이소프로필실록시기, 트리-n-부틸실록시기, 트리-*sec*-부틸실록시기, 트리-tert-부틸실록시기, 트리-이소부틸실록시기, *tert*-부틸디메틸실록시기, 트리-n-펜틸실록시기, 트리-n-헥실실록시기 또는 트리시클로헥실실록시기를 들 수 있고, $-NR^jR^k$ 의 예로서 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디-n-프로필아미노기, 디이소프로필아미노기, 디-n-부틸아미노기, 디-*sec*-부틸아미노기, 디-*tert*-부틸아미노기, 디이소부틸아미노기, *tert*-부틸이소프로필아미노기, 디-n-헥실아미노기, 디-n-옥틸아미노기, 디-n-데실아미노기, 디페닐아미노기, 디벤질아미노기, 메틸에틸아미노기, 메틸페닐아미노기, 벤질헥실아미노기, 비스트리메틸실릴아미노기 또는 비스-tert-부틸디메틸실릴아미노기를 들 수 있고; $-PR^lR^m$ 의 예로서 디메틸포스핀기, 디에틸포스핀기, 디-n-프로필포스핀기, 디이소프로필포스핀기, 디-n-부틸포스핀기, 디-*sec*-부틸포스핀기, 디-*tert*-부틸포스핀기, 디이소부틸포스핀기, *tert*-부틸이소프로필포스핀기, 디-n-헥실포스핀기, 디-n-옥틸포스핀기, 디-n-데실포스핀기, 디페닐포스핀기, 디벤질포스핀기, 메틸에틸포스핀기, 메틸페닐포스핀기, 벤질헥실포스핀기, 비스트리메틸실릴포스핀기 또는 비스-tert-부틸디메틸실릴포스핀기를 들 수 있고; $-SR^i$ 의 예로서 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 이소프로필티오기, 1-부틸티오기 또는 이소펜틸티오기를 들 수 있다.

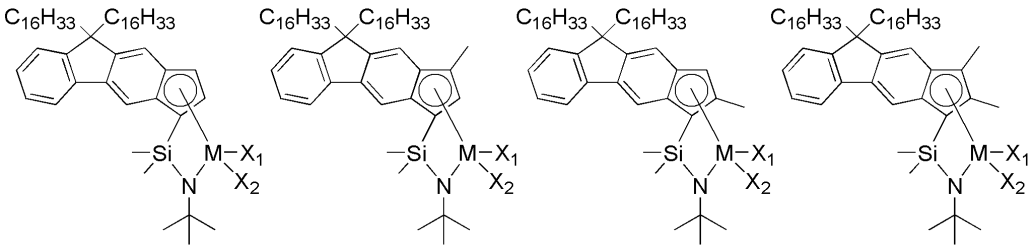
[0038] 상기 X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 불소, 염소, 브롬, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 아밀기, 벤질기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, *tert*-부톡시기, 페녹시기, 4-tert-부틸페녹시기, 트리메틸실록시기, *tert*-부틸디메틸실록시기, 디메틸아미노기, 디페닐아미노기, 디메틸포스핀기, 디에틸포스핀기, 디페닐포스핀기, 에틸티오기 또는 이소프로필티오기인 것이 바람직하다.

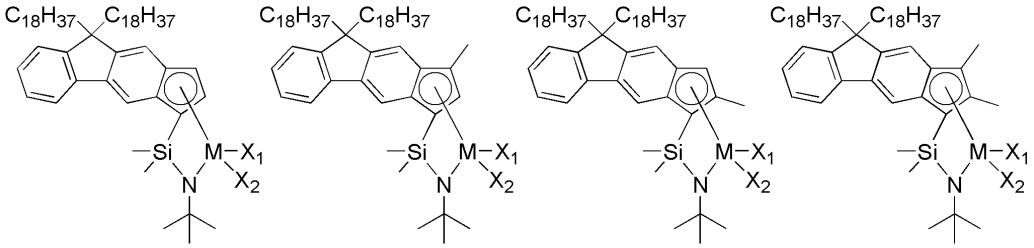
[0039] 상기의 전이금속 화합물은 하기 구조의 화합물들로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

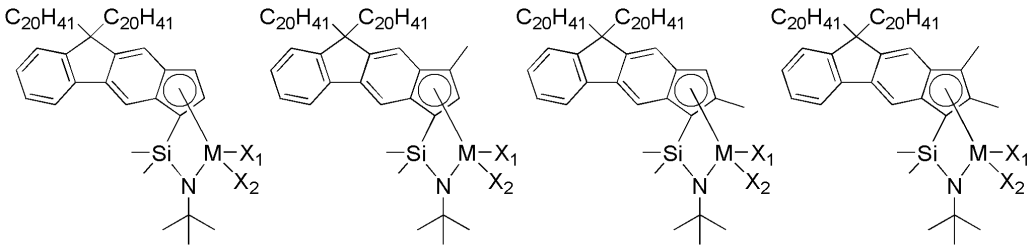
[0040] 

[0041] 

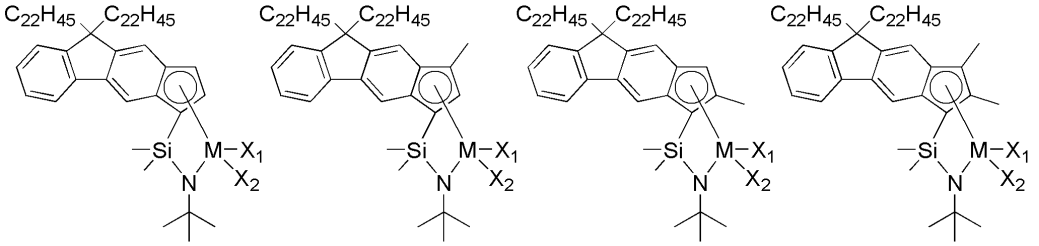
[0042] 

[0043] 

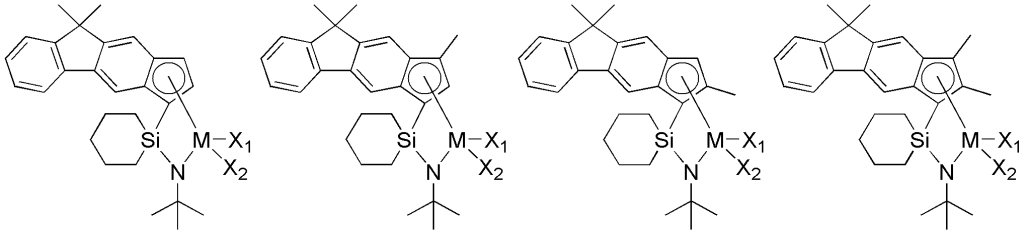
[0044] 

[0045] 

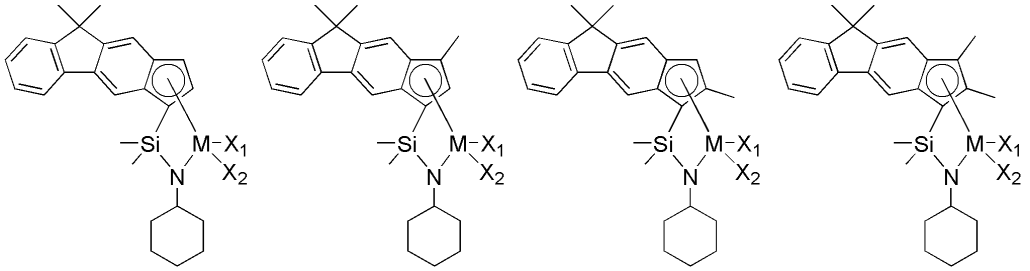
[0046]



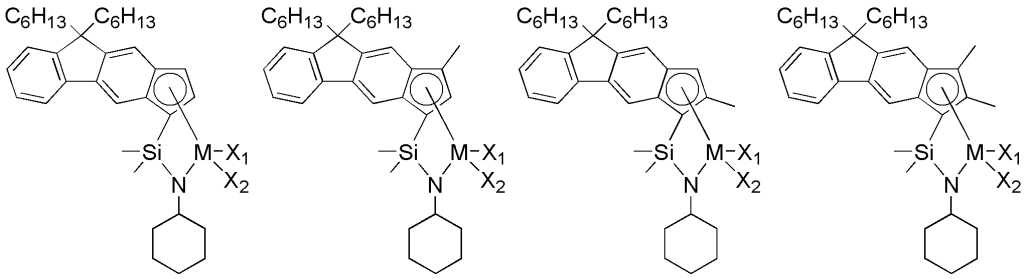
[0047]



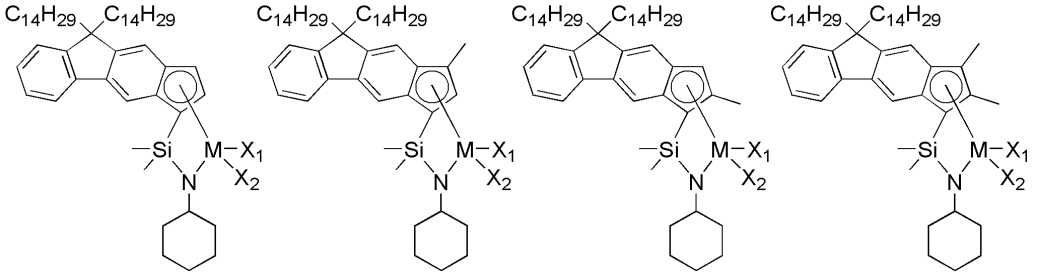
[0048]



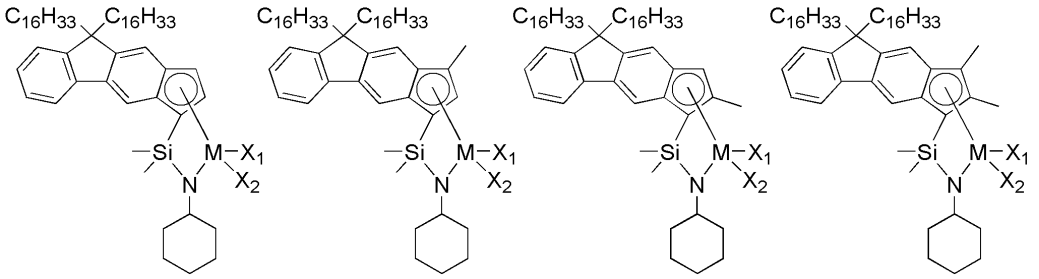
[0049]



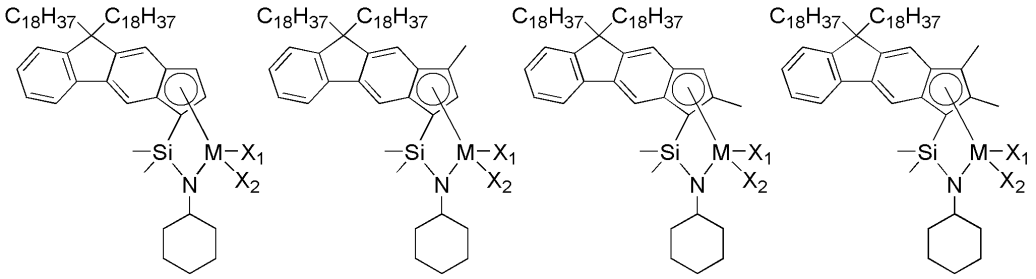
[0050]



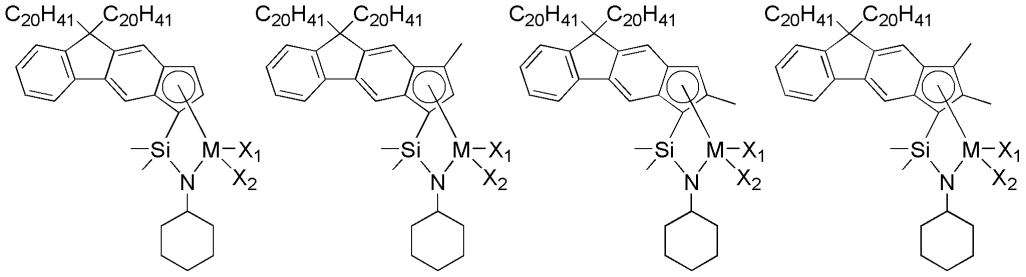
[0051]



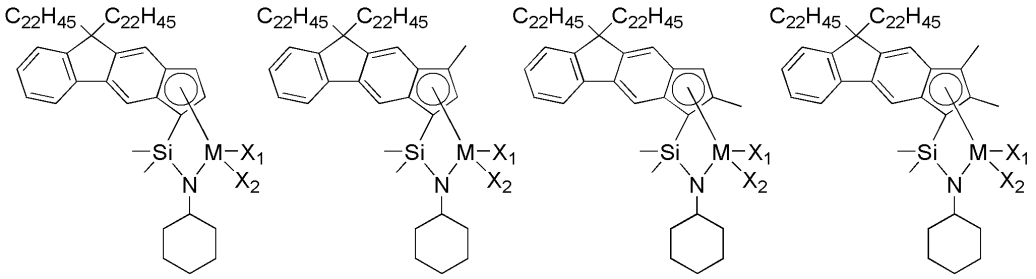
[0052]



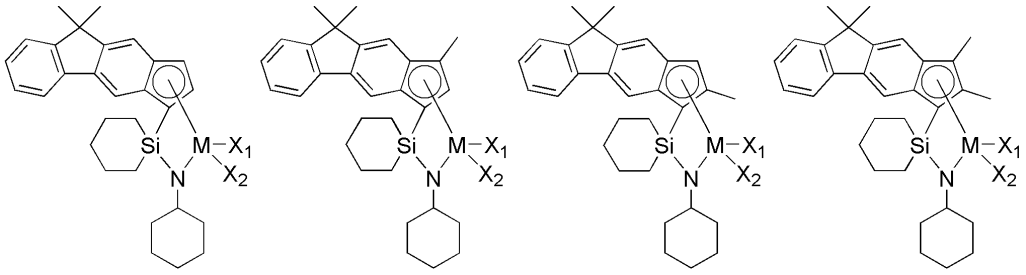
[0053]



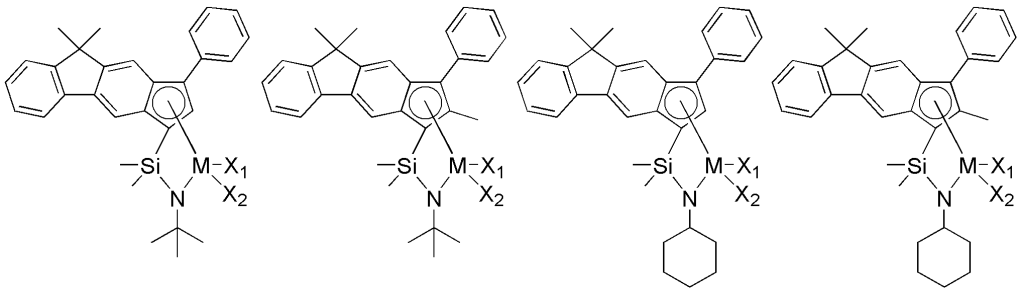
[0054]



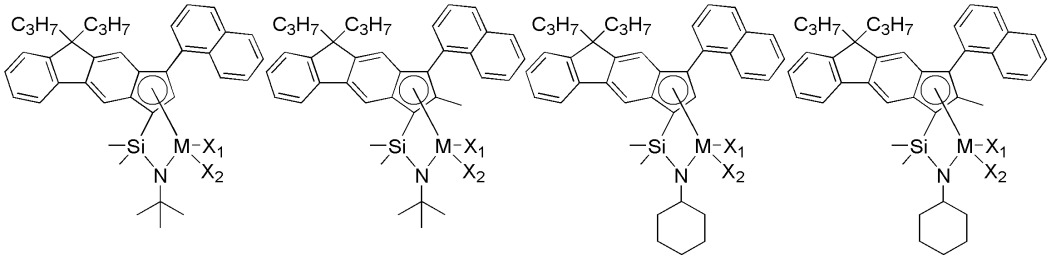
[0055]



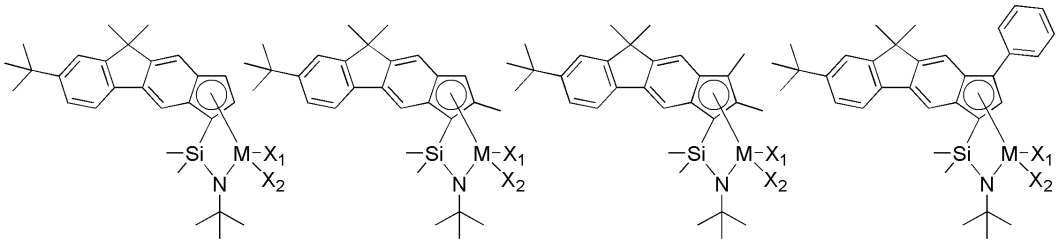
[0056]



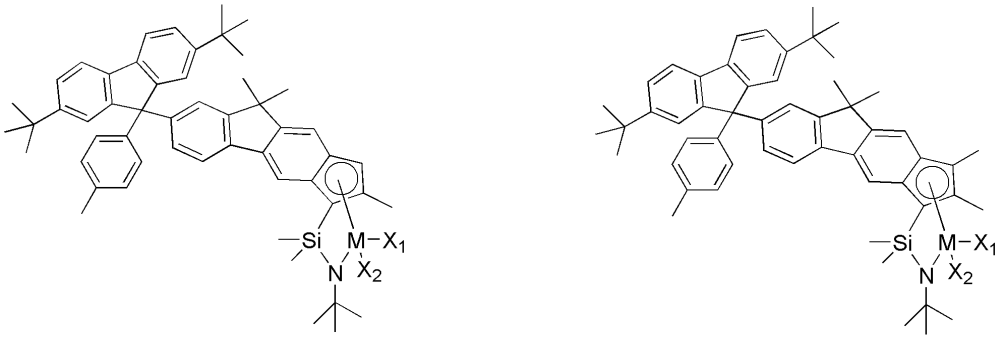
[0057]



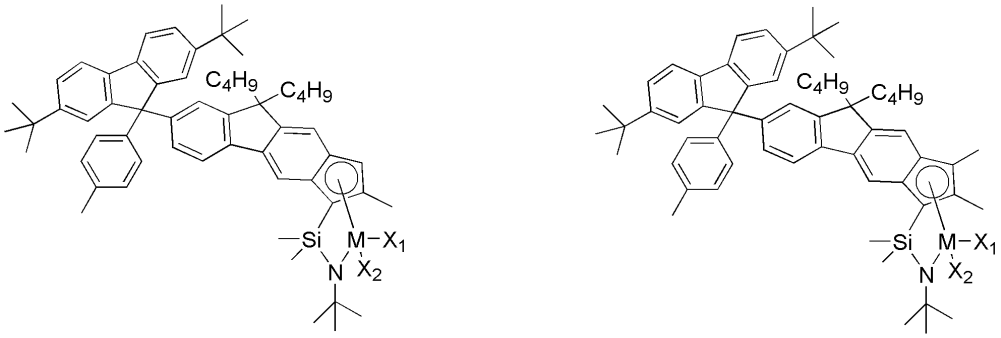
[0058]



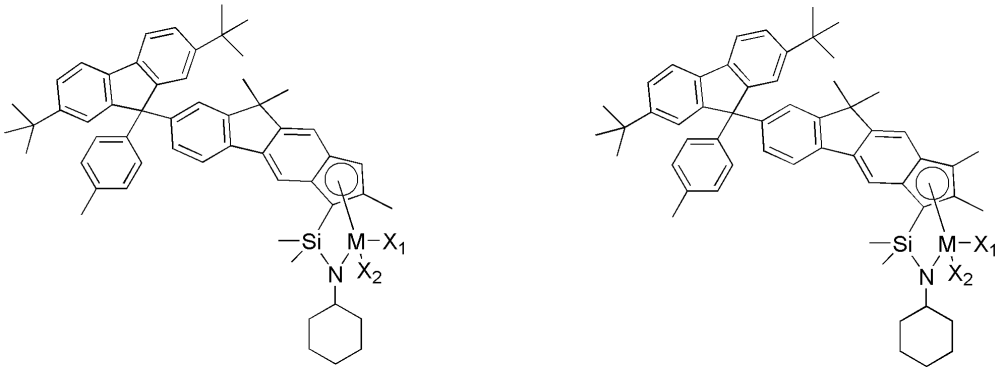
[0059]



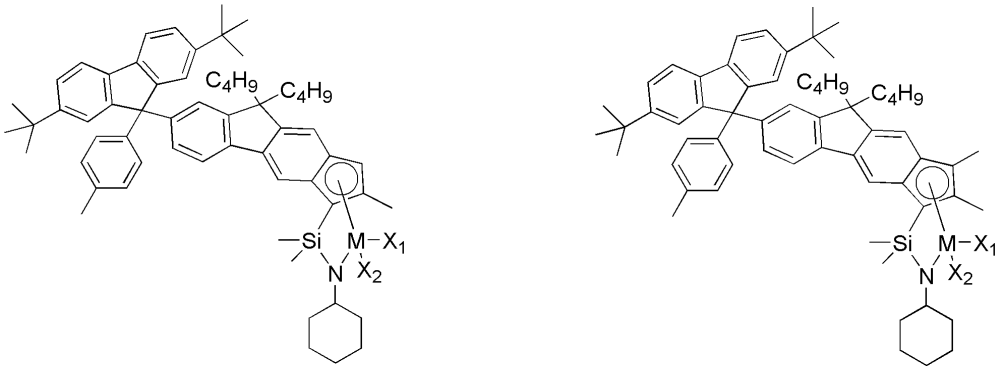
[0060]



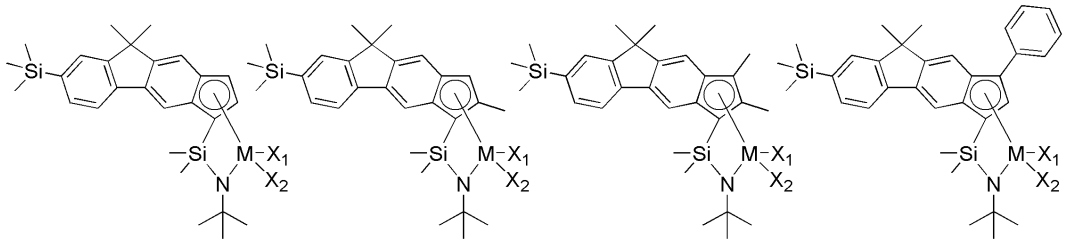
[0061]



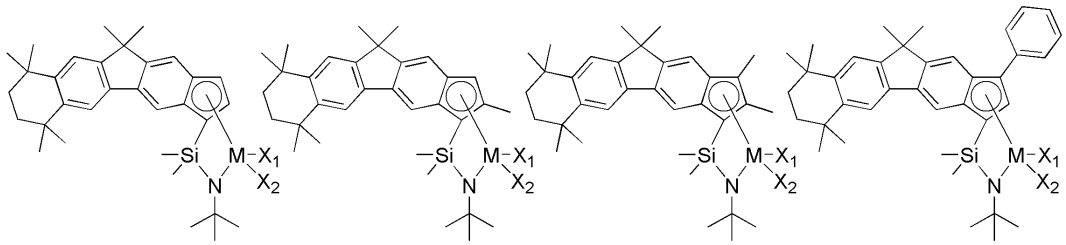
[0062]



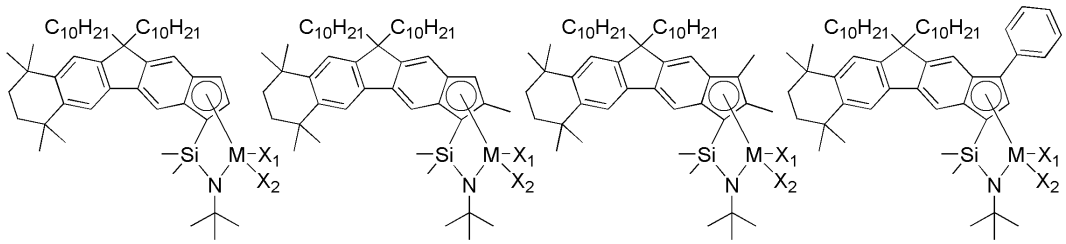
[0063]



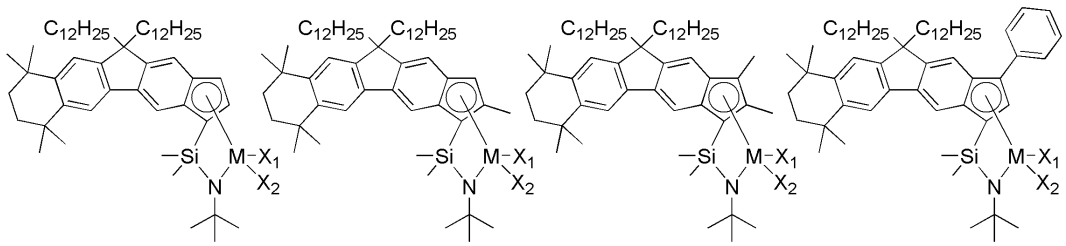
[0064]



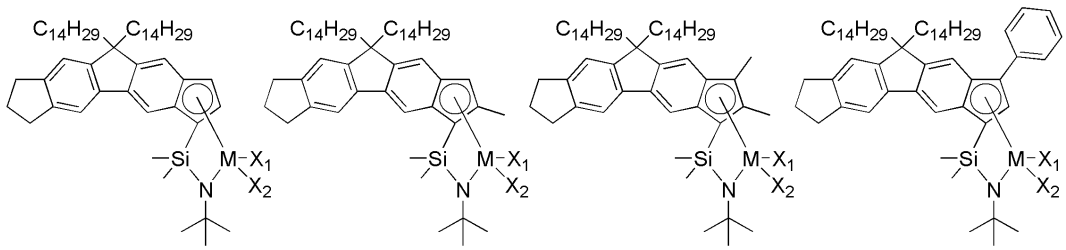
[0065]



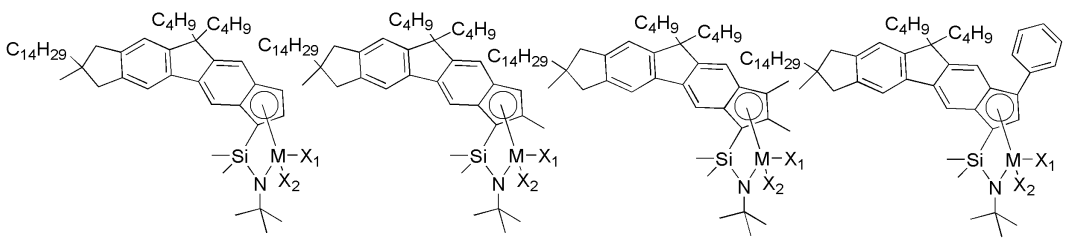
[0066]



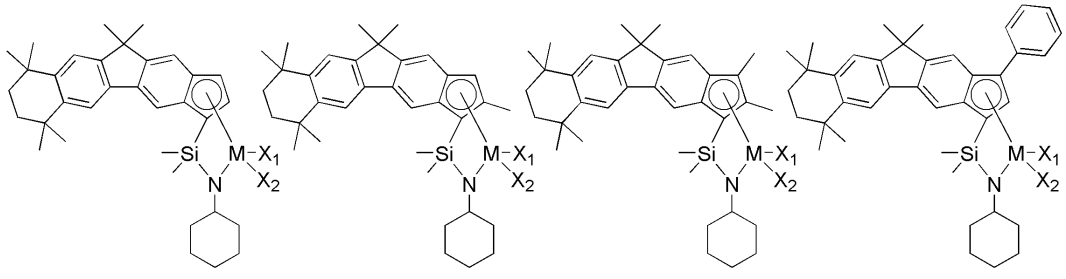
[0067]



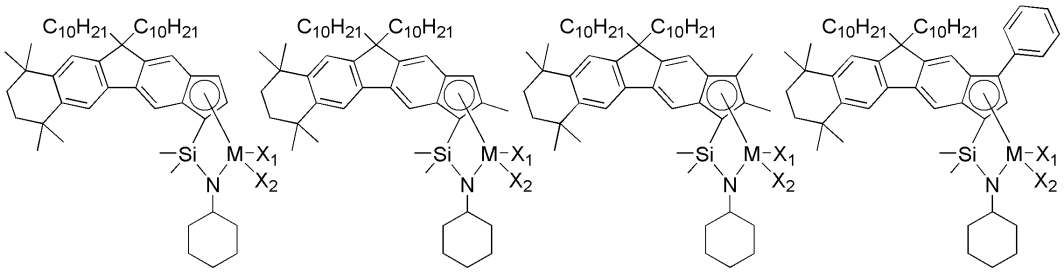
[0068]



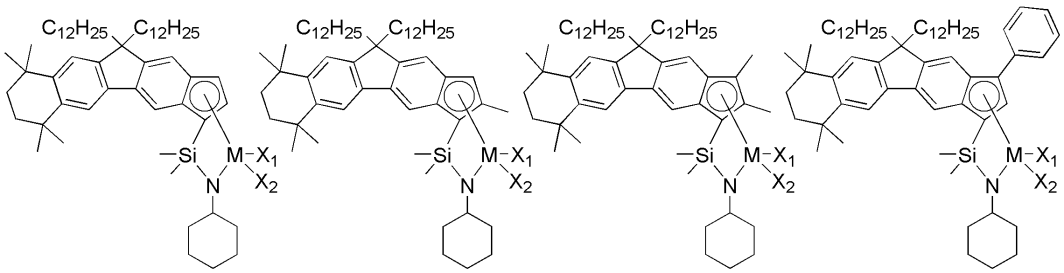
[0069]



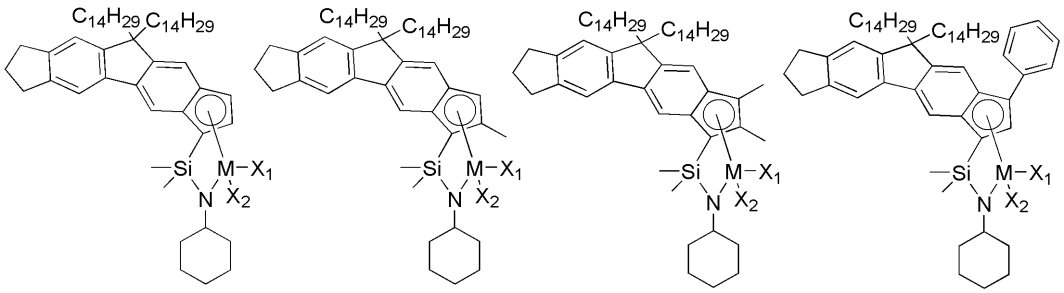
[0070]



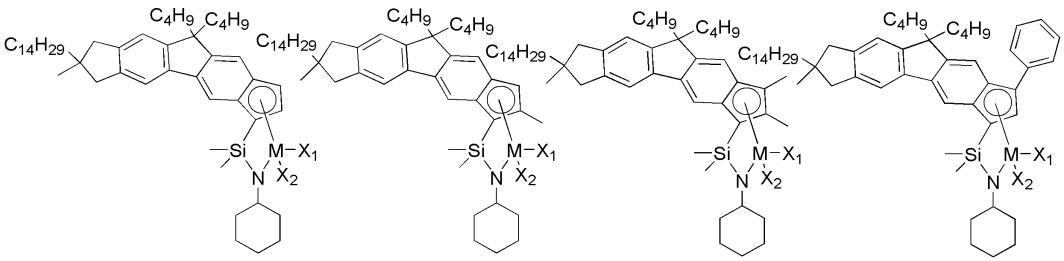
[0071]



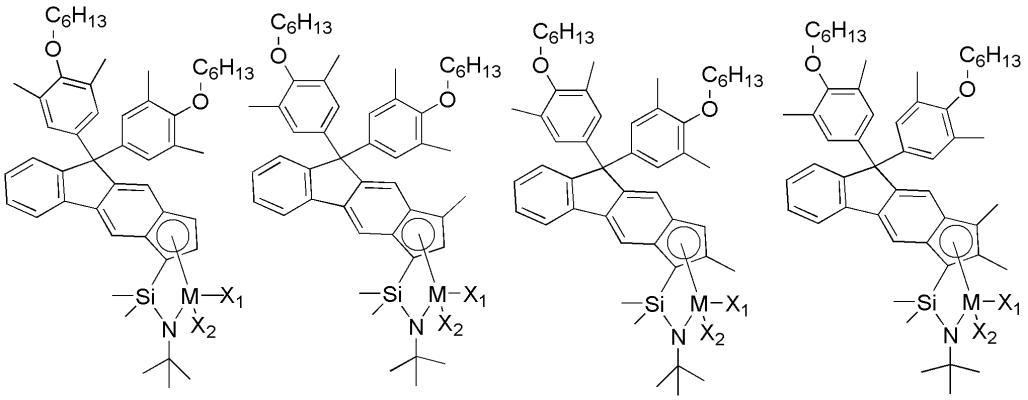
[0072]



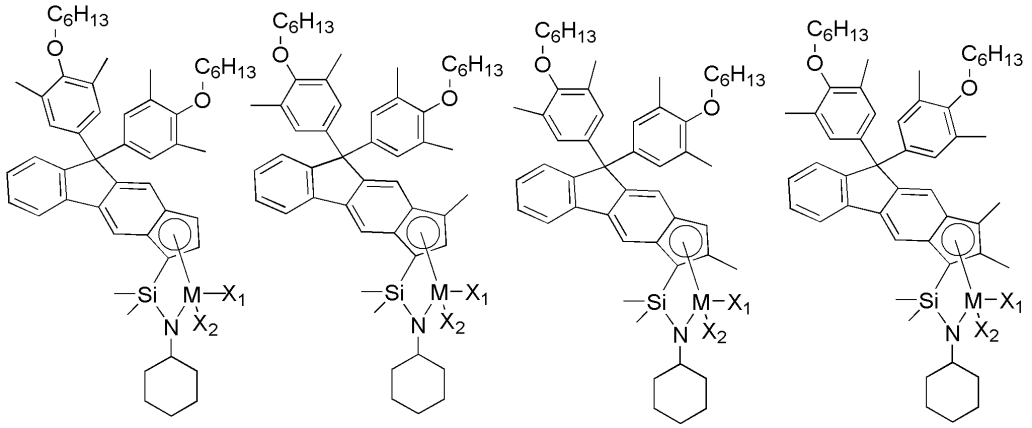
[0073]



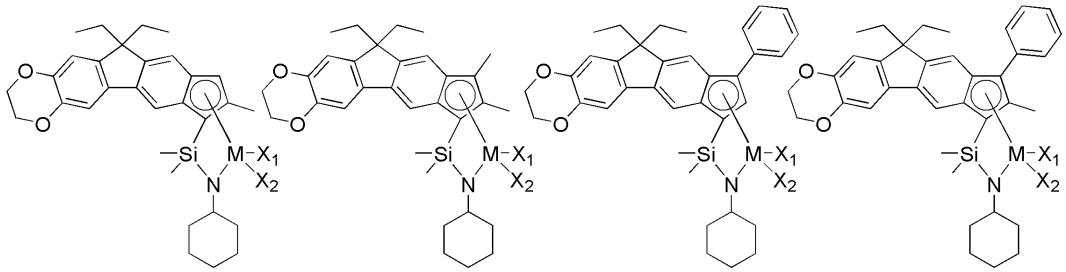
[0074]



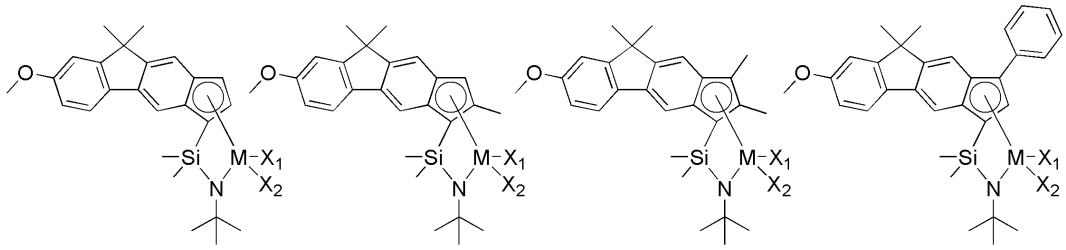
[0075]



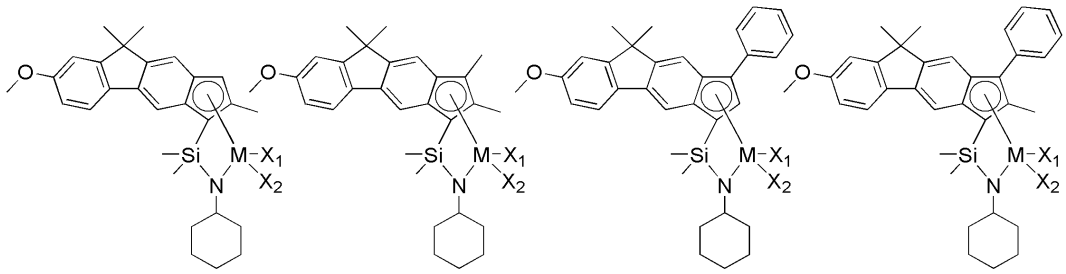
[0076]



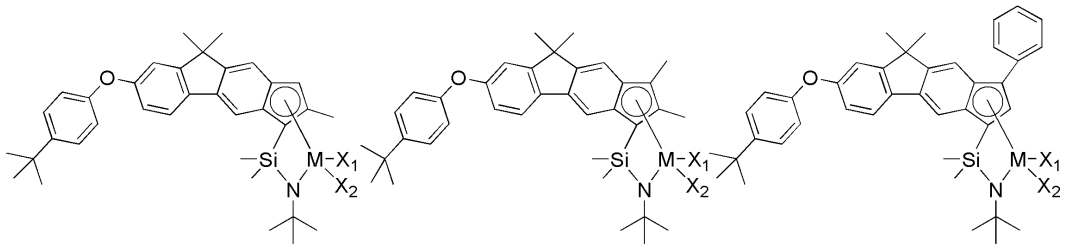
[0077]



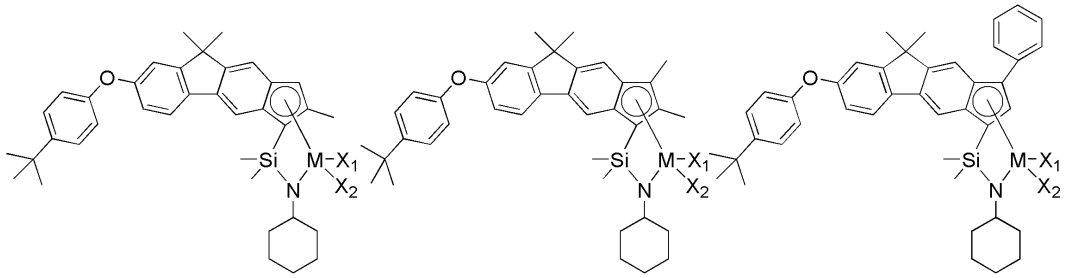
[0078]



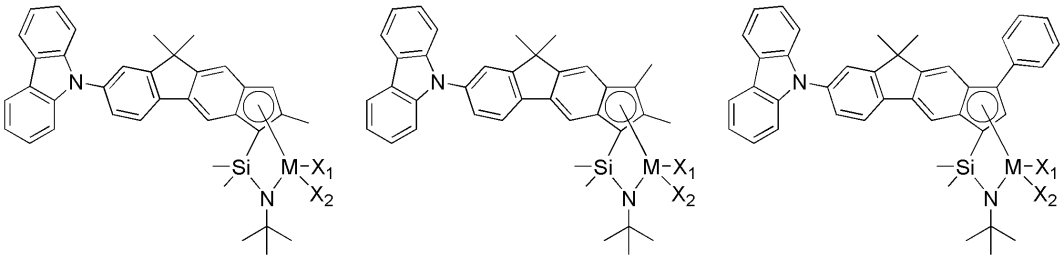
[0079]



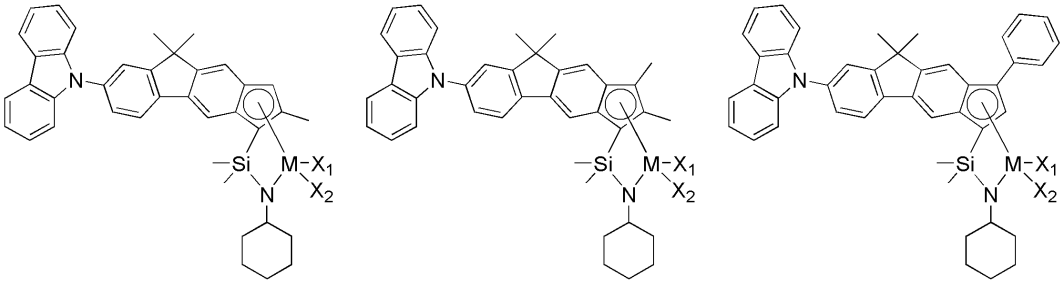
[0080]



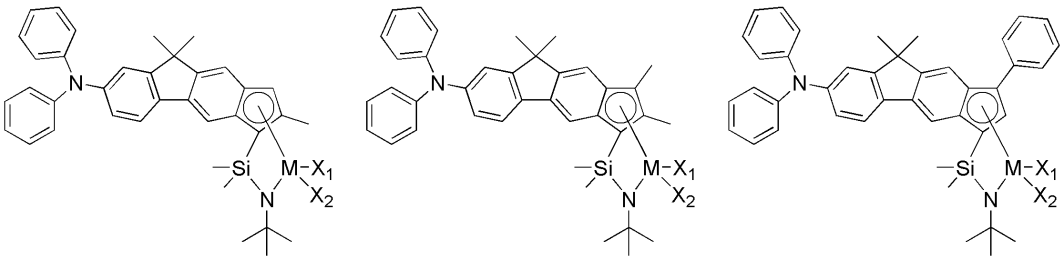
[0081]



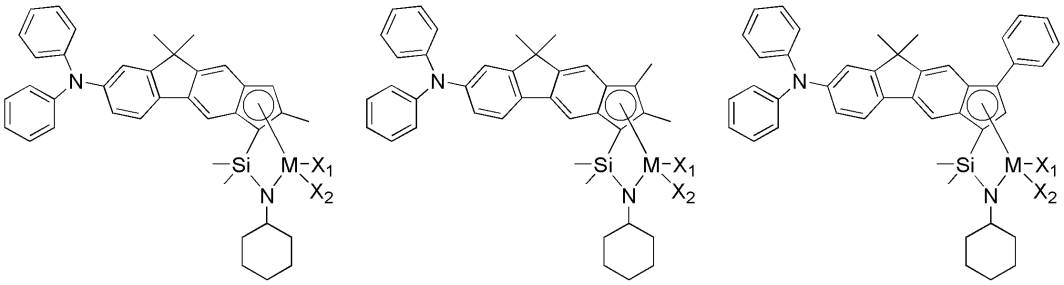
[0082]



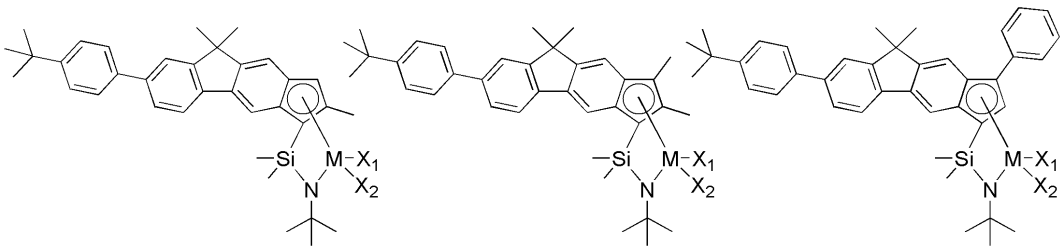
[0083]



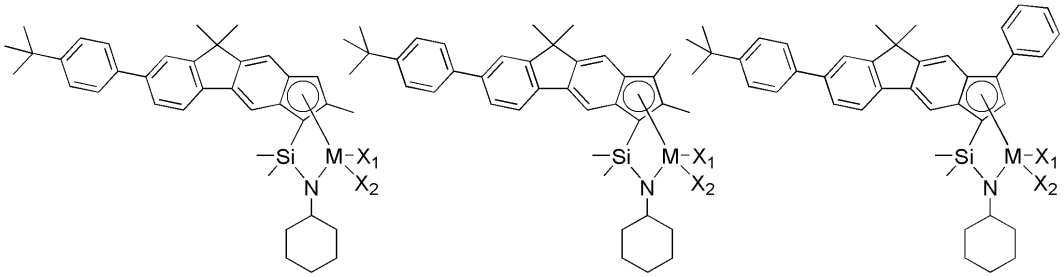
[0084]



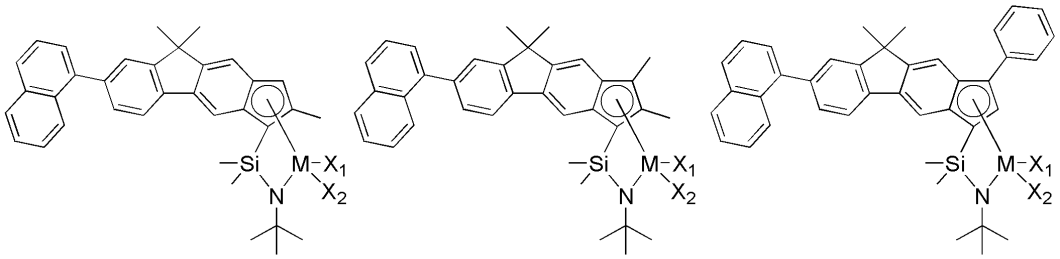
[0085]



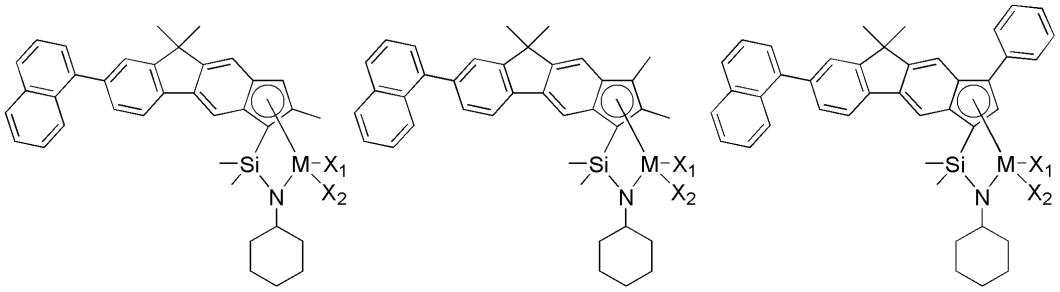
[0086]



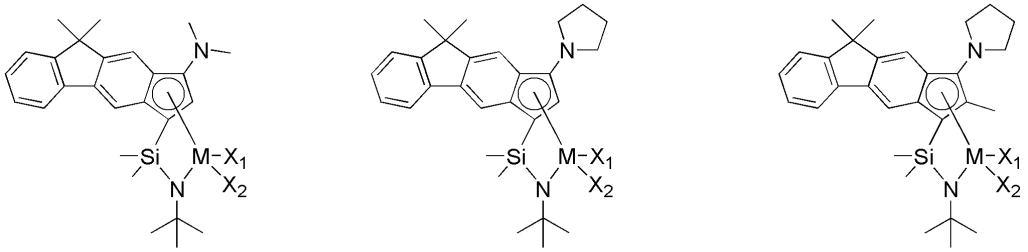
[0087]



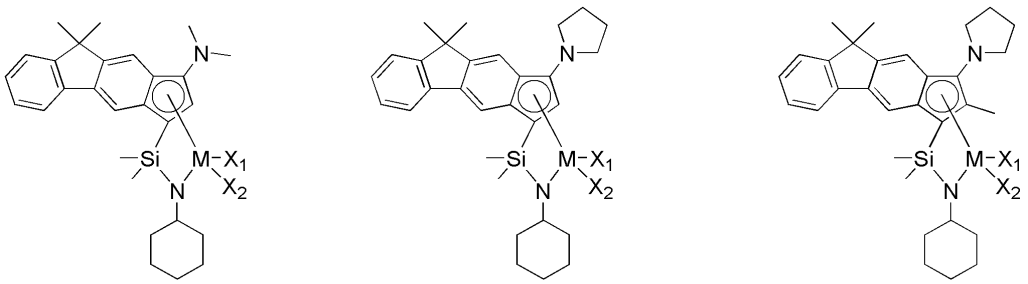
[0088]



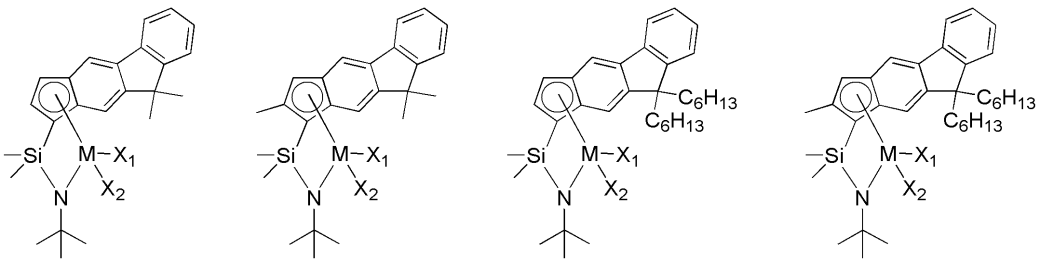
[0089]



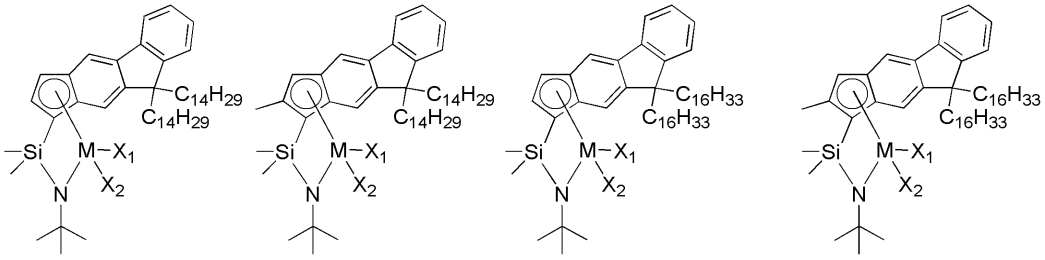
[0090]



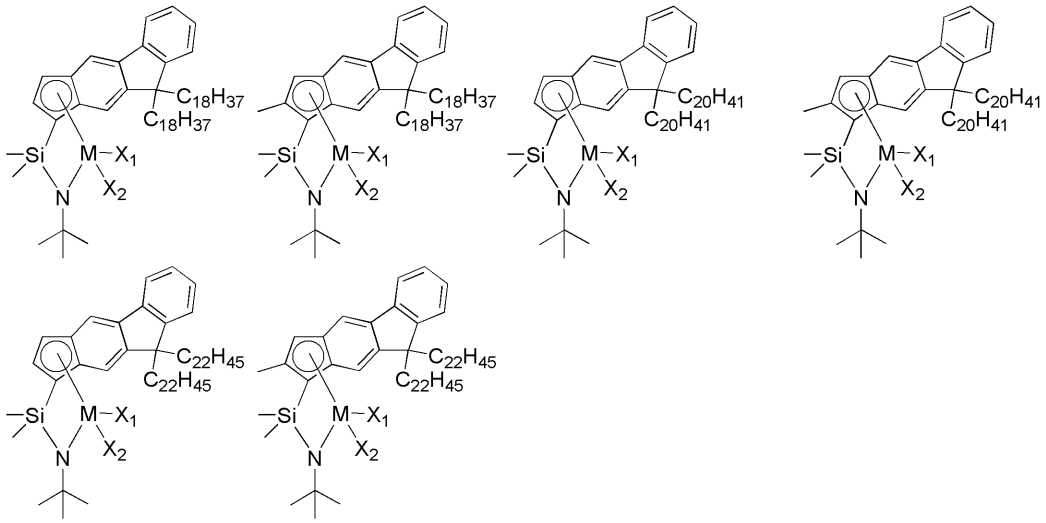
[0091]



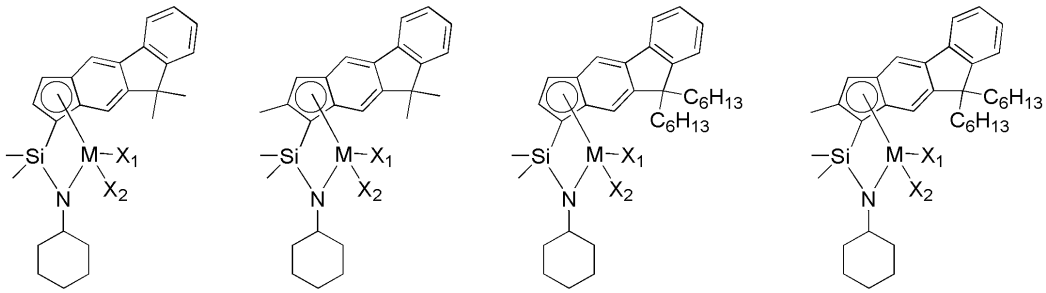
[0092]



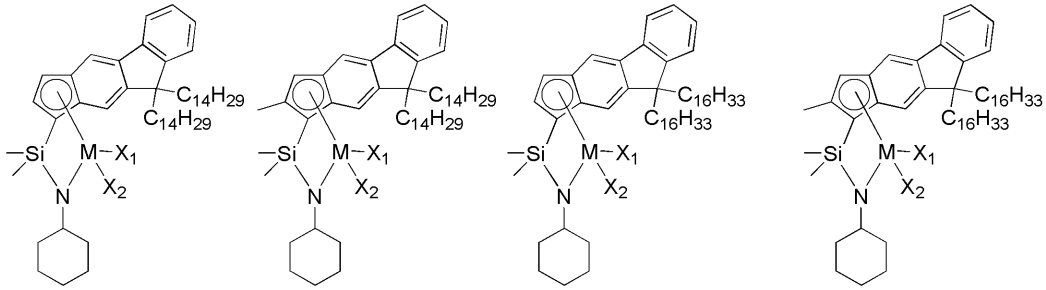
[0093]



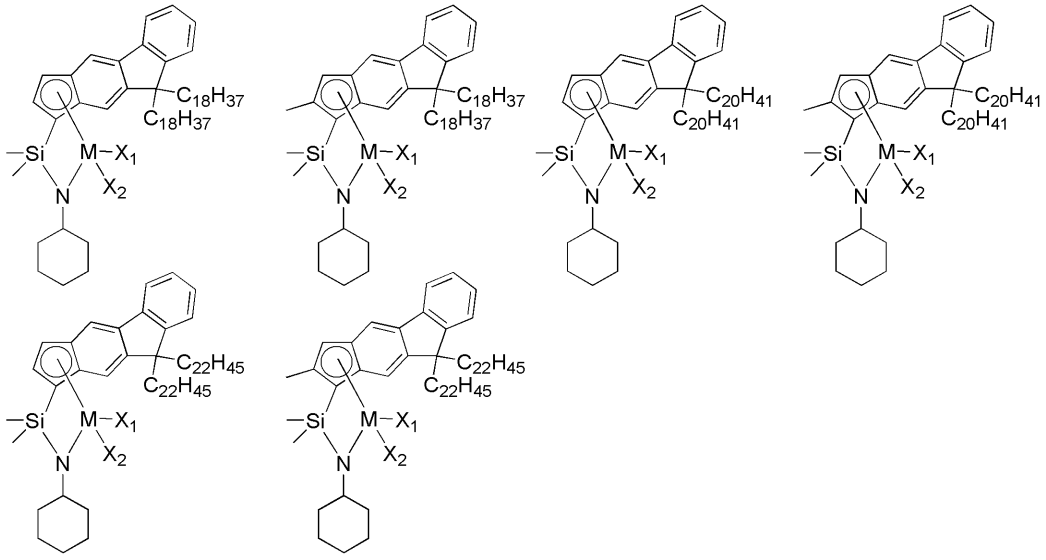
[0094]



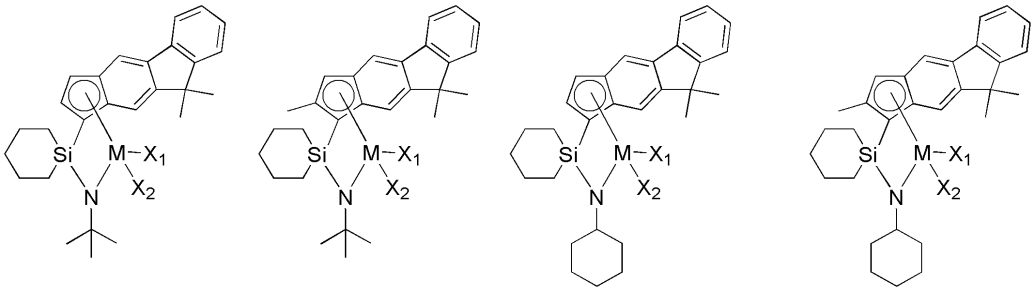
[0095]



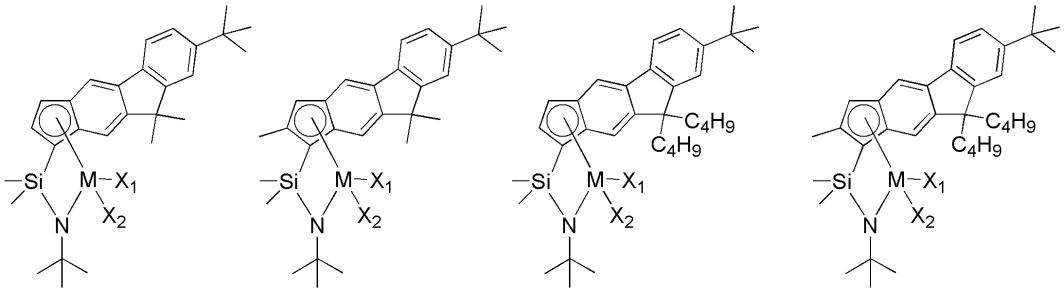
[0096]



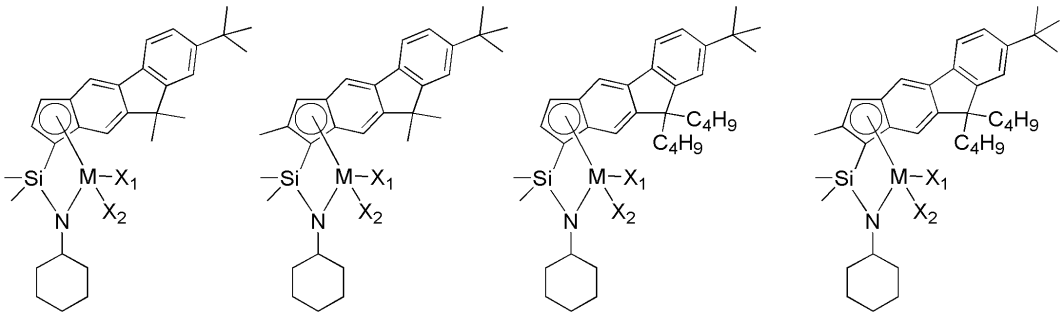
[0097]



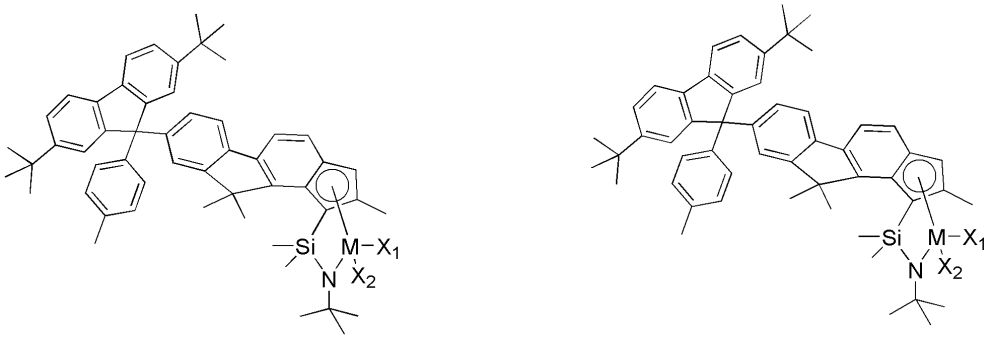
[0098]



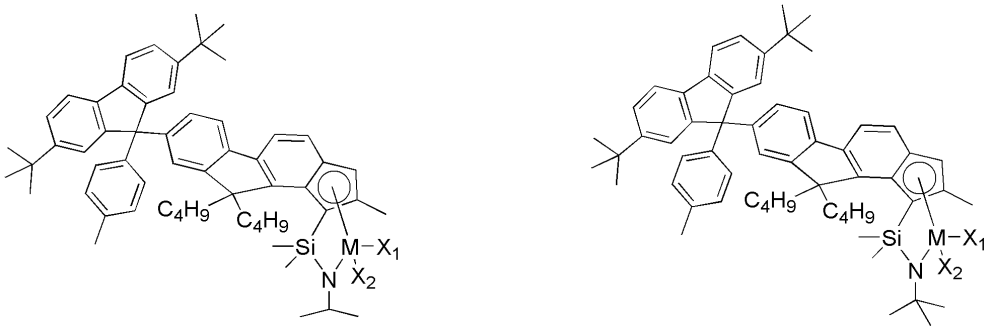
[0099]



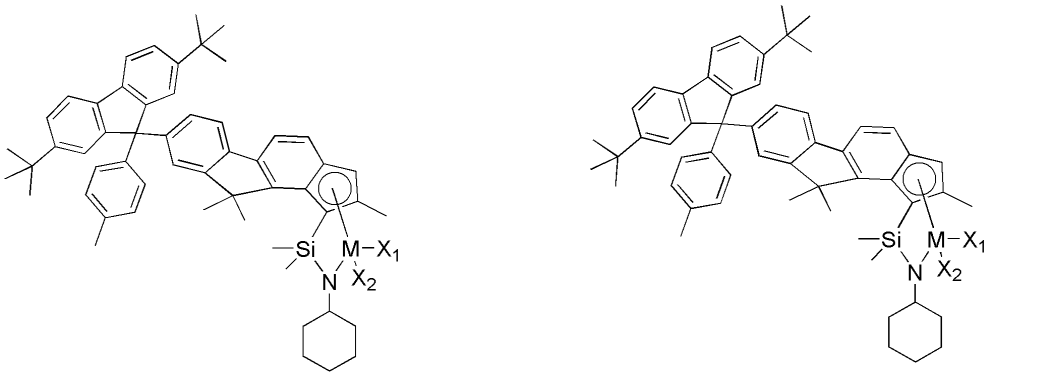
[0100]



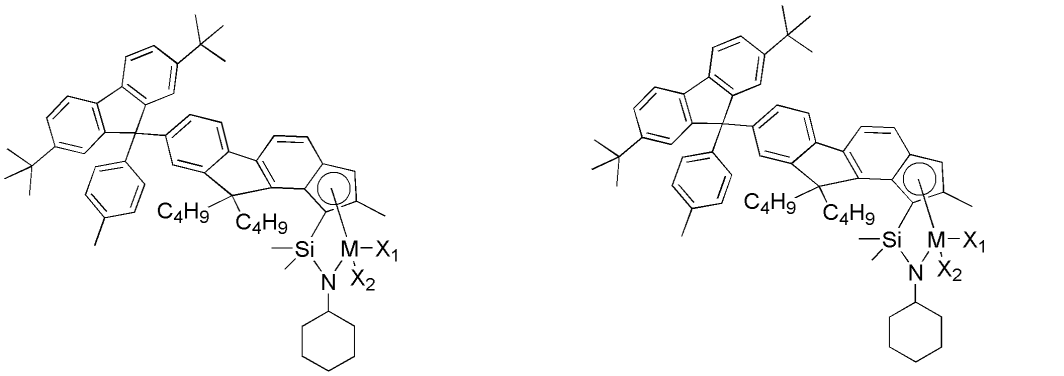
[0101]



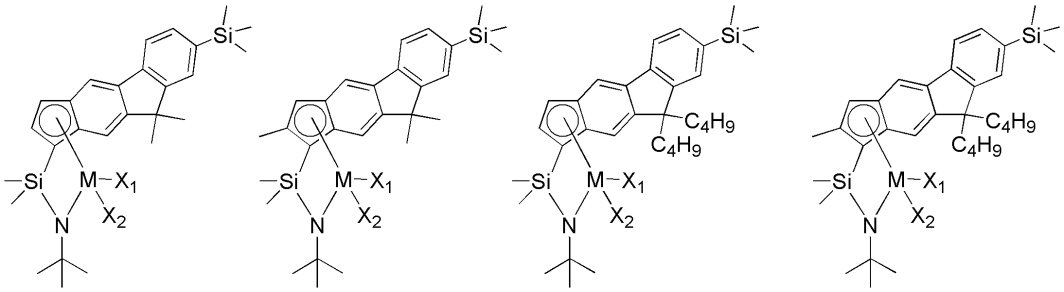
[0102]



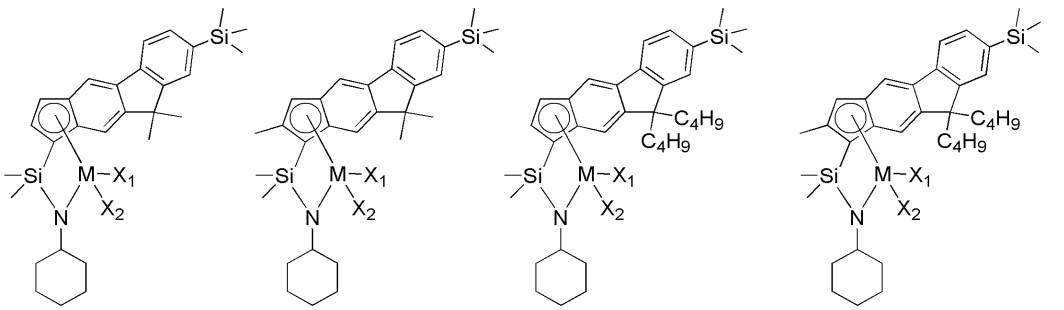
[0103]



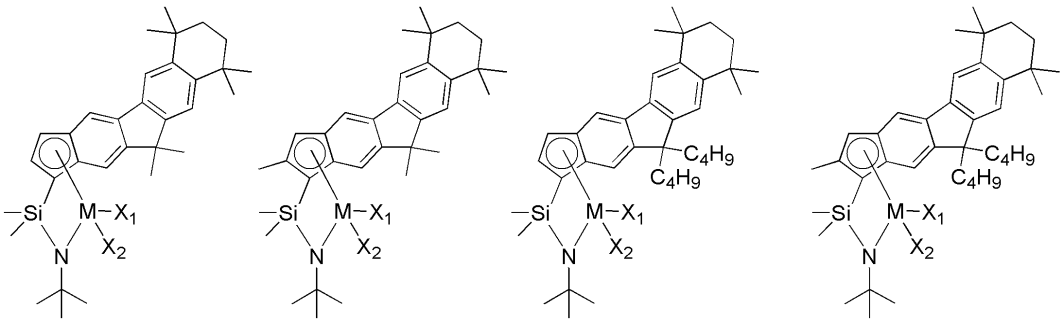
[0104]



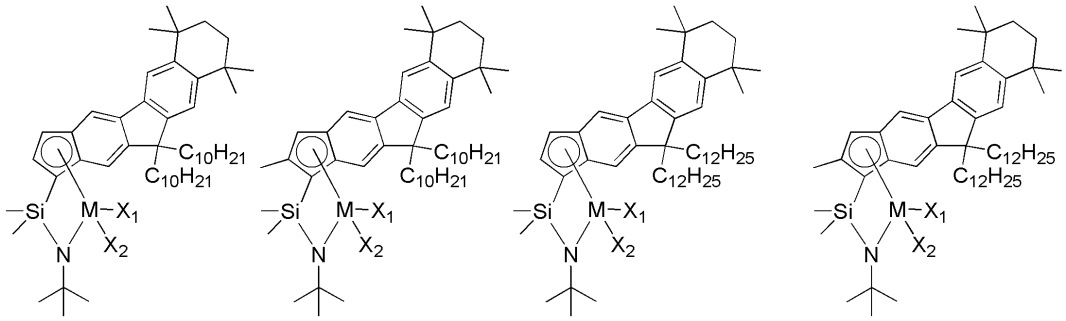
[0105]



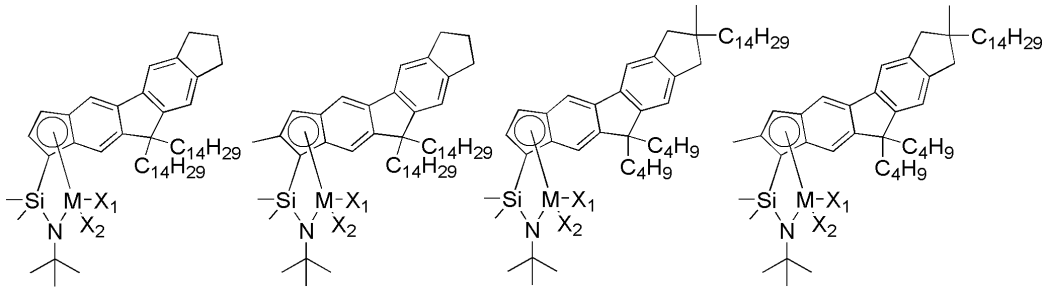
[0106]



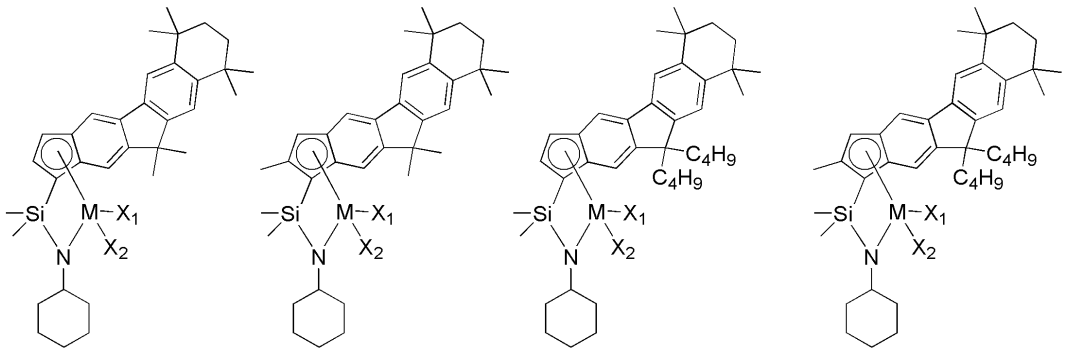
[0107]



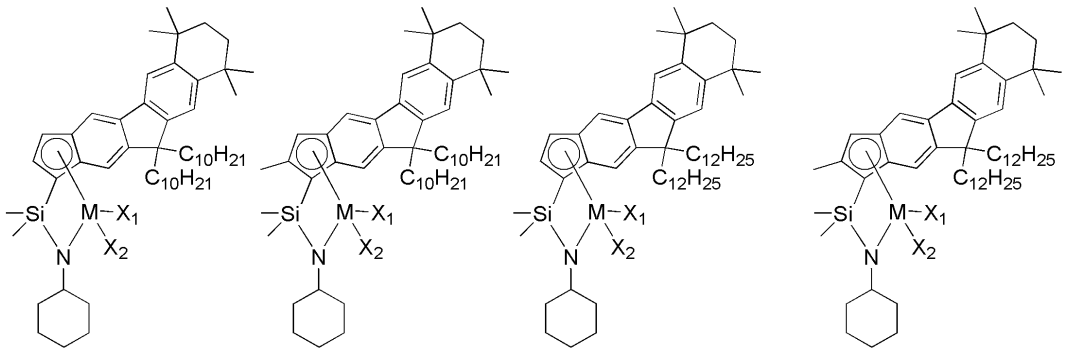
[0108]



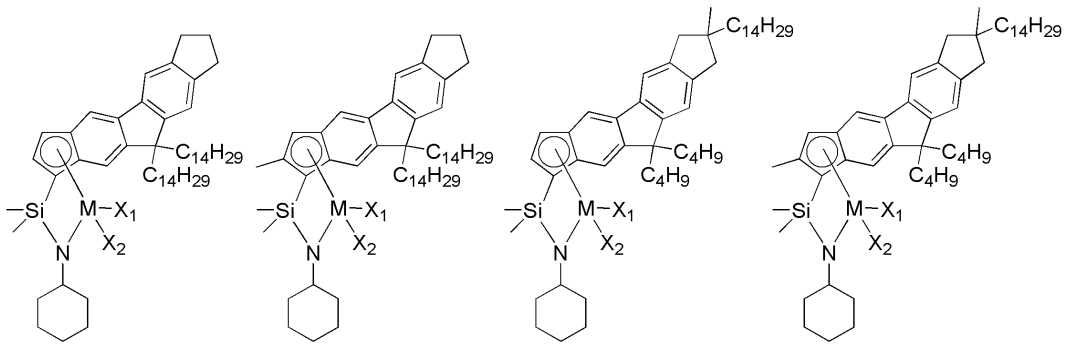
[0109]



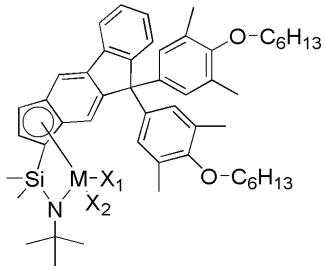
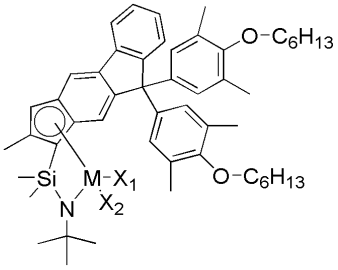
[0110]



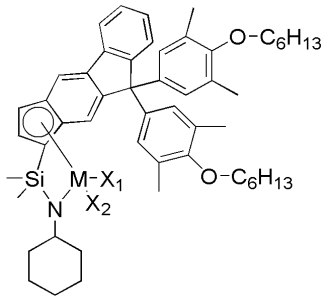
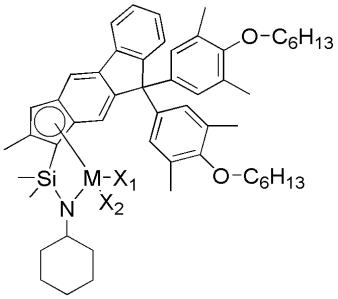
[0111]



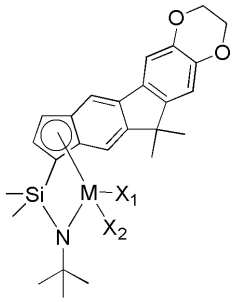
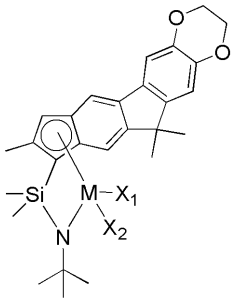
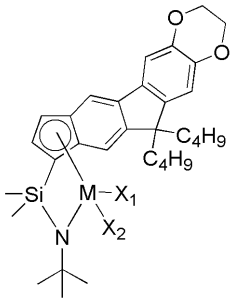
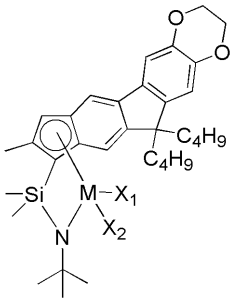
[0112]

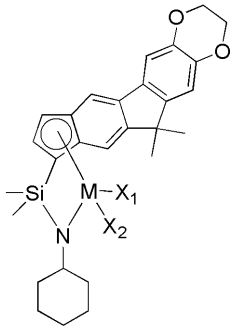
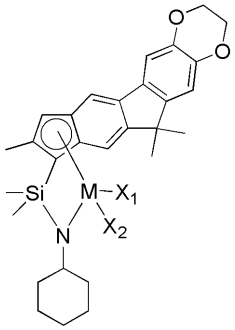
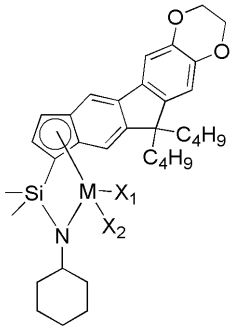
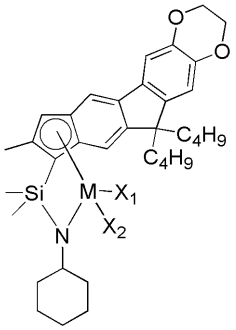
[0113]

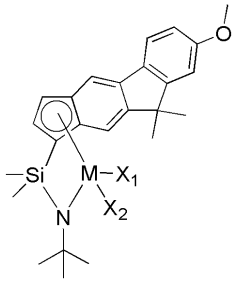
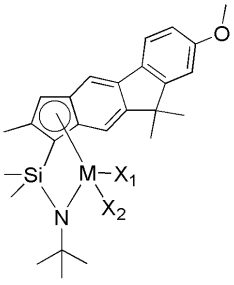
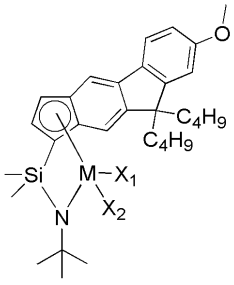
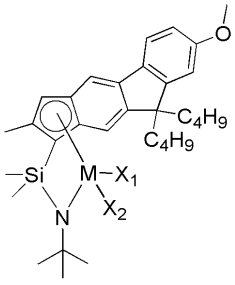
[0114]

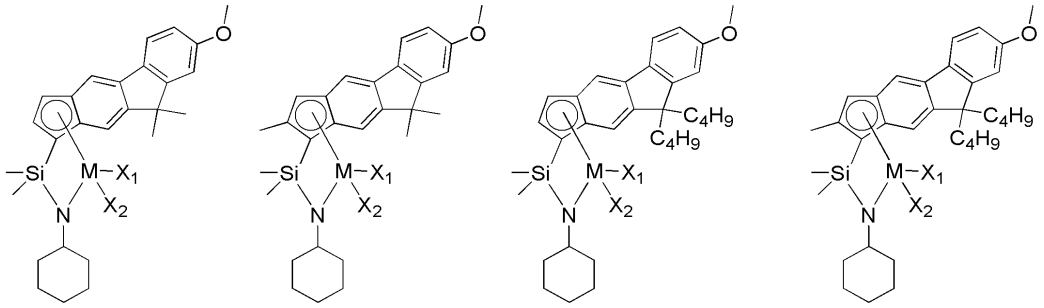
[0115]

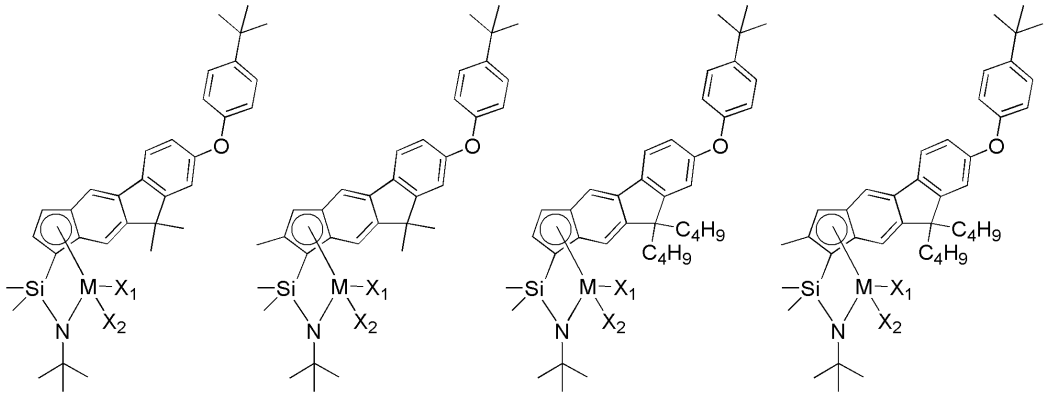
[0116]

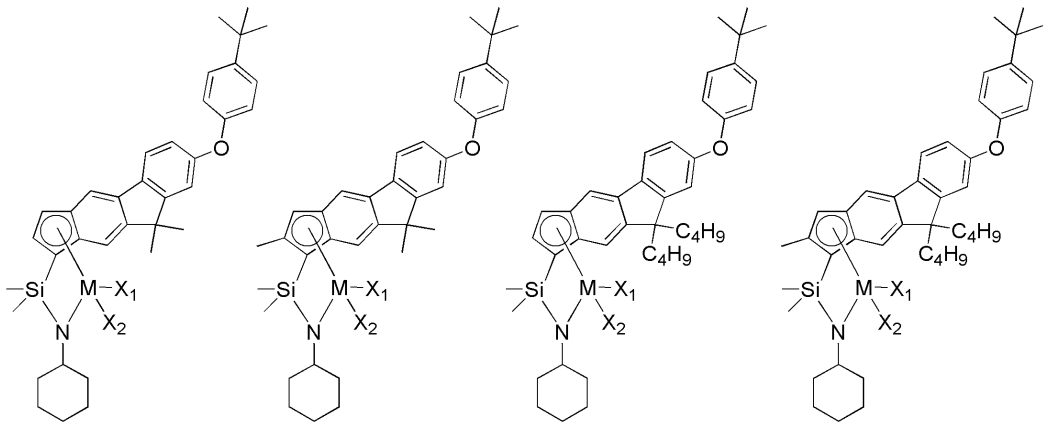
[0117]



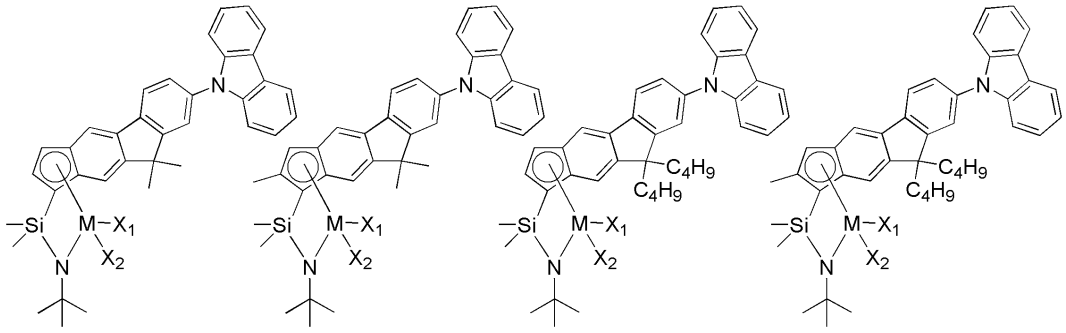
[0118]



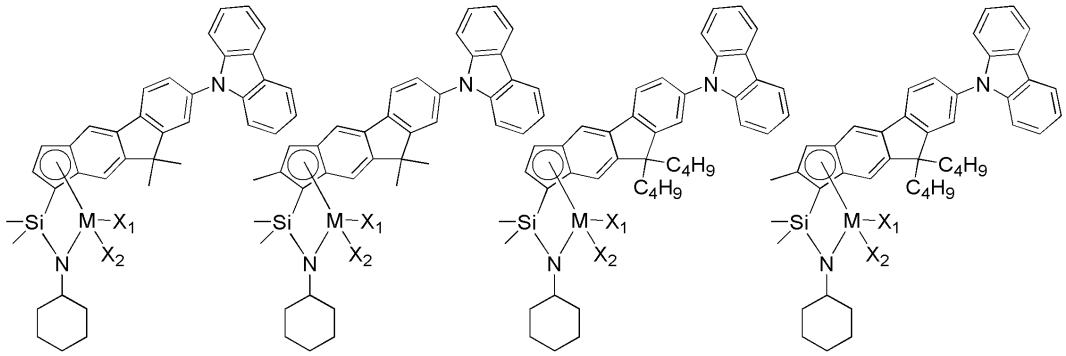
[0119]



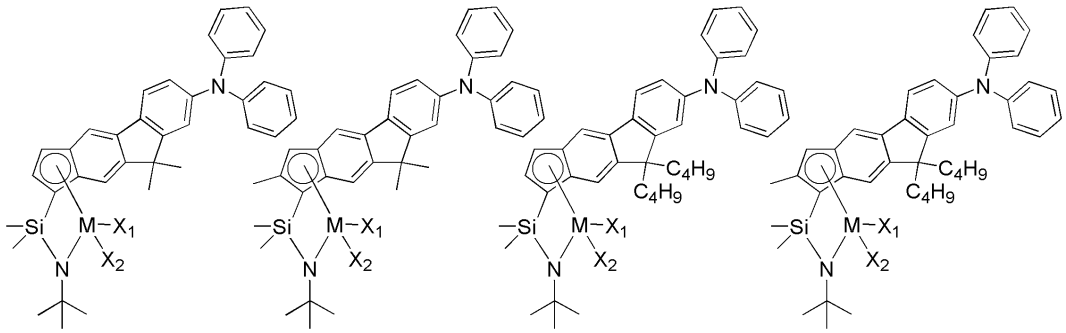
[0120]



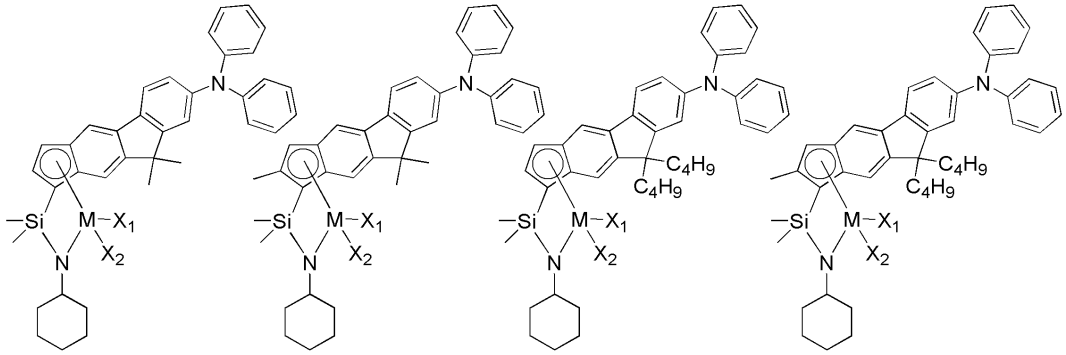
[0121]



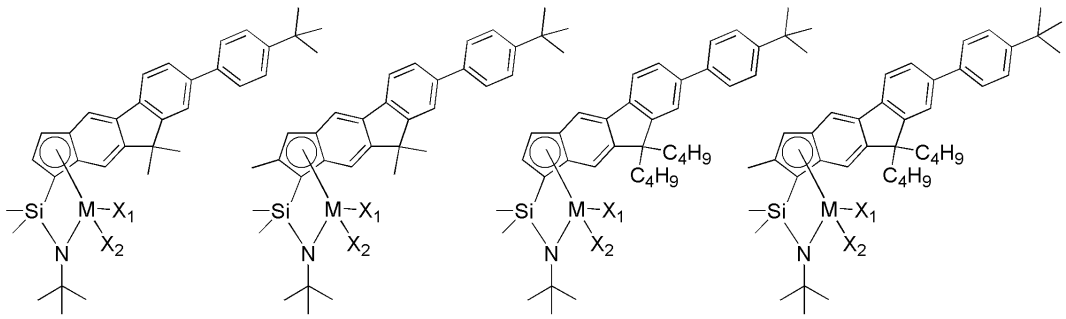
[0122]



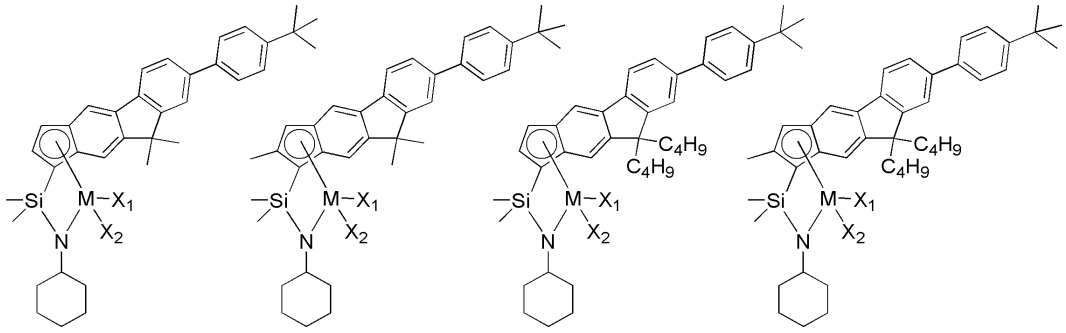
[0123]

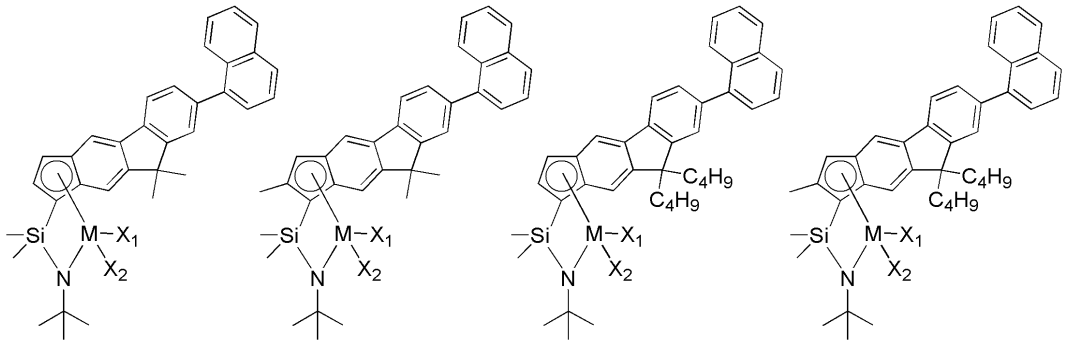


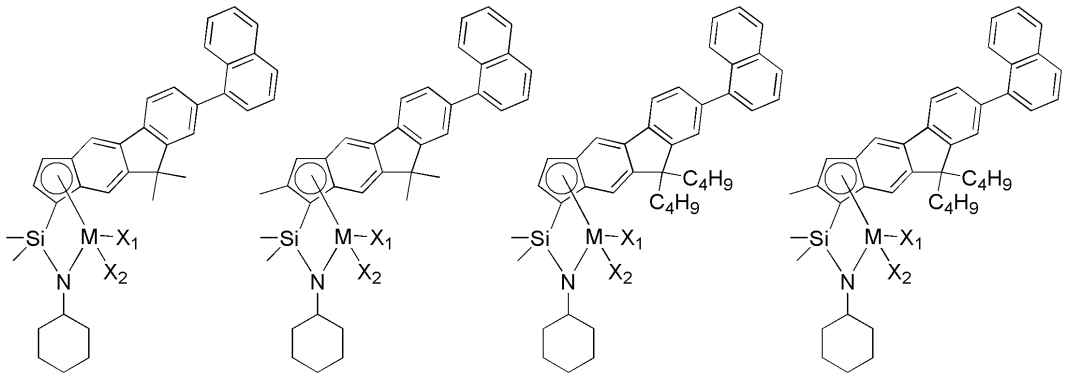
[0124]



[0125]



[0126] 

[0127] 

[0128] [상기 M은 Ti, Zr 또는 Hf이고; X_1 및 X_2는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0129] 한편, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체 제조에 사용되는 활성촉매 성분이 되기 위하여, 바람직하게는 전이금속 화합물 중의 X_1 혹은 X_2 리간드를 추출하여 중심금속을 양이온화시키면서 약한 결합력을 가진 반대이온, 즉 음이온으로 작용할 수 있는 알루미늄 화합물, 붕소 화합물, 또는 이들의 혼합물을 조촉매로서 함께 작용할 수 있다.

[0130] 즉, 상기 전이금속 촉매 조성물은 상기 화학식 1의 전이금속 화합물뿐만 아니라, 알루미늄 화합물, 붕소 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 조촉매를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0131] 본 발명에서 조촉매로 사용될 수 있는 붕소 화합물은 미국특허 제 5,198,401호에 공지된바 있으며, 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 붕소 화합물 중에서 선택 될 수 있다.

[0132] [화학식 4]

[0133] $B(R^{41})_3$

[0134] [화학식 5]

[0135] $[R^{42}]^+[B(R^{41})_4]^-$

[0136] [화학식 6]

[0137] $[(R^{43})_pZH]^+[B(R^{41})_4]^-$

[0138] [상기 화학식 4 내지 6에서, B는 붕소원자이고;

[0139] R^{41}는 페닐기이며, 상기 페닐기는 불소원자, 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C50)알킬기, 또는 불소 원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C50)알콕시기로부터 선택된 3 내지 5 개의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0140] R^{42}은 (C5-C7)방향족 라디칼 또는 (C1-C50)알킬(C6-C20)아릴 라디칼, (C6-C30)아릴C1-C50)알킬 라디칼, 예를 들

면 트리페닐메틸 라디칼이고;

[0141] Z는 질소 또는 인원자이며;

[0142] R^{43}은 (C1-C50)알킬 라디칼 또는 질소원자와 함께 2개의 (C1-C50)알킬기로 치환된 아닐리니움(Anilinium) 라디칼이고; 및 p는 2 또는 3의 정수이다.]

[0143] 상기 붕소계 조촉매의 바람직한 예로는 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레인, 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,4-트리플루오로페닐)보레인, 페닐비스(펜타플루오로페닐)보레인, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,2,4-트리플루오로페닐)보레이트, 페닐비스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트를 들 수 있다. 또한 그것들의 특정 배합예로는 페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 1,1'-디메틸페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리니움 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리니움 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리니움 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리니움 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, 디이소프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디시클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는 트리(디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 포함되고, 이 중 가장 바람직한 것은 N,N-디메틸 아닐리니움 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트 또는 트리스(펜타플루오르페닐)보레인이다.

[0144] 본 발명에서 조촉매로 사용될 수 있는 알루미늄 화합물은 화학식 7 또는 8의 알루미녹산 화합물, 화학식 9의 유기알루미늄 화합물 또는 화학식 10 또는 화학식 11의 유기알루미늄 옥사이드 화합물로부터 선택된다.

[0145] [화학식 7]

[0146] $(-Al(R^{51})-O-)_m$

[0147] [화학식 8]

[0148] $(R^{51})_2Al-(-O(R^{51})-)_q-(R^{51})_2$

[0149] [화학식 9]

[0150] $(R^{52})_rAl(E)_{3-r}$

[0151] [화학식 10]

[0152] $(R^{53})_2AlOR^{1454}$

[0153] [화학식 11]

[0154] $R^{53}Al(OR^{54})_2$

[0155] [상기 화학식 7 내지 11에서, R^{51}은 (C1-C50)알킬기로서, 바람직하게는 메틸기 또는 이소부틸기이고, m과 q는 각각 5 내지 20의 정수이고; R^{52} 및 R^{53} 는 각각 (C1-C50)알킬기이고; E는 수소원자 또는 할로겐원자; r은 1 내지 3의 정수이고; R^{54}은 (C1-C50)알킬기 또는 (C6-C30)아릴기이다.]

[0156] 상기 알루미늄 화합물로 사용할 수 있는 구체적인 예로서, 알루미녹산 화합물로서 메틸알루미녹산, 개량메틸알루미녹산, 테트라이소부틸알루미녹산이 있고; 유기알루미늄 화합물의 예로서 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 및 트리헥실알루미늄을 포함하는 트리알킬알루미늄; 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드, 및 디헥실알루미늄클로라이드를 포함하는 디알킬알루미늄클로라이드; 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드, 및 헥실알루미늄디클로라이드를 포함하는 알킬알루미늄디클로라이드; 디메틸알루미늄히드리드, 디에틸알루미늄히드리드, 디프로필알루미늄히드리드, 디이소부틸알루미늄히드리드 및 디헥실알루미늄히드리드를 포함하는 디알킬알루미늄히드라이드를 들 수 있으며, 바람직하게는 트리알킬알루미늄, 보다 바람직하게는 트리에틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄이다.

[0157] 상기 주촉매와 조촉매를 모두 포함하는 전이금속 촉매 조성물에서, 주촉매인 전이금속 화합물과 조촉매 간의 비율의 바람직한 범위는 전이금속(M): 붕소원자(B): 알루미늄원자(Al)의 몰비 기준으로 1: 0~100: 1~2,000 이고, 보다 바람직하게는 1: 0.5~5: 10~500 이다. 상기 비율로 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체 제조가 가능하며, 반응의 순도에 따라 비율의 범위가 달라지게 된다.

[0158] 상기 전이금속 촉매 조성물을 이용한 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체의 제조방법은 적절한 유기용매의 존재 하에 상기의 전이금속 촉매, 조촉매, 및 에틸렌, α-올레핀 공단량체 및 디엔 단량체를 접촉시켜 진행될 수 있다. 이 때 전이금속 화합물(주촉매)과 조촉매 성분은 별도로 반응기 내에 투입하거나 또는 각 성분을 미리 혼합하여 반응기에 투입할 수 있으며, 투입 순서, 온도 또는 농도 등의 혼합조건은 별도의 제한이 없다.

[0159] 상기 제조방법에 사용될 수 있는 바람직한 유기용매는 (C3-C20) 탄화수소이며, 그 구체적인 예로는 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다.

[0160] 본 발명에 의하여 제조된 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체는 전체 공중합체의 무니점도(ASTM D1646-94, ML1+4@125 ℃)가 1 내지 250이고, 에틸렌 함량이 30 내지 85중량%, 디엔 함량이 1 내지 15 중량% 및 α-올레핀이 나머지 함량으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0161] 구체적으로 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체 제조시, 반응기 내의 압력은 1 ~ 1000 기압이며, 더욱 바람직하게는 6 ~ 150기압일 수 있다. 또한 중합반응 온도는 25℃ ~ 200℃ 사이에서, 바람직하기로는 50℃ ~ 180℃에서 행해지는 것이 효과적이다.

[0162] 본 발명에서 사용되는 α-올레핀 공단량체로서 직쇄 또는 분쇄의 C3~C18의 α-올레핀, C5~C20의 시클로올레핀, 스티렌 또는 스티렌의 유도체를 사용할 수 있으며, 직쇄 또는 분쇄의 C3~C18의 α-올레핀의 바람직한 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 등이 있으며, C5~C20의 시클로올레핀의 바람직한 예로는 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보넨(Norbonene), 페닐노보넨 등이 있으며, 스티렌 또는 스티렌의 유도체의 바람직한 예로는 스티렌(styrene), 알파-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 3-클로로메틸스티렌 등이 있다.

[0163] 본 발명에서 사용되는 디엔 단량체는 이중 결합이 2개인 것으로서, 직쇄 또는 분쇄의 C4~C20의 디올레핀(Diolefin) 또는 C5~C20의 시클로디올레핀을 사용할 수 있고, 직쇄 또는 분쇄의 C4~C20의 디올레핀(Diolefin)의 바람직한 예로는 1,3-부타디엔, 1,4-펜타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,5-헵타디엔, 1,6-헵타디엔, 1,6-옥타디엔, ,1,7-옥타디엔, 1,7-노나디엔, 1,8-노나디엔, 1,8-데카디엔, 1,9-데카디엔, 1,12-테트라데카디엔, 1,13-테트라데카디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 3-메틸-1,5-헥사디엔, 3-에틸-1,4-헥사디엔, 3-에틸-1,5-헥사디엔, 3,3-디메틸-1,4-헥사디엔, 3,3-디메틸-1,5-헥사디엔 등이 있으며, C5~C20의 시클로디올레핀의 바람직한 예로는 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 5-비닐-2-노보넨, 2,5-노르보나디엔(Norbornadiene), 7-메틸-2,5-노보나디엔, 7-에틸-2,5-노보나디엔, 7-프로필-2,5-노보나디엔, 7-부틸-2,5-노보나디엔, 7-페닐-2,5-노보나디엔, 7-헥실-2,5-노보나디엔, 7,7-디메틸-2,5-노보나디엔, 7-메틸-7-에틸-2,5-노보나디엔, 7-클로로-2,5-노보나디엔, 7-브로모-2,5-노보나디엔, 7-플루오로-2,5-노보나디엔, 7,7-디클로로-2,5-노보나디엔, 1-메틸-2,5-노보나디엔, 1-에틸-2,5-노보나디엔, 1-프로필-2,5-노보나디엔, 1-부틸-2,5-노보나디엔, 1-클로로-2,5-노보나디엔, 1-브로모-2,5-노보나디엔, 5-이소프로필-2-노보넨, 5-비닐리덴-2-노르보넨(VNB), 5-메틸렌-2-노르보넨(MNB), 5-에틸리덴-2-노르보넨(ENB) 등이 있다.

[0164] 상기한 바와 같이, 본 발명의 촉매를 사용하면 에틸렌/프로필렌/디엔(EPDM) 엘라스토머를 훌륭하게 제조 할 수 있다. 특히 고가의 디엔의 주입이 용이하여 경제적인 방법으로 무니점도(ASTM D1646-94, ML1+4@125 ℃)가 1 내지 250, 바람직하게는 10 내지 200으로 조절된 EPDM 제품을 쉽게 제조할 수 있는 특징을 가지고 있다.

[0165] 그리고 본 발명에 따른 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체 제조시 분자량을 조절하기 위해 수소를 분자량조절제로 사용할 수 있다.

[0166] 일반적으로 용액중합이 상기와 같은 고온에서 실시할 경우, 온도상승에 따라 촉매의 변형이나 열화가 발생하여 촉매의 활성이 낮아지게 되어 원하는 물성의 중합체를 수득하기 어려우나, 본 발명에서 제시된 촉매 조성물은 중합반응기 내에서 균일한 형태로 존재하기 때문에 해당 중합체의 용융점 이상의 온도에서 실시하는 용액중합공정에 적용하는 것이 바람직하다. 그러나 미국특허 제4,752,597호에 개시된 바와 같이 다공성 금속옥사이드 지지체에 상기 전이금속 화합물 및 조촉매를 지지시켜 비균일 촉매계로서 슬러리 중합이나 기상 중합 공정에 이용될 수도 있다.

발명의 효과

[0167] 본 발명에 따른 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체를 제조하는 방법은 사이클로펜타[b]플루오레닐(cyclopenta[b]fluorenyl)기에 기초한 전이금속 화합물을 중합 촉매로 사용하고 있어 고온(120℃ 이상)중합 조건에서 디엔의 함량이 높고, 전환률이 높으며, 무늬점도가 높은 에틸렌 - α-올레핀 - 디엔 공중합체을 높은 수율로 제조할 수 있다. 또한 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물은 합성 수율이 높고 경제적인 방법으로 용이하게 제조할 수 있으며, 또한 촉매의 열적 안정성이 뛰어나 고온에서도 높은 촉매활성을 유지하면서 다른 올레핀류와의 공중합 반응성이 좋고 고분자량의 중합체를 높은 수율로 제조할 수 있기 때문에 이미 알려진 메탈로센 및 비메탈로센계 단일활성점 촉매에 비해 상업적인 실용성이 높다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0168] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범주가 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0169] 별도로 언급되는 경우를 제외하고 모든 리간드 및 촉매 합성 실험은 질소 분위기 하에서 표준 슐렝크 (Schlenk) 또는 글로브박스 기술을 사용하여 수행되었으며 반응에 사용되는 유기용매는 나트륨금속과 벤조페논 하에서 환류시켜 수분을 제거하여 사용직전 증류하여 사용하였다. 합성된 리간드 및 촉매의 ^{1}H-NMR 분석은 상온에서 Brucker 500 MHz을 사용하여 수행하였다.

[0170] 중합용매인 노말헵탄은 분자체5A와 활성알루미나가 충진된 관을 통과시키고 고순도의 질소로 버블링시켜 수분, 산소 및 기타 촉매독 물질을 충분히 제거시킨 후 사용하였다. 중합된 중합체는 아래에 설명된 방법에 의하여 분석되었다.

[0171] 1. 용융흐름지수 (MI)

[0172] ASTM D 2839에 의거하여 측정하였다.

[0173] 2. 밀도

[0174] ASTM D 1505에 의거, 밀도구배관을 사용하여 측정하였다.

[0175] 3. 융용점 (Tm) 분석

[0176] Dupont DSC2910을 이용하여 질소분위기 하에서 10℃/min의 속도로 2nd 가열조건에서 측정하였다.

[0177] 4. 분자량 및 분자량분포

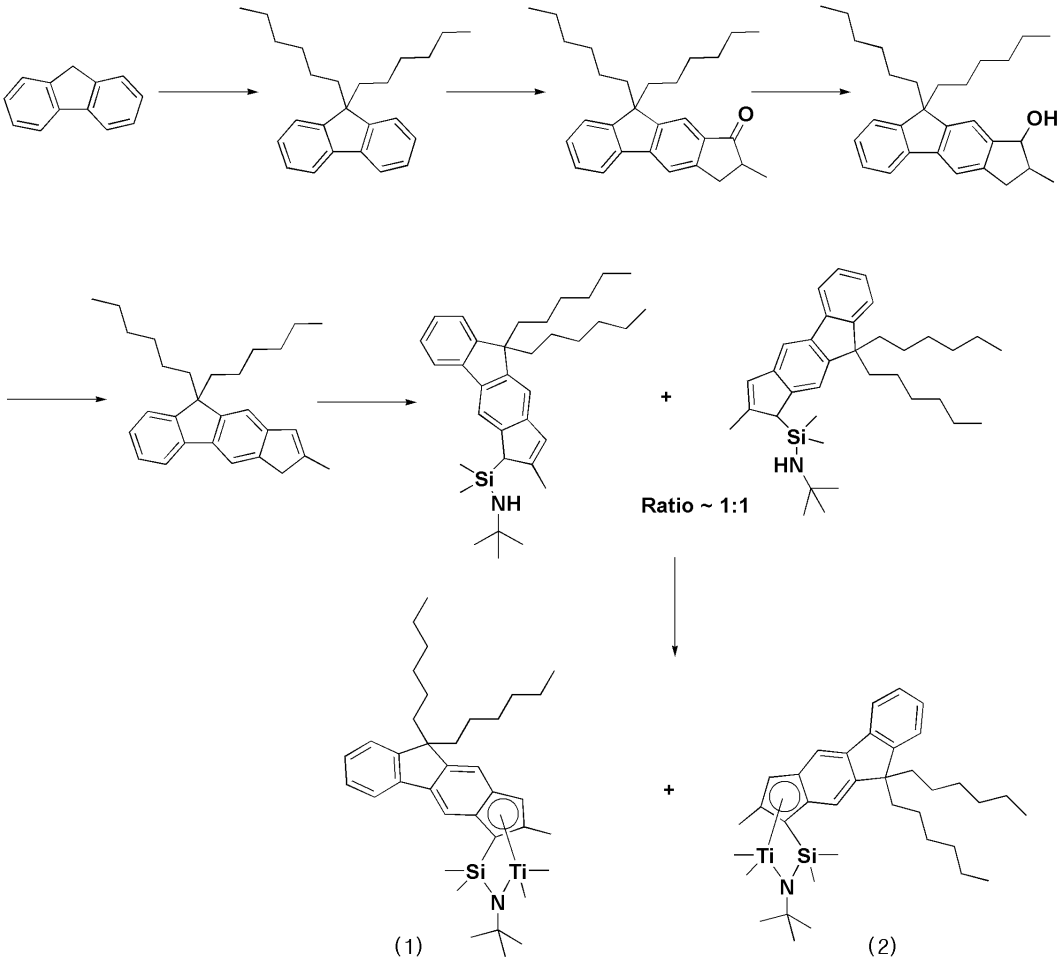
[0178] PL Mixed-BX2+preCol이 장착된 PL210 GPC를 이용하여 135℃에서 1.0mL/min의 속도로 1,2,3-트리클로로벤젠 용매 하에서 측정하였으며, PL 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 분자량을 보정하였다.

[0179] 5. 공중합체 중의 α-올레핀 함량 (중량%)

[0180] Bruker DRX500 핵자기공명분광기를 이용하여 125MHz에서 1,2,4 트리클로로벤젠/C_6D_6 (7/3 중량분율) 혼합용매를 사용하여 120℃에서 ^{13}C-NMR 모드로 측정하였다. (참고문헌: Randal, J. C. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1980**, *C29*, 201)

[0181] EPDM 중합체의 에틸렌과 α-올레핀의 비율 및 디엔의 함량은 적외선 분광기를 이용하여 정량화 하였다.

[0182] **[제조예 1] 착물 1과 착물 2의 혼합물 제조**



[0183]

[0184] **9,9-디헥실-9H-플루오렌(9,9-dihexyl-9H-fluorene)의 제조**

[0185] 2000 mL 둥근 플라스크에 9H-플루오렌(9H-fluorene) (50g, 300.1mmol), 포타슘 tert-부톡사이드(potassium t-butoxide) (77.0g, 721.9mmol)를 넣고 DMSO 700 mL를 천천히 주입한다. 질소분위기하에 1-브로모헥산 (119g, 721.9 mmol)을 dropping funnel에 넣어 천천히 떨어뜨린다. 상온에서 24시간 동안 교반한 후 증류수 500 mL를 첨가하여 반응을 종결시킨 다음 n-헥산으로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그라피관을 이용하여 n-헥산으로 정제하여 건조한 후 장시간 상온에서 보관하면 고형분인 9,9-디헥실-9H-플루오렌 90.0g (수율72.40%)을 수득하였다.

[0186] ^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$, ppm): δ= 0.625-0.628(m, 4H), 0.759-0.785(m, 6H), 1.050-1.125(m, 12H), 1.953-1.983(t, 4H), 7.293-7.340(m, 6H), 7.706-7.720(d, 2H)

[0187] **9,9-디헥실-2-메틸-2,3-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1(9H)-온의 제조**

[0188] 2000 mL 둥근 플라스크에 9,9-디헥실-9H-플루오렌 (79g, 236.2mmol), 2-브로모-2-메틸프로파노일 브로마이드(2-bromo-2-methylpropanoyl bromide) (54.3g, 236.2mmol)를 넣고 카본 디설파이드(carbon disulfide) 600 mL

를 넣어 용해시킨 후 얼음물로 반응기를 냉각시킨다. 알루미늄 트리클로라이드(aluminum trichloride) (78.7g, 590.4 mmol)을 질소분위기하에 2시간에 걸쳐 10번으로 나누어 천천히 주입한다. 그리고 상온에서 8시간 동안 교반한 후 증류수 500 mL를 첨가하여 반응을 종결시킨다음 증류수 500 mL로 3번 동안 씻어준다. 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 건조하면 점성 높은 오일형태의 9,9-디헥실-2-메틸-2,3-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1(9H)-온 89.0g (수율 93.6%)을 수득하였다.

[0189] ^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$, ppm): δ= 0.601-0.627(m, 4H), 0.741-0.774(m, 6H), 1.000-1.126(m, 12H), 1.366-1.380(d, 3H), 1.961-2.202(m, 4H), 2.789-2.801(d, 2H), 3.445-3.498(m, 1H), 7,375-7.383(m, 3H), 7.731(s, 2H), 7.764-7.779(d, 1H)

[0190] **9,9-디헥실-2-메틸-1,2,3,9-테트라하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-올의 제조**

[0191] 1000 mL 둥근 플라스크에 9,9-디헥실-2-메틸-2,3-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1(9H)-온 (85g, 211.1mmol)을 THF 400mL와 에탄올 400mL로 녹인다음 교반 시킨다. 소디움 보로하이드라이드($NaBH_4$) (10g, 265.0mmol)를 5번에 나누어 반응물에 넣고 12시간동안 교반한다. 용매를 모두 제거한다음 에틸아세테이트에 녹여 물로 3번 씻어준다. 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 건조하면 점성 높은 오일형태의 9-디헥실-2-메틸-1,2,3,9-테트라하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-올 82.0g (수율 96.0%)을 수득하였다(2개의 이성질체 존재).

[0192] ^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$, ppm): δ= 0.628-0.631(m, 8H), 0.762-0.788(m, 12H), 1.109-1.136(m, 24H), 1.198-1.212(d, 3H), 1.314-1.327(d, 3H), 1.522-1.535(d, 1H), 1.830-1.846(d, 1H), 1.956-1.963(m, 8H), 2.323-2.352(m, 1H), 2.525-2.572(m, 1H), 2.628-2.655(m, 1H), 2.733-2.779(m, 1H), 3.011-3.057(m, 1H), 3.164-3.210(m, 1H), 4.783-4.812(t, 1H), 5.052-5.077(t, 1H), 7,289-7.380(m, 8H), 7.525(s, 1H), 7.558(s, 1H), 7.672-7.685(d, 2H)

[0193] **9,9-디헥실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌의 제조**

[0194] 500 mL 둥근 플라스크에 9-디헥실-2-메틸-1,2,3,9-테트라하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-올 80g (197.7 mmol)과 파라톨루엔 설포닉산 (0.2g)을 톨루엔 320 mL에 녹인후 Dean-Stark를 설치하여 환류시키면서 물을 완벽하게 제거하였다. 상온으로 냉각시킨 후 염화 암모늄 수용액 (150 mL)과 200 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그라피관을 이용하여 9,9-디헥실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌 74.0g(수율 96.8%)을 수득하였다

[0195] ^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$, ppm): δ= 0.611-0.671(m, 4H), 0.755-0.784(m, 6H), 1.041-1.140(m, 12H), 1.943-1.976(m, 4H), 2.200(s, 3H), 3.373(s, 2H), 6.556(s, 1H), 7.208-7.381(m, 4H), 7.653-7.668(d, 1H), 7.700(s, 1H)

[0196] **N-tert-부틸-1-(9,9-헥실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민(N-tert-butyl-1-(9,9-dihexyl-2-methyl-3,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-3-yl)-1,1-dimethylsilanamine)과 N-tert-부틸-1-(9,9-헥실-2-메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민(N-tert-butyl-1-(9,9-dihexyl-2-methyl-1,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-1-yl)-1,1-dimethylsilanamine)의 제조**

[0197] 500 mL 둥근 플라스크에 9,9-디헥실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌 (40.0g, 103.5 mmol)을 디에틸에테르 320 mL로 녹인 후 -78℃로 온도를 내린다음 노르말부틸리튬 (2.5M 헥산용액, 42 mL)을 서서히 주입한 후 상온에서 12시간 동안 교반시킨다. 진공으로 휘발물질을 제거한 후 n-헥산 350 mL 첨가하여 반응기 온도를 -78℃로 내린 다음 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane) (40g)을 첨가한다. 다시 상온으로 온도를 올려 24시간동안 교반한 다음 염을 필터하여 제거한다. 그리고 진공으로 휘발물질을 제거한다. 생성물을 다시 500mL 둥근플라스크에 넣고 디에틸에테르 320 mL로 녹인 후 -78℃로 온도를 내린 후 tert-부틸아민(22.7g, 310.4 mmol)을 첨가한다. 상온으로 온도를 올려 12시간동안 교반한 다음 휘발물질을 진공으로 완전히 제거한다. 그리

고 n-헥산 200 mL를 넣어 녹여서 염을 필터하여 제거한다. 용매를 제거하면 점성이 높은 N-tert-부틸-1-(9,9-헥실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민과 N-tert-부틸-1-(9,9-헥실-2-메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민의 혼합물(비율=~1:1) 48g(수율 88.9%)을 얻었다.

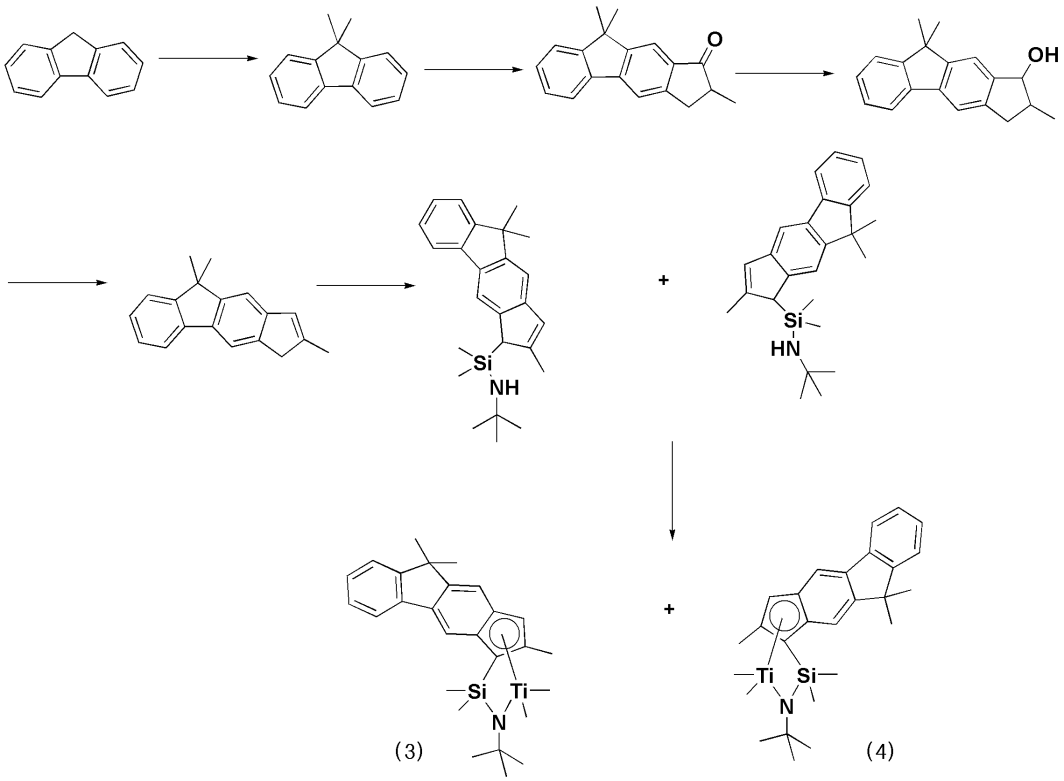
[0198] ^{1}H-NMR (500MHz, C_6D_6, ppm): δ= 0.132(s, 3H), 0.177-0.198(d, 6H), 0.270(s, 3H), 0.804-0.879(m, 12H), 0.973-1.295(m, 50H), 2.170-2.348(m, 14H), 3.398-3.428(d, 2H), 6.745(s, 2H), 7.337-7.434(m, 6H), 7.518-7.908(m, 6H)

[0199] **(t-부틸아미도)디메틸(9,9-헥실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)실란티타늄(IV)디메틸(착물 1)과 (t-부틸아미도)디메틸(9,9-헥실-2-메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)실란티타늄(IV) 디메틸(착물 2)의 제조**

[0200] 250 ml 둥근 플라스크에 N-tert-부틸-1-(9,9-헥실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민과 N-tert-부틸-1-(9,9-헥실-2-메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민의 혼합물(비율=~1:1) (8.64g, 16.75 mmol)을 디에틸에테르 130 mL로 녹인 후 -78℃로 온도를 내린 다음 메틸리튬 (1.5M 디에틸에테르 용액, 49.4 mL)를 천천히 주입한다. 온도를 상온으로 올려서 12시간동안 교반하여 리튬염을 만들어 놓는다. 그리고 드라이 박스에서 500mL 둥근플라스크에 $TiCl_4$ (16.75 mmol)과 무수 노말헥산 150mL를 넣고 다시 -78℃로 온도를 내린 후 미리 만들어 놓은 리튬염을 천천히 첨가한다. 다시 상온으로 온도를 올려 4시간동안 교반시킨 후 진공을 걸어서 용매를 제거하고 노말헥산에 녹여서 여과해 여액을 추출하였다. 다시 진공으로 용매를 제거하여 고형분의 착물 1과 착물 2의 혼합물(거의 1:1의 비율임) 8.1g을 얻었다.

[0201] ^{1}H-NMR (500MHz, C_6D_6, ppm): δ= 0.079-0.091(d, 6H), 0.623-0.645(d, 6H), 0.813-1.336(m, 56H), 1.601-1.619(d, 18H), 2.071-2.514(m, 14H), 7.025-7.035(d, 2H), 7.330-8.099(m, 12H)

[0202] **[제조예 2] 착물 3과 착물 4의 혼합물 제조**



[0203]

[0204] **9,9-디메틸-9H-플루오렌(9,9-dimethyl-9H-fluorene)의 제조**

[0205] 2000 mL 둥근 플라스크에 9H-플루오렌(9H-fluorene) (50g, 300.1mmol), 포타슘 tert-부톡사이드(potassium t-butoxide) (77.0g, 721.9mmol)를 넣고 DMSO 700 mL를 천천히 주입한다. 질소분위기하에서 반응기 온도를 10℃ 이하로 유지하면서 요오드메탄(113.5g, 800 mmol)을 dropping funnel에 넣어 천천히 떨어뜨린다. 상온에서 24시간 동안 교반한 후 증류수 500 mL를 첨가하여 반응을 종결시킨 다음 n-헥산으로 추출하여 모아서 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그라피관을 이용하여 n-헥산으로 정제하여 건조하여 백색 고분인 9,9-디메틸-9H-플루오렌 47.5g (수율81.50%)을 수득하였다.

[0206] ^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$, ppm): δ= 1.547(s, 6H), 7.368-7.393(t, 4H), 7.488-7.499(d, 2H), 7.777-7.791(d, 2H)

[0207] **2,9,9-트리메틸-2,3-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1(9H)-온(2,9,9-trimethyl-2,3-dihydrocyclopenta[b]fluoren-1(9H)-one)의 제조**

[0208] 2000 mL 둥근 플라스크에 9,9-디메틸-9H-플루오렌(50g, 257.4mmol), 2-브로모-2-메틸프로파노일 브로마이드(2-bromo-2-methylpropanoyl bromide) (61.0g, 265.1mmol)를 넣고 카본 디설파이드(carbon disulfide) 700 mL를 넣어 용해시킨 후 얼음물로 반응기를 냉각시킨다. 알루미늄 트리클로라이드(aluminum trichloride) (85.8g, 643.4 mmol)을 질소분위기하에 2시간에 걸쳐 10번으로 나누어 천천히 주입한다. 그리고 상온에서 8시간 동안 교반한 후 증류수 500 mL를 첨가하여 반응을 종결시킨다음 염화메틸 500 mL를 추가하여 희석하고 증류수 500 mL로 3번 동안 씻어준다. 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 건조하고 염화메틸과 메탄올을 사용하여 재결정하면 백색 고형분인 2,9,9-트리메틸-2,3-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1(9H)-온 64.0 (수율 94.8 %)을 수득하였다.

[0209] ^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$, ppm): δ= 1.354-1.369(d, 3H), 1.517(s, 6H), 2.784-2.811(d, 2H), 3.444-3.496(m, 1H), 7.376-7.429(m, 2H), 7,471-7.485(d, 2H), 7.763(s, 1H), 7.795-7.808(d, 2H), 7.832(s, 1H)

[0210] **2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌 (2,9,9-trimethyl-3,9-dihydrocyclopenta[b]fluorene)의 제조**

[0211] 1000 mL 둥근 플라스크에 2,9,9-트리메틸-2,3-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1(9H)-온 (50g, 190.6 mmol)을 THF 400mL와 에탄올 400mL로 녹인다음 교반 시킨다. 소디움 보로하이드라이드($NaBH_4$) (9.4, 247.8mmol)를 5번에 나누어 반응물에 넣고 12시간동안 교반한다. 용매를 모두 제거한 다음 에틸아세테이트에 녹여 물로 3번 씻어준다. 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한다. 건조된 반응물을 톨루엔 320 mL에 녹 인 후 500 mL 둥근 플라스크에 넣고 파라톨루엔 설포닉산 (0.2g)을 넣고 Dean-Stark를 설치하여 환류시키면서 물을 완벽하게 제거하였다. 상온으로 냉각시킨 후 염화 암모늄 수용액 (150 mL)과 200 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그라피관을 이용하여 2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌 42.0g (수율 89.42%)을 수득하였다

[0212] ^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$, ppm): δ= 1.515(s, 6H), 2.203(s, 3H), 3.375(s, 2H), 6.559 (s, 1H), 7.279-7.332(m, 3H), 7.425-7.440(d, 1H), 7.697-7.711(d, 1H), 7.740(s, 1H)

[0213] **N-tert-부틸-1-(2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민(N-tert-butyl-1-(2,9,9-trimethyl-3,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-3-yl)-1,1-dimethylsilanamine)과 N-tert-부틸-1-(2,9,9-트리메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민(N-tert-butyl-1-(2,9,9-trimethyl-1,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-1-yl)-1,1-dimethylsilanamine)의 제조**

[0214] 500 mL 둥근 플라스크에 2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌 (15.0g, 60.9 mmol)을 디에틸에테르 300 mL로 녹인 후 -78℃로 온도를 내린다음 노르말부틸리튬 (2.5M 헥산용액, 24.8 mL)을 서서히 주입한 후 상온에서 12시간 동안 교반시킨다. 진공으로 휘발물질을 제거한 후 n-헥산 350 mL 첨가하여 반응기 온도를 -78

℃로 내린 다음 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane) (23g)을 첨가한다. 다시 상온으로 온도를 올려 24시간동안 교반한 다음 염을 필터하여 제거한다. 그리고 진공으로 휘발물질을 제거한다. 생성물을 다시 500mL 둥근플라스크에 넣고 디에틸에테르 320 mL로 녹여 -78℃로 온도를 내린 후 tert-부틸아민(16.1g, 152.2 mmol)을 첨가한다. 상온으로 온도를 올려 12시간동안 교반한 다음 휘발물질을 진공으로 완전히 제거한다. 그리고 톨루엔 200 mL를 넣어 녹여서 염을 필터하여 제거한다. 용매를 제거하면 점성이 N-tert-부틸-1-(2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민(N-tert-butyl-1-(2,9,9-trimethyl-3,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-3-yl)-1,1-dimethylsilanamine)과 N-tert-부틸-1-(2,9,9-트리메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민(N-tert-butyl-1-(2,9,9-trimethyl-1,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-1-yl)-1,1-dimethylsilanamine)의 혼합물 21.0g(수율 91.8%)을 얻었다.

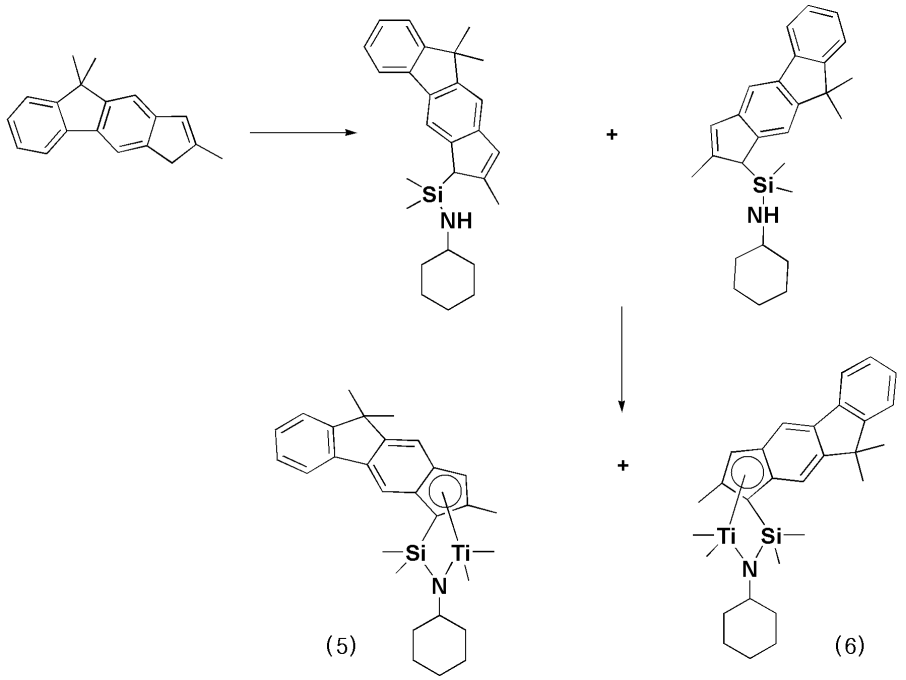
[0215] ^{1}H-NMR (500MHz, C_6D_6, ppm): δ= 0.085-0.098(d, 6H), 0.229-0.253(d, 6H), 0.555(s, 2H), 1.161-1.179(d, 18H), 1.534-1.559(d, 12H), 2.304(s, 6H), 3.385-3.422(d, 2H), 6.747(s, 2H), 7.303-8.049(m, 12H)

[0216] **(t-부틸아미도)디메틸(2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)실란티타늄(IV)디메틸(착물 3)과 (t-부틸아미도)디메틸(2,9,9-트리메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)실란티타늄(IV) 디메틸(착물 4)의 제조**

[0217] 250 ml 둥근 플라스크에 N-tert-부틸-1-(2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민과 N-tert-부틸-1-(2,9,9-트리메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민의 혼합물 (10.4g, 27.69 mmol)을 디에틸에테르 200 mL로 녹인 후 -78℃로 온도를 내린 다음 메틸리튬 (1.5M 디에틸에테르 용액, 75.6 mL)를 천천히 주입한다. 온도를 상온으로 올려서 12시간동안 교반하여 리튬염을 만들어 놓는다. 그리고 드라이 박스에서 500mL 둥근플라스크에 $TiCl_4$ (5.25g, 27.69 mmol)과 무수 노말헥산 150mL를 넣고 다시 -78℃로 온도를 내린 후 미리 만들어 놓은 리튬염을 천천히 첨가한다. 다시 상온으로 온도를 올려 4시간동안 교반시킨 후 진공을 걸어서 용매를 제거하고 다시 톨루엔에 녹여서 녹지않는 부분을 필터하여 제거하였다. 다시 진공으로 톨루엔을 제거하여 고형분인 착물 3과 착물 4의 혼합물 10.8 g을 얻었다.

[0218] ^{1}H-NMR (500MHz, C_6D_6, ppm): δ= -0.019 - -0.010(d, 6H), 0.641-0.647(d, 6H), 0.794-2.212(m, 48H), 7.004-7.025(d, 2H), 7.106-8.092(m, 12H)

[0219] **[제조예 3] 착물 5과 착물 6의 혼합물 제조**



(5) (6)

[0220]

[0221] **N-시클로헥실-1-(2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민(N-cyclohexyl-1-(2,9,9-trimethyl-3,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-3-yl)-1,1-dimethylsilanamine)과 N-시클로헥실-1-(2,9,9-트리메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민(N-cyclohexyl-1-(2,9,9-trimethyl-1,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-1-yl)-1,1-dimethylsilanamine)의 제조**

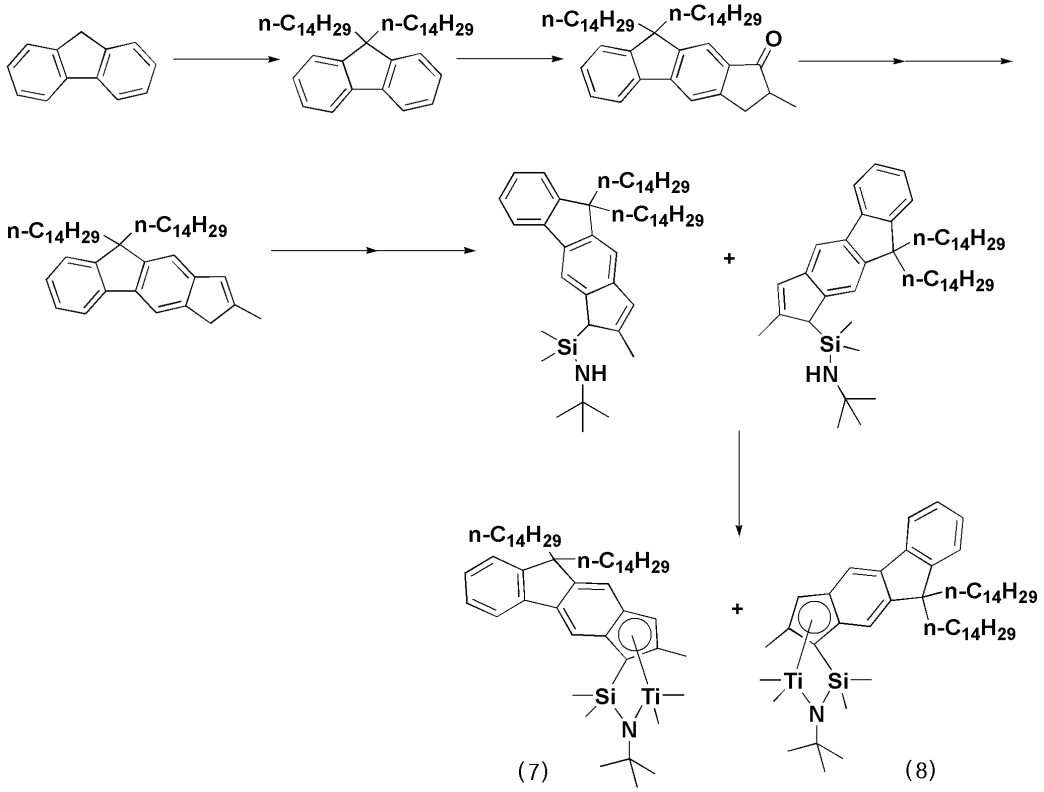
[0222] 250 mL 둥근 플라스크에 2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌 (7.5g, 30.5 mmol)을 디에틸에테르 300 mL로 녹인 후 -78℃로 온도를 내린다음 노르말부틸리튬 (2.5M 헥산용액, 12.4 mL)을 서서히 주입한 후 상온에서 12시간 동안 교반시킨다. 진공으로 휘발물질을 제거한 후 n-헥산 200 mL 첨가하여 반응기 온도를 -78℃로 내린 다음 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane) (11.8g, 91.4 mmol)을 첨가한다. 다시 상온으로 온도를 올려 24시간동안 교반한 다음 염을 필터하여 제거한다. 그리고 진공으로 휘발물질을 제거한다. 생성물을 다시 200mL 둥근플라스크에 넣고 디에틸에테르 150 mL로 녹여 -78℃로 온도를 내린 후 시클로헥산아민(9.05g, 91.4 mmol)을 첨가한다. 상온으로 온도를 올려 12시간동안 교반한 다음 휘발물질을 진공으로 완전히 제거한다. 그리고 톨루엔 100 mL를 넣어 녹여서 염을 필터하여 제거한다. 용매를 제거하면 점성이 있는 N-시클로헥실-1-(2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민(N-cyclohexyl-1-(2,9,9-trimethyl-3,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-3-yl)-1,1-dimethylsilanamine)과 N-시클로헥실-1-(2,9,9-트리메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민(N-cyclohexyl-1-(2,9,9-trimethyl-1,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-1-yl)-1,1-dimethylsilanamine)의 혼합물 10.6g을 수득 하였다.

[0223] **(시클로헥실아미도)디메틸(2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)실란티타늄(IV)디메틸(착물 5)과 (시클로헥실아미도)디메틸(2,9,9-트리메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)실란티타늄(IV) 디메틸(착물 6)의 제조**

[0224] 250 ml 3구 둥근 플라스크에 잘 건조된 N-시클로헥실-1-(2,9,9-트리메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민과 N-시클로헥실-1-(2,9,9-트리메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민의 혼합물 (10.6g, 26.39 mmol)을 디에틸에테르 200 mL로 녹인 후 -78℃로 온도를 내린 다음 메틸리튬 (1.5M 디에틸에테르 용액, 72.1 mL)를 천천히 주입한다. 온도를 상온으로 올려서 12시간동안 교반하여 리튬염을 만들어 놓는다. 그리고 드라이 박스에서 500mL 둥근플라스크에 $TiCl_4$ (5.00g, 26.39 mmol)과 무수 노말헥산 150mL를 넣고 다시 -78℃로 온도를 내린 후 미리 만들어 놓은 리튬염을 천천히 첨가한다. 다시 상온으로 온도를 올려 4시간동안 교반시킨 후 진공을 걸어서 용매를 제거하고 다시 톨루엔에 녹여서 녹지않는 부분을 필터하여 제거하였다. 다시 진공으로 톨루엔을 제거하여 고형분인 착물 5과 착물 6의 혼합물 11.5 g을 얻었다.

[0225] ^{1}H-NMR (500MHz, C_6D_6, ppm): δ = -0.070 - -0.049(d, 6H), 0.628-0.634(d, 6H), 0.764-2.195(m, 50H), 4.779(m, 2H), 6.985-7.002(d, 2H), 7.100-8.095(m, 12H)

[0226] **[제조예 4] 착물 7과 착물 8의 혼합물 제조**



[0227]

[0228] **9,9-디테트라데실-9H-플루오렌(9,9-ditetradecyl-9H-fluorene)의 제조**

[0229] 2000 mL 둥근 플라스크에 9H-플루오렌(9H-fluorene) (15g, 90.24mmol), 포타슘 tert-부톡사이드(potassium t-butoxide) (21.2, 198.5mmol)를 넣고 DMSO 300 mL를 천천히 주입한다. 질소분위기하에서 반응기 온도를 10℃ 이하로 유지하면서 1-브로모테트라데칸(1-bromotetradecane) (54g, 198.5 mmol)을 dropping funnel에 넣어 천천히 떨어뜨린다. 상온에서 24시간 동안 교반한 후 증류수 500 mL를 첨가하여 반응을 종결시킨 다음 n-헥산으로 추출하여 모아서 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그라피관을 이용하여 n-헥산으로 정제하여 백색 고분인 9,9-디테트라데실-9H-플루오렌 42.0g (수율 83.26 %)을 수득하였다.

[0230] ^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$, ppm): δ= 0.616-0.634(m, 4H), 0.881-0.909(m, 6H), 1.051-1.323(m, 44H), 1.951-1.984(t, 4H), 7.292-7.355(m, 6H), 7.708-7.722(d, 2H)

[0231] **2-메틸-9,9-디테트라데실-2,3-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1(9H)-온(2-methyl-9,9-ditetradecyl-2,3-dihydrocyclopenta[b]fluoren-1(9H)-one)의 제조**

[0232] 500 mL 둥근 플라스크에 9,9-디테트라데실-9H-플루오렌 (30g, 53.7mmol), 2-브로모-2-메틸프로파노일 브로마이드 (2-bromo-2-methylpropanoyl bromide) (12.7g, 55.3mmol)를 넣고 카본 디설파이드(carbon disulfide) 300 mL를 넣어 용해시킨 후 얼음물로 반응기를 냉각시킨다. 알루미늄 트리클로라이드(aluminum trichloride) (15.7g, 118.1 mmol)을 질소분위기하에 2시간에 걸쳐 10번으로 나누어 천천히 주입한다. 그리고 상온에서 8시간 동안 교반한 후 증류수 100 mL를 첨가하여 반응을 종결시킨다음 증류수 500 mL로 3번 동안 씻어준다. 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 건조하면 점성 높은 오일형태의 2-메틸-9,9-디테트라데실-2,3-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1(9H)-온 30.0g (수율 89.1%)을 수득하였다.

[0233] ^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$, ppm): δ= 0.590(m, 4H), 0.867-0.895(m, 6H), 1.024-1.295(m, 44H), 1.367-1.382(d, 3H), 1.963-2.204(t, 4H), 2.792-2.826(d, 2H), 3.448-3.500(m, 1H), 7.372-7.400(m, 3H), 7.726-7.780(m, 3H)

[0234] **2-메틸-9,9-디테트라데실-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌(2-methyl-9,9-ditetradecyl-3,9-dihydrocyclopenta[b]fluorene)의 제조**

[0235] 500 mL 둥근 플라스크에 2-메틸-9,9-디테트라데실-2,3-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1(9H)-온 (20g, 31.9mmol)을 THF 150mL와 에탄올 150mL로 녹인다음 교반 시킨다. 소디움 보로하이드라이드($NaBH_4$) (1.8g, 47.8mmol)를 5번에 나누어 반응물에 넣고 12시간동안 교반한다. 용매를 모두 제거한 다음 에틸아세테이트에 녹여 물로 3번 씻어준다. 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한다. 건조된 반응물을 톨루엔 150 mL에 녹 인후 2500 mL 둥근 플라스크에 넣고 파라톨루엔 설포닉산 (0.08g)을 넣고 Dean-Stark를 설치하여 환류시키면서 물을 완벽하게 제거하였다. 상온으로 냉각시킨 후 염화 암모늄 수용액 (100 mL)과 200 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거한 후 실리카겔 크로마토그라피관을 이용하여 2-메틸-9,9-디테트라데실-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌 15.3g (수율 78.5%)을 수득하였다

[0236] ^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$, ppm): δ= 0.649-0.665(m, 4H), 0.891-0.918(m, 6H), 1.059-1.319(m, 44H), 1.953-1.986(t, 4H), 2.206(s, 3H), 3.378(s, 2H), 6.562(s, 1H), 7.237-7.332(m, 4H), 7.663-7.678(d, 1H), 7.710(s, 1H)

[0237] **N-tert-부틸-1-(9,9-디테트라데실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민(N-tert-butyl-1-(9,9-ditetradecyl-2-methyl-3,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-3-yl)-1,1-dimethylsilanamine)과 N-tert-부틸-1-(9,9- 디테트라데실-2-메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민(N-tert-butyl-1-(9,9-ditetradecyl-2-methyl-1,9-dihydrocyclopenta[b]fluoren-1-yl)-1,1-dimethylsilanamine)의 제조**

[0238] 250 mL 둥근 플라스크에 2-메틸-9,9-디테트라데실-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌 (4.9g, 8.0mmol)을 무수 디에틸에테르 100 mL로 녹인 후 -78℃로 온도를 내린다음 노르말부틸리튬 (1.6 M 헥산용액, 5.5 mL)을 서서히 주입한 후 상온에서 12시간 동안 교반시킨다. 진공으로 휘발물질을 제거한 후 n-헥산 100 mL 첨가하여 반응기 온도를 -78℃로 내린 다음 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane) (2.9g)을 첨가한다. 다시 상온으로 온도를 올려 24시간동안 교반한 다음 염을 필터하여 제거한다. 그리고 진공으로 휘발물질을 제거한다. 생성물을 다시 250mL 둥근플라스크에 넣고 디에틸에테르 100 mL로 녹인후 -78℃로 온도를 내린 후 tert-부틸아민(1.8g, 24.1 mmol)을 첨가한다. 상온으로 온도를 올려 12시간동안 교반한 다음 휘발물질을 진공으로 완전히 제거한다. 그리고 n-헥산 200 mL를 넣어 녹여서 염을 필터하여 제거한다. 용매를 제거하면 점성이 높은 N-tert-부틸-1-(9,9-디테트라데실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민과 N-tert-부틸-1-(9,9- 디테트라데실-2-메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민 의 혼합물(비율=~1:1) 5.5g(수율 92.7%)을 얻었다.

[0239] ^{1}H-NMR (500MHz, C_6D_6, ppm): δ= 0.145(s, 3H), 0.183-0.204(d, 6H), 0.290(s, 3H), 0.552(s, 1H), 0.603(s, 1H), 0.998-1.370(m, 126H), 2.228-2.301(m, 14H), 3.408-3.435(d, 2H), 6.749-6.760(d, 2H), 7.353-7.461(m, 6H), 7.546-8.073(m, 6H)

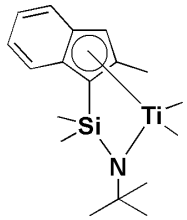
[0240] **(t-부틸아미도)디메틸(9,9-디테트라데실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)실란티타늄(IV)디메틸(착물 7)과 (t-부틸아미도)디메틸(9,9-디테트라데실-2-메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)실란티타늄(IV) 디메틸(착물 8)의 제조**

[0241] 250 ml 둥근 풀라스크에 N-tert-부틸-1-(9,9-디테트라데실-2-메틸-3,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-3-일)-1,1-디메틸실란아민과 N-tert-부틸-1-(9,9- 디테트라데실-2-메틸-1,9-디하이드로시클로펜타[b]플루오렌-1-일)-1,1-디메틸실란아민의 혼합물(비율=~1:1) (5.0g, 6.8 mml)을 디에틸에테르 100 mL로 녹인 후 -78℃로 온도를 내린 다음 메틸리튬 (1.5M 디에틸에테르 용액, 18.5 mL)를 천천히 주입한다. 온도를 상온으로 올려서 12시간동안 교반하여 리튬염을 만들어 놓는다. 그리고 드라이 박스에서 250mL 둥근플라스크에 $TiCl_4$ (16.75 mmol)과 무수 노말헥산 50mL를 넣고 다시 -78℃로 온도를 내린 후 미리 만들어 놓은 리튬염을 천천히 첨가한다. 다시 상온으

로 온도를 올려 4시간동안 교반시킨 후 진공을 걸어서 용매를 제거하고 노말헥산에 녹여서 여과해 여액을 추출하였다. 다시 진공으로 노말헥산을 제거하여 고형분의 착물 7과 착물 8의 혼합물(거의 1:1의 비율임) 5.2g을 얻었다.

[0242] ^{1}H-NMR (500MHz, C_6D_6, ppm): δ= 0.093-0.104(d, 6H), 0.630-0.647(d, 6H), 0.856-1.392(m, 120H), 1.609-1.643(d, 18H), 2.095-2.214(m, 14H), 7.023-7.041(d, 2H), 7.305-8.097(m, 12H)

[0243] **[비교제조예 1] (t-부틸아미도)디메틸(2-메틸인데닐)실란티타늄(IV) 디메틸의 제조**

[0244] 

[0245] 2-메틸인덴으로부터 출발하여 참고문헌 "Journal of Organometallic Chemistry 666(2002) 5-26"에 명시되어 있는 합성방법으로 제조하였다.

[0246] **EPDM 제조**

[0247] **[실시예 1-실시예 8] 연속 용액 중합 공정에 의한 EPDM 제조**

[0248] 연속식중합장치를 사용하여 본 발명에서 제조한 촉매로 에틸렌, 프로필렌과 5-에틸리덴-2-노르보넨(ENB)를 중합시켜 EPDM을 제조하였다. 단일 활성점 촉매로서 제조예 1 ~ 제조예 4 및 비교제조예 1에서 합성된 촉매를 사용하였고, 용매는 시클로헥산을 사용하였으며 촉매 사용량은 하기 표 1에 기재된 바와 같다. Ti는 단일 활성점 촉매, Al은 조촉매인 트리이소부틸알루미늄, B는 트리페닐메틸 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트를 각각 나타낸다. 각 촉매는 톨루엔에 각각 0.2 g/l 의 농도로 용해시켜 주입하였고, α-올레핀 공단량체로 프로필렌, 디엔 단량체로 5-에틸리덴-2-노르보넨(ENB)을 사용하여 합성을 실시하였다. 반응기의 전환률은 각각의 반응 조건에서 한 가지 중합체로 중합할 때의 반응 조건 및 반응기 내 온도 구배를 통해 추측할 수 있었다. 분자량은 단일 활성점 촉매의 경우 반응기 온도, 전환율 및 수소 함량의 함수로 제어하였고, 하기 표 1에 상세한 중합조건과 중합결과를 기재하였다.

[0249] [표 1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
중합조건	촉매	제조예1	제조예1	제조예1	제조예2	제조예2	제조예2
	총용액 유량(kg/h)	5	5	5	5	5	5
	에틸렌투입량 (w%)	5	5	5	5	5	5
	모노머투입중량비 (C2/C3/ENB)	1/1.5/0.3	1/1 /0.3	1/0.7/0.3	1/1.5/0.3	1/1 /0.3	1/0.7/0.3
	Ti 투입량 (μmol/kg)	7	7	7	10	10	10
	Al/Ti 비	70	70	70	50	50	50
	B/Ti 비	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	반응온도 (°C)	120	120	120	100	100	100
중합결과	C2 중량%	57.74	64.89	71.53	51.66	59.39	66.02
	ENB 중량%	7.1	8.1	8.9	9.5	10.1	10.5
	C2 전환율 (%)	66.7	66.3	69.2	90.0	84.3	81.7
	무늬점도 (@125 °C)	30.6	52.4	76.2	70.7	109.6	141.6

[0250]

		실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3
중합조건	촉매	제조예3	제조예4	비교 제조예1	비교 제조예1	비교 제조예1
	총용액 유량(kg/h)	5	5	5	5	5
	에틸렌투입량 (w%)	5	5	5	5	5
	모노머투입중량비 (C2/C3/ENB)	1/1 /0.3	1/0.7/0.3	1/1.5/0.3	1/1 /0.3	1/0.7/0.3
	Ti 투입량 (μmol/kg)	10	7	15	15	15
	Al/Ti 비	50	50	35	35	35
	B/Ti 비	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	반응온도 (°C)	90	120	120	120	120
중합결과	C2 중량%	57.6	69.6	56.53	65.08	64.78
	ENB 중량%	7.85	9.82	5.0	5.2	5.2
	C2 전환율 (%)	44.0	80.5	46.4	50.1	52.6
	무늬점도 (@125 °C)	34.1	28.0	17.6	16.2	16.7

[0251]

[0252] -Ti: 단일 활성점 촉매 중의 Ti를 의미한다.

[0253] -Al: 조촉매 트리이소부틸알루미늄을 나타낸다.

[0254] -B: 조촉매 트리페닐메틸 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트를 나타낸다.

[0255] 상기 표 1로부터 알수 있듯이, 본 발명에서 개발한 촉매로 제조한 실시예 1 내지 실시예 8 에서 알 수 있듯이 고온 중합 조건에서도 공단량체(C3와 ENB)의 주입이 용이하고, 중합의 전환률이 높으며, 무늬점도가 높은 EPDM 제품을 제조 가능함을 알 수 있었다. 따라서 본 발명에서 개발한 단일활성촉매를 사용한 EPDM 중합 시스템을 이용할 경우 기존의 단일활성 촉매를 이용한 EPDM 중합 시스템에 비하여 제품의 물성조절(분자량 및 공단량체 조성)과 높은 활성으로 인하여 경제적인 촉매 시스템임을 확인할 수 있었다.

[0256] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.