



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 4/642 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월01일 10-0676105 2007년01월24일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7006466	(65) 공개번호	10-2001-0080547
(22) 출원일자	2001년05월23일	(43) 공개일자	2001년08월22일
심사청구일자	2005년07월19일		
번역문 제출일자	2001년05월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/023127	(87) 국제공개번호	WO 2001/21675
국제출원일자	2000년08월23일	국제공개일자	2001년03월29일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 모잠비크, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 09/401,867 1999년09월23일 미국(US)

(73) 특허권자 비피 코포레이션 노쓰 아메리카 인코포레이티드
미국 60555 일리노이주 와렌빌 윈필드 로드 4101

(72) 발명자 바게리 바히드
미국 60190 일리노이주 윈필드 우드베일 오옌310

 에이젠버그 데이비드 씨
미국 일리노이주 노스브룩 브라이언 드라이브 2537

 라트리프 케빈 에스
미국 60410 일리노이주 나퍼빌 사우쓰 메인 610

벤다 라니에
벨기에 베-1150 브뤼셀 애브뉴 살로메 18

레니어 캐롤 더블유
미국 70810 루이지애나주 바톤 루즈 새도우 오크 드라이브 7 38

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 허수준

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 올리고머 오일 및 그의 제조

(57) 요약

첫 번째 단계가, 벌크 리간드 전이 금속 촉매를 함유하는 촉매의 존재 하에서의, 하나 이상의 C₃ 내지 C₂₀ 1-올레핀을 함유하는 공급물 스톡의 중합 단계이며, 이어지는 단계는 첫 번째 단계 생성물에서 예비선택한 분획 하나 이상의 올리고머화 단계인, 소정의 특성을 가진 올리고머 오일의 선택적 생산을 위한 다단계 방법.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 소정의 특성을 가지는 올리고머 오일의 선택적 제조 방법 :

(a) 하기 화학식 1의 벌크 리간드 전이 금속 착물을 포함하는 촉매 시스템 및, 유기알루미늄 화합물 또는 히드로카르빌붕소 화합물 또는 그의 혼합물을 포함하는 활성화량의 활성화제의 존재 하에서, 2- 탄소 원자 상에 1개 이상의 수소를 갖고, 3- 탄소 원자 상에 2개 이상의 수소를 가지며, (올레핀에 4- 탄소 원자가 존재하는 경우) 4- 탄소 원자 상에 하나 이상의 수소를 갖는 하나 이상의 C₃ - C₂₀ 올레핀을 포함하는 공급물을 중합함으로써 하나 이상의 분획이 소정의 범위를 벗어나는 특성을 가지는 생성물 분포를 포함하는 생성물 혼합물을 형성하는 단계 :

[화학식 1]



[식 중, L은 벌크 리간드이고, M은 전이 금속이며, X 및 X'는 동일하거나상이할 수 있으며, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌기 또는 히드로카르복실기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, m은 1 내지 3이고, n은 0 내지 3이고, p는 0 내지 3이며, 정수 m+n+p의 합은 전이 금속의 원자가에 상응된다];

(b) 단계 (a)에서 형성된 생성물 혼합물의 예비선택된 분획 하나 이상을 산성 올리고머화 촉매의 존재 하에 올리고머화시켜 상기 올리고머 오일을 형성하는 단계.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 금속 착물이, 시클릭일 수 있는 기를 형성하는 다수의 결합 원자를 포함하는 것인 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 벌크 리간드 전이 금속 착물이 메탈로센이며, 공급물은 하나 이상의 선형 C₃ - C₂₀ 의 1-올레핀을 함유하며, 형성된 생성물 혼합물이, 말단이 주로 불포화된 점성질인, 50% 이상의 말단 비닐리덴 함량을 나타내는, 분자량 약 300 내지 약 10,000의, 1-올레핀 함유 폴리(1-올레핀) 또는 공폴리(1-올레핀)로 주로 구성되는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 폴리(1-올레핀) 또는 공폴리(1-올레핀)이 80% 이상의 말단 비닐리덴 함량을 나타내는 방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 메탈로센이 하기의 화학식 2로 나타내어지는 것을 특징으로하는 방법 :

[화학식 2]



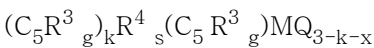
[식 중,

각각의 Cp는 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐 또는 인데닐 고리이며, 각각의 그의 치환체는 동일하거나 상이하고, 탄소수가 1 내지 20 개이거나 C₄ 또는 C₆ 고리의 일부를 형성하도록 함께 형성되는 2개 이상의 탄소 원자를 보유하는 알킬, 알케닐, 아릴, 아크아릴, 또는 아르알킬라디칼이며, M은 IV, V 또는 VI족 전이 금속이며, R¹ 및 R²는 할로젠, 히드록카르빌, 히드록카르복실로 구성된 군에서 독립적으로 선택되며, 각각은 1 내지 20의 탄소 원자를 함유하며, m은 1 내지 3이며, n은 0 내지 3 이고, p는 0 내지 3 이며, m+ n+ p 합은 M의 산화상태에 상응한다].

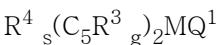
청구항 6.

제 3 항에 있어서, 메탈로센이 하기 화학식 3 또는 4로 나타내어지는 화합물인 방법 :

[화학식 3]



[화학식 4]



[식 중, 각각의 C₅R³_g는 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐이며, 각각의 R³는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소, 탄소수가 1 내지 20 개이거나 두 개 이상의 탄소 원자가 함께 결합하여 C₄ 또는 C₆ 고리의 일부를 형성하는 알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬, 또는 아르알킬이며; R⁴는 (1) 1 내지 4 의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 라디칼, 또는 (2) 디알킬 게르마늄 또는 규소 또는 알킬 포스포릭 또는 아민 라디칼이며, R⁴는 치환되어 M에 다시 두 의 C₅R³_g 고리를 가교하거나 또는 하나의 C₅R³_g 고리를 가교하며; 각각의 Q는 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 20 의 탄소 원자를 함유하는 알킬, 알케닐, 아릴,

알킬아릴, 또는 아릴알킬 라디칼 또는 할로겐이며, Q'은 1 내지 20의 탄소 원자를 함유하는 알킬리텐 라디칼이며; k가 0일 경우 x가 1이고, 그렇지 않을 경우 x는 언제나 0이며, ; s는 0 또는 1이며; s가 0일 경우 g는 5이며 k는 0, 1 또는 2이며; s가 1일 경우, g는 4이며 k는 1이다.

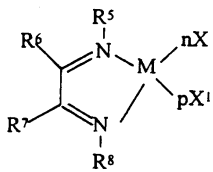
청구항 7.

제 5 항에 있어서, 착물에 존재하는 상기 금속에서의 금속이 원소 주기율표의 IVB 족 금속인 방법.

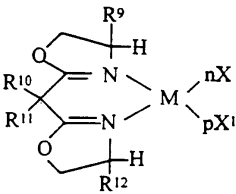
청구항 8.

제 2 항에 있어서, 상기 벌크 리간드 전이 금속 착물이 하기의 화학식을 가지는 화합물인 방법 :

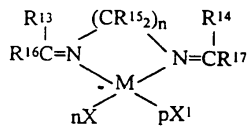
[화학식 5]



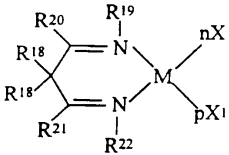
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



[식 중,

M은 Ti, Zr, Sc, V, Cr, 희토 금속, Fe, Co, Ni 또는 Pd로 구성되는 군에서 선택되며;

X 및 X¹은 독립적으로 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 히드록시카복실기 및 히드록시카르빌기로 구성되는 군에서 선택되며;

n 및 p는 합이 M의 원자가에서 2를 뺀 정수이며;

R^5 및 R^8 는 각각 독립적으로 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이되, 단 이미노 질소 원자에 결합된 탄소 원자가 이에 결합된 2 개 이상의 탄소 원자를 가지며;

R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌이거나, 또는 R^6 및 R^7 이 함께 카르보시클릭 고리를 형성하는 히드로카르빌렌 또는 치환 히드로카르빌렌이며;

R^9 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이며;

R^{10} 및 R^{11} 는 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이며;

각각의 R^{15} 는 독립적으로 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이거나 또는 두 의 R^{15} 는 함께 고리를 형성하며;

R^{16} 은 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이며, R^{13} 은 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이거나, R^{16} 및 R^{13} 은 함께 고리를 형성하며;

R^{17} 은 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이고 R^{14} 는 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이거나, 또는 R^{17} 및 R^{14} 은 함께 고리를 형성하며;

각각의 R^{18} 은 독립적으로 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이며;

R^{19} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이되, 단, 이미노 질소 원자에 부착된 탄소 원자는, 그에 결합된 2 개 이상의 탄소 원자를 가지며;

R^{20} 및 R^{21} 는 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이며 ;

각각의 R^{23} 은 독립적으로 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이되, 단, 상기 올레핀의 임의의 올레핀 결합이, 4차 탄소 원자 또는 2개 이상의 포화 탄소 원자에 의해 다른 올레핀 결합 또는 방향족 고리로부터 분리되며; 화학식 7에 있어서 n이 2 또는 3이되, 단, 착물이 화학식 7의 구조를 가지는 경우 M은 Pd가 아니며; M이 Pd일 경우 디엔은 존재하지 않는다].

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 상기 전이 금속이 Co, Fe, Ni 또는 Pd인 방법.

청구항 10.

제 8 항에 있어서, 상기 전이 금속이 Ni 또는 Pd인 방법.

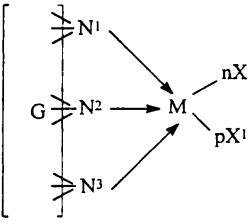
청구항 11.

제 8 항에 있어서, 상기 착물이 화학식 8의 구조를 가지는 방법.

청구항 12.

제 2 항에 있어서, 상기 벌크 리간드 전이 금속 착물이 하기 화학식 9의 착물인 방법 :

[화학식 9]

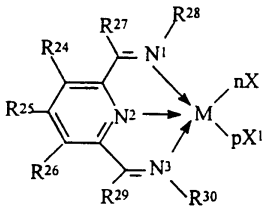


[식 중, 3의 질소 원자 N¹, N², 또는 N³는, Co, Fe, Ru 및 Mn로부터 선택된 전이 금속 M에 배위결합하며; G는 세의 질소 원자 N¹, N², 또는 N³가 집합적으로 또는 개별적으로 결합된 하나 이상의 유기 잔기를 포함하며; X 및 X¹는 할로젠, 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌기 및 히드록아르복실기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며; n 및 p는, 그들 합이 M의 원자가에서 3을 뺀 정수이며; M이 Co일 경우, n 및 p의 합은 1, 2, 또는 3이며, M이 Ru일 경우, n 및 p의 합은 2, 3, 또는 4이며, M이 Fe일 경우, n 및 p의 합은 2 또는 3이며, M이 Mn일 경우, n 및 p의 합은 1, 2, 3, 또는 4이다.]

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 상기 금속 착물이 하기 화학식 10의 구조를 가진 방법:

[화학식 10]

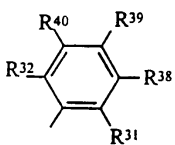


[식 중, M은 Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Ru[II], Ru[IV], Mn[I], Mn[II], Mn[III] 또는 Mn[IV]이며, X 및 X¹은, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌기 및 히드록아르복실기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며; n 및 p는 그의 합이 M의 원자가인 정수이며; R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ 및 R²⁹는 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록아르빌, 치환 히드록아르빌, 헤테로히드록아르빌 또는 치환 헤테로히드록아르빌이며,

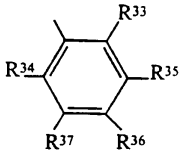
(1) M이 Fe, Co 또는 Ru일 경우, R²⁸ 및 R³⁰은 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록아르빌, 치환 히드록아르빌, 헤테로히드록아르빌 또는 치환 헤테로히드록아르빌로부터 선택되며; R²⁴ 내지 R³⁰ 중 임의의 두 가지 이상이 히드록아르빌, 치환 히드록아르빌, 헤테로히드록아르빌 또는 치환 헤테로히드록아르빌일 때, 상기 두 가지 이상기는 연결되어 하나 이상의 시클릭 치환체를 형성할 수 있거나; 또는

(2) M이 Fe, Co, Mn 또는 Ru일 경우, R²⁸은 하기의 화학식 11로 나타내어지며, R³⁰은 하기의 화학식 12로 나타내어지고:

[화학식 11]



[화학식 12]



[식 중, R³¹ 내지 R⁴⁰은 독립적으로 수소, 할로젠, 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌이며; R²⁴ 내지 R²⁷, R²⁹ 및 R³¹ 내지 R⁴⁰ 중 임의의 두 가지 이상이 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌일 때, 상기 두 가지 이상의 것은 연결되어 하나 이상의 시클릭 치환체를 형성할 수 있으며; 단, 화학식 11 또는 화학식 12의 고리 시스템이 폴리방향족 융합고리 시스템의 일부를 형성하지 않을 때 R³¹, R³², R³³ 및 R³⁴ 중 하나 이상은 히드로카르빌, 치환히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌, 또는 치환 헤테로히드로카르빌이다]; 또는

(3) M이 Fe, Co, Mn 또는 Ru일 경우, R²⁸은 화학식 NR⁴¹R⁴²을 가지는 기이며, R³⁰은 화학식 -NR⁴³R⁴⁴를 가지는 기이며, R⁴¹ 내지 R⁴⁴는 독립적으로 수소, 할로젠, 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌이며; R²⁴ 내지 R²⁷, R²⁹ 및 R⁴¹ 내지 R⁴⁴ 중 임의의 두 가지 이상의 기는 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌일 때, 상기 두 가지 이상의 기는 연결되어 하나 이상의 시클릭 치환체를 형성할 수 있다].

청구항 14.

제 1 항에 있어서, 단계 (a)의 중합 촉매가 필립스(Philips)형 산화 크롬 촉매인 방법.

청구항 15.

제 1 항에 있어서, 활성화제가 알루미늄옥산인 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 활성화제가, 선형 메틸알루미늄옥산, 시클릭 메틸알루미늄옥산 및 그들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 17.

제 1 항에 있어서, 활성화제가 전이 금속 착물 1 몰 당 약 1 내지 약 5,000몰의 물 비로 사용되는 방법.

청구항 18.

제 17 항에 있어서, 활성화제가 전이 금속 착물 1 몰 당 약 150 몰 이상의 물 비로 사용되는 방법.

청구항 19.

제 1 항에 있어서, 단계(b)의 촉매가 산성 올리고머화 촉매 시스템인 방법.

청구항 20.

제 19 항에 있어서, 올리고머화 촉매 시스템이 삼플루오르화붕소 및 촉진자를 함유하는 방법.

청구항 21.

제 1 항에 있어서, 단계 (a)로부터의 전체 생성물이 단계 (b)에서 올리고머화하는 방법.

청구항 22.

제 1 항에 있어서, 단계 (a)로부터의 생성물 혼합물의 상기 예비선택된 분획 및 탄소수 4 내지 20의 하나 이상의 비닐 올레핀의 혼합물을 단계 (b)에서 올리고머화하는 방법.

청구항 23.

제 22 항에 있어서, 1-데켄을 단계 (a)에서 중합하고 탄소수 20 이하의, 단계 (a)로부터의 생성물 혼합물 분획 및 상기 하나 이상의 선형 알파-올레핀의 혼합물을 단계 (b)에서 올리고머화하는 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서, 상기 혼합물 중 선형 알파-올레핀이 1-데켄이며, 탄소수 30 내지 40의 올리고머 오일이 60%이상의 단계 (b)의 생성물을 포함하는 방법.

청구항 25.

제 23 항에 있어서, 전체 혼합물에 존재하는 상기 비닐 올레핀이 1-도데켄이며, 탄소수 32 내지 40의 올리고머 오일이 60%이상의 단계 (b)의 생성물을 포함하는 방법.

청구항 26.

제 23 항에 있어서, 상기 혼합물 중 비닐 올레핀이 1-테트라데켄이며, 탄소수 34 내지 40의 올리고머 오일이 60%이상의 단계 (b)의 생성물을 포함하는 방법.

청구항 27.

제 1 항에 있어서, 상기 금속 착물이, 하나 이상의 헤테로 원자와 함께 시클릭일 수 있는 기를 형성하는 다수의 결합 원자를 포함하는 것인 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 올리고머 오일의 다단계 제조에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 첫 번째 단계가, 벌크 리간드 전이 금속 착물을 함유하는 촉매의 존재 하에서의, 하나 이상의 $C_3 - C_{20}$ 1-올레핀을 함유하는 공급물스톡의 중합에 관한 것이며, 이어지는 단계는, 첫 번째 단계 생성물에서 예비선택된 분획 하나 이상의 올리고머화에 관한 것인 상기 다단계 제조에 관한 것이다.

배경기술

다수의 방법이 에틸렌으로 불포화된 올레핀의 중합 또는 올리고머화를 위해 개시되었다. 예를 들어, 1994년 6월 23일 WO94/13715로 공개된 PCT/US93/12102에서 Rossi 등은, 하기의 화학식 1, 2, 또는 3 또는 4와 유사한 화학식의 벌크 리간드 전이 금속 화합물을 함유하는 촉매 시스템을 개시하였다. 상기 촉매 시스템은 또한 II 또는 III 족의 금속을 함유하는 활성화제 화합물, 특히, 트리알킬 알루미늄 화합물, 선형 및 고리형 알루미늄 산 또는 이온화 이온 활성화제 또는 트리(n-부틸) 암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)보론과 같은 화합물을 포함한다. 상기 개시된 방법은 에틸렌 및 알파-올레핀의 공중합에 관한 것이다. 적절한 알파-올레핀은 2- 탄소에 수소를 한 개 함유하고, 3- 탄소에는 두 개 이상의 수소를 함유하고 또는 4- 탄소에 하나 이상의 수소를 함유한다. 생성되어 수득되는 공중합체는, 말단 에틸리덴 또는 비닐리덴이 높은 수준으로 불포화되어 있으며, 300 내지 15,000의 수 평균 분자량 및 5 보다 특징적으로 낮은 분자량분포(M_w/M_n)를 가진다.

미국 특허 5,688,887 호에서 Bagheri 등은, 시클로펜타디에닐 또는 IVb족 인테닐 메탈로센 촉매 및 알루미늄 산 조촉매를 함유하는 메탈로센 촉매의 존재 하에, 하나 이상의 $C_3 - C_{20}$ 1-올레핀 및 1-올레핀이 아닌 2차 탄화 수소를 함유하는 공급물스톡을 중합하여, 반응성이 높고, 분자량이 낮으며, 점성질의 1-올레핀-함유 폴리(1-올레핀) 또는 공폴리(1-올레핀)을 주로 형성하는 또다른 유사한 방법을 개시하였다. 수득되는 중합체 생성물은 80% 이상의 말단 비닐리덴 함량을 가지며, 반응성이 높고 300 내지 10,000의 분자량을 가진다. Bagheri 등은 또한, 말단 비닐리덴 연결이 방향족, 에폭시화제, 실릴레이션제, 말레산 무수물, 일산화탄소 및 수소, 할로젠 및 할로젠 수소화물과 반응하는, 폴리(1-올레핀) 또는 공폴리(1-올레핀) 생성물의 반응을 기재하였다.

1996년 8월 1일 WO96/23010 으로 공개된 PCT/US96/01282 에서 Johnson 등은, 화학식 5, 6, 7 또는 8과 유사한 화학식의, 또다른 유형의 벌크 리간드 전이 금속 화합물을 함유하는 촉매 시스템을 이용하는 방법을 개시하였다. 개시된 방법은, 다양한 단일 중합체 및 공중합체를 생산하기 위한, 에틸렌, 비고리 올레핀, 및/또는 선택된 고리 올레핀 및 임의 선택된 올레핀 에스테르 또는 카르복실산 및 다른 단량체의 중합을 위한, 상기 촉매의 사용에 관한 것이다.

더우기, 하기에 기재된 화학식 9 또는 10과 유사한 이특성체 화학식의 화합물 및, 유기알루미늄 화합물 및 히드로카르빌보론 화합물로부터 선택한 활성화제의 활성화제를 함유한 벌크 리간드 전이 금속 화합물을 함유하는 촉매 시스템을 개시하는 다수의 특허 공개가 있었다. 예를 들어, 1999년 3월 18일 WO99/12981 로 공개된 PCT/GB98/02638 에서 Britovsek 등은, 1-올레핀의 중합에 사용하기 위한 상기 유형의 촉매 시스템을 개시하였다. 1998년 7월 16일 WO98/30612 로 공개된 PCT/US98/00316 에서 Brookhart 등은, 프로필렌의 중합에 사용되는 촉매 시스템을 개시하였다. 1999년 1월 21일 WO99/02472 로 공개된 PCT/US98/14306 에서 Brookhart 등은, 유사한 촉매 시스템의 존재 하에 에틸렌을 반응시켜 알파-올레핀을 생산하는 방법 및, 생산된 알파-올레핀이 다른 올레핀과 단일중합 또는 공중합되어 프로필렌을 형성하거나 또는 알콜로 전환될 수 있는 것을 개시하였다. 1998년 6월 25일 WO98/27124 로 공개된 PCT/US97/23556 에서 Bennett은, 유사한 촉매 시스템 존재 하에서의 에틸렌 중합을 위한 방법을 개시하였다. 1997년 12월 24일 WO97/48736 으로 공개된 PCT/US97/10418 에서 Vaughn 등은, 지지 물질에 결합된 벌크 리간드 전이 금속을 함유하는 유사한 촉매 시스템의 존재 하에, 올레핀 단량체를 불균일하게 중합하는 방법을 개시하였다. 1997년 12월 24일 WO97/48737 로 공개된 PCT/US97/10419 에서 Matsunaga 등은, 상승된 에틸렌 압력에서 상기 촉매 시스템 존재 하에 에틸렌을 단일중합 또는 공중합하는 방법을 기재하였다.

비닐 올레핀으로부터 올리고머 오일을 만드는 것에 관련된 주요 문제점은, 주어진 원하는 점성(예컨대, 100°C에서 2, 4, 6 또는 8 cSt)의 오일을 수득하기 위해, 올리고머 생성물 혼합물이 통상, 서로 다른 부분으로 분획되어야 한다는 점이다. 결과적으로, 시판 상품에서는, 분획되었을 때, 시장의 요구에 부응하는 적절한 양의 각각의 점성을 가진 생성물을 생산하는 올리고머 생성물을 수득하는 것이 어렵게 되며, 다른 것을 필요한 만큼 수득하기 위해서는 종종 한 생성물을 과량으로 생성해야 한다. 다른 문제점은 화학적 제어의 부족 및 알파 올레핀의 내부 올레핀으로의 이특성체화이다. 또다른 문제점은, 중합 방법이 종종 이량체를 높은 수율로 생산한다는 것인데, 이량체는 윤활제로 사용하기에 부적합(휘발성이 지나침)하다. 그러므로, 향상된 선택성으로 생성물의 점성을 맞추어 만드는 것 및, 예비선택된 바람직한 점성을 가진 생성물 오일을, 반복가능하며 용이하게 제조하는 것을 가능하게 하는 융통성을 제공하는 방법을 개발하는 것이 강하게 요망된다.

미국 특허 5,284,988 및 5,498,815 호에서 Schaerfl 등은, 향상된 선택성으로 합성 오일 생성물의 점성을 맞추어 만드는 것을 허용하는 융통성을 제공하는, 합성 오일의 제조를 위한 두 가지의 2-단계 방법을 개시하였다. 미국 특허 5,284,988 호에서는, 개시 올레핀으로서 비닐리덴 올레핀 및 알파-올레핀을 사용하는 합성 오일을 형성할 때 향상된 선택성을 제공하는 방법을 개시하였다. 합성 오일을 만들기 위한, 미국 특허 5,284,988의 방법은 하기의 단계를 포함한다: (a) 이특성체화 촉매 존재 하에 3-치환 올레핀을 함유하는 중간체를 형성하기 위한, 비닐리덴 올레핀 한 부분 이상의 이특성체화; 및 (b) 올리고머화 촉매의 존재 하에, 비닐리덴 올레핀 및 비닐 올레핀의 공이량체를 함유하는 합성 오일을 형성하기 위한, 중간체 및 비닐 올레핀 한 종 이상의 공이량체화. 미국 특허 5,284,988 호 방법의 이특성체화 단계에서 사용하기에 적절한 비닐리덴 올레핀은, 4 내지 약 30개, 바람직하게는 6개 이상, 및 더욱 바람직하게는 8개 이상 내지 약 20의 탄소 원자를 함유하는 비닐 올레핀 및 그들의 혼합물을 함유하는 비닐 올레핀의 이량체화와 같은 공지된 기술을 사용하여 제조할 수 있다. 미국 특허 5,284,988 호 방법의 공이량체화에 사용되는 적절한 비닐 올레핀은, 4 내지 약 30의 탄소 원자, 및, 바람직하게는, 약 6 내지 약 24의 탄소원자를 함유하며, 그들의 혼합물도 포함한다. 공이량체화 단계에서는, 당 분야에 공지된 임의의 적절한 이량체화 촉매를 사용할 수 있으며, 특히, 할라이드산(루이즈 산) 또는 양성자산(브뢴스테드산)과 같은 프리델-크래프츠 유형 촉매는, 그들의 조합으로도 사용될 수 있고 촉진자와 함께 사용될 수도 있다.

미국 특허 5,498,815 호는, 비닐리덴 올레핀의, 이량체를 50 중량% 이상 함유하는 중간체 혼합물을 형성하기 위해, 촉매 존재 하에 비닐리덴 올레핀을 반응시키는 단계와, 중간 혼합물에 비닐 올레핀을 첨가하고, 비닐리덴 이량체 및 첨가된 비닐 올레핀과 비닐 리덴 올레핀의 공이량체를 함유하는 생성물 혼합물을 형성하기 위해, 중간체 혼합물과 비닐 올레핀을 촉매 존재 하에 반응시키는 단계를 포함하는, 합성 오일의 제조 방법을 개시한다. 상기 방법의 첫 번째 단계에 사용하기 적절한 비닐리덴 올레핀은, 공지된 방법으로, 예를 들어, 탄소수 4 내지 약 30의 비닐 올레핀을 이량체화함으로써 제조될 수 있다. 상기 방법의 두 번째 단계에 사용되기 적절한 비닐 올레핀은 4 내지 약 30의 탄소원자를 함유한다. 두 단계 모두, 당 분야에 공지된 임의의 적절한 이량체화 촉매를 사용할 수 있으며, 특히, 할라이드산(루이즈 산) 또는 양성자산(브뢴스테드산) 촉매와 같은 프리델-크래프츠 유형 촉매는 조합하여 사용되거나 또는 촉진자와 함께 사용될 수 있다.

1990년 9월 7일 WO90/10050 로 공개된 PCT/US90/00863 에서 Hobbs 등은, 산 알킬화 촉매의 존재 하에, 데켄 또는 더 낮은 분자량의, 1-알켄의 올리고머화 중 생성되는, 비-윤활제 범위의 올리고머와 같은 올레핀으로 알파-올레핀 올리고머를 알킬화함으로써, 알파-올레핀 올리고머로 구성된 합성 윤활제의 열 안정성을 향상시키는 방법을 개시하였다. 환원 원자가 상태의 IVB족 금속 촉매 존재 하에, 다공성 지지대 위의 C₆ - C₂₀ 알파-올레핀 공급물스톡의 올리고머화 및, 올레핀 성 윤활제 범위 탄화 수소물을 함유하는 수득된 생성물 혼합물로부터의 회수으로써 알파-올레핀 올리고머가 수득된다.

그러나, 미국 특허 5,284,988 호 및 5,498,815 호 및 PCT/US90/00863 은 모두, 첫 단계에서, 소정의 범위를 벗어나는 분획을 하나 이상 함유하는 생성물의 분포를 함유하는 생성물 혼합물을 형성하기 위하여, 벌크 리간드 전이 금속 착물을 함유하는 촉매 시스템의 존재 하에 올레핀을 중합하며, 이어지는 단계에서, 첫 번째 단계에서 형성된 생성물 혼합물의 예비 선택된 분획을 하나 이상 올리고머화하는, 다단계 방법을 개시하지 않았다.

[발명의 목적]

그러므로, 본 발명의 일반적인 목적은, 종래 기술의 상기 문제점을 극복하는, 소정의 특성을 가진 올리고머 오일을 생산하기 위한 향상된 방법을 제공하는 것이다.

더욱 상세하게는, 본 발명의 목적은, 화학적 제어의 높은 수준을 허용하며 공급물스톡 내 올레핀의 이중 결합-이특성체화의 정도를 최소화하는, 향상된 상기 방법을 제공하는 것이다.

본 발명과 연관된 목적은, 에틸렌 올레핀이 소정의 특성을 가진 올리고머 오일로 전환되는 데 있어 향상된 효율성을 허용하는 향상된 상기 방법을 제공하는 것이다.

기타 목적 및 장점은, 이어지는 상세한 설명 및 첨부된 청구항을 통해 명확해질 것이다.

[발명의 간단한 설명]

상기 목적은, 본 발명의 하기 두 단계를 포함하는, 소정의 특성을 가진 올리고머 오일의 선택적 생산 방법에 의해 달성된다: (a) 하기 화학식 1의 벌크 리간드 전이 금속 착물을 함유하는 촉매 시스템 및, 오르가노알루미늄 화합물 또는 히드로카

르빌보론 화합물 또는 그들의 혼합물을 함유하는 활성화량의 활성화제의 존재 하에서, 2번 탄소에 하나 이상의 수소를 갖고, 3번 탄소에 두 개 이상의 수소를 가지며, (올레핀에 4번 위치의 탄소가 존재하는 경우에는) 4번 탄소에 하나 이상의 수소를 갖는 하나 이상의 C₃ - C₂₀ 올레핀을 함유하는 공급물의 중합

화학식 1

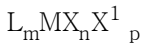


[식 중, L은 벌크 리간드, M은 전이 금속이며, X 및 X¹는 동일하거나상이할 수 있으며, 독립적으로 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌기 또는 히드록아르복실기로 구성된 군으로부터 선택되며, m은 1 내지 3, n은 0 내지 3, p는 0 내지 3이며, 정수 m+n+p는 전이 금속의 원자가 수에 상응된다]; 하나 이상 분획이 소정의 범위를 벗어나는 특성을 가진 생성물의 분포를 함유하는 생성물 혼합물을 형성하는 이어지는 단계 (b)에서는, 단계 (a)에서 형성된 생성물 혼합물의 예비선택된 분획 하나 이상을 산성 올리고머화 촉매의 존재 하에 올리고머화시켜 상기 올리고머 오일을 형성한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법 중 단계 (a)에서 이용하는 촉매 시스템은 화학식 1의 이특성체 벌크 리간드 전이 금속 착물을 함유한다 :

[화학식 1]



[식 중, L은 벌크 리간드, M은 전이 금속이며, X 및 X¹는 동일하거나상이할 수 있으며, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 히드록아르빌기 또는 히드록아르복실기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, m은 1 내지 3이며, n은 0 내지 3이며, p는 0 내지 3이며, 정수 m+n+p는 전이 금속의 원자가 수에 상응된다].

상기 금속 착물은, 임의의 헤테로원자 하나 이상과 고리를 이룰 수 있는 기를 형성하는 다수의 결합된 원자를 포함한다. 리간드 L 및 X는 서로 연결될 수 있으며, 두 의 리간드 L 및/또는 X가 존재한다면 그들은 연결될 수 있다.

바람직한 구현 예에서, 촉매는 메탈로센이며, M은 IV, V, VI족 전이 금속이며, 하나 이상의 L이 시클로펜타디에닐 또는 인데닐 분자단이다. 상기 구현 예에서, 공급물은 하나 이상의 선형 C₃ 내지 C₂₀ 1-올레핀이고, 단계 (a)에서 형성된 생성물 혼합물은, 주로 말단이 불포화된, 점성질의, 50% 이상의, 바람직하게는 80% 이상의 말단 비닐리텐 함량을 나타내는, 분자량 300 내지 10,000의 1-올레핀-함유 폴리(1-올레핀) 또는 공폴리(1-올레핀)을 주로 함유한다. 바람직하게는, 메탈로센은 하기의 화학식 2로 나타낸다 :

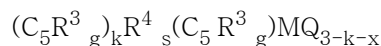
화학식 2



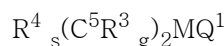
[식 중, Cp는 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐 또는 인데닐 고리이며, 각각의 상기 치환체는 동일하거나 상이하고, 탄소수가 1 내지 20 개이거나 또는 C₄ 또는 C₆ 고리 일부를 형성하도록 함께 형성되는 2개 이상의 탄소 원자를 보유한 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 아릴, 알크아릴, 아르알킬 라디칼이며; R¹ 및 R²는 각각 할로젠, 히드록아르빌, 히드록아르복실이며; m은 1 내지 3이며, n은 0 내지 3 이고, p는 0 내지 3이며, m+n+p 합은 M의 산화상태에 상응한다].

또다른 바람직한 구현 예에서, 메탈로센은 화학식 3 또는 4로 나타낼 수 있다 :

화학식 3



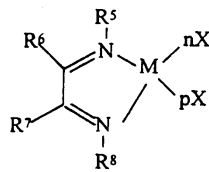
화학식 4



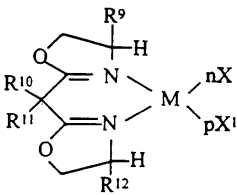
[식 중, 각 $C_5R^3_g$ 는 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐이며, 각 R^3 는 동일하거나상이할 수 있으며, 탄소수가 1 내지 20 개이거나 또는 C_4 또는 C_6 고리의 일부를 형성하도록 함께 형성되는 2개 이상의 탄소 원자를 보유한 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 아릴, 알크아릴, 아르알킬이며; R^4 는 (1) 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 라디칼, 또는 (2)디알킬 게르마늄 또는 규소 또는 알킬 포스포릭 또는 아민 라디칼이며, R^4 는 치환되어 M에 다시 두의 $C_5R^3_g$ 고리를 가교하거나 또는 하나의 $C_5R^3_g$ 고리를 가교하며; 각각의 Q는 동일하거나상이할 수 있고, 탄소수 1 내지 20의 함유하는 알킬, 알케닐, 아릴, 알크아릴, 또는 아릴알킬 라디칼 또는 할로겐이며, Q'은 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴 라디칼이며; k가 0일 때는 x가 1이지만, 그렇지 않을 경우 x는 언제나 0이고; s는 0 또는 1이며; s가 0일 경우 g는 5이고 k는 0, 1 또는 2이며; s가 1일 경우, g는 4이고 k는 1이며, M은 IV, V 또는 VI족인, 바람직하게는 IV족의 전이금속이다].

또다른 바람직한 구현 예에서, 메탈로센 대신에, 촉매는 두 자리 리간드를 가진 하기의 화학식 5, 6, 7 또는 8의 착물이다 :

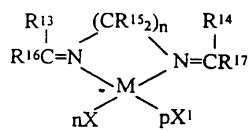
화학식 5



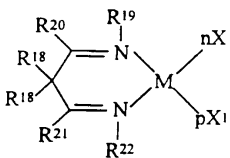
화학식 6



화학식 7



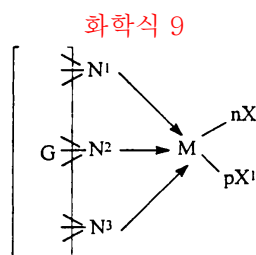
화학식 8



[화학식 5 내지 8에서, M은 Ti, Zr, Sc, V, Cr, 희토 금속, Fe, Co, Ni, 또는 Pd로 구성되는 군에서 선택되며; X 및 X^1 은 독립적으로 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 히드رو카르빌기 및 히드رو카르복실기로 구성되는 군에서 선택되며; n 및 p는 합이 M의 원자가에서 2를 뺀 정수이며; R^5 및 R^8 는 각각 독립적으로 히드رو카르빌 또는 치환 히드رو카르빌이되 단, 이미노 질소 원자에 부착된 탄소 원자가 이에 부착되는 2 개 이상의 탄소 원자를 가지며; R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소, 히드رو카르빌, 치환 히드رو카르빌이거나, 또는 R^6 및 R^7 이 카르보시클릭고리를 형성하는 히드رو카르빌렌 또는 치환 히드로카르빌렌으로부터 함께 선택되며; R^9 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소, 히드رو카르빌 또는 치환 히드رو카르빌이며; R^{10} 및 R^{11} 는 각각 독립적으로 수소, 히드رو카르빌 또는 치환 히드رو카르빌이며; 각각의 R^{15} 는 독립적으로 수소, 히드رو카르빌 또는 치환 히드رو카르빌에서 선택되거나 또는 두의 R^{15} 는 함께 고리를 형성하며; R^{16} 은 히드رو카르빌 또는 치환 히드رو카르

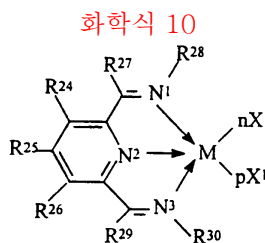
빌이며, R¹³은 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이거나 또는 R¹⁶ 및 R¹³이 함께 고리를 형성하며; R¹⁷은 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이고 R¹⁴는 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이거나 또는 R¹⁷ 및 R¹⁴가 함께 고리를 형성하며; 각각의 R¹⁸은 독립적으로 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌에서 선택되며; R¹⁹ 및 R²²는 각각 독립적으로 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이되 단, 이미노 질소 원자에 부착된 탄소 원자가, 그에 부착된 2 개 이상의 탄소 원자를 가지며; R²⁰ 및 R²¹는 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이며; 각 R²³은 독립적으로 히드로카르빌 또는 치환 히드로카르빌이되 단, 상기 올레핀의 임의의 올레핀 결합이, 4차 탄소 원자 또는 2개 이상의 포화 탄소 원자에 의해 다른 임의의 올레핀 결합 또는 방향족 고리로부터 분리되며; M이 Pd일 때 디엔이 존재하지 않으며, 화학식 7의 착물이 이용될 때, M은 Pd가 아니다. M은 바람직하게는, Co, Fe, Ni 또는 Pd이며, 더욱 바람직하게는 Ni 또는 Pd이며, 화학식 7에서 n은 2 또는 3이다.

또다른 바람직한 구현 예에서, 메탈로센 또는 두 자리 리간드 관련 착물 대신에, 상기 벌크 리간드 전이 금속 착물은 화학식 9의 착물이다 :



[식 중, 3의 질소 원자 N¹, N², 또는 N³는, Co, Fe, Ru 및 Mn로부터 선택된 전이 금속 M에 배위결합하며 ; G는 세의 질소 원자 N¹, N², 또는 N³가 집합적으로 또는 개별적으로 결합된 하나 이상의 유기 잔기를 함유하며 ; X 및 X¹는 독립적으로 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌기 및 히드로카르복실기로 구성된 군으로부터 선택되며; n 및 p는, 그들 합이 M의 원자가에서 3을 뺀 정수이며 ; M이 Co일 경우, n 및 p의 합은 1, 2, 또는 3이며, M이 Ru일 경우, n 및 p의 합은 2, 3, 또는 4이며, M이 Fe일 경우, n 및 p의 합은 2 또는 3이며, M이 Mn일 경우, n 및 p의 합은 1, 2, 3, 또는 4이다].

화학식 9의 착물의 가장 바람직한 구현 예에서, 상기 금속 착물은 화학식 10의 구조를 가진다 :



[식 중, M은 Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Ru[II], Ru[IV], Mn[I], Mn[II], Mn[III] 또는 Mn[IV]이며, X 및 X¹은, 각각 독립적으로 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 히드로카르빌기 및 히드로카르복실기로 구성되는 군에서 선택되며 ; n 및 p의 합은 M의 원자가인 정수이며 ; R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ 및 R²⁹는 독립적으로 수소, 할로젠, 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌이며,

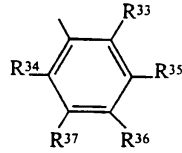
(1) M이 Fe, Co 또는 Ru일 경우, R²⁸ 및 R³⁰은 독립적으로 수소, 할로젠, 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌로부터 선택되며, R²⁴ 내지 R³⁰ 중 임의의 두 가지 이상이 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌일 때, 상기 두 가지 이상기는 연결되어 하나 이상의 시클릭 치환체를 형성할 수 있거나; 또는

(2) M이 Fe, Co, Mn 또는 Ru일 경우, R²⁸은 하기의 화학식 11에 상응하며, R³⁰은 하기의 화학식 12로 나타내어지고 :

화학식 11



화학식 12



[식 중, R³¹ 내지 R⁴⁰은 독립적으로 수소, 할로젠, 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌이며; R²⁴ 내지 R²⁷, R²⁹ 및 R³¹ 내지 R⁴⁰ 중 임의의 두 가지 이상이 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌일 때, 상기 두 가지 이상의 것은 연결되어 하나 이상의 시클릭 치환체를 형성할 수 있으며; 화학식 11 또는 화학식 12의 고리 시스템이 폴리방향족 융합고리 시스템의 일부를 형성하지 않을 때 R³¹, R³², R³³ 및 R³⁴ 중 하나 이상이 히드로카르빌, 치환히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌, 치환 헤테로히드로카르빌이다]; 또는

(3) M이 Fe, Co, Mn 또는 Ru일 경우, R²⁸은 화학식 NR⁴¹R⁴²의 기이며, R³⁰은 화학식 -NR⁴³R⁴⁴의 기이며, R⁴¹ 내지 R⁴⁴는 독립적으로 수소, 할로젠, 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌이며; R²⁴ 내지 R²⁷, R²⁹ 및 R⁴¹ 내지 R⁴⁴ 중 임의의 두 가지 이상의 기는 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌 또는 치환 헤테로히드로카르빌일 때, 상기 두 가지 이상의 것은 연결되어 하나 이상의 시클릭 치환체를 형성할 수 있다].

벌크 리간드 전이 금속 착물에 대하여, 본 발명의 방법 중 단계 (a)에서 이용하는 촉매 시스템은 또한, 유기알루미늄 화합물 및 히드로카르빌보론 화합물로부터 선택되는 활성화량의 활성화제를 함유한다. 적절한 유기알루미늄 화합물은 화학식 AIR⁵⁰₃[식 중, 각 R⁵⁰은 독립적으로 C₁ - C₁₂ 알킬 또는 할로이다]의 화합물이다. 그 예는, 트리메틸알루미늄(TMA), 트리에틸알루미늄(TEA), 트리아소부틸알루미늄 (TIBA), 트리-n-옥틸알루미늄, 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 메틸알루미늄세스퀴클로라이드, 및 알루미늄산을 포함한다. 알루미늄산은, 당 분야에서, 알루미늄 화합물에 물을, 양을 조절하여 첨가해 제조될 수 있는 전형적인 올리고머 화합물로서 공지되었으며, 예로 트리메틸알루미늄이 있다. 상기 화합물은 선형, 고리형 또는 그들의 혼합물일 수 있다. 시판되는 알루미늄산은 일반적으로 선형 및 고리형 화합물의 혼합물로 간주될 수 있다. 고리형 알루미늄산은 화학식[R⁵¹AlO]_s로 나타낼 수 있으며, 선형 알루미늄산은 화학식 R⁵²(R⁵³AlO)_s로 나타낼 수 있다[식 중, s는 2 내지 50의 수이며, R⁵¹, R⁵² 및 R⁵³은 히드로카르빌기, 바람직하게는 C₁ 내지 C₆의 알킬기(예를 들어, 메틸, 에틸 또는 부틸기)이다]. 메틸알루미늄(MAO)과 같은 알킬알루미늄이 바람직하다.

알킬알루미늄 및 트리알킬알루미늄 화합물의 혼합물은 특히 바람직하며, 예를 들어 TMA 또는 TIBA와 혼합된 MAO이다. 본 문맥에서, 본 명세서에 사용되는 용어 "알킬알루미늄"은, 전형적으로 약 10 중량%, 그러나 임의로 50 중량%까지 트리알킬알루미늄에 상응하는 물질을 일부 함유하는 시판되는 알킬알루미늄, 예를 들어, 트리메틸알루미늄(TMA)을 통상 약 10 중량% 함유하는 시판 MAO, TMA 및 TIBA를 함유하는 시판 MMAO를 포함하는 것에 유의해야 한다. 본문에 인용되어 기재된 알킬알루미늄의 양은, 상기와 같은 트리알킬알루미늄 불순물을 포함하며, 따라서 본문에 기재된 트리알킬알루미늄의 양은, 화학식 AIR₃의 화합물이 존재할 때에는, 알킬알루미늄에 혼입되는 AIR₃ 화합물에 추가하여 화학식 AIR₃의 화합물을 포함하는 것으로 간주한다.

적절한 히드로카르빌보론 화합물의 예는, 보록신, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 디메틸페닐암모늄테트라(페닐)보레이트, 트리틸테트라(페닐)보레이트, 트리페닐보론, 디메틸페닐암모늄, 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 소듐 테트라키스[비스-3,5-트리플루오로메틸]페닐]보레이트, 트리틸테트라(펜타플루오로페닐)보레이트 및 트리스(펜타플루오로페닐)보론이다.

본 발명의 촉매 제조에서 이용하기 위하여, 유기알루미늄 화합물 및 히드로카르빌보론 화합물로부터 선택한 활성화제 화합물의 양은 간단한 시험으로, 예를 들어, 소량의 단량체(들)을 중합하는 데 사용될 수 있는 작은 시험용 샘플을 제조함으로써 생산된 촉매의 활성을 결정할 수 있다. 일반적으로 이용되는 양은, 화학식 1의 화합물에서 전이 금속 한 원자 당, 알루미늄 또는 붕소 0.1 내지 20,000 원자, 바람직하게는, 1 내지 2,000 원자를 제공하는 것으로 충분하다는 것이 발견되었다. 일반적으로, 전이 금속 착물 1몰 당, 약 1 몰 내지 약 5,000몰, 바람직하게는, 약 1 몰 내지 약 150몰의 활성화제가 이용된다.

본 발명의 방법 중 단계 (a)에 이용한 촉매 시스템이 화학식 5 내지 12의 착물을 함유할 때, 촉매는 바람직하게는, 벌크 리간드 전이 금속 및 활성화제 외에 중성 루이스 산을 함유한다. 중성 루이스 산은, 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매 중합 기술 분야에서 널리 공지되었다. 본 발명에 적절하게 이용되는 중성 루이스 산 군의 예는 불포화 탄화 수소로, 예를 들면, 알켄(1-올레핀 제외) 또는 알킨, 1차, 2차 및 3차 아민, 아마이드, 포스포라미드, 포스핀, 포스파이트, 에테르, 티오에테르, 니트릴, 카르보닐 화합물, 예를 들어, 에스테르, 케톤, 알데히드, 일산화탄소 및 이산화탄소, 술폰사이드, 술폰 및 보록신이다. 1-올레핀은 중성 루이스 산으로 작용할 수 있지만, 본 발명의 목적을 위해 그들은 단량체 또는 공단량체 1-올레핀으로 간주되며, 그 자체는 중성 루이스 산으로 간주되지 않는다. 그러나, 내부 올레핀인 알켄, 예를 들어, 2-부텐 및 시클로헥센이 본 발명에서 중성 루이스 산으로 간주된다. 바람직한 루이스 산은 3차 아민 및 방향족 에스테르, 예를 들어, 디메틸아닐린, 디에틸아닐린, 트리부틸아민, 에틸벤조에이트 및 벤질벤조에이트이다. 본 발명의 특정 구현 예에서, 촉매 시스템의 전이 금속 착물(제 1 성분), 활성화제(제 2 성분), 및 중성 루이스 산(제 3 성분)이, 동시에 또는 임의의 원하는 순서로 혼합될 수 있다. 그러나, 상기 제 2 및 제 3 성분이 서로 강하게 반응하는 화합물이면, 예를 들어, 안정한 화합물을 형성하기 위해, 상기 제 1 및 제 2 성분 또는 상기 제 1 및 제 3 성분을, 최종 결정 성분을 도입하기 전에, 초기에 먼저 혼합하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 제 1 및 제 3 성분을, 제 2 성분을 도입하기 전에 함께 혼합한다. 상기 촉매 시스템의 제조에 이용되는 제 1 및 제 2 성분의 양은, 적절하게는 본 발명의 촉매에 관해 상기에 기재한 바와 같다. 중성 루이스 산(제 3 성분)의 양은, 바람직하게는, 중성 루이스 산 : 제 1 성분을 100 : 1 내지 1 : 1,000의 비율로, 더욱 바람직하게는 10 : 1 내지 1 : 20의 범위의 비율로 공급한다. 촉매 시스템의 세 성분 모두를, 예를 들어, 순물질처럼, 적절한 희석제 또는 용액에서 물질의 현탁액 또는 용액, 예를 들어, 액체 탄화 수소처럼 또는, 성분 중 한 가지 이상이 휘발성이라면 그 성분의 증기를 사용함으로써, 모두 함께 합할 수 있다. 상기 성분들은 임의의 원하는 온도에서 합할 수 있다. 상온에서 성분을 함께 혼합하는 것은 일반적으로 좋은 결과를 낸다. 예를 들어, 성분들의 더 나은 혼합을 달성하기 위하여, 필요하다면, 고온으로, 예를 들어, 120°C 까지 가열하는 것이 수행될 수 있다. 상기 세 성분을 불활성 기체(예를 들어, 건조 질소) 또는 진공에서 혼합하는 것을 수행하는 것이 바람직하다. 지지 물질(하기 참조) 위에 촉매를 사용하는 것이 요망되는 경우, 예를 들어, 세 성분을 함유하며 지지 물질에 바람직하게는 그의 용액으로 침지되는 촉매 시스템을 이용함으로써, 또는 하나 이상의 성분을 동시에 또는 순차적으로 지지 물질에 도입함으로써 상기가 달성될 수 있다. 필요한 경우, 지지 물질 자체가 중성 루이스 산의 특성을 가질 수 있으며, 상기 제 3 성분으로서, 또는 그 대신, 도입될 수 있다. 중성 루이스 산의 특성을 가진 지지 물질의 예는, 폴리(아미노스티렌) 또는 스티렌 및 아미노스티렌(즉, 비닐아닐린)의 공중합체이다.

필요한 경우, 본 발명의 촉매는, 정의된 전이 금속 화합물 하나 이상을 함유할 수 있다. 촉매는, 예를 들어, 2,6-디아세틸피리딘비스(2,6-디이소프로필아닐) FeCl₂ 착물 및 2,6-디아세틸피리딘비스(2,4,6-트리메틸아닐)FeCl₂ 착물의 혼합물, 또는 2,6-디아세틸피리딘(2,6-디이소프로필아닐)CoCl₂ 착물 및 2,6-디아세틸피리딘비스(2,4,6-트리메틸아닐)FeCl₂ 착물의 혼합물을 함유할 수 있다. 상기 정의된 전이 금속 화합물 한 가지 이상에 더하여, 본 발명의 촉매는 또한, 전이 금속 화합물 또는 촉매의 다른 유형, 예를 들어, 상용되는 지글러-나타 촉매 시스템에 사용되는 유형의 전이 금속 화합물, 메탈로센계 촉매, 또는 열 활성화 지지 산화 크롬 촉매(예를 들어, 필립스-유형 촉매)를 하나 이상 함유할 수 있다.

본 발명의 방법 중, 단계 (a)에 이용되는 촉매는, 상용 지지 물질 위에 지지되지 않거나 또는 지지(흡수 또는 흡착 또는 화학적으로 결합)될 수 있다. 적절한 고체 입자 지지체는, 중합체화 또는 내화 산화 물질을 전형적으로 함유하는데, 바람직하게는, 예를 들어 탈크, 무기 산화물, 무기 염화물과 같은 다공성 물질, 예를 들어, 염화 마그네슘이며 또는, 평균 입자 지름의 크기가 바람직하게는 10 μm보다 큰, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 또는 다른 중합 화합물 또는 그 밖의 유기 지지 물질 등과 같은 수지형 지지 물질이다.

바람직한 지지 물질은 무기 산화물 물질로, 2, 3, 4, 5, 13 또는 14족 금속 또는 준금속의 산화물을 포함한다. 바람직한 구현 예에서, 촉매 지지 물질은 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄 및 그들의 혼합물을 포함한다. 단독으로 또는 실리카, 알루미늄 또는 실리카-알루미늄과 조합하여 이용될 수 있는 다른 무기 산화물은 마그네시아, 티타니아, 지르코니아 등이다.

지지 물질은 바람직하게는, 표면 면적이 약 10 내지 약 700 m²/g의 범위이며, 구멍의 부피가 약 0.1 내지 약 4.0 cc/g의 범위이고, 평균 입자 지름이 약 10 내지 약 500 μm의 범위이다. 더욱 바람직하게는, 표면 면적이 약 50 내지 약 500 m²/g

의 범위이며, 구멍의 부피가 약 0.5 내지 약 3.5 cc/g 의 범위이고, 평균 입자 지름이 약 20 내지 약 200 μm 의 범위이다. 더욱 바람직하게는, 표면 면적이 약 100 내지 약 400 m^2/g 의 범위이고, 구멍의 부피가 약 0.8 내지 약 3.0 cc/g 의 범위이며, 평균 입자 지름이 약 30 내지 약 100 μm 의 범위이다. 본 발명의 담체의 구멍 크기는 10 내지 약 1,000Å의 범위이며, 바람직하게는 50 내지 약 500Å의 범위이고, 더욱 바람직하게는, 75 내지 350Å의 범위이다. 벌크 리간드 전이 금속 화합물은 지지체 위에, 일반적으로, 고체 지지체 그람 당, 전이 금속 화합물 100 내지 10 마이크로몰, 바람직하게는 고체 지지체 그람 당, 전이 금속 화합물 80 내지 20 마이크로몰, 더욱 바람직하게는 고체 지지체 그람 당, 전이 금속 화합물 그람 당 60 내지 40 마이크로몰의 하중 수준으로 적용된다. 지지체 위에, 지지체 구멍 부피까지의 임의의 수준으로 벌크 리간드 전이 금속 화합물이 적용될 때, 고체 지지체 그람 당, 전이 금속 화합물을 100 마이크로몰 미만의 하중 수준으로 적용하는 것이 바람직하며, 고체 지지체 그람 당, 전이 금속 화합물을 80 마이크로몰 이하의 하중 수준으로 적용하는 것이 더욱 바람직하고, 고체 지지체 그람 당, 전이 금속 화합물을 60 마이크로몰 미만의 하중 수준으로 적용하는 것이 가장 바람직하다.

지지 물질의 침지는 상용 기술로, 예를 들어, 적절한 희석제 또는 용액 내에 촉매 성분의 용액 또는 현탁액을 형성하거나 또는 상기 물질과 지지 물질을 함께 슬러링함으로써 수행될 수 있다. 그러므로 촉매로 침지된 지지 물질은, 예를 들어, 여과 또는 증발 기술로써, 희석체로부터 분리될 수 있다. 필요하다면, 촉매는 지지 물질의 존재 하에 원위치에 형성될 수 있거나 또는, 동시에 또는 순차적으로 하나 이상의 촉매 성분과 예침지 또는 예혼합될 수 있다. 지지된 촉매의 형성은, 예를 들어, 본 발명의 전이 금속 화합물을, 적절한 불활성 희석제, 예를 들어, 휘발성 탄화 수소에서 알루목산과 함께 처리하여 입자화 지지 물질을 생성물과 함께 슬러링하여 휘발성 희석체를 증발함으로써 달성될 수 있다. 생산된 지지된 촉매는 바람직하게는 자유-대류 분말의 형태이다. 이용되는 지지 물질의 양은 넓은 범위에서 다양할 수 있는데, 예를 들어, 전이 금속 화합물에 존재하는 금속 1 그람 당, 100,000 내지 1 그람이다.

본 발명의 방법 중 단계 (a)에서 이용하는 중합 조건은, 예를 들어, -100°C 내지 $+300^\circ\text{C}$ 범위의 중합 온도에서, 용액상, 슬러리상 또는 기체상일 수 있으며, बै치, 연속 또는 반-연속일 수 있다. 슬러리상 방법 및 기체상 방법에서, 일반적으로 촉매는 입자화 고체의 형태로 중합 구역 내에 적용된다. 이 고체는, 예를 들어, 본 발명의 방법에 이용되는 벌크 리간드 전이 금속 착물 및 활성화제로부터 형성된, 희석되지 않은 고체 촉매 시스템일 수 있고, 또는 오로지 고체 착물일 수 있다. 후자의 경우, 활성화제는 중합 구역에, 예를 들어, 용액으로서, 고체 착물과 분리되어 또는 함께 적용될 수 있다.

슬러리상 중합 방법에서, 촉매의 고체 입자 또는 지지된 촉매는, 중합 희석체에서, 건조 분말 또는 슬러리로 중합 구역에 적용된다. 바람직하게는, 입자가 중합 희석체 내에서의 현탁액으로서 중합 구역에 공급된다. 중합 구역은, 예를 들어, 오토 클레이브 또는 유사 반응기, 또는, 예를 들어, 필립스 방법에 의한 폴리에틸렌의 제조에서 공지된 유형의 연속 루프 반응기일 수 있다.

기체상 중합 방법 조작의 방법은 당 분야에 공지되어 있다. 일반적으로, 상기 방법은, 촉매 층 또는 촉매를 함유하는 목적 중합체(중합 방법에서 제조하기 원하는 동일하거나상이한 물리적 특성을 가진 중합체)의 층을 흔드는 것(예를 들어, 교반, 진동, 유동화) 및, 적어도 단량체의 부분이 촉매 층과 접촉하여 중합하는 조건에서, 적어도 부분적으로 기체상인 단량체의 스트림을 그곳에 도입하는 것을 포함한다. 층은 일반적으로 냉기체(예를 들어, 순환 가스상 단량체) 및/또는 휘발성 액체(예를 들어, 휘발성 불활성 탄화 수소, 또는 액체를 형성하도록 농축된 기체상 단량체)를 첨가하여 냉각한다. 기체상에서 생산되고 분리된 중합체는, 중합 구역에서 곧바로 고체를 형성하여 액체에서 분리되거나, 또는 실질적으로 액체와 분리된다. 당 분야의 숙련가에게 공지된 바와 같이, 기체상 중합 방법의 중합 구역에 임의의 액체가 들어갈 수 있다면, 중합 구역에 존재하는 중합체의 양에 비해 액체의 양은 적다. 이것은, 중합체가 용액에 섞여 형성되는 "액체상" 방법 및, 중합체가 액체 희석체에서 현탁액으로 형성되는 "슬러리상" 방법과 대조적이다.

본 발명의 단계 (a)는, 당 분야에 공지된 방법으로 बै치, 반-연속 또는 소위 "연속" 조건에서 조작될 수 있다. 본 발명의 방법 중 단계 (a)의 중합 방법은, 바람직하게는 0°C 초과 온도에서, 가장 바람직하게는 15°C 초과 온도에서 수행된다. 상기 정의된 온도 범위에서 중합을 정하는 것은, 생산된 중합체의 평균 분자량을 조절하는 유용한 도구를 제공한다.

본 발명의 방법 중 단계 (a)에서의 반응을 겪는 올레핀으로서 사용하기에 적절한 단량체는, (1) 2- 탄소에 1개 이상의 수소를 함유하며, (2) 3- 탄소에 2개 이상의 수소를 함유하고, (3) (올레핀에 4- 탄소가 존재하는 경우) 4- 탄소에 하나 이상의 수소를 함유하는 알파올레핀이다. 그러므로, 적절한 알파올레핀 단량체는, 화학식 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^{60}$ [식 중, R^{60} 은 탄소수 1 내지 18의 선형 사슬 또는 분지형 사슬 알킬 라디칼이며, 존재하는 임의의 분지형은, 이중 결합으로부터 4의 탄소보다는 먼 위치에 하나 이상의 탄소를 함유한다. R^{60} 은, 바람직하게는 탄소수 1 내지 19의 알킬, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 13의 알킬이다]로 나타내는 화합물을 포함한다. 그러므로, 유용한 알파-올레핀은, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데켄, 1-도데켄, 1-트리데켄, 1-테트라데켄, 1-펜타데켄, 1-헥사데켄, 1-헵타데켄, 1-옥타데켄, 1-노나데켄 및 그들의 혼합물을 포함한다.

본 발명의 방법 중 단계 (a)는, 15,000 미만의 수평균 분자량, 전형적으로는 300 내지 15,000의 수평균 분자량, 보다 바람직하게는 400 내지 8,000의 수평균 분자량을 가진 중합체를 만들기 위해 제어된다. 상기 중합체의 수평균 분자량은 임의의 공지된 상용 기술에 의해 결정된다. 상기와 같은 결정을 위한, 한 가지 상용 방법은, 분자량 분포 정보를 제공하는(참고 문헌 : W. W. Yau, J. J. Kirkland 및 D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979) 크기 배제 크로마토그래피(겔 통과 크로마토그래피, GPC, 로도 공지됨)에 의한 것이다. 단계 (a)에서 생산되는 중합체 또는 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)는 전형적으로 5 미만이며, 바람직하게는 4 미만이며, 가장 바람직하게는 3 미만이며, 예컨대 1.5 내지 2.5이다.

화학식 2, 3, 또는 4의 촉매가 이용되었을 때, 본 발명의 단계 (a)에서 생산된 중합체는, 약 50% 이상까지의 중합체사슬이 말단 에틸렌리텐-유형 불포화를 함유하는 것으로 더욱 특정화된다. 중합체 사슬의 적은 부분은 말단 비닐 불포화, 즉, POLY-CH=CH₂을 함유할 수 있고, 중합체 일부는 내부 단일불포화, 예를 들면, POLY-C(T¹)=CH(T²)[식 중, T¹ 및 T²는 각각 1 내지 18개, 바람직하게는 8의 탄소원자를 함유한 알킬기로부터 선택되며, POLY는 중합체 사슬을 의미한다]를 함유할 수 있다. 본 발명의 단계 (a)의 중합체 생성물은 수소로 포화될 수 있지만, 바람직하게는 중합체 사슬을 하기와 같이 함유하여[중합체 사슬 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 75% 이상(예를 들어, 75 - 98%)], 말단 에틸렌리텐(비닐리텐) 불포화물을 나타낸다. 말단 에틸렌리텐(비닐리텐)불포화를 나타내는 중합체 사슬의 %는, 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광 분석, 적정, 양성자 (H)NMR 또는 C¹³NMR에 의해 결정된다.

바람직한 구현 예에서, 단계 (a)는, 화학식 2, 3 또는 4[M은 IVb족 전이 금속, 특히, 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄]의 촉매를 함유하는 촉매 시스템을 이용하는 용액상에서 제어되며, 메탈로센보다 150 배 이상 높은 몰 비의 활성화제로서 알루미늄 옥산 및 한 종 이상의 휘발성 탄화 수소 액체를 1 중량% 이상 함유하며, C₃ - C₂₀ 알파-올레핀으로 주로 구성되는 공급물 스톡에 존재하는, C₃ - C₂₀ 알파-올레핀이 중합되어 주로, 말단 비닐리텐 함량이 50% 초과인, 말단-불포화의, 점성질의, 주로-1-올레 핀-함유 폴리(1-올레핀) 또는 공폴리(1-올레핀)을 형성한다.

상기 바람직한 구현 예에서, 본 발명의, 말단 불포화의, 점성질의 중합체 생성물은 주로 폴리(1-올레핀) 또는 공폴리(1-올레핀)이다. 본 발명의 방법 중 단계 (a)에서 생산된 점성 중합체의 중합 사슬은 주로 말단-불포화이다. 주로 말단-불포화라 함은, 바람직하게는 약 90% 이상의 중합체 사슬이 불포화된 것, 더욱 바람직하게는 95% 이상의 중합체 사슬이 불포화된 것을 의미한다.

화학식 5, 6, 7, 또는 8의 촉매가 이용되었을 때, 본 발명의 단계 (a)에서 생산된 중합체는, 경량체 제거(<C26)에 이어, 점성이 5 내지 200 cSt이며, 점성계수가 110 내지 230이며, 푸어 pt가 -20°C 미만이고, 250°C에서의 Noack 휘발성이 1% 내지 20%의 값을 가짐으로써 더욱 특정화된다.

화학식 9, 10, 11, 또는 12의 촉매가 도입되었을 때, 본 발명의 단계 (a)에서 생산된 중합체는, 경량체 제거(<C26)에 이어, 점성이 5 내지 230 cSt이고, 점성계수가 110 내지 200이며, 푸어 pt가 -20°C 미만이며, 250°C에서의 Noack 휘발성은 1% 내지 20%의 값을 가짐으로써 더욱 특정화된다.

일반적으로, 단계 (a)에서 생산된 생성물은, 그의 성분 및 적절한 양이 특정 알파-올레핀 반응물질, 촉매 및 이용된 반응 조건에 의존하는 혼합물이다. 전형적으로, 생성물은 불포화이며, 100°C에서 약 2 내지 약 100 cSt 범위의 점성을 가진다. 일반적으로 생성물 혼합물의 한 부분 이상이 특정 응용을 위한 원하는 특성, 예를 들어, 점성을 가진다. 상기 부분에 존재하는 성분은 통상 수소화되어 산화 내성을 향상시키며, 긴-수명, 낮은 휘발성, 낮은 푸어 포인트 및 고 점성 계수와 같은 월등한 특성이 공지되어 있어, 당 분야의 유탄제 및 수성 유체를 만들 가장 좋은 베이스스톡을 만들 수 있다.

그러나, 통상 그러한 생성물 혼합물은, 원하는 특성을 갖고 있지 않거나 또는 시장의 요구에 부응하는 각 점성 생성물을 적절한 양으로 함유하지 않는 생성물 성분 및 미반응 올레핀 공급물의 실질적 양을 함유한다. 그러므로, 단계 (a)는 종종, 원하는 양의 다른 생성물을 수득하기 위해서, 과량의 또는 적절하지 않은 양의, 원하지 않는 한 생성물을 함유하는 생성물 혼합물 제조에 필요한 조건에서 실시한다.

본 발명의 방법은, 원하는 특성을 가진 성분을 함유하는 하나 이상의 분획을 분리하여 회수하기 위하여, 단계 (a)에서 생산된 생성물 혼합물을 분획하고, 본 발명의 방법 중 단계 (b)에서의 추가 공정으로 생성물 혼합물의 다른 분획 하나 이상을 분리함으로써 상기 문제를 해결한다. 한편, 단계 (a)로부터의 생성물이 전부 단계 (b)에서 올리고머화될 수 있다.

추가 공정을 위해 선택된 분획(들)은 다음 단계 (b)에서 올리고머화 촉매와 접촉하는 올리고머화 조건에 적용되므로, 원하는 특성을 가진 하나 이상의 생성물을 원하는 만큼 함유하는 생성물 혼합물은, 단계 (a)에서 생산되지 않는다. 그러므로, 단계 (b)는, 원하는 특성을 가진 생성물이 원하는 만큼 더 높은 효율로 전환될 수 있도록, 단계 (a)로 공급물이 이동할 수 있도록 해야한다. 그러므로, 본 발명의 방법은 공급물을 제조하는 향상된 제어를 허용하며, 소비자가 원하는 올리고머 넓은 범위의 오일 생성물을 생산할 수 있도록 한다.

당 분야에 공지된 임의의 적절한 올리고머화 촉매, 특히, 산성 올리고머화 촉매 시스템, 및 특히 할라이드산(루이즈 산) 또는 양성자산(브뢴스테드 산) 촉매, 예를 들어, 프리델-크래프츠 유형 촉매가 단계 (b)의 올리고머화 촉매로서 이용될 수 있다. 상기 올리고머화 촉매의 예는, 이에 제한되지는 않지만, BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , 황산, 무수 HF, 인산, 다가인산, 아염산, 플루오로황산, 방향족 황산 등을 포함한다. 상기 촉매들은 조합하거나, 촉진자, 예를 들어, 물, 알콜, 할라이드 수소화물, 알킬 할라이드 등과 함께 사용될 수 있다. 단계 (b)의 올리고머화 방법을 위한 바람직한 촉매 시스템은 BF_3 촉진자 촉매 시스템이다. 적절한 촉진자는 극성 화합물 및 바람직하게는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, n-헥산올, n-옥탄올 등과 같은 약 1 내지 10의 탄소원자를 함유한 알콜이다. 다른 적절한 촉진자는, 예를 들어, 무수 인산, 지방산(예를 들어 발레르산) 알데히드, 산 무수물, 케톤, 유기 에스테르, 에테르, 폴리히드릭 알콜, 페놀, 에테르 알콜 등을 포함한다. 에테르, 에스테르, 산 무수물, 케톤 및 알데히드는 물 또는 알콜과 같이 활성 양성자를 가진 다른 촉진자와 조합했을 때 좋은 촉진 특성을 제공한다.

적절한 시간 안에 우수한 전환을 제공하기에 효과적인 양의 촉진자가 사용된다. 일반적으로, 올레핀 반응물질 총량에 대비한 0.01 중량% 이상의 양이 사용될 수 있다. 1.0 중량%의 양이 사용될 수는 있지만, 일반적으로는 필요하지 않다. 바람직한 양은, 올레핀 반응물질 총량의 약 0.025 내지 0.5 중량% 범위이다. BF_3 의 양은, 촉진자에 대한 BF_3 의 비율이 약 0.1 내지 10:1, 바람직하게는, 1:1 초과 제공되도록 사용된다. 예를 들어, 올레핀 반응물질 전체 양의 약 0.1 내지 3.0 중량%의 BF_3 가 이용된다.

사용된 촉매의 양은, "관찰 가능한" 상태가 만족스러울 때(즉, 2°C - 4°C 온도 상승)까지 올레핀 반응물질만의 혼든 혼합물에, BF_3 가 거품으로 들어감으로써 최소로 유지될 수 있다. 비닐리덴 올레핀은 비닐 올레핀보다 반응성이 좋기 때문에, 일반적으로 PAO를 생산하기 위해 사용되는 비닐올레핀 올리고머화 방법에 비해 더 적은 BF_3 가 필요하다.

화학식 2, 3 또는 4의 촉매가 사용되었을 때, 단계 (a)의 생성물의 비닐리덴 유형 불포화물의 높은 정도는 단계 (b)에서 생성물의 반응성을 높게 만든다. 게다가, 단계 (a) 생성물의 총량 또는 그로부터 예비선택된 하나 이상의 분획은 단계 (b)에서 올리고머화할 수 있기 때문에, 본 발명의 방법에서는, 원하는 다른 생성물을 얻기 위하여, 한 생성물을 과량으로 생산하지 않고, 적절한 양의 원하는 각 점성 생성물을 생산하기 위하여, 단계 (b)의 공급물 스톱을 맞추어 만들 수 있다.

본 발명의 방법의 추가적인 구현 예는, 단계 (b)에서, 단계 (a)의 생성물의 예비선택된 분획을, 탄소 원자 4 내지 20의 비닐 올레핀 하나 이상과 공-올리고머화하는 것이다. 이는, 단계 (a) 생성물의 유용하지 않을 수 있는 분획, 예를 들어, 이량체 분획을, 유용한 더 높은 차수의 분획, 예를 들어, 삼량체 분획으로 전환할 수 있다. 단계 (a)에서 사용된 것과 다른 비닐 올레핀을 단계 (b)에 첨가하는 것은, 공급물 제조의 추가적인 제어를 단계 (b)에 허용하며, 소비자가 원하는 더 넓은 범위의 올리고머 오일을 생산할 수 있게 한다. 또한, 이것은, 다른 수단으로 쉽게 제조할 수 없는 올리고머 분획의 생산을 가능하게 하는데, 예를 들어, C_{32} 생성물을 우선적으로 형성하기 위한, 단계 (a)에서 수득한 C_{20} 중합체와 C_{12} 비닐 올레핀의, 단계 (b)에서의 공-올리고머화가 있다. 단계 (b)에서의, 이용된 비닐 올레핀의 동등함 및, 적절한 양의 비닐 올레핀 및 단계 (a) 생성물 혼합물의 상기 분획은, 단계 (b)에서 형성되는 생성물의 양을 조절하기 위해 다양할 수 있다.

본 방법 중, 단계 (b)의 공급물에 첨가될 추가 화합물로 사용되기에 적절한 비닐 올레핀은 탄소 원자 4 내지 약 30 개, 바람직하게는 약 6 내지 20 개인 비닐 올레핀 화합물 및 그들의 혼합물을 포함한다. 비-제한 예는, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데켄, 1-도데켄, 1-테트라데켄, 1-헥사데켄, 1-옥타데켄, 1-에이코센 등을 포함한다. 순수한 비닐 올레핀 또는 비닐 올레핀의 혼합물 및 비닐리덴 및/또는 내부 올레핀이 사용될 수 있다. 통상, 공급물은 약 85 중량% 이상의 비닐 올레핀을 함유한다. 추가적으로, 단계 (b)는 실행되어, 비닐 올레핀의 단독 분획과 단계 (a)로부터 예비선택한 중합체 분획을 반응시킬 수 있다.

단계 (b)의 공급물에 이용되는 단계 (a)의 생성물 분획 및, 단계 (b)에 첨가되는 비닐 올레핀의 선택을 다양하게 함으로써, 주문자-특정 올리고머 오일 생성물이 생산될 수 있다. 예를 들어, 그러한 생성물의 점성은 두 번째 단계 반응에 첨가되는

비닐 올레핀의 양 및 유형을 바꾸어 줌으로써 다양할 수 있다. 첨가된 비닐 올레핀 대비 상기 단계 (a) 생성물의 예비선택된 분획의 몰 비의 범위는 다양할 수 있는데, 단계 (a)에서 예비선택된 상기 분획을 소비하기 위해서, 통상 상기 단계 (a) 생성물의 예비선택된 분획 대비 비닐 올레핀은 동 몰량 이상의 양이 사용된다. 생성물 오일은 점성이, 100°C에서 약 1 내지 20 cSt이다. 바람직하게는, 상기 단계 (a) 생성물의 예비선택된 분획 대비 비닐 올레핀의 몰 비가, 약 10 : 1 내지 1 : 1.5, 가장 전형적으로는 약 1.3 : 1 이다. 일반적으로 비닐 올레핀은, 단계 (a)에서 예비선택된 상기 분획의 약 30 중량% 이상이 단계 (b)에서 올리고머화되었을 때 첨가된다.

단계 (b)는 대기압에서 수행될 수 있다. 약간 상승된 압력, 예를 들어, 인치 입방 당 50 파운드가 사용될 수 있으며, 반응 시간을 최소화하는 것이 바람직할 수 있지만, 비닐 올레핀의 높은 반응성 때문에 반드시 그럴 필요는 없다. 단계 (b)에서의 반응 시간 및 온도는 원하는 생성물로의 좋은 변환을 효율적으로 수득하기 위해 선택된다. 일반적으로, 약 1/2 내지 5 시간의 총 반응 시간에, 약 0°C 내지 70°C의 온도가 적용된다.

본 발명의 방법에서 단계 (b)로부터의 생성물은 예비선택한 바람직한 특성, 특히, 점성을 가진다. 전형적으로, 단계 (b)의 생성물은 미반응 단량체 및 이량체의 제거 후, 3 내지 100 cSt의 점성, 110 내지 180의 점성 계수, -30°C 미만의 푸어 pt, 및 250°C에서 2% 내지 25%의 Noack 휘발성으로 특정화된다.

하기의 실시예는 본문에 개시된 본 발명의 특정 구현 예를 서술할 것이다. 하기 실시예는 단지 서술의 목적일 뿐, 당 분야의 기술로 명백하며 개시된 발명의 범위 및 의도로 귀착되는 많은 대안적 변형 및 다양화가 존재하므로, 본문에 개시된 신규 발명의 범위를 제한함과 같이 해석되어서는 안된다.

실시예

메탈로센 및 다른 유기금속 화합물의 모든 조작은 질소 하, 장갑상자 안에서 수행되었다. 유체 샘플 안의 말단 비닐리덴의 양의 결정은 NMR을 사용하여, 올레핀 구역의 피크 지역 적분으로 수행되었다. 분자량은 겔 여과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 결정하였다. 모든 점성도 특성은 적절한 ASTM 방법을 사용하여 측정하였다.

처음 세 개의 실시예는, 세 가지 다른 온도에서 메틸알루미늄옥산 활성화제와 함께 지르코노센 디클로라이드로 촉매한 단계 (a)에서의 1-데켄의 중합을 서술한다. 실시예 4 는 지르코노센 디메틸 대신 붕산 활성화제를 단계 (a)에 도입한 점이 다르다.

[실시예 1]

2-리터 파르 반응기를, 질소 하에, 건조 1-데켄 1096g으로 채우고, 교반 하에 65°C로 맞추었다. 톨루엔 용액 20 mL 중의 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 37.0 mg과 톨루엔 중의 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액 38.9 mL(톨루엔 중 10중량%, d = 0.860g/mL, 5.08 중량% Al)을 10분 동안 예혼합하여 촉매를 제조하였다. 촉매 용액을 주입 용기를 사용해 파르 반응기에 주입하였다. 반응물은 3시간 동안 65°C에서 교반한 후, 2N NaOH를 200mL 함유한 담금 용기에 내용물을 부어 담금하고 유기층을 세척했다. 이어서 유기층은 증류수(2 × 200 mL)로 세척하고 MgSO₄로 건조했다. 감압 하에 미반응 데켄을 제거함으로써, 948.5g의 맑은 유체를 수득했다. 감압 하의 상기 유체의 추가 증류로써, NMR 측정치 80% 이상의 비닐리덴을 함유하는 이량체 C20 유체 294.1g(31.0%) 분리하였다. 이량체를 제거한 후, 바닥 분획을 표준 수소화 조건(400 psi 수소압력, 170°C에서 키젤거(Kieselguhr) 촉매 상의 Ni를 사용함)에서 수소화시켜, 하기와 같은 특성의 고 점성 계수(VI)를 가진 합성 베이스스톡을 생산하였다 :

KV@ 100°C, cSt	9.50
KV@ 40°C, cSt	54.1
KV@ -40°C, cSt	14825
점성계수(VI)	161
푸어 포인트, C	-56
Noack@250, %손실물	6.7

실시예 2

본 실험은, 중합 온도가 75°C인 점을 제외하고, 실시예 1과 같은 방법으로 실시하였다. 담금하여 세척하고, 감압한 후, 미반응 데켄을 제거하여 맑은 유체 941.8g을 수득하였다. 감압 하에 상기 유체의 추가 증류로써, NMR 측정치 80% 이상의

비닐리덴을 함유하는 이량체 C20 유체 369.4g(39.2%)를 분리할 수 있었다. 이량체 제거되면, 바닥 분획을 표준 수소화 조건(170°C에서 키젤거(Kieselguhr) 촉매 상의 Ni를 사용한, 400 psi 수소압력)에서 수소화시켜, 하기와 같은 특성의 고 점성 계수(VI)를 가진 합성 베이스스톡을 생산하였다 :

KV@ 100°C, cSt	7.0
KV@ 40°C, cSt	36.2
KV@ -40°C, cSt	8036
점성계수 (VI)	155
푸어 포인트, C	-62
Noack@ 250, %손실물	8.6

실시예 3

본 실험은, 중합 온도를 100°C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 담금하여 세척한 후, 미반응 데켄을 감압 하에서 제거함으로써, 908.6g의 맑은 유체를 수득하였다. 감압 하에서 상기 유체를 추가 증류로써, NMR측정치 80% 초과인 비닐리덴을 함유하는 475.8g(52.4%)의 이량체 C20유체를 수득하였다. 이량체를 제거한 후, 바닥 분획을 표준 수소화 조건(170°C에서 키젤거(Kieselguhr) 촉매 상의 Ni를 사용한, 400 psi 수소압력)에서 수소화시켜, 하기와 같은 특성의 고 점성 계수(VI)를 가진 합성 베이스스톡을 생산하였다 :

KV@ 100°C, cSt	5.5
KV@ 40°C, cSt	26.5
KV@ -40°C, cSt	4822
점성계수 (VI)	152
푸어 포인트, C	-69
Noack@ 250, %손실물	9.1

실시예 4

2-리터 파르 반응기를, 질소 하에, 건조 1-데켄 882g으로 채우고, 교반하여 100°C까지 가열하였다. 20mL의 톨루엔에 녹인 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디메틸 3.5mg의 용액을, 톨루엔 50mL 중 N,N-디메틸아날리늄 테트라(피플루오로페닐)보레이트의 용액 11.1mg 및 트리이소부틸알루미늄 0.20mL과 함께 10분 동안 예혼합하여 촉매를 제조하였다. 촉매 용액을 주입 용기를 이용하여 파르 반응기에 주입하였다. 반응물을 100°C의 온도에서 3 시간동안 교반한 후, 2N NaOH를 200mL 함유한 담금 용기에서 담금하고, 유기층을 세척하였다. 이어서, 유기층을 증류수(2 × 200mL)로 세척하고 MgSO₄로 건조시켰다. 감압 하에 미반응 데켄을 제거함으로써, 맑은 유체 197.2g을 수득하였다. 감압 하의 상기 유체의 추가 증류로써, NMR측정치 약 60%의 비닐리덴을 함유한 이량체 유체를 49.2g(24.9%)를 수득하였다 :

이량체를 제거한 후, 바닥 분획을 표준 수소화 조건(400 psi 수소압력, 170°C에서 키젤거(Kieselguhr) 촉매 상의 Ni를 사용함)에서 수소화하여, 하기와 같은 특성의 고 점성 계수(VI)를 가진 합성 베이스스톡을 생산하였다 :

KV@ 100°C, cSt	11.4
KV@ 40°C, cSt	68.6
KV@ -40°C, cSt	24210
점성 (VI)	160
푸어 포인트, C	-57
Noack@ 250, %손실물	5.5

하기의 표는 실시예 1 - 4로부터 분리한 C20(데켄 이량체)%를 보여준다. NMR분석은, 실시예 1 - 3에 대해서 80% 초과인 비닐리덴 올레핀 함량을 나타냈고, 실시예 4에 대해서는 약 60%의 비닐리덴 올레핀 함량을 나타냈다 :

	C20 이량체 %
실시예 1	31.0
실시예 2	39.2
실시예 3	52.4
실시예 4	24.9

실시에 5에서, 실시예 1 - 3의 단계 (a)의 생성물로부터의 이량체 (C20) 분획을 단계 (b)의 1-데켄과 반응시켜 더욱 유용한 생성물(우선적으로 삼량체(C30) 및 사량체(C40))을 형성한다. 실시예 6은, 단계 (a)의 생성물의 이량체 분획이 보레이트 활성화제 또는 MAO 활성화제를 사용하여 제조되면 단계 (b)의 생성물이 영향을 받지 않음을 알려준다.

실시예 5

1-겔론 파르 반응기를, 실시예 1 - 3에서 분리한 C20 이량체 유체 643.0g, 1-데켄 357.0g, 1-부탄올 2.0g으로 채우고, 교반 하에 50°C로 맞추었다. 보론 트리플루오라이드를 도입하고, 안정 상태 압력 20psi에 천천히 맞추었다. 반응 혼합물을 90분 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 8% NaOH 500g으로 담금하여 증류수로 세척했다. 감압(200°C, 0.05 mmHg) 하에 미반응 및 휘발성 유체를 제거함으로써, 표준 수소화 조건(수소 압력 400 psi, 170°C에서 키젤거(Kieselguhr) 촉매 상의 Ni를 사용함) 하에서 수소화됨으로써 하기의 특성을 갖는 고 점성 계수(VI)의 합성 베이스스톡을 생산하는, 맑은 유체의 분리체 804.7g를 수득하였다 :

KV@ 100°C, cSt	4.3
KV@ 40°C, cSt	19.4
KV@ -40°C, cSt	2942
점성 (VI)	134
푸어 포인트, C	<-66
Noack@ 250, %손실물	10.3

실시예 6

1-겔론 파르 반응기를, 실시예 4(메탈로센/보레이트 촉매 시스템)와 동일하게 반응시켜 분리한 C20이량체 유체 536.0g, 1-데켄 356.0g, 1-프로판올 1.0g으로 채워 교반 하에 35°C까지 맞추었다. 보론 트리플루오라이드를 도입하고, 안정 상태 압력 20 psi로 천천히 맞추었다. 수소화 전에, 맑은 유체 700.9g을 수득한 실시예 5와 동일한 방법으로 생성물을 분리하였다. 상기 생성물 혼합물의 기체 크로마토그래피는, 본 실험의 C20이량체 유체가, 실시예 1 - 3의 유체로 대체되었을 때 분리된 생성물과 사실상 동일했다. 이는, 메탈로센/MAO촉매 시스템(실시예 1 - 3) 및 메탈로센/보레이트 촉매 시스템(실시예 4)로부터 수득된 이량체 생성물로부터 동일한 물리적 특성을 가지는 유체가 수득됨을 알린다.

실시에 7은, 단계 (a)의 생성물의 이량체(C20) 분획과 1-도데켄을 반응시켜 단계 (b)의 생성물, 주로 C32를 만드는 반응을 서술하는데, 임의의 1-단계 반응으로 높은 수율을 쉽게 달성할 수 없었다. 실시예 9는, 단계 (b)에서 테트라데켄을 사용한 점이 실시예 7과 다르며, 생성물, 주로 C34를 만들었는데, 또한 이것도 임의의 1-단계반응으로 높은 수율을 쉽게 달성할 수 없었다. 그러므로, 단계 (a)의 생성물 이량체 부분은, 단계 (a)의 생성물의 잔존물에서 상기 물질을 제거하거나 또는 제거하지 않고, 단계 (b)에서 더욱 유용한 고급 올리고머로 전환될 수 있다.

실시에 8은, 미반응 1-데켄을 제거한 후, 단계 (a)의 1-데켄을 중합하는 반응 및, 단계 (a)의 생성물의 잔존물과 단계 (b)의 1-도데켄을 반응시키는 이어지는 반응을 서술한다. 그러므로, 단계 (a)의 이량체 부분은, 단계 (a)의 생성물 나머지로부 터 상기 물질을 제거하거나 또는 제거하지 않고, 단계 (b)에서 더욱 유용한 고급 올리고머로 전환될 수 있다.

실시예 7

1-겔론 파르 반응기를, 실시예 1 - 3에서 분리한 C20 이량체 유체 651.2g, 1-도데켄 400.1g, 1-프로판올 1.0g로 채워, 교반 하에 45°C까지 맞추었다. 보론 트리플루오라이드를 도입하고, 안정 상태 압력 20 psi로 천천히 맞추었다. 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 8% NaOH 500g으로 담금하고, 증류수로 세척했다. 미반응 및 휘발성 유체를 감압(230°C, 0.05mmHg) 하에서 제거함으로써, 표준 수소화 조건(수소 압력 400 psi, 170°C에서 키젤거(Kieselguhr) 촉매 상의 Ni를 사용함)에서 수소화됨으로써 하기의 특성을 가지는 고 점성 계수(VI)의 합성 베이스스톡을 생산하는, 맑은 유체 분리체 870.2g을 수득하였다 :

KV@ 100°C, cSt	4.7
KV@ 40°C, cSt	21.8
KV@ -40°C, cSt	3870
점성계수 (VI)	141
푸어 포인트, C	<-63

Noack@ 250, %손실물	7.1
------------------	-----

실시예 8

초기에, 2-리터 파르 반응기를 질소 하에, 건조 1-데켄 1094g으로 채우고, 교반 하에 100℃까지 맞추었다. 20 mL 톨루엔에 중의 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 37.0mg 및 톨루엔 중(톨루엔 중 10 중량%, d=0.860 g/mL, 5.08 중량%)의 메틸알루미늄옥산 용액 38.9mL를 10분 동안 반응시켜 촉매를 제조하였다. 촉매 용액을 주입 용기를 사용하여 파르 반응기에 주입하였다. 반응물을 100℃의 온도에서 3시간 동안 교반한 후, 내용물을, 2N NaOH 200 mL를 함유하는 담금 용기에 부어 담금하였으며 유기층을 세척했다. 이어서 유기층을 증류수(2 × 200mL)로 세척하고 MgSO₄로 건조했다.

감압 하에서 미반응 데켄을 제거한 후 맑은 유체 분리체 908.6g를 수득했다. 이어지는 단계에서, 1-겔론 반응기를 상기 분리된 유체 710.0g, 1-도데켄 357.0g, 1-부탄올 3.0g로 채우고, 교반하여 50℃까지 맞추었다. 보론 트리플루오라이드를 도입하고, 안정 상태 압력 20 psi로 천천히 맞추었다. 반응 혼합물은 2 시간동안 교반하였다. 반응 혼합물을 8% NaOH 500g으로 담금하고, 증류수로 세척했다. 미반응 및 휘발성 유체는, 감압(220℃, 0.05mmHg) 함으로써, 표준 수소화 조건(400 psi 수소, 170℃에서 키젤거(Kieselguhr) 촉매 상의 Ni를 사용함)에서 수소화되어 하기의 특성을 가지는 고 점성 계수(VI)의 합성 베이스스톡을 생산하는, 맑은 유체 분리체 844.2g를 수득하였다 :

KV@ 100℃, cSt	5.5
KV@ 40℃, cSt	27.1
KV@ -40℃, cSt	5184
점성계수 (VI)	147
푸어 포인트, C	<-60
Noack@ 250, %손실물	7.1

실시예 9

1-겔론 파르 반응기를, 실시예 1 - 3에서 분리한 C20 이량체 유체 650.0g, 1-테트라데켄 350.0g, 1-프로판올 1.0g로 채우고, 교반 하에 40℃까지 맞추었다. 보론 트리플루오라이드를 도입하고 안정 상태 압력 20psi로 천천히 맞추었다. 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 8% NaOH 500g으로 담금한 후, 증류수로 세척하였다. 미반응 및 휘발성 유체를 감압(248℃, 0.05mmHg)하에서 제거함으로써, 표준 수소화 조건에서 수소화되어 하기와 같은 특성을 가지는 고 점성 계수(VI)의 합성 베이스스톡을 생산하는, 맑은 유체 분리체 846.7g을 수득하였다 :

KV@ 100℃, cSt	5.2
KV@ 40℃, cSt	24.9
KV@ -40℃, cSt	4920
점성 (VI)	147
푸어 포인트, C	-51
Noack@ 250, %손실물	4.8

실시예 10

화학식 5 내지 12로부터 선택한 촉매를 이용하는 전형적인 중합 예가 하기와 같이 실행된다 : 클로로벤젠 150 mL 중의 Pd- α -다이민 착물[2,6-(Pr)₂C₆H₃N=C(Me)-C(Me)=NC₆H₃2,6-(Pr)₂Pd(CH₂)₃C(O)OMe]B{3,5-C₆H₃(CF₃)₂}₄ 100mg (0.068 mmol)의 용액을, 질소 하에 2-리터 파르 반응기에 옮긴다. 반응기를 65℃까지 가열하고 같은 온도에서 기계 교반기로 용액을 교반한다. 반응기에 에틸렌으로 100 kPa까지 압력을 주고, 10시간 동안 중합을 계속한다. 반응물은 에틸렌을 배기하여 감압하고, 10시간 후, 실시예 1에서와 같은 방법으로 담금함으로써 생성물이 분리된다. 촉매, 중합 온도, 에틸렌 압력 또는 그들의 조합을 바꿈으로써 2 내지 500 cSt의 다양한 점성을 가지는 생성물을 생산하는 것이 가능하다.

실시예 11

화학식 5 내지 12로부터 선택한 촉매를 이용한 또다른 전형적인 중합 예는 하기와 같다 : 클로로벤젠 150 mL중의 Pd- α -다이민 착물[2,6-(Pr)₂C₆H₃N=C(H)-C(H)=NC₆H₃2,6-(Pr)₂Pd(CH₂)₃C(O)OMe]B{3,5-C₆H₃(CF₃)₂}₄ 100mg(0.069 mmol)의 용액을, 질소 하에 2-리터 파르 반응기에 옮긴다. 반응기를 65℃까지 가열하고 같은 온도에서 기계 교반기로 용

액을 교반한다. 반응기에 에틸렌으로 100 kPa까지 압력을 주고, 10시간 동안 중합을 계속한다. 반응물은 에틸렌을 배기하여 감압하고, 10시간 후, 실시예 1에서와 같은 방법으로 담금함으로써 생성물이 분리된다. 촉매, 중합 온도, 에틸렌 압력 또는 그들의 조합을 바꿈으로써 2 내지 500 cSt의 다양한 점성을 가지는 생성물을 생산하는 것이 가능하다.

실시예 12

화학식 5 내지 12로부터 선택한 촉매를 이용하는 전형적인 중합 예가 하기와 같이 실행된다: 클로로벤젠 150 mL 중의 Pd- α -다이민 착물[2,6-(Pr)₂C₆H₃N=C(Me)-C(Me)=NC₆H₃2,6-(Pr)₂Pd(Me)(OEt₂)]B{3,5-C₆H₃(CF₃)₂}₄ 100mg (0.068 mmol)의 용액을, 질소 하에 2-리터 파르 반응기에 옮긴다. 반응기를 65°C까지 가열하고 같은 온도에서 기계 교반기로 용액을 교반한다. 반응기에 에틸렌으로 100 kPa까지 압력을 주고, 10시간 동안 중합을 계속한다. 반응물은 에틸렌을 배기하여 감압하고, 10시간 후, 실시예 1에서와 같은 방법으로 담금함으로써 생성물이 분리된다. 촉매, 중합 온도, 에틸렌 압력 또는 그들의 조합을 바꿈으로써 2 내지 500 cSt의 다양한 점성을 가지는 생성물을 생산하는 것이 가능하다.

실시예 13

화학식 5 내지 12로부터 선택한 촉매를 이용하는 전형적인 중합 예가 하기와 같이 실행된다: 클로로벤젠 150 mL 중의 Ni- α -다이민 착물[2,6-(Pr)₂C₆H₃N=C(Me)-C(Me)=NC₆H₃2,6-(Pr)₂Ni(Me)(OEt₂)]B{3,5-C₆H₃(CF₃)₂}₄ 100mg (0.071 mmol)의 용액을, 질소 하에 2-리터 파르 반응기에 옮긴다. 반응기를 65°C까지 가열하고 같은 온도에서 기계 교반기로 용액을 교반한다. 반응기에 에틸렌으로 100 kPa까지 압력을 주고, 10시간 동안 중합을 계속한다. 반응물은 에틸렌을 배기하여 감압하고, 10시간 후, 실시예 1에서와 같은 방법으로 담금함으로써 생성물이 분리된다. 촉매, 중합 온도, 에틸렌 압력 또는 그들의 조합을 바꿈으로써 2 내지 500 cSt의 다양한 점성을 가지는 생성물을 생산하는 것이 가능하다.

실시예 14

화학식 5 내지 12로부터 선택한 촉매를 이용하는 전형적인 중합 예가 하기와 같이 실행된다: 클로로벤젠 150 mL 중의 Ni- α -다이민 착물[2,6-(Pr)₂C₆H₃N=C(H)-C(H)=NC₆H₃2,6-(Pr)₂Ni(Me)(OEt₂)]B{3,5-C₆H₃(CF₃)₂}₄ 100mg (0.072 mmol)의 용액을, 질소 하에 2-리터 파르 반응기에 옮긴다. 반응기를 65°C까지 가열하고 같은 온도에서 기계 교반기로 용액을 교반한다. 반응기에 에틸렌으로 100 kPa까지 압력을 주고, 10시간 동안 중합을 계속한다. 반응물은 에틸렌을 배기하여 감압하고, 10시간 후, 실시예 1에서와 같은 방법으로 담금함으로써 생성물이 분리된다. 촉매, 중합 온도, 에틸렌 압력 또는 그들의 조합을 바꿈으로써 2 내지 500 cSt의 다양한 점성을 가지는 생성물을 생산하는 것이 가능하다.

상기 기재 내용으로부터, 본 발명의 목적이 달성됨이 분명하다. 오직 특정 구현 예가 구축되었으나, 대안적 구현에 및 각종 변형예가, 상기 기재 내용으로부터 당 분야의 숙련자에게 명확하다. 상기 및 다른 대안들은 동등한 것으로 간주되며, 본 발명의 취지 및 영역에 속한다.