



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월21일
(11) 등록번호 10-1157062
(24) 등록일자 2012년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/00 (2006.01) C08F 4/46 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7007776
(22) 출원일자(국제) 2004년09월17일
심사청구일자 2009년08월25일
(85) 번역문제출일자 2006년04월21일
(65) 공개번호 10-2006-0101473
(43) 공개일자 2006년09월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/030795
(87) 국제공개번호 WO 2005/042592
국제공개일자 2005년05월12일
(30) 우선권주장
10/691,809 2003년10월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020020075906 A*
Journal of the American Chemical Society.
1998, vol.120, pp.4049-4050*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
피나 테크놀로지, 인코포레이티드
미국, 텍사스주 77598, 휴스턴, 피.오.박스
674412
(72) 발명자
아바스, 라자비
벨기에, 비-7000 몬스, 도멘느 데 라 브리쎬 35
마린, 블라드미르
미국, 텍사스 77064, 휴스턴, 베사르 드라이브
8803, U.S.A,
로페즈, 마르가리토
미국, 텍사스 77057, 페사테나, 카피탈
스트리트, 2306
(74) 대리인
박경재

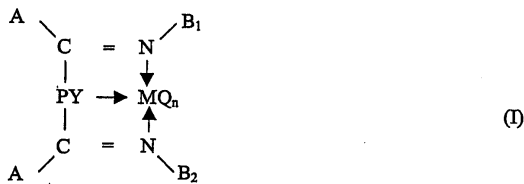
전체 청구항 수 : 총 36 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 비스-이미노 피리디닐 전이 금속 촉매 성분들을 사용하는에틸렌 중합 반응

(57) 요약

본 발명에 따라, C₂, C_{2v} 및 C_s 시메트리를 나타내는 비스-이미노 피리디닐 전이 금속 성분들을 사용하는 에틸렌 중합 반응 공정들이 개시된다. 동일하거나 또는 상이한 시메트리의 촉매 성분들이 중합 반응 특성들, 및 중합체 수율 및 중합체 분자량과 같은 결과의 중합체 생성물들의 특성들을 제어하기 위해 사용될 수 있다. 전이 금속 촉매 성분은 다음 식을 특징으로 한다.

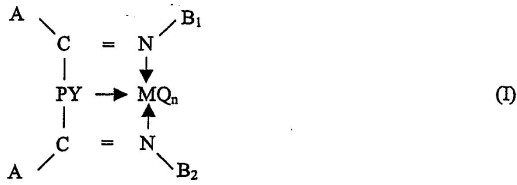


여기서, M은 4-11족 전이 금속이고, n은 1-3 범위의 정수이고, Q는 할로젠 또는 C₁-C₂ 알킬기이고, PY는 피리디닐기의 질소 원자를 통해 M과 동위로 되는 피리디닐기이다. 더욱이, 식(I)에 관하여, A는 메틸기, 페닐기, 또는 치환된 페닐기이고, B₁ 및 B₂는 촉매 성분의 시메트리에 좌우되는 것으로 동일하거나 또는 상이한 방향족기들이다. 촉매 성분 및 활성화 공-촉매 성분은 에틸렌 단독 중합체 또는 에틸렌과 C₃₊ 알과 올레핀의 공중합체, 특히 에틸렌-프로필렌 공중합체일 수 있는 중합체 생성물을 생산하기 위한 중합 반응 조건들 하에 5몰% 미만의 에틸렌의 양으로 수소를 함유하거나 또는 수소가 없는 중합 반응 구역 내에서 에틸렌과 접촉한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 하기의 구조식



에서,

(i) M은 원소 주기율표의 4-11족으로부터 선택된 전이 금속이고;

(ii) n은 1-3의 정수이며;

(iii) Q는 할로젠 또는 C₁-C₂ 알킬기이고;

(iv) PY는 피리디닐기의 질소 원자를 통해 M과 동위되는 피리디닐기이고;

(v) A는 메틸기, 페닐기, 또는 치환된 페닐기인,

구조식을 특징으로 하는 전이 금속 촉매 성분을 제공하는 단계로서;

1. 상기 촉매 성분은 C₂ 시메트리를 갖고, B₁ 및 B₂는 동일한 것으로, 1-나프틸기, 치환된 1-나프틸기, 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸기 또는 안트라세닐기이거나; 또는

2. 상기 촉매 성분은 C_{2v} 시메트리를 나타내고, B₁ 및 B₂는 동일한 것으로, 페닐기 또는 치환된 페닐기이거나; 또는

3. 상기 촉매 성분은 C_s 시메트리를 나타내고, B₁은 페닐 또는 치환된 페닐기이고, B₂는 B₁과 상이한 것으로, 폴리페닐기 또는 테르페닐기이고,

(b) 활성화된 공-촉매 성분을 제공하는 단계;

(c) 에틸렌의 중합 반응에 의해 중합체 생성물을 생산하기 위해 중합 반응 조건들 하에 에틸렌의 5몰% 미만의 양으로 수소를 함유하거나, 또는 수소가 없는 중합 반응 구역에서 상기 촉매 성분 및 상기 공-촉매 성분을 에틸렌과 접촉시키는 단계; 및

(d) 상기 반응 구역으로부터 상기 중합체 생성물을 회수하는 단계를 포함하는 에틸렌 중합 반응 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체 생성물이 에틸렌 단독 중합체인 공정.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 촉매 성분 및 상기 공-촉매 성분은 상기 중합 반응 구역 내에서 에틸렌 및 C₃₊ 알파 올레핀과 접촉하여 에틸렌과 상기 C₃₊ 알파 올레핀의 공중합체를 생성하는 것인 공정.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 C₃₊ 알파 올레핀은 프로필렌인 공정.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매 성분은 2개의 촉매 부분 성분들의 혼합물을 포함하고, 그중 하나는 C₂, C_{2v} 및 C_s 시메트리를 나타내고, 나머지는 상기 제1 촉매 부분 성분의 시메트리와 상이한 C₂, C_{2v} 및 C_s 시메트리를 나타내는 것인 공정.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 촉매 성분은 C2 시메트리를 나타내고, C2 시메트리의 대응하는 촉매 성분에 의해 생산된 중합체 보다 적은 분자량의 중합체를 생산하되;

상기 C2 시메트리의 대응하는 촉매 성분은, 그 치환체들 A가 상기 촉매 성분의 치환체들 A보다 큰 분자량을 갖거나, 또는 그 그룹들 B₁ 및 B₂가 상기 촉매 성분의 그룹들 B₁ 및 B₂보다 방향성이 적은 것인, 공정.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매 성분은 C_s 시메트리를 나타내고, C_s 시메트리의 대응하는 촉매 성분에 의해 생산된 중합체보다 큰 분자량의 중합체를 생산하되;

상기 C_s 시메트리의 대응하는 촉매 성분은, 그 그룹들 B₁ 및 B₂ 중의 적어도 하나가 상기 촉매 성분의 그룹 중 대응하는 B₁ 또는 B₂보다 부피가 적은 것인, 공정.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 촉매 성분은 C_{2v} 시메트리를 나타내고, C_{2v} 시메트리의 대응하는 촉매 성분에 의해 생산된 중합체 보다 큰 분자량의 중합체를 생산하되;

상기 C_{2v} 시메트리의 대응하는 촉매 성분은, 그 치환체들 A가 상기 촉매 성분의 치환체들 A보다 적은 분자량을 갖는 것인, 공정.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 촉매 성분은 C2 시메트리를 나타내고, 중합체 생성물이 C_s 또는 C_{2v} 시메트리를 갖는 촉매 성분과 동일한 중합 반응 조건들 하에 중합 반응에 의해 생산된 중합체 생성물보다 적은 분자량을 갖는 것인 공정.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 촉매 성분은 C_s 시메트리를 나타내고, 상기 반응 구역 내의 상기 에틸렌의 중합 반응에 의해 생산된 중합체는 C2 시메트리를 갖는 촉매 성분과 동일한 중합 반응 조건들 하에 중합 반응에 의해 생산된 중합체 생성물의 분자량보다 큰 분자량을 갖는 것인 공정.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 촉매 성분은 C_{2v} 시메트리를 나타내고, 상기 중합 반응 구역은 C_s 시메트리를 갖는 대응하는 조건들 하에 반응 구역의 오퍼레이션에 의해 생산된 것보다 큰 분자량을 갖는 중합체 생성물을 생산하는 조건들 하에 오퍼레이팅되는 것인 공정.

청구항 12

제1항에 있어서, 수소의 도입이 없는 상기 촉매 성분의 활성화에 비해서 상기 촉매 성분의 활성을 증가시킬 수 있는 양으로 수소가 상기 반응 구역 내로 도입되는 것인 공정.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 수소는 0.001-0.02 범위 내의 수소/에틸렌 몰비를 제공하는 양으로 도입되는 것인 공정.

청구항 14

제1항에 있어서, 핵센의 부재하에 상기 에틸렌의 중합 반응에 의해 생산된 중합체 생성물에 비해서 상기 중합

체 생성물의 분자량을 감소시킬 수 있는 양으로 1-헥센이 상기 반응 구역 내로 도입되는 것인 공정.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 에틸렌과 함께 상기 중합 반응 구역 내로 수소 및 헥센이 도입되는 공정.

청구항 16

제1항에 있어서, M이 원소들의 주기율표의 8-10족으로부터 선택된 전이 금속인 공정.

청구항 17

제16항에 있어서, M이 철 또는 코발트이고, n이 2인 공정.

청구항 18

제17항에 있어서, M이 철인 공정.

청구항 19

제18항에 있어서, Q가 염소 또는 브롬인 공정.

청구항 20

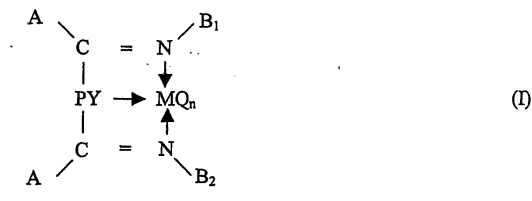
제19항에 있어서, Q가 염소인 공정.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 활성화 공-촉매가 알킬알루미늄인 공정.

청구항 22

(a) 하기의 구조식



에서,

- (i) M은 원소 주기율표의 4-11족으로부터 선택된 전이 금속이고;
- (ii) n은 1-3의 정수이며;
- (iii) Q는 할로젠 또는 C₁-C₂ 알킬기이고;
- (iv) PY는 피리디닐기의 질소 원자를 통해 M과 동위되는 피리디닐기이며;
- (v) A는 메틸기, 페닐기, 또는 치환된 페닐기인,

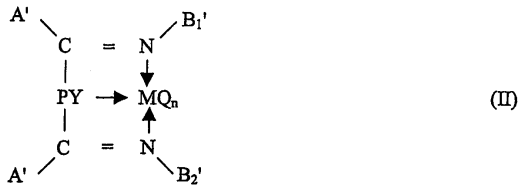
구조식을 특징으로 하는 제1 전이 금속 촉매 성분을 제공하는 단계로서;

1. 상기 제1 촉매 성분은 C₂ 시메트리를 갖고, B₁ 및 B₂는 동일한 것으로, 1-나프틸기, 치환된 1-나프틸기, 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸기 또는 안트라세닐기이거나; 또는
2. 상기 제1 촉매 성분은 C_{2v} 시메트리를 나타내고, B₁ 및 B₂는 동일한 것으로, 페닐기 또는 치환 페닐기이거나; 또는
3. 상기 제1 촉매 성분은 C_s 시메트리를 나타내고, B₁은 페닐 또는 치환된 페닐기이고, B₂는 B₁과 상이한 것으로, 폴리페닐기 또는 테르페닐기이고,

(b) 제1 활성화 공-촉매 성분을 제공하는 단계;

(c) 에틸렌의 중합 반응에 의해 제1 중합체 생성물을 생산하기 위해 중합 반응 조건들 하에 중합 반응 구역에

- 서 상기 촉매 성분 및 상기 공-촉매 성분을 에틸렌과 접촉시키는 단계;
 (d) 상기 반응 구역으로부터 상기 제1 중합체 생성물을 회수하는 단계;
 (e) 하기의 구조식



에서,

- (i) M은 원소 주기율표의 4-11족으로부터 선택된 전이 금속이고;
- (ii) n은 1-3의 정수이며;
- (iii) Q는 할로젠 또는 C₁-C₂ 알킬기이고;
- (iv) PY는 피리디닐기의 질소 원자를 통해 M과 동위되는 피리디닐기이며;
- (v) A'는 메틸기, 페닐기, 또는 치환된 페닐기인,

구조식을 특징으로 하고, 상기 제1 전이 금속 촉매 성분과 상이한 제2 전이 금속 촉매 성분을 제공하는 단계로서;

1. 상기 제2 촉매 성분은 C₂ 시메트리를 갖고, B₁' 및 B₂'는 동일한 것으로, 1-나프틸기, 치환된 1-나프틸기, 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸기 또는 안트라세닐기이거나; 또는
2. 상기 제2 촉매 성분은 C_{2v} 시메트리를 나타내고, B₁' 및 B₂'는 동일한 것으로, 페닐기 또는 치환 페닐기이거나; 또는
3. 상기 제2 촉매 성분은 C_s 시메트리를 나타내고, B₁'은 페닐 또는 치환된 페닐기이고, B₂'는 B₁'과 상이한 것으로, 폴리페닐기 또는 테르페닐기이고,

- (f) 상기 제1 공-촉매 성분과 동일하거나 또는 상이할 수 있는 제2 활성화 공-촉매 성분을 제공하는 단계;
- (g) 상기 제1 중합체 생성물과 상이한 분자량 특성을 갖는 제2 중합체 생성물을 에틸렌의 중합 반응에 의해 생산하기 위해 중합 반응 조건들 하에 중합 반응 구역에서 상기 촉매 성분 및 상기 공-촉매 성분을 에틸렌과 접촉시키는 단계; 및
- (h) 상기 반응 구역으로부터 상기 제2 중합체 생성물을 회수하는 단계를 포함하는 에틸렌 중합 반응 공정.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 제1 촉매 성분은 C₂ 시메트리를 갖고, 상기 제2 촉매 성분은 상기 제1 중합체 생성물보다 큰 분자량을 갖는 상기 제2 중합체를 생산하기 위해 C_s 및 C_{2v} 시메트리를 갖는 것인 공정.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 제1 촉매 성분은 C₂ 또는 C_s 시메트리를 갖고, 상기 제2 촉매 성분은 상기 제1 중합체 생성물보다 큰 분자량을 갖는 상기 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 C_{2v} 시메트리를 갖는 것인 공정.

청구항 25

제22항에 있어서, 상기 제1 및 제2 촉매 성분들 각각은 C₂ 시메트리를 갖고, 상기 제2 촉매 성분의 A' 치환체는 상기 제1 중합체 생성물의 분자량보다 적은 분자량을 갖는 상기 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 상기 제1 촉매 성분의 치환체 A보다 부피가 큰 것인 공정.

청구항 26

제22항에 있어서, 상기 제1 촉매 성분 및 제2 촉매 성분 각각은 C₂ 시메트리를 갖고, 상기 제2 촉매 성분의 그룹 B₁' 및 B₂'은 상기 제1 중합체 생성물의 분자량보다 적은 분자량을 갖는 제2 중합체를 생산하기 위해 그

룹들 B₁ 및 B₂보다 적은 방향성을 갖는 것인 공정.

청구항 27

제22항에 있어서, 상기 제1 및 제2 촉매 성분들 각각은 C_{2v} 시메트리를 갖고, 상기 제2 촉매 성분의 A' 치환체는 상기 제1 중합체 생성물의 분자량보다 큰 분자량을 갖는 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 상기 제1 촉매 성분의 치환체 A보다 부피가 큰 것인 공정.

청구항 28

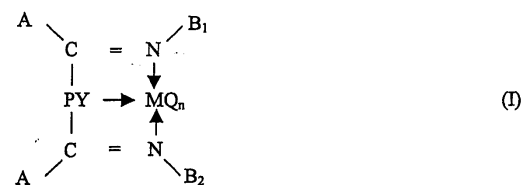
제22항에 있어서, 상기 제1 촉매 성분 및 제2 촉매 성분 각각은 C_s 시메트리를 갖고, 상기 제2 촉매 성분의 그룹 B₁'는 상기 제1 중합체 생성물의 분자량보다 큰 분자량을 갖는 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 상기 제1 촉매 성분의 그룹 B₁보다 큰 부피를 갖는 것인 공정.

청구항 29

제22항에 있어서, 상기 제1 촉매 성분 및 제2 촉매 성분 각각은 C_s 시메트리를 갖고, 상기 제2 촉매 성분의 그룹 B₂'는 상기 제1 중합체 생성물의 분자량보다 큰 분자량을 갖는 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 상기 제1 촉매 성분의 그룹 B₂보다 큰 부피를 갖는 것인 공정.

청구항 30

(a) 하기의 구조식



에서,

- (i) M은 원소 주기율표의 4-11족으로부터 선택된 전이 금속이고;
- (ii) n은 1-3의 정수이며;
- (iii) Q는 할로젠 또는 C₁-C₂ 알킬기이고;
- (iv) PY는 피리디닐기의 질소 원자를 통해 M과 동위되는 피리디닐기이며;
- (v) A는 메틸기, 페닐기, 또는 치환된 페닐기인,

구조식을 특징으로 하는 제1 전이 금속 촉매 성분을 제공하는 단계로서;

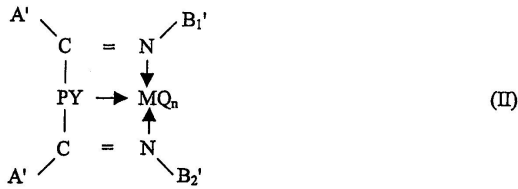
1. 상기 제1 촉매 성분은 C₂ 시메트리를 갖고, B₁ 및 B₂는 동일한 것으로, 1-나프틸기, 치환된 1-나프틸기, 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸기 또는 안트라세닐기이거나; 또는
2. 상기 제1 촉매 성분은 C_{2v} 시메트리를 나타내고, B₁ 및 B₂는 동일한 것으로, 페닐기 또는 치환 페닐기이거나; 또는
3. 상기 제1 촉매 성분은 C_s 시메트리를 나타내고, B₁은 페닐 또는 치환된 페닐기이고, B₂는 B₁과 상이한 것으로, 폴리페닐기 또는 테르페닐기이고,

(b) 제1 활성화 공-촉매 성분을 제공하는 단계;

(c) 에틸렌의 중합 반응에 의해 제1 중합체 생성물을 생산하기 위해 중합 반응 조건들 하에 중합 반응 구역에서 상기 촉매 성분 및 상기 공-촉매 성분을 에틸렌과 접촉시키는 단계;

(d) 상기 반응 구역으로부터 상기 제1 중합체 생성물을 회수하는 단계;

(e) 하기의 구조식



에서,

- (i) M은 원소 주기율표의 4-11족으로부터 선택된 전이 금속이고;
- (ii) n은 1-3의 정수이며;
- (iii) Q는 할로젠 또는 C₁-C₂ 알킬기이고;

(iv) PY는 피리디닐기의 질소 원자를 통해 M과 동위되는 피리디닐기이며;

(v) A'는 메틸기, 페닐기, 또는 치환된 페닐기인,

구조식을 특징으로 하고, 상기 제1 전이 금속 촉매 성분과 상이한 제2 전이 금속 촉매 성분을 제공하는 단계로서;

1. 상기 제2 촉매 성분은 C₂ 시메트리를 갖고, B₁' 및 B₂'는 동일한 것으로, 1-나프틸기, 치환된 1-나프틸기, 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸기 또는 안트라세닐기이거나; 또는

2. 상기 제2 촉매 성분은 C_{2v} 시메트리를 나타내고, B₁' 및 B₂'는 동일한 것으로, 페닐기 또는 치환 페닐기이거나; 또는

3. 상기 제2 촉매 성분은 C_s 시메트리를 나타내고, B₁'은 페닐 또는 치환된 페닐기이고, B₂'는 B₁'과 상이한 것으로, 폴리페닐기 또는 테르페닐기이고, 단, 상기 제2 촉매 성분은 상기 제1 촉매 성분과 상이한 시메트리를 나타내는 것이고;

(f) 활성화 공-촉매 성분을 제공하는 단계;

(g) 에틸렌, 상기 제1 및 제2 촉매 성분들 및 적어도 하나의 활성화 공-촉매 성분을 중합 반응 구역 내로 도입하고, 에틸렌의 중합 반응에 의해 중합체 생성물을 생산하기 위해 중합 반응 조건들 하에 상기 반응 구역을 오퍼레이팅시키는 단계; 및

(h) 상기 반응 구역으로부터 상기 제2 중합체 생성물을 회수하는 단계를 포함하는 에틸렌 중합 반응 공정.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 제1 및 제2 촉매 성분들은 상기 제1 및 제2 촉매 성분들의 혼합물로 상기 중합 반응 구역 내로 도입되는 것인 공정.

청구항 32

제30항에 있어서, 상기 제1 및 제2 촉매 성분들은 2개의 상이한 중합체 생성물들을 생산하도록 순차로 상기 중합 반응 구역 내로 도입되는 것인 공정.

청구항 33

제1항의 공정에 의해 생산된 중합체 생성물.

청구항 34

제33항에 있어서, 에틸렌 단독 중합체 또는 에틸렌 알파올레핀 공중합체를 포함하는 중합체 생성물.

청구항 35

주입 몰딩에 의해 생산된 생성물, 취입 몰딩에 의해 생산된 생성물 또는 압출에 의해 생산된 생성물인 제34항의 중합체 생성물로부터 형성된 제조 물품.

청구항 36

제35항에 있어서, 압출 성형에 의해 생산된 필름을 포함하는 물품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 에틸렌 중합체들을 생산하기 위해 C₂, C_{2v} 및 C_s 시메트리의 비스-이미노 피리디닐 전이 금속 촉매 성분들을 사용하는 에틸렌의 중합 반응에 관한 것이며, 보다 상세하게는 중합체 수율 및 분자량을 제어하기 위한 그러한 촉매 성분들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

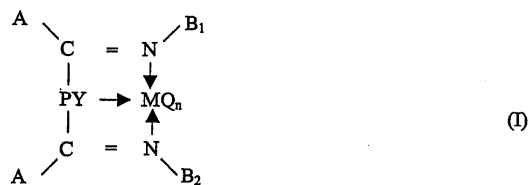
[0002] 폴리에틸렌 단독 중합체들 및 에틸렌-프로필렌 공중합체들과 같은 에틸렌 중합체들은 여러 가지 중합 반응 조건들 하에 여러 가지 중합 반응 촉매들을 사용하여 생산될 수 있다. 그러한 중합 반응 촉매들은 지글러-나타 촉매들 및 비-지글러-나타 촉매들, 예를 들면 메탈로센 및 전형적으로 1개 이상의 공-촉매들과 관련하여 사용되는 다른 전이 금속 촉매를 포함한다. 중합 반응 촉매들은 지지되거나 또는 지지되지 않을 수 있다.

[0003] 에틸렌 단독 중합체들 또는 공중합체들은 배치형 반응기들 또는 연속 반응기들일 수 있는 중합 반응 반응기들에서 여러 조건들 하에 생산될 수 있다. 연속적인 중합 반응 반응기들은 전형적으로 단량체 스트림이 연속적으로 도입되고, 중합체 생성물이 연속적으로 회수되는 루프-형 반응기들의 형태를 취한다. 예를 들면, 그러한 폴리에틸렌 또는 에틸렌-프로필렌 공중합체들 등의 중합체들의 생산은 목적하는 에틸렌 단독 중합체 또는 공중합체를 생산하기 위해 적절한 촉매 시스템과 함께 연속적인 루프형 반응기 내로 단량체 스트림의 도입을 포함한다. 결과의 중합체는 "플러프(fluff)"의 형태로 루프형 반응기로부터 회수되고, 이것은 이어서 펠렛 또는 과립과 같은 특정 형태의 원료 물질로서 중합체를 생산하도록 처리된다. 그것은 종종 목적하는 분자량의 중합체들 또는 공중합체들에 도달하도록 수소와 같은 분자량 조절제를 실질적인 양만큼 사용하기 위해 에틸렌 단독 중합체들 및 에틸렌 C₃₊ 알파 올레핀 공중합체들의 생산으로 실시된다. 전형적으로, 에틸렌의 중합 반응에서, 수소는 약 10몰% 이상의 에틸렌 피드 스트림의 양으로 단량체 피드 스트림 내로 도입되는 수소에 의해 조절제로서 사용될 수 있다.

발명의 요약

[0005] 본 발명에 따라, C₂, C_{2v} 및 C_s 시메트리를 나타내는 비스-이미노 피리디닐 전이 금속 성분들을 사용하는 에틸렌 중합 반응 공정들이 제공된다. 상이한 시메트리의 전이 금속 성분들은 중합 반응 특성들 및 결과의 중합체 생성물들의 특성들을 제어하기 위해 사용될 수 있다. 대안으로, 동일한 시메트리의 전이 금속 촉매 성분들은 중합체 수율 및 중합체 분자량 등의 인자들을 제어하기 위해 사용되고 있는 리간드 성분들의 특성들 및 부피의 변화에 따라 사용될 수 있다.

[0006] 본 발명을 실시하는데 있어서, 하기 식을 특징으로 하고, C₂, C_{2v} 및 C_s 시메트리를 갖는 전이 금속 촉매 성분이 제공된다.



[0007] 식(I)에서, M은 4-11족 전이 금속이고, n은 1-3 범위의 정수이고, Q는 할로젠 또는 C₁-C₂ 알킬기이고, PY는 피리디닐기의 질소 원자를 통해 M과 동위로 되는 피리디닐기이다. 더욱이, 식(I)에 관하여, A는 메틸기, 페닐기, 또는 치환된 페닐기이고, 상기 촉매 성분은 C₂ 시메트리를 갖고, B₁ 및 B₂는 동일하고, 1-나프틸기, 치환된 1-나프틸기, 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸기 또는 안트라세닐기이거나, 또는 상기 촉매 성분은 C_{2v} 시메트리를 갖고, B₁ 및 B₂는 동일하고, 페닐기 또는 치환 페닐기이거나, 또는 상기 촉매 성분은 C_s 시메트리를 갖고, B₁은 페닐 또는 치환된 페닐기이고, B₂는 B₁과 상이하고, 폴리페닐기 또는 테르페닐기이다. 활성화 공-촉매 성분 역시 제공된다. 촉매 성분 및 활성화 공-촉매 성분은 에틸렌의 중합 반응에 의해 중합체 생성물을 생산하기 위한 중합 반응 조건들 하에 5몰% 미만의 양으로 수소를 함유하거나 또는 수소가 없는 중합 반응 구역 내에서 에틸렌과 접촉시키고, 이어 반응 구역으로부터 상기 중합체 생성물을 회수한다. 상기 지시된 바와

같이, 에틸렌 중합 반응 절차는 조절제로서 소량의 수소를 사용하여 수행될 수 있다. 그러나, 수소 또는 다른 분자량 조절제의 사용은 필요치 않고, 분자량들은 본 발명에 사용된 전이 금속 촉매 성분의 시메트리를 제어함으로써 조절될 수 있다. 이미 인지된 바와 같이, 중합체 생성물은 에틸렌 단독 중합체 또는 에틸렌과 C₃₊ 알과 올레핀의 공중합체, 특히 에틸렌-프로필렌 공중합체일 수 있다.

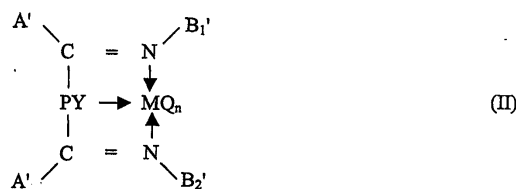
[0009] 본 발명의 일 실시예에서, 중합 반응 구역 내로 도입되는 촉매 성분은 2개의 촉매 부분 성분들의 혼합물을 포함하고, 그중 하나는 C₂, C_{2v} 또는 C_s 시메트리를 나타내고, 나머지는 상기 제1 부분 성분의 시메트리와 상이한 C₂, C_{2v} 또는 C_s 시메트리를 나타낸다. 본 발명의 추가의 실시예에서, 치환체들 A가 촉매 성분의 치환체들 A보다 큰 분자량을 갖거나, 또는 그룹들 B₁ 및 B₂가 촉매 성분의 그룹들 B₁ 및 B₂보다 방향성이 적은 것의 C₂ 시메트리의 대응하는 촉매 성분에 의해 생산된 중합체보다 적은 분자량의 중합체를 생산하기 위해 C₂ 시메트리를 나타내는 촉매 성분이 사용된다. C_s 시메트리를 나타내는 촉매 성분이 사용되는 경우, 그 공정은 그룹들 B₁ 및 B₂ 중의 적어도 하나가 촉매 성분의 대응하는 그룹들 B₁ 및 B₂보다 부피가 적은 것의 C_s 시메트리의 대응하는 촉매 성분에 의해 생산된 중합체보다 큰 분자량의 중합체를 생산한다. C_{2v} 시메트리를 나타내는 촉매 성분을 사용하는 본 발명의 추가의 실시예에서, 치환체들 A가 촉매 성분의 치환체들 A보다 적은 분자량을 갖는 것의 C_{2v} 시메트리의 대응하는 촉매 성분에 의해 생산된 중합체보다 큰 분자량의 중합체 생성물이 생산된다.

[0010] 본 발명의 다른 국면에서, 촉매 성분은 C_s 또는 C₂ 시메트리를 갖는 촉매 성분과 동일한 중합 반응 조건들 하에 중합 반응에 의해 생산된 중합체 생성물보다 적은 분자량을 갖는 중합체 생성물을 생산하기 위해 C₂ 시메트리를 나타낸다. 촉매 성분이 C_{2v} 시메트리를 나타내는 경우, 중합 반응 생성물은 C_s 시메트리를 갖는 촉매에 의해 대응하는 조건들 하의 반응 구역에 의해 생산된 것보다 큰 분자량을 갖는 중합체 생성물을 생산하는 조건들 하에 작동된다.

[0011] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 식(I)에서 M은 원소들의 주기율표의 8-10족으로부터 선택된 전이 금속이다. 바람직하게는, M은 철 또는 코발트이고, n은 2이고, Q는 염소 또는 브롬이다.

[0012] 상기 주지된 바와 같이, 수소가 중합 반응 절차에 사용될 필요는 없다. 수소가 사용되는 경우, 0.001-0.02 범위의 수소-에틸렌 몰비를 제공하는 양으로 도입되는 것이 바람직하다. 수소는 수소의 도입 없는 촉매 성분의 활성화에 상대적으로 촉매 성분의 활성을 증가시키도록 사용될 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 실시예에서, 제1 및 제2 전이 금속 촉매 성분들을 사용하는 에틸렌 중합 반응 공정이 제공된다. 제1 전이 금속 촉매 성분은 상기한 바의 식(I)을 특징으로 한다. 제1 활성화 공-촉매 성분과 함께 이러한 전이 금속 촉매 성분은 에틸렌의 중합 반응에 의해 제1 중합체 생성물을 생산하는 중합 반응 조건들 하에 중합 반응 구역 내에서 에틸렌과 접촉한다. 이러한 중합체 생성물은 반응 구역으로부터 회수된다. 하기 식을 특징으로 하고, 상기 제1 전이 금속 촉매 성분과 상이한 C₂, C_{2v} 또는 C_s 시메트리의 제2 전이 금속 촉매 성분이 추가로 제공된다:



[0014] 여기서, M은 원소 주기율표의 4-11족으로부터 선택된 전이 금속이고, n은 1-3의 정수이며, Q는 할로젠 또는 C₁-C₂ 알킬기이고, PY는 피리디닐기의 질소 원자를 통해 M과 동위되는 피리디닐기이며, A'는 메틸기, 페닐기, 또는 치환된 페닐기이고, 상기 제2 촉매 성분은 C₂ 시메트리를 갖고, B₁' 및 B₂'는 동일한 것으로, 1-나프틸기, 치환된 1-나프틸기, 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸기 또는 안트라세닐기이거나, 또는 상기 제2 촉매 성분은 C_{2v} 시메트리를 나타내고, B₁' 및 B₂'는 동일한 것으로, 페닐기 또는 치환 페닐기이거나, 또는 상기 제2 촉매 성분은 C_s 시메트리를 나타내고, B₁'은 페닐 또는 치환된 페닐기이고, B₂'는 B₁'과 상이한 것으로, 폴리페닐기 또는 테르페닐기이다. 제1 공-촉매 성분과 동일하거나, 또는 상이할 수 있는 제2 활성화 공-촉매 성분이 제공된다. 제2 촉매 성분 및 제2 공-촉매 성분은 제1 중합체 생성물의 대응하는 분자량 특징과 상이한 분자량 특징을 갖는 제2 중합체 생성물을 생산하기 위한 중합 반응 조건들 하에 중합 반응 구역 내의 에틸렌과 접촉한다. 이어서, 이러한 제2 중합체 생성물은 중합 반응 구역으로부터 회수된다. 본 발명의

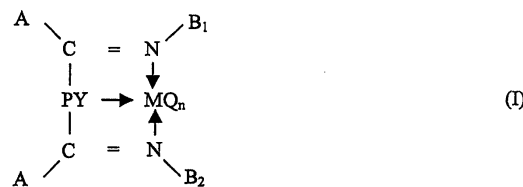
하나의 실시예에서, 제1 촉매 성분은 C2 시메트리를 갖고, 상기 제2 촉매 성분은 제1 중합체 생성물보다 큰 분자량을 갖는 상기 제2 중합체를 생산하기 위해 Cs 또는 C2v 시메트리를 갖는다. 다른 실시예에서, 제1 촉매 성분은 C2 또는 Cs 시메트리를 갖고, 제2 촉매 성분은 제1 중합체 생성물보다 큰 분자량을 갖는 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 C2v 시메트리를 갖는다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 제1 및 제2 촉매 성분들 모두는 C2 시메트리를 갖고, 제2 촉매 성분의 A' 치환체는 제1 중합체 생성물의 분자량보다 작은 분자량을 갖는 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 제1 촉매 성분의 치환체 A보다 부피가 크다. C2 시메트리의 촉매 성분들을 사용하는 본 발명의 다른 실시예에서, 제2 촉매 성분의 그룹 B₁' 및 B₂'는 제1 중합체 생성물의 분자량보다 작은 분자량을 갖는 제2 중합체를 생산하기 위해 그룹들 B₁ 및 B₂보다 적은 방향성을 갖는다.

[0016] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 촉매들 각각은 C2v 시메트리를 갖는다. 여기서, 제2 촉매 성분의 A' 치환체는 제1 중합체 생성물의 분자량보다 큰 분자량을 갖는 제2 중합체 생성물의 생산에 위해 상기 제1 촉매 성분의 치환체 A보다 부피가 크다. 본 발명의 추가의 실시예에서, 제1 촉매 및 제2 촉매 성분들이 Cs 시메트리를 갖는 경우, 제2 촉매 성분의 그룹 B₁'는 제1 촉매 성분의 그룹 B₁보다 큰 부피를 갖는다. 추가로 또는 대안으로, 촉매 성분들이 Cs 시메트리를 갖는 경우, 제2 촉매 성분의 그룹 B₂'는 제1 촉매 성분의 그룹 B₂보다 큰 부피를 갖는다. 두 경우에, 제2 중합체 생성물은 제1 중합체 생성물의 분자량보다 큰 분자량을 갖는다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 상기 식(I)을 특징으로 하는 제1 전이 금속 촉매 및 제1 전이 금속 촉매와 상이한 식(I)을 특징으로 하는 제2 전이 금속 촉매를 포함하는 에틸렌 중합 반응 공정이 제공된다. 제1 촉매 성분은 제1 에틸렌 중합체 생성물을 생산하기 위해 중합 반응 구역에서 제1 활성화 공-촉매 성분 및 에틸렌과 접촉한다. 제1 전이 금속 성분과 상이한 제2 촉매 성분 및 활성화 공-촉매 성분은 에틸렌의 중합 반응에 의해 중합체 생성물을 생산하기 위한 중합 반응 조건들 하에 작동되는 반응 구역 내로 도입된다. 본 발명의 일 실시예에서, 제1 및 제2 촉매 성분들은 혼합물로서 중합 반응 구역 내로 도입된다. 본 발명의 다른 실시예에서, 제1 및 제2 촉매 성분들은 2개의 상이한 중합체 생성물들을 생산하기 위해 순차로 중합 반응 구역 내로 도입된다.

발명의 상세한 설명

[0018] 본 발명은 C2, C2v 및 Cs 시메트리를 갖는 피리디닐-다리 결합된 비스-이미노 전이 금속 촉매들 및 에틸렌의 중합 반응에서 이들의 용도를 포함한다. 에틸렌은 단독 중합 또는 C₃₊ 알파 올레핀과의 공중합을 통해 중합될 수 있고, 특히 1-헥센을 통해 프로필렌과 중합될 수 있다. 본 발명의 C2, C2v 또는 Cs 시메트릭 촉매 성분들은 원소들의 주기율표(신규 표기법)의 4-11족의 전이 금속, 보다 상세하게는 원소들의 주기율표의 8-11족의 전이 금속들을 포함한다. 본 발명의 촉매 성분들에 사용하기에 바람직한 전이 금속들은 철, 코발트, 니켈, 및 구리이고, 철 및 코발트가 특히 바람직하다.

[0019] 본 발명을 실시하는데 사용되는 전이 금속 촉매 성분들은 하기 식(I)으로 나타낸 바와 같이 전이 금속 M에 의해 제공된 전이 금속 중심에 킬레이트되는 피리디닐-결합된 비스-이미노 리간드들을 포함하는 것이다:



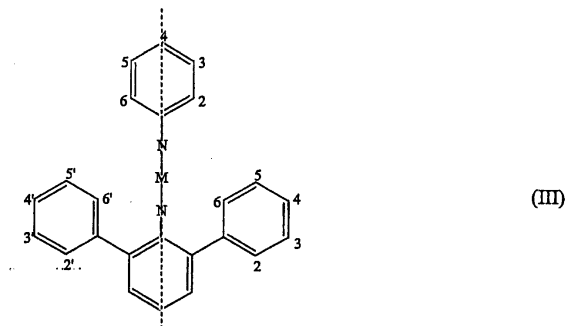
[0020]

[0021] 식(I)에서, Q는 할로젠 또는 C₁-C₂ 알킬기이다. 바람직하게는, Q는 M이 철 또는 코발트이고, n이 2인 염소 또는 브롬의 형태를 취할 것이다. A는 메틸기, 페닐기, 또는 치환된 페닐기이다. C2 시메트리에 대해, B₁ 및 B₂는 동일한 것으로, 아래 고찰되는 바의 1-나프틸기, 치환된 1-나프틸기, 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸기 또는 안트라세닐기이다. 그룹들 B₁ 및 B₂는 전이 금속 중심에 관하여 메소 또는 라세미체일 수 있다.

[0022] C2v 시메트리를 나타내는 촉매들에 대해, B₁ 및 B₂는 동일한 것으로, 페닐기 또는 테르페닐기를 포함하여, 치환 페닐기일 수 있다. C2v 시메트리를 나타내는 촉매에 대해, 방향족 그룹들 B₁ 및 B₂는 Cs 시메트리에 관하여 아래 기재되는 바와 같이 동위 질소 원자를 통해 대칭 평면에 관하여 대칭적이다.

[0023] Cs 시메트리를 나타내는 전이 금속 촉매 성분들에 대해, B₁ 및 B₂는 상이하다. B₁은 페닐 또는 치환된 페닐기이

고, B₂는 폴리페닐기, 바람직하게는 테르페닐기이다. 따라서, C_s 시메트리의 경우에, 전이 금속 촉매 성분은 밸런스를 이루지 않은 피리디닐-링크된 비스-이미노 리간드 구조물들을 혼입하고, 하나의 질소 원자에 링크된 단핵 방향족기 및 다른 질소 원자에 링크된 다핵 방향족기를 혼입한다. 단핵 및 다핵 방향족기들은 치환되거나 또는 미치환될 수 있지만, 치환되는 경우, 각각의 방향족기는 C_s 시메트리를 갖는 리간드 구조물을 제공하기 위해 각각의 그룹의 각각의 동위 질소 원자들에 관하여 대칭적이다. C_s 시메트리에서, 대칭 평면은 아래 지시된 바의 다리 결합된 페닐-테르페닐 구조물의 다음 도식으로 나타낸 바와 같이 비스-이미노 리간드의 전이 금속 및 질소 원자들을 통해 확장된다.:



[0024]

[0025] 도식(III)에서, 대칭 평면은 점선으로 지시되고, 페닐 및 테르페닐기들이 개략적으로 도시된 지면의 평면에 수직이다. 페닐기에 관하여, C_s 시메트리는 페닐기가 미치환되거나, 4(직접적인 말단 위치)에서 일-치환되거나, 동일한 치환체들에 의해 2,6-위치에서 이-치환되거나, 또는 동일한 치환체들에 의해 3,5 위치들에서 이-치환되는 경우가 관찰된다. 테르페닐기에 관하여, C_s 시메트리는 테르페닐기가 미치환되거나, 치환체 페닐기의 말단 위치 4 및 4'에서 이-치환되거나, 또는 동일한 치환체기에 의해 2 및 2' 위치에서 치환체 페닐기들 상에서 및 2 및 2' 위치의 치환체들과 동일하거나 또는 상이할 수 있는 동일한 치환체기들에 의해 6 및 6' 위치에서 치환될 수 있는 경우에 유지된다. 치환 페닐기들이 질소 연결에 관하여 말단 위치들에서 테르페닐기의 1차 벤질기 상에서 치환되는 페닐-테르페닐 리간드 구조를 개략적으로 보여주는 도식(III)은 아래 화합물들 12-19로 나타낸 바와 같이 본 발명의 실시예들을 예시한다.

[0026] 이전에 지시된 바와 같이, 본 발명의 바람직한 용도는 전이 금속이 철인 C₂, C_{2v} 및 C_s 시메트리의 촉매의 사용을 포함한다. 본 발명의 이러한 실시예는 하기 식으로 예시된다:



[0027]

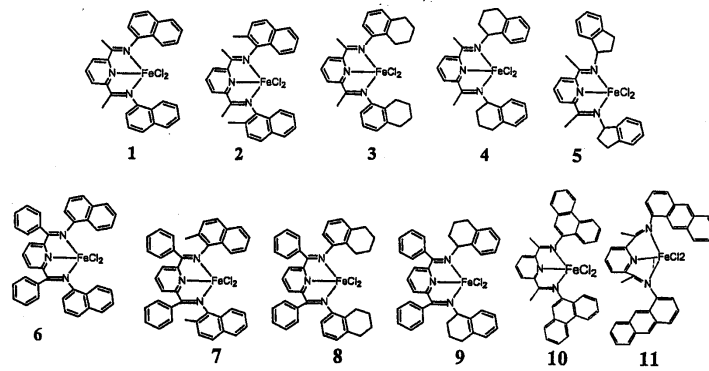
[0028] 본 발명에 따라, X=Cl 또는 Br인 철 중심에 킬레이트되는 N,N,N-비스-이미노-피리딜 리간드를 갖는 식(IV)의 촉매 성분에서, 치환체들 A, B₁ 및 B₂는 촉매의 C₂, C_s 또는 C_{2v} 시메트리를 갖는 촉매 성분을 제공하도록 선택된다. C₂, C_{2v} 및 C_s 시메트릭 촉매 성분들의 예들은 다음 화합물 1-24로 도시되지만, 이들로만 제한되지 않는다.

[0029] 다음의 전형적인 실시예들에서, 메틸기는 / 로, 이소프로필기는 > 로, 3차 부틸기는 > 로 표시된다. 방향족기의 방향족화는 C_6H_5 및 탈방향족화로 표시되고, 5,6,7,8-테트라히드로나프탈렌의 경우에 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ 또는 C_{10}H_8 로 표시된다.

[0030] C₂ 시메트리

[0031] A=메틸, 페닐 또는 치환 페닐.

[0032] $B_1 = B_2 = 1\text{-나프틸}$; 치환된 1-나프틸; 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸; 안트라세닐기.



[0033]

[0034] 상기 예들로 지시된 바와 같이, 리간드 구조는 화합물 1-4 및 6-10으로 지시된 바의 메조 구성을 가질 수 있거나, 또는 화합물 5 및 11로 지시된 바와 같이 라세미체 구성을 가질 수 있다.

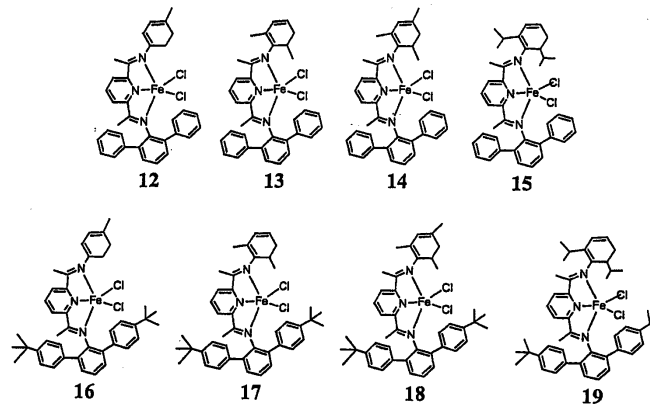
[0035] **Cs 시메트리**

[0036] A = 메틸, 페닐 또는 치환된 페닐.

[0037] B_1 은 B_2 와 등가가 아니다.

[0038] $B_1 =$ 페닐 또는 치환된 페닐기.

[0039] $B_2 =$ 프로페닐기, 테르페닐기.

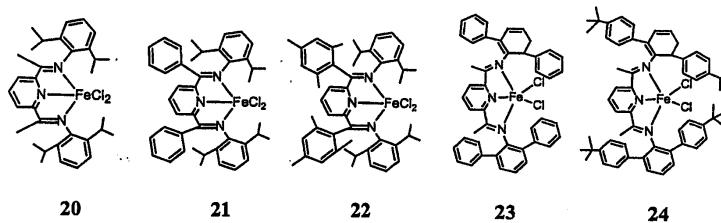


[0040]

[0041] **C2v 시메트리**

[0042] A = 메틸, 페닐 또는 치환된 페닐.

[0043] $B_1 = B_2 =$ 페닐 또는 치환된 페닐기.



[0044]

[0045] 중합 반응 절차에 본 발명의 촉매 성분들을 사용하는데 있어서, 이들 성분들은 활성화 공-촉매와 관련하여 사용된다. 적절한 활성화 공-촉매들은 메탈로센-촉매된 중합 반응에 공통으로 사용되는 공-촉매들 형태를 취할 수 있다. 따라서, 활성화 공-촉매는 알루미늄산 공-촉매의 형태를 취할 수 있다. 알루미늄산 공-촉매들은 또한 알루미늄옥산 또는 폴리히드로카르빌 알루미늄 산화물들이라 칭하기도 한다. 그러한 화합물들은 하기 식의 반복 단위를 갖는 올리고머성 또는 중합성 화합물들을 포함한다:



[0046]

[0047]

여기서, R은 일반적으로 1 내지 5개의 탄소 원자들을 갖는 알킬기이다. 알루미늄산들은 당업계에 잘 공지되어 있으며, 다른 합성 경로들이 당업계의 숙련자들에게 공지되어 있더라도, 유기-알루미늄 화합물을 물과 반응시킴으로써 일반적으로 제조된다. 알루미늄산들은 예를 들면 미합중국 특허 제4,404,304호에 개시된 바와 같이 선형 중합체들이거나 또는 시클릭일 수 있다. 따라서, 알루미늄산은 알루미늄 및 산소 원자들을 교대시킴으로써 알루미늄이 치환체, 바람직하게는 알킬기를 수반하는 사슬들을 함유하는 올리고머성 또는 중합성 알루미늄 옥시 화합물이다. 선형 및 시클릭 알루미늄산들의 구조는 일반적으로 시클릭 알루미늄산에 대해 일반식 --(Al(R)-O)-m으로, 선형 화합물에 대해 R₂-Al-O-(Al(R)-O)_m-AlR₂로 나타내는 것으로 믿어지고, 여기서 R은 독립적으로 각각 C₁-C₁₀ 히드록카르빌, 바람직하게는 알킬 또는 할로겐화물이고, m은 1 내지 약 50 범위, 바람직하게는 적어도 약 4의 정수이다. 알루미늄산들은 또한 케이지 또는 클러스터 화합물들의 구성으로 존재한다. 알루미늄산들은 전형적으로 물과 알루미늄 알킬의 반응 생성물로, 알킬기 외에 할로겐화물 또는 알콕시드 기들을 함유할 수 있다. 예를 들면 트리메틸알루미늄 및 트리-이소부틸알루미늄 등의 여러 가지 상이한 알루미늄 알킬 화합물들과 불의 반응은 이른바 개질되거나 또는 혼합된 알루미늄산들을 생산한다. 바람직한 알루미늄산들은 메틸알루미늄 및 이소부틸 등의 다른 고급 알킬기들의 소량으로 개질된 메틸알루미늄산이다. 알루미늄산들은 일반적으로 소량 내지 실질적인 양의 시작 물질인 알루미늄 알킬 화합물들을 함유한다. 트리메틸알루미늄 또는 트리-이소부틸알루미늄으로부터 제조된 바람직한 공-촉매는 때때로 폴리(메틸알루미늄 산화물) 및 폴리(이소부틸알루미늄 산화물)이라 각각 칭한다.

[0048]

알킬 알루미늄산 공-촉매 및 전이 금속 촉매 성분은 올레핀 중합 반응 촉매를 제공하기 위한 임의의 적절한 양으로 사용된다. 적절한 알루미늄 전이 금속 몰비는 10:1 내지 20,000:1, 바람직하게는 100:1 내지 2,000:1 범위 내이다. 보편적으로, 하기 고찰되는 바의 전이 금속 촉매 성분 및 알루미늄산, 또는 기타 활성화 공-촉매는 Ewen 등의 미합중국 특허 제4,767,735호에 기재된 바의 오퍼레이션 모드로 중합 반응 반응기에 도입되기 전에 혼합된다. 중합 반응 공정은 배치형, 연속식 또는 반연속식 절차로 수행될 수 있지만, 에틸렌의 중합 반응은 상기 특허 제4,767,735호에 기재된 유형의 루프형 반응기에서 수행될 것이다. 전형적인 루프-형 반응기들은 중합 반응 절차가 2가지 순차로 접속된 루프 반응기들에서 수행되는 단일 루프 반응기들 또는 이른바 이중 루프 반응기들을 포함한다. Ewen 등의 특허에 개시된 바와 같이, 촉매 성분들이 함께 제형될 때, 이들은 메인 루프형 반응기들 내로 도입되기 전에 예비-중합 반응 단량체(또는 단량체들)와 비교적 짧은 시간 동안 접촉되는 경우에 선형의 튜브형 예비-중합 반응 반응기에 공급될 수 있다. 메인 반응기 내로 도입되기 전에 여러 촉매 성분들의 혼합물들에 대한 적절한 접촉 시간은 몇초 내지 2일 범위 내일 수 있다. 본 발명을 수행하는데 사용될 수 있는 적절한 연속 중합 반응 공정들의 추가의 설명을 위해, 상기 특허 제4,767,735호를 참조하며, 이 특허 전문을 참고 문헌으로서 본원에 인용한다.

[0049]

본 발명을 수행하는데 사용될 수 있는 기타 적절한 활성화 공-촉매들은 1개 이상의 붕소 원자들을 포함하는 음이온과 촉매 양이온을 형성하는 기능을 하는 촉매들을 포함한다. 예를 들면, 활성화 공-촉매는 Elder 등의 미합중국 특허 제5,155,080호에 기재된 바의 트리페닐카르베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕산염의 형태를 취할 것이다. 그에 기재된 바와 같이, 활성화 공-촉매는 전이 금속 촉매 시스템에서 안정한 음이온으로서 작용하는 음이온을 생산한다. 적절한 비동위 음이온들은 [W(PhF₅)]⁻, [Mo(PhF₅)]⁻(여기서, PhF₅는 펜타플루오로페닐임), [ClO₄]⁻, [S₂O₆]⁻, [PF₆]⁻, [SbR₆]⁻, [AlR₄]⁻(여기서, 각각의 R은 독립적으로 C₁, C₁-C₆ 알킬기, 바람직하게는 메틸기, 아릴기, 예를 들면 페닐 또는 치환된 페닐기, 또는 불화된 아릴기임)를 포함한다. Elder 등의 특허에 기재된 절차에 이어, 트리페닐카르베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕산염은 동위 양이온-음이온성 착물을 생산하기 위해 톨루엔 등의 용매 중에서 본 발명의 피리디닐-링크된 비스-이미노 리간드와 반응할 수 있다. 그러한 활성화 공-촉매의 추가의 설명을 위해, 상기 미합중국 특허 제5,155,080호를 참조하고, 그의 전체 개시 내용은 참고 문헌으로서 본원에 인용된다.

[0050]

활성화 공-촉매를 사용하는 것 외에, 중합 반응은 촉매 성분 및 활성화 공-촉매와 함께 중합 반응 반응기에 부가되는 스캐빈저 시약 또는 중합 반응 공-촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 이들 스캐빈저들은 일반적으로 원소들의 주기율표의 IA, IIA 및 IIIB족 금속들의 유기 금속 화합물들을 특징으로 할 수 있다. 실질적인 사안으로, 유기 알루미늄 화합물들은 보편적으로 중합 반응에서 공-촉매들로서 사용된다. 특정 예들은 트리

에틸알루미늄, 트리-이소부틸알루미늄, 디에틸알루미늄 염화물, 디에틸알루미늄 수화물 등을 포함한다. 본 발명에 통상적으로 사용되는 스캐빈저 공-촉매들은 메틸알루미늄(MAO), 트리에틸알루미늄(TEAL) 및 트리-이소부틸알루미늄(TIBAL)을 포함한다.

[0051] 상기한 바와 같이, 폴리에틸렌 생성물의 분자량 제어는 C2 시메트리, Cs 시메트리 및 C2v 시메트리를 갖는 촉매의 사용을 통해 달성될 수 있다. 일반적으로 C2 시메트리를 나타내는 촉매의 사용은 500 - 100,000 범위 내의 비교적 적은 분자량을 갖는 에틸렌 중합체들을 높은 수율로 제공하는데 효과적이다. C2 시메트릭 촉매 성분들을 사용하는데 있어서, 분자량 제어는 식(I)의 치환체들 A의 부피를 변화시킴으로써, 또는 치환체들 B₁ 및 B₂의 방향성을 변화시킴으로써 실시될 수 있다. 따라서, 분자량은 C2 시메트릭 촉매 성분들을 사용할 때 치환체들 A의 부피를 증가시킴으로써, 또는 치환체들 B₁ 및 B₂의 탈방향족화에 의해 감소될 수 있다.

[0052] Cs 시메트릭 촉매 성분들은 100,000 - 650,000 범위 내의 중간 분자량을 갖는 에틸렌 중합체들 또는 공중합체들을 높은 수율로 제공한다. Cs 시메트릭 촉매 성분들을 사용할 때, 분자량 제어는 전자 공여 치환체들 B₁ 및/또는 B₂의 크기 및 수를 증가시킴으로써 실시될 수 있다.

[0053] C2v 시메트릭 촉매 성분들은 200,000 - 1,500,000 범위 내의 비교적 큰 분자량을 갖는 에틸렌 중합체들 또는 공중합체들을 높은 수율로 생산하는데 효과적이다. C2v 시메트리의 촉매 성분들에 대해, 분자량은 치환체들 A의 부피를 조절하고, 결과의 중합체 생성물의 분자량의 증가에 대응하는 이들 치환체들 A의 부피의 증가에 의해 실시될 수 있다.

[0054] C2, Cs 및 C2v 시메트릭 촉매 성분들에 대해, 분자량 제어는 수소 등의 분자량 조절제들의 실질적인 양을 사용할 필요 없이 실시될 수 있다. 소량의 수소가 분자량을 조절하기 위해 사용될 수 있지만, 이것으로만 제한될 필요는 없다. 수소가 이러한 목적으로 사용되는 경우, 에틸렌 피드에 기초하여 5몰% 미만의 양으로, 보편적으로 에틸렌 피드의 2몰% 이하의 양으로 사용될 것이다. 아래 보다 상세히 기재된 실험 작업으로 지시된 바와 같이, 분자량 조절을 위해 전형적으로 사용되는 수소의 양보다 훨씬 적은 매우 적은 양의 수소가 본 발명에 효과적으로 사용될 수 있다.

[0055] 다음 실시예들 1-30은 본 발명에 따라 수행될 수 있는 예시적인 중합 반응 절차들이다. 실시예들 1-7, 15-17 및 21-24에서, 촉매 성분은 C2 시메트리를 갖는다. 실시예들 8-10 및 25-28에서, 촉매 성분들은 C2v 시메트리를 나타냈고, 실시예들 11-14, 18-20 및 29 및 30에서, 촉매 성분 COS-944 PCT는 Cs 시메트리를 나타냈다. 다음 실시예들로 지시된 바와 같이, 촉매 성분에 의해 생산된 폴리에틸렌의 분자량은 점진적으로 C2 시메트리로부터 Cs 시메트리에에서 C2v 시메트리로 진행될 때의 일반적인 증가를 지시한다. 도 1은 생산된 폴리에틸렌의 분자량에 대한 촉매 성분의 시메트리의 유형의 효과를 예시한다. 도 1에서, 분자량 분포들은 좌표 상에 면적 백분율, A로 및 횡좌표 상에 로그 스케일의 분자량으로 플로팅된다. 도 1에서, 곡선 2는 화합물 1의 C2 시메트릭 촉매 성분에 의해 생산된 폴리에틸렌의 분자량 분포의 플롯이고, 곡선 4는 Cs 시메트릭 촉매 13에 의해 생산된 폴리에틸렌의 분자량 분포의 플롯이고, 곡선 6은 C2v 시메트리를 나타내는 촉매 성분 20에 의해 생산된 폴리에틸렌의 분자량 분포의 플롯이다.

[0056] 촉매 시메트리의 선택에 의해 폴리에틸렌의 분자량의 조절을 실시하는 것 외에, C2, Cs 및 C2v 시메트릭 촉매에 의해 생산된 분자량은 역시 수소 및 1-헥센의 부가에 의해 조절될 수 있다. 에틸렌 중합 반응 동안 수소의 첨가는 C2, Cs 및 C2v 촉매들의 활성을 증가시키고, 생산된 폴리에틸렌의 분자량을 증가시킨다 (C2 시메트리에 대해 실시예 15 및 16; Cs 시메트리에 대해 실시예 18 및 19; C2 시메트리에 대해 실시예 21 및 22; C2v 시메트리에 대해 실시예 25 및 26). 중합 반응 반응기에 1-헥센을 부가함으로써 분자량 감소를 초래한다(대부분 공중합 반응 공정으로 인함)(C2 시메트리에 대해 실시예 21 및 23, C2v 시메트리에 대해 실시예 25 및 27). 수소 및 1-헥센의 부가는 높은 수율로 저분자량 폴리에틸렌을 생산한다.

실시예

[0057] 실시예 1-7 - Cs 시메트리

[0058] 실시예 1-7에서, 중합 반응들은 Endeavor 반응기를 사용하여 수행되었다. 각각의 촉매에 대해, 스톡 용액은 20ml Wheaton 병중의 명시된 양의 철 촉매를 칭량하고, 그것을 1,2-디클로로에탄 3ml에 용해시키고, 이어서 그것을 톨루엔 17ml로 희석시켜 20ml의 최종 부피가 되게 함으로써 제조되었다.

[0059] 각각의 중합 반응은 촉매 6.08E--5밀리몰을 함유하는 명시된 양의 스톡 촉매 용액을 주사함으로써

수행되었다. 이어서, 촉매는 1,000의 Al/Fe비를 제공하도록 MAO 용액 (톨루엔 중에서 30중량%)으로 활성화되었다. 이어서, 이소부탄 용매가 반응기에 부가되고, 이어서, 에틸렌에 의해 압력이 증가되고, 8.0중량%의 전체 에틸렌 농도를 유지한다. 반응기는 30 내지 60분 동안 50°C로 가열된다. 중합 반응들은 반응기들을 환기 시킴으로써 종료되었다. 생산된 중합체들의 분자량 특성들은 Waters Alliance GPC2000에 의해 회절 지수 검출로 얻어졌다. 실시예 1-7의 결과들은 표 1에 나타난다. 표 1에서, 제2 컬럼은 촉매의 묘사적 식별을 제공하고, 제3 컬럼은 이전에 기재된 수 구조물들에 의해 촉매를 식별하고, 제4 컬럼은 시간당 촉매 성분의 그램 당 폴리에틸렌의 그램으로 촉매 활성을 보여주고, 제5 및 제6 컬럼은 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량을 각각 보여주고, 제7 컬럼은 "z" 평균 분자량(분포 곡선의 큰 분자량 꼬리의 척도)을 나타내고, 최종 컬럼은 분자량 분포를 보여준다.

[0060] [표 1] Endeavor 반응기에서 C2 시메트릭 촉매들을 사용하는 에틸렌 단독 중합 반응 (50°C, i-부탄, Fe/Al=1/1,000, 30분)

[0061]

실시예	촉매	촉매 수	활성	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
1	비스-나프틸	1	95,349	3,000	93,951	2,793,905	31.3
2	비스-2-Me-나프틸	2	8,465	8,465	91,073	2,117,993	10.8
3	비스-TH-나프틸	3	128,524	2,480	8,791	39,846	3.5
4	디벤즈Py-비스-나프틸	6	10,011	3,708	9,969	48,210	6.5
5	디벤즈Py-비스-2-Me-나프틸	7	56,899	3,708	9,969	48,210	2.7
6	디벤즈Py-비스-TH-나프틸	8	54,980	2,286	4,561	13,964	2.0
7	비스-펜	10	99,583	2,902	11,606	51,000	4.0

[0062] 실시예 8-10 - C2v 시메트릭

[0063] 실시예 8-10에 사용된 중합 반응 절차는 실시예 1-7에서와 동일하다. 결과는 표 2에 나타난다.

[0064] [표 2] Endeavor 반응기에서 C2v 촉매들을 사용하는 에틸렌 단독 중합 반응 (50°C, i-부탄, Fe/Al=1/1,000, 30분)

[0065]

실시예	촉매	촉매 수	활성	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
8	i-Pr2, i-Pr2	20	40,452	25,919	639,215	5,506,591	24.7
9	DiBenzPy(i-Pr2, i-Pr2)	21	28,541	68,451	906,132	4,107,013	13.2
10	DiMesPy(i-Pr2, i-Pr2)	22	8,529	33,339	1,070,206	4,474,094	32.1

[0066] 실시예 11-14 - Cs 시메트릭

[0068] 실시예 11-14에 대한 중합 반응 절차는 실시예 1-7에서와 동일하다. 결과는 표 3에 나타난다.

[0069] [표 3] Endeavor 반응기에서 Cs 시메트릭 촉매들을 사용하는 에틸렌 단독 중합 반응 (50°C, i-부탄, Fe/Al=1/1,000, 30분)

[0070]

실시예	촉매	촉매 수	활성	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
11	Me3Ph2	14	45,037	19,215	626,099	4,889,169	32.6
12	Me2Ph2	13	23,869	12,532	200,991	2,893,010	16.0
13	i-Pr2Pr2	15	35,351	9,317	309,451	4,257,665	33.2
14	Me2(t-BuPh)2	17	42,982				

[0071] 실시예 15-20 - C2, Cs 시메트리

[0072] 실시예 15-20에 대한 중합 반응은 4L 지퍼클레이브 반응기에서 수행되었다. 반응기는 i-부텐 1,200g 및 에틸렌 L로 충전되었다. 철 촉매의 스톱 용액은 MAO(톨루엔 중에서 30중량%)를 촉매 시료에 부가함으로써 제조되었다. 스톱 용액은 1,000의 Al/Fe 몰비를 가졌다. 각각의 촉매는 완전히 용해되고, 암적색-갈색 용액을 초래하였다. 중합 반응 수행에 대해, 약 5.0ml를 제공하기 위해 추가량의 톨루엔에 더하여 봄 내로 바람직한 양의 촉매 스톱 용액이 충전되었다. 이 봄은 봄 #2로 식별되었다. 이어서, 전체 약 5.0ml의 용액을 제공하기 위해 추가량의 톨루엔에 더하여 1,000 당량의 MAO(톨루엔 중에서 30중량%의 MAO)가 봄 #1로서 식별되는 다른 봄 내로 충전되었다. 봄 #1은 35°C의 명시된 온도에서 이소부탄중의 에틸렌 7중량%를 함유하는 반응기 내로 스캐빈저로서 먼저 충전되었다. 대략 3분 후, 봄 #2가 35°C에서 반응기 내로 충전되었다. 중합 반응에서 전체 Al/Fe 몰비는 2,000이었다. 반응은 발열이 감소되기 시작할 때까지 35°C의 설정 온도로 방치되었다. 발열이 감소하기 시작하자마자, 반응 온도는 목적하는 온도로 설정되었다. 실시예들 15-20의 결과들은 표 4에 나타난다. 표 4에서, 제3 컬럼은 사용된 촉매의 양을 보여주고, 제4 및 제5 컬럼은 °C의 온도 및 중합 반응이 수행된 시간 및 분을 보여준다. 사용되는 경우, 에틸렌의 몰분율로서 수소의 양은 제6 컬럼에 나타내고, 그램 단위의 수율은 제7 컬럼에 나타내고, 그와 함께 제8 컬럼에 시간당 촉매의 그램당 폴리에틸렌의 그램으로 촉매의 활성을 나타낸다. 최종의 4개의 컬럼은 상기한 바와 같이 Mn, Mw, Mz 및 Mw/Mn에 대한 데이터를 제공한다.

[0073] [표 4] 4L Bench 반응기에서 에틸렌 단독 중합 반응 (50°C, i-부탄, Fe/Al=1/1,000, 30분, 촉매 2mg). MW에 대한 수소 및 온도 영향

[0074]

실시예	촉매	양, mg	온도, °C	시간, 분	H ₂ /C2	수율, g	활성, g PE/gCat/h	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
15	1 비스-나프틸	2.0	50	60	0	272	73,440	2,800	19,314	164,368	6.9
16	1	2.0	50	60	0.006	228	61,500	4,114	68,464	1,014,445	16.7
17	1	2.0	80	60	0	106	28,620	2,750	11,268	61,696	4.1
18	13 Me ₂ Ph ₂	2.0	50	60	0	29	8,990	26,505	253,921	1,987,142	9.6
19	13	2.0	50		0.006	35	10,850	24,648	282,117	2,738,669	11.4
20	13	2.0	80	60	0	16	4,960	18,056	138,612	895,348	7.7

[0075] 실시예 21-30 - C2, C2v, Cs 시메트리

[0076] 실시예 21-30에 사용된 중합 반응 절차는 실시예 15-20에서와 동일하다. 실시예 15-20에서 생성된 결과는 표 5에 요약된다. 표 5는 1-헥센(사용된 경우)의 ml를 보여주는 컬럼이 컬럼 6으로서 포함된 것을 제외하고는 표 4에 나타난 데이터에 대응한다.

[0077] [표 5] 4L Bench 반응기에서 헥센-1에 의한 에틸렌 단독 중합 반응 및 공중합 반응 (80°C, i-부탄, Fe/Al=1/1,000)

[0078]

실시예	촉매	양, mg	시간, 분	H ₂ /C2	헥센-1, ml	수율, g	활성, g PE/gCat/h	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
21	2 비스-2-Me-나프틸	0.15	30	0	0	283	3,773,333	5,500	66,917	1,597,325	12.2
22	2	0.15	30	0.005	0	550	7,333,333	5,704	77,457	2,175,146	13.6
23	2	0.15	30	0	40	517	6,839,333	5,363	30,397	578,794	5.7
24	2	0.15	30	0.006	40	546	7,280,000	5,369	34,980	807,798	6.5
25	21 iBenzPy (iPr ₂) (iPr ₂)	1.0	40	0	0	3	4,500	13,394	121,401	1,524,929	9.1

26	21	1.0	48	0.005	0	9	11,250	17,519	186,717	2,362,456	10.7
27	21	5.0	30		40	14	5,600	8,671	97,177	1,494,585	11.2
28	21	3.0	30	0.006	40	23	15,541	9,788	93,139	1,322,515	9.52
29	14(Me3) (Pr2)	0.5	30	0	0	39	156,000	14,928	243,771	2,271,752	16.3
30	17(Me2) (tBuPh2)	0.5	30	0	0	259	1,195,385	18,840	273,711	2,468,959	14.7

[0079] 다음 실시예들은 피리디닐 비스-이미노 리간드 구조물들 및 이들의 대응하는 이염화 철 착물들의 제법을 지시한다. 실시예들 31-44는 C2 시메트리를 갖는 착물들의 제법을 나타내고, 실시예들 42-52는 Cs 시메트리를 갖는 착물들의 제법을 나타내고, 실시예들 53-56은 C2v 시메트리를 갖는 촉매 성분들의 제법을 나타낸다.

[0080] 실시예 31 - 2,6-비스[1-(2-Me-1-나프틸이미노)에틸]피리딘의 제조

[0081] 2,6-디아세틸피리딘 0.33 g (2.0 밀리몰) 및 2-메틸-1-이미노나프틸아민 1.99 g (10.7 밀리몰)을 에탄올 20ml 와 함께 둥근 바닥 플라스크에 부가하였다. 빙초산 5방울을 부가하고, 플라스크를 밀봉시키고, 용액을 4일 동안 교반시켰다. 용매를 진공 하에 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트=5/1) 후 리간드를 단리시켜 0.42g의 수율로 얻었다.

[0082] 실시예 32 - 2,6-비스[1-(2-Me-1-나프틸이미노)에틸]피리딘 이염화 철(착물 2)의 제조

[0083] 실시예 31로부터 리간드 0.42g (0.95 밀리몰)을 THF 20 ml에 용해시켰다. FeCl₂ 120.9 mg(0.95 밀리몰)을 리간드 용액에 부가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반시켰다. 짙은 청록색 현탁액이 형성되었다. 용매를 진공 하에 제거하고, 고체 잔류물을 CH₂Cl₂/헥산으로부터 결정화시켜 목적 착물 2를 얻었다.

[0084] 실시예 33 - 2,6-비스[1-(5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸이미노)에틸]피리딘의 제조

[0085] 2,6-디아세틸피리딘 0.54 g (3.31 밀리몰) 및 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸아민 1.46 g (10 밀리몰)을 에탄올 20ml와 함께 둥근 바닥 플라스크에 부가하였다. 빙초산 5방울을 부가하고, 플라스크를 밀봉시키고, 용액을 3일 동안 교반시켰다. 용매를 진공 하에 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트=5/1) 후 리간드를 단리시켜 1.42g의 수율로 얻었다.

[0086] 실시예 34 - 2,6-비스[1-(5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸이미노)에틸]피리딘 이염화 철(착물 3)의 제조

[0087] 실시예 33으로부터 리간드 0.65g (1.54 밀리몰)을 CH₂Cl₂ 20ml에 용해시켰다. FeCl₂·4H₂O 0.35g(1.76밀리몰), 메탄올 20 ml를 리간드 용액에 부가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반시켰다. 짙은 청록색 현탁액이 형성되었다. 용매를 진공 하에 제거하고, 고체 잔류물을 CH₂Cl₂/헥산으로부터 결정화시켜 목적 착물 3을 얻었다.

[0088] 실시예 35 - 2,6-비스디벤조일피리딘의 제조

[0089] 벤젠 60 ml중의 2,6-피리딘디카르보닐 디클로라이드 6.12 g (30.0 밀리몰)을 벤젠 50ml 중의 AlCl₃ 12.2 g(91.5 밀리몰)에 부가하였다. 반응 혼합물을 6시간 동안 환류시켰다. 반응을 수성 NaHCO₃ 용액으로 급랭시켰다. 유기층을 에테르 (3x70 ml)로 추출하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 낮은 진공 하에 증류시켰다. 2,6-벤조일피리딘이 고체로서 단리되었다(90%).

- [0090] 실시예 36 - 2,6-디(2,4,6-메시틸로일)피리딘의 제조
- [0091] 메시틸렌 60 ml 중의 2,6-피리딘디카르보닐 디클로라이드 6.12 g (30.0 밀리몰)을 $AlCl_3$ 12.2 g(9.15 밀리몰)에 부가하였다. 반응 혼합물을 6시간 동안 환류시켰다. 반응을 수성 $NaHCO_3$ 용액으로 급랭시켰다. 유기층을 에테르 (3x70 ml)로 추출하고, Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 용매를 낮은 진공 하에 증류시켰다. 컬럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트=5/1)로 고체 생성물을 얻었다. 1H NMR($CDCl_3$)(신호들은 목적하는 피리딘에 속함): δ 8.3-6.5(H_{arom} , $H_{pyridine}$), 2.31(s, 6H, Me), 1.98(s, 6H, Me), 1.81(s, 6H, Me)
- [0092] 실시예 37 - 디벤조일비스(1-나프틸이미노)피리딘
- [0093] 톨루엔 20 ml 중의 $TiCl_4$ 0.4 ml (3.5 밀리몰)을 0°C에서 톨루엔 50 ml 중의 디벤조일피리딘 0.91g (3.2 밀리몰) 및 1-나프틸아민 2.90 g(17 밀리몰)의 혼합물에 부가하였다. 부가 완료 후, 반응을 실온에서 1시간, 이어서 환류 하에 3시간 동안 교반시켰다. 고체를 여과시키고, 톨루엔으로 세척하였다. 용매를 진공 하에 제거하였다. 리간드를 컬럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트=5/1) 후 단리시켜 0.65 g의 수율로 생산하였다.
- [0094] 실시예 38 - 2,6-디벤조일피리딘-비스(1'-나프틸이미노)철(II) 염화물(착물 6)
- [0095] 실시예 37로부터 리간드 0.65g (1.08 밀리몰)을 THF 20 ml에 용해시켰다. $FeCl_2$ 140 mg(1.10 밀리몰)을 리간드 용액에 부가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반시켰다. 짙은 청록색 현탁액이 형성되었다. 용매를 진공 하에 제거하고, 고체 잔류물을 CH_2Cl_2 /헥산으로부터 결정화시켜 목적 착물 6을 얻었다.
- [0096] 실시예 39 - 디벤조일비스(2'-메틸-1'-나프틸이미노)피리딘
- [0097] 톨루엔 20 ml 중의 $TiCl_4$ 0.4 ml (3.5 밀리몰)을 0°C에서 톨루엔 50 ml 중의 디벤조일피리딘 0.91g (3.2 밀리몰) 및 2-메틸-1-나프틸아민 2.26 g(19 밀리몰)의 혼합물에 부가하였다. 부가 완료 후, 반응을 실온에서 1시간, 이어서 환류 하에 5시간 동안 교반시켰다. 고체를 여과시키고, 톨루엔으로 세척하였다. 용매를 진공 하에 제거하였다. 리간드를 컬럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트=5/1) 후 단리시켜 0.60 g의 수율로 생산하였다.
- [0098] 실시예 40 - 2,6-디벤조일피리딘-비스(2'-메틸-1'-나프틸이미노)철(II) 염화물(착물 7)
- [0099] 실시예 39로부터 리간드 0.27g (0.43 밀리몰)을 THF 20 ml에 용해시켰다. $FeCl_2$ 60 mg(0.47 밀리몰)을 리간드 용액에 부가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 철야 교반시켰다. 짙은 청록색 현탁액이 형성되었다. 용매를 진공 하에 제거하고, 고체 잔류물을 CH_2Cl_2 /헥산으로부터 결정화시켜 목적 착물 7을 얻었다.
- [0100] 실시예 41 - 디벤조일비스(5',6',7',8'-테트라히드로-1'-나프틸이미노)피리딘
- [0101] 톨루엔 20 ml 중의 $TiCl_4$ 0.4 ml (3.5 밀리몰)을 0°C에서 톨루엔 70 ml 중의 디벤조일피리딘 0.84g (2.9 밀리몰) 및 4,5,6,7-테트라히드로-1-나프틸아민 2.64 g(18 밀리몰)의 혼합물에 부가하였다. 부가 완료 후, 반응을 실온에서 1시간, 이어서 환류 하에 4시간 동안 교반시켰다. 고체를 여과시키고, 톨루엔으로 세척하였다. 용매를 진공 하에 제거하였다. 리간드를 컬럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트=5/1) 후 단리시켜 0.69 g의 수율로 생산하였다.
- [0102] 실시예 42 - 2,6-디벤조일피리딘-비스(5',6',7',8'-테트라히드로-1'-나프틸이미노)철(II) 염화물(착물 9)

- [0103] 실시예 41로부터 리간드 0.65g (1.06 밀리몰)을 THF 20 ml에 용해시켰다. FeCl₂ 150 mg(1.18 밀리몰)을 리간드 용액에 부가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 철야 교반시켰다. 짙은 청록색 현탁액이 형성되었다. 용매를 진공 하에 제거하고, 고체 잔류물을 CH₂Cl₂/헥산으로부터 결정화시켜 목적 착물 9를 얻었다.
- [0104] 실시예 43 - 2,6-비스[1-(9-페난트렌-이미노)에틸]피리딘
- [0105] 2,6-디아세틸피리딘 0.25 g (1.53 밀리몰) 및 9-아미노페난트렌 0.59 g (3.06 밀리몰)을 에탄올 20ml와 함께 둥근 바닥 플라스크에 부가하였다. 빙초산 5방울을 부가하고, 플라스크를 밀봉시키고, 용액을 72시간 동안 환류시켰다. 용매를 진공 하에 제거하였다. 톨루엔 15 ml 및 분자체를 부가하였다. 반응 혼합물을 3일 동안 환류 하에 가열하였다. 용매를 진공 하에 제거하고, 고체 잔류물을 CH₂Cl₂/헥산으로부터 결정화시켜 목적 리간드를 얻었다.
- [0106] 실시예 44 - 철 비스-이민(9-페난트렌)(착물 10)의 제조
- [0107] 실시예 43으로부터 비스-이민(9-페난트렌) 리간드 0.20 g(0.58 밀리몰) 및 술 10 ml 중의 이염화철(II) 75mg을 30°C에서 4시간 동안 교반시켰다. 용매를 진공 하에 제거하였다. 고체 잔류물을 CH₂Cl₂/헥산으로부터 결정화시켜 착물 10을 얻었다.
- [0108] 실시예 45 - 2-[1-(2,6-디메틸페닐이미노)에틸]-6-[1-(2,6-디페닐페닐이미노)에틸]피리딘의 제조
- [0109] 벤젠 30 ml 중의 2-아세틸-6[1-(2,6-디페닐페닐이미노)에틸]피리딘 1.70 g(4.36 밀리몰), 2,6-메틸아닐린 2.3 g 및 촉매량의 p-톨루엔술폰산 일수화물을 2일 동안 환류 하에 가열하였다. 용매를 진공 하에 제거하였다. 2회의 결정화 CH₂Cl₂/펜탄(1:3)으로 목적 리간드 0.33 g을 얻는다. ¹H NMR(CDC₃): δ 8.34(d, 1H, H_{pyr}), 8.08(d, 1H, H_{pyr}), 7.77(t, 1H, H_{pyr}), 7.5-6.9(16H, H_{arom}), 2.06(s, 3H, CH₃-C=N), 2.00(s, 6H, CH₃), 1.89(s, 3H, CH₃-C=N).
- [0110] 실시예 46 - 2-[1-(2,6-디메틸페닐이미노)에틸]-6-[1-(2,6-디페닐페닐이미노)에틸]피리딘 이염화 철(착물 13)의 제조
- [0111] 반응이 실시예 45로부터 리간드를 사용하여 수행된 것을 제외하고는 실시예 40에서와 동일한 공정이 반복되었다.
- [0112] 실시예 47 - 2-[1-(2,4,6-트리메틸페닐이미노)에틸]-6-[1-(2,6-디페닐페닐이미노)에틸]피리딘의 제조
- [0113] 반응이 트리메틸아닐린을 사용하여 수행된 것을 제외하고는 실시예 45에서와 동일한 공정이 반복되었다. ¹H NMR(CD₂Cl₂): δ 8.33(d, 1H, H_{pyr}), 8.10(d, 1H, H_{pyr}), 7.81(t, 1H, H_{pyr}), 7.6-6.9(15H, H_{arom}), 2.19(s, 3H, CH₃ from Ph), 2.14(s, 6H, CH₃ from Ph), 2.06(s, 3H, CH₃-C=N), 1.92(s, 3H, CH₃-C=N).
- [0114] 실시예 48 - 2-[1-(2,4,6-트리메틸페닐이미노)에틸]-6-[1-(2,6-디페닐페닐이미노)에틸]피리딘 이염화 철(착물 14)의 제조
- [0115] 반응이 실시예 47로부터 리간드를 사용하여 수행된 것을 제외하고는 실시예 40에서와 동일한 공정이 반복되었다.
- [0116] 실시예 49 - 리간드:2-[1-(2,6-디이소프로필페닐이미노)에틸]-6-[1-(2,6-디페닐페닐이미노)에틸]피리딘의 제

조

- [0117] 반응이 2,6-디이소프로필아닐린을 사용하여 수행된 것을 제외하고는 실시예 45에서와 동일한 공정이 반복되었다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 8.31(d, 1H, H_{pyr}), 8.07(d, 1H, H_{pyr}), 7.77(t, 1H, H_{pyr}), 7.5-7.0(16H, H_{arom}), 2.70(sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.07(s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$), 1.89(s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$), 1.13(t, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).
- [0118] 실시예 50 - 2-[1-(2,6-디이소프로필페닐이미노)에틸]-6-[1-(2,6-디페닐페닐이미노)에틸]피리딘 이염화 철(착물 15)의 제조
- [0119] 반응이 실시예 49로부터 리간드를 사용하여 수행된 것을 제외하고는 실시예 40에서와 동일한 공정이 반복되었다.
- [0120] 실시예 51 - 2-[1-(2,6-디메틸페닐이미노)에틸]-6-[1-(2,6-비스(4-t-부틸페닐)이미노)에틸]피리딘의 제조
- [0121] 반응이 2-아세틸-6-[1-(2,6-비스(4-t-부틸페닐)이미노)에틸]피리딘 및 2,6-디메틸아닐린을 사용하여 수행된 것을 제외하고는 실시예 45에서와 동일한 공정이 반복되었다.
- [0122] 실시예 52 - 2-[1-(2,6-디메틸페닐이미노)에틸]-6-[1-(2,6-비스(4-t-부틸페닐)이미노)에틸]피리딘 이염화 철(착물 17)의 제조
- [0123] 반응이 실시예 51로부터 리간드를 사용하여 수행된 것을 제외하고는 실시예 40에서와 동일한 공정이 반복되었다.
- [0124] 실시예 53 - 2,6-디벤조일비스(2',6'-디이소프로필페닐이미노)피리딘의 제조
- [0125] 톨루엔 20 ml 중의 TiCl_4 0.4 ml (3.5 밀리몰)을 0°C에서 톨루엔 50 ml 중의 디벤조일피리딘 0.91g (3.2 밀리몰)(실시예 35로부터) 및 2,6-디이소프로필아닐린 3.6 ml (19 밀리몰)의 혼합물에 부가하였다. 부가 완료 후, 반응을 실온에서 1시간, 이어서 환류 하에 10시간 동안 교반시켰다. 고체를 여과시키고, 톨루엔으로 세척하였다. 용매를 진공 하에 제거하였다. 잔류물을 -10°C에서 메탄올로부터 결정화시켜 리간드 0.80 g을 얻었다.
- [0126] 실시예 54 - 2,6-디벤조일피리딘-비스(2',6'-디이소프로필페닐이미노)철(II)염화물(착물 21)의 제조
- [0127] 실시예 53으로부터 리간드 0.50g (0.83 밀리몰)을 EtOH 20 ml에 용해시켰다. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.20 g(1.0 밀리몰)을 EtOH 10 ml에 용해시키고, 리간드 용액에 부가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시켰다. 용매를 진공 하에 제거하고, THF 30 ml를 부가하였다. 반응 혼합물을 철야 교반시켰다. 질은 청색 현탁액이 형성되었다. 용매를 진공 하에 제거하고, 고체 잔류물을 CH_2Cl_2 /헥산으로부터 결정화시켜 착물 21을 얻었다.
- [0128] 실시예 55 - 2,6-메시틸비스(2',6'-디이소프로필페닐이미노)피리딘의 제조
- [0129] 반응이 실시예 36으로부터 화합물을 사용하여 수행된 것을 제외하고는 실시예 53에서와 동일한 공정이 반복되었다.
- [0130] 실시예 56 - 2,6-메시틸비스(2',6'-디이소프로필페닐이미노)피리딘 이염화 철(착물 22)의 제조
- [0131] 반응이 실시예 55로부터 화합물을 사용하여 수행된 것을 제외하고는 실시예 54에서와 동일한 공정이 반복되었다.
- [0132] 상기 실험 작업에 의해 지시된 바와 같이, 중합 반응 공정에 사용된 촉매 성분의 시메트리의 변화들은 중합체

생성물의 분자량의 변화들에 영향을 미치도록 사용될 수 있다. 따라서, C2 시메트리의 제1 축매 성분은 제1 중합체 생성물을 생산하기 위해 사용될 수 있고, 제2 축매 성분은 보다 큰 분자량의 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 사용될 수 있고, C2v 시메트리의 또 다른 제3 축매 성분은 또 다른 큰 분자량의 제3 중합체 생성물을 생산하기 위해 사용될 수 있다.

[0133] 더욱이, 각각의 시메트리 클래스에서, 리간드 구조물은 분자량의 변화에 영향을 미치도록 변화할 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 식(I) 및 (II)로 지시된 바와 같이 C2 시메트리를 갖는 제1 및 제2 축매 성분들을 사용하여 수행될 수 있다. 여기서, 제2 축매 성분의 치환체 A₁은 제1 중합체 생성물의 분자량보다 적은 분자량을 갖는 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 제1 축매 성분의 치환체 A보다 큰 부피를 가질 수 있다. 또한, 분자량의 조절은 그룹들 B 및 B₂의 방향성의 변화에 의해 실시될 수 있다. 따라서, 제2 축매는 제1 중합체 생성물의 분자량보다 적은 분자량을 갖는 제2 중합체를 생산하기 위해 제1 축매의 그룹들 B₁ 및 B₂보다 적은 방향성을 갖는 그룹들 B₁' 및 B₂'을 나타낼 수 있다. Cs 시메트리를 갖는 축매들에 대해, 제2 축매 성분의 그룹 B₁'가 제1 중합체 생성물의 분자량보다 큰 분자량을 갖는 제2 중합체를 생산하기 위해 제1 축매 성분의 그룹 B₁보다 큰 부피를 갖는 것인 제1 및 제2 축매 성분들이 사용될 수 있다. 유사한 변화들이 제1 및 제2 축매 성분의 그룹들 B₂ 및 B₂'에서 이루어질 수 있다. 따라서, 제2 성분의 그룹 B₂'는 제1 중합체 생성물의 분자량보다 큰 분자량을 갖는 제2 중합체를 생산하기 위해 제1 축매 성분의 그룹 B₂보다 큰 부피를 갖도록 제형될 수 있다. 대안으로, 또는 추가로, Cs 시메트리를 갖는 축매에 의해, 제2 축매 성분의 그룹 B₁'가 제1 중합체 생성물의 분자량보다 큰 분자량을 갖는 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 제1 축매 성분의 B₁보다 큰 부피를 가질 수 있다.

[0134] 축매 성분이 C2v 시메트리를 갖는 경우, 식들(I) 및 (II)에 대응하는 제1 및 제2 축매 성분들은 제2 축매 성분의 A' 치환체가 제1 중합체 생성물의 분자량보다 큰 분자량을 갖는 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 제1 축매 성분의 치환체 A보다 부피가 큰 것인 경우에 사용될 수 있다.

[0135] 중합 반응 공정들, 축매 또는 공-축매 성분들 또는 중합체 생성물들에 관하여 "제1" 및 "제2"라는 명명은 구별하기 위한 것으로 중합 반응들이 수행되는 순서 또는 서열을 지정하고자 의도되지 않는다. 따라서, 통상의 반응기가 사용되는 경우, 제2 축매 성분은 제1 중합체 생성물의 생산 전후에 제2 중합체 생성물을 생산하기 위해 반응기 내로 도입될 수 있다. 또한, 제1 및 제2 축매 성분들, 공-축매 성분들 및 중합체 생성물들을 포함하는 중합 반응 공정들은 별개의 반응기들에서, 또는 상이한 반응기들에서 동시에 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 따라서, "제1" 중합 반응 공정은 루프형 반응기에서 수행될 수 있는 한편, "제2" 중합 반응은 중합체 생성물의 압출 및 펄팅화에서 중합체 플러프의 처리를 포함하는 동일하거나 또는 상이한 다운스트림 프로세싱 공정들과 관련하여 제2 루프형 반응기에서 수행될 수 있다.

[0136] 에틸렌 단독 중합체 및 에틸렌-C₃₊ 알파 올레핀 공중합체들, 예를 들면 본 발명의 중합 반응 공정에 의해 생산된 에틸렌 프로필렌 공중합체를 포함하는 중합체 생성물들은 다양한 범위의 최종 용도의 생성물들을 생산하기 위해 사용될 수 있다. 따라서, 중합체 생성물들은 취입-몰딩 생성물들 또는 주사-몰딩 생성물들, 예를 들면 젖병, 음식물 및 세제 등을 위한 병류, 가정용품들, 예를 들면 장남감들 및 양동이 및 여러가지 압출 생성물들을 생산하기 위해 사용될 수 있다. 그와 같이 압출된 생성물들은 식료품 및 상거래용 백들, 음식물용 패키징, 트럭의 덮개 포장, 및 수화물, 선적 컨테이너들 및 벌크 저장 탱크들을 생산하기 위한 필름 제품들을 포함한다. 생산될 수 있는 큰 취입 몰딩 부품들은 하수도 파이프들 및 가스, 오일 및 물 수송 용도를 위한 파이프들 등의 여러 가지 공업적 용도들에 사용하기 위한 고압 파이프들을 포함하여, 선적 용기들 및 벌크 저장 탱크들 및 파이프들 등의 물품들을 포함한다. 폴리에틸렌 제품들은 큰 전기 저항을 특징으로 하고, 따라서 전기 배선 제품들 상의 절연 코팅재 등의 절연 용도들에 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 생산된 몰딩된 에틸렌 단독 중합체 또는 공중합체 제품들은 또한 자동차, 트럭 계기판 및 인테리어 트림 몰딩들을 제한 없이 포함하여, 주사 몰딩에 의해 여러 가지 자동차 성분들을 제공하기 위해 사용될 수도 있다. 본 발명에 따라 생산된 중합체 생성물들은 주사 몰딩에 의해 최종 용도 제품들을 제조하기 위해 사용될 수 있고, 여러 가지 주사 몰딩된 성분들은 제조되어야 할 물품의 형상을 확인하는 몰드들 내로 중합체 생성물을 주사함으로써 제조된다. 지시된 바와 같이, 여러 가지 물품들 역시 컨테이너들, 병들 등을 생산하기 위해 취입 몰딩에 의해 생산될 수 있고, 박막 제품들을 형성하기 위해 압출에 의해 생산될 수 있다. 필름들 외에, 본 발명의 공정에 의해 생산된 에틸렌 단독 중합체 또는 공중합체 생성물은 여러 가지 섬유들, 메시들 및 텍스타일 물품들 뿐만

아니라 가운, 마스크, 장갑 등과 같은 의류 물품들을 생산하기 위해 사용될 수 있다.

[0137] 본 발명의 특정 실시예들을 기재하였지만, 그의 변형들이 당업계의 숙련자들에게 제안될 수 있음을 이해할 것이고, 첨부된 특허 청구의 범위 내에 속하는 것으로서 그러한 변형들 모두를 커버하도록 의도된다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도면은 C2 시메트릭 촉매, Cs 시메트릭 촉매 및 C2v 시메트릭 촉매에 의해 생산된 폴리에틸렌의 분자량 분포를 보여주는 그래프 표시이다.

도면

도면1

