



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월27일
(11) 등록번호 10-0890700
(24) 등록일자 2009년03월19일

(51) Int. Cl.
C08F 4/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7012547
(22) 출원일자 2003년09월26일
심사청구일자 2007년03월28일
번역문제출일자 2003년09월26일
(65) 공개번호 10-2003-0088477
(43) 공개일자 2003년11월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/010044
국제출원일자 2002년03월28일
(87) 국제공개번호 WO 2002/79276
국제공개일자 2002년10월10일
(30) 우선권주장
60/279,207 2001년03월28일 미국(US)
60/307,985 2001년07월26일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US6103658 A
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007
더 유니버시티 오브 노쓰 캐롤라이나 옛 채플 힐
미합중국, 노쓰 캐롤라이나 27599-4100, 채플
힐, 비숍 홀 308
(72) 발명자
프라이슈버-플루에글, 페터
독일데-67061루드빅샤펜오토-달-스트라쎄39
(74) 대리인
김영, 장수길

심사관 : 강형석

(54) 지지된 올레핀 중합 반응 촉매

(57) 요약

본 발명은 일반적으로 반응성 관능기를 함유하는 이미 제조된 전이 금속 착물을 보조 반응성 관능기를 함유하는 지지체 상에 위치시키는, 지지된 뒷 전이 금속 올레핀 중합 반응 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 또한 중성 3 자리 리간드의 뒷 전이 금속 착물을 함유하는 신규 중합 반응 촉매 성분이 기재되어 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

제1 반응기 및 보조 제2 반응기가 상호작용하여 이온 또는 공유 결합을 형성하는 조건하에,

(a) 6 내지 10족 전이 금속(IUPAC 표기법) 및 제1 반응기를 함유하는 중성 2자리 또는 중성 3자리 리간드의 전이 금속 착물과

(b) 보조 제2 반응기가 부착된 고상 지지체를 접촉시키는 단계를 포함하고,

여기서, 제1 반응기는 그의 존재가 올레핀 중합 반응 촉매 계의 성분으로서 전이 금속 착물의 관능성을 간섭하지 않는 반응성 관능기이고;

보조 제2 반응기는 지지체의 일 부분이거나, 또는 지지체 상에 위치하고, 제1 반응기와 접촉시키기 위한 처리 조건하에서 반응하여, 지지체 및 전이 금속 착물을 연결하는 반응기이고;

중성 2자리 리간드는 전기적으로 중성이고, 전이 금속 원자에 동시에 배위 결합될 수 있는 2개의 위치를 갖는 리간드이고;

중성 3자리 리간드는 전기적으로 중성이고, 전이 금속 원자에 동시에 배위 결합될 수 있는 3개의 위치를 갖는 리간드인,

지지된 올레핀 중합 반응 촉매 성분의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 반응기가 히드록실, 카르복실, 아미노, 카르복실 에스테르, 알콕시실란, 티올, 실록산, 실란올, 히드로실란, 아미노실란, 할로실란, 알루미늄, 아연 또는 마그네슘에 결합된 알킬기, 보란, 술포네이트 에스테르, 에폭시드, 케톤, 알데히드, 카르복실산염, 이소시아네이트, 암모늄염, 포스핀, 또는 술포산염인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1 반응기가 히드록실 또는 아미노인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 보조 제2 반응기가 이소시아네이트, 아실 할로겐화물, 알콕시실란, 실록산, 실란올, 히드로실란, 아미노실란, 할로실란, 알루미늄, 아연 또는 마그네슘에 결합된 알킬기, 보란, 포스핀, 또는 알킬 할로겐화물인 방법.

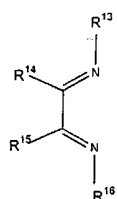
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 지지체가 유기 중합체, 무기 산화물 또는 마그네슘 할로겐화물인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중성 2자리 리간드가 하기 화학식 I의 리간드인 방법.

<화학식 I>



상기 식에서,

R¹³ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 히드رو카르빌 또는 치환된 히드رو카르빌이되, 단, 이미노 질소 원자에 결합된 원자

는 그것에 결합된 탄소 원자를 2개 이상 갖고;

R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌 또는 불활성 관능기이거나, 또는 R^{14} 및 R^{15} 는 함께 카르보시클릭 고리를 형성하는 히드로카르빌렌 또는 치환된 히드로카르빌렌이며,

여기서, 치환된 히드로카르빌은 중합 반응 촉매 계의 작용을 간섭하지 않는 1종 이상의 치환체를 함유하는 히드로카르빌기이고,

치환된 히드로카르빌렌은 중합 반응 촉매 계의 작용을 간섭하지 않는 1종 이상의 치환체를 함유하는 히드로카르빌렌기이고;

불활성 관능기는 이 기를 함유하는 화합물이 겪을 수 있는 처리 조건하에 리간드와 지지체 사이의 이온 또는 공유 결합에 참여하는 것 이외에는 불활성이며, 이 기가 존재하는 화합물이 참여할 수 있는 임의의 방법을 간섭하지 않는 기이다.

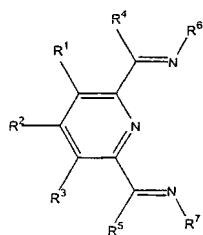
청구항 7

제6항에 있어서, 상기 전이 금속이 니켈인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 중성 3자리 리간드가 하기 화학식 II의 리간드인 방법.

<화학식 II>



상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 불활성 관능기이되, 단, 서로 인접해 있는 R^1 , R^2 및 R^3 중 임의의 2개는 함께 고리를 형성할 수 있고;

R^6 및 R^7 은 아릴 또는 치환된 아릴이며,

여기서, 치환된 히드로카르빌은 중합 반응 촉매 계의 작용을 간섭하지 않는 1종 이상의 치환체를 함유하는 히드로카르빌기이고;

불활성 관능기는 이 기를 함유하는 화합물이 겪을 수 있는 처리 조건하에서 리간드와 지지체 사이의 이온 또는 공유 결합에 참여하는 것 이외에는 불활성이며, 이 기가 존재하는 화합물이 참여할 수 있는 임의의 방법을 간섭하지 않는 기이고;

치환된 아릴은 중합 반응 촉매 계의 작용을 간섭하지 않는 1종 이상의 치환체를 함유하는 1가의 방향족기이다.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 전이 금속이 철 또는 코발트인 방법.

청구항 10

6 내지 10족 전이 금속과 중성 3자리 리간드의 전이 금속 착물, 및 지지체 물질을 포함하며, 상기 전이 금속 착물이 상기 중성 3자리 리간드와 상기 지지체 사이에 이온 또는 공유 결합을 통해 상기 지지체 물질에 결합되어 있고;

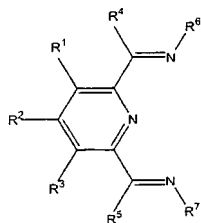
여기서, 중성 3자리 리간드는 전기적으로 중성이고, 전이 금속 원자에 동시에 배위 결합될 수 있는 3개의 위치

를 갖는 리간드인, 지지된 올레핀 중합 반응 촉매 성분.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 중성 3자리 리간드가 하기 화학식 II의 리간드인, 지지된 올레핀 중합 반응 촉매 성분.

<화학식 II>



상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 불활성 관능기이되, 단, 서로 인접해 있는 R^1 , R^2 및 R^3 중 임의의 2개는 함께 고리를 형성할 수 있고;

R^6 및 R^7 은 아릴 또는 치환된 아릴이고,

여기서, 치환된 히드로카르빌은 중합 반응 촉매 계의 작용을 간섭하지 않는 1종 이상의 치환체를 함유하는 히드로카르빌이고;

불활성 관능기는 이 기를 함유하는 화합물이 겪을 수 있는 처리 조건하에서 리간드와 지지체 사이의 이온 또는 공유 결합에 참여하는 것 이외에는 불활성이며, 이 기가 존재하는 화합물이 참여할 수 있는 임의의 방법을 간섭하지 않는 기이고;

치환된 아릴은 중합 반응 촉매 계의 작용을 간섭하지 않는 1종 이상의 치환체를 함유하는 1가의 방향족기이다.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 전이 금속이 철 또는 코발트인 지지된 올레핀 중합 반응 촉매 성분.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 일반적으로 반응성 관능기를 함유하는 이미 제조된 전이 금속 착물을 보조 반응성 관능기를 함유하는 지지체 상에 위치시키는, 지지된 텃 전이 금속 올레핀 중합 반응 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 올레핀 중합 반응 촉매 계는 중요한 상업용 기술이다. 많은 예에서, 이러한 촉매 계는 이들의 촉매적 활성화에 필수적인 전이 금속 착물을 함유하고 있다. 최근에, 철, 코발트, 팔라듐 및 니켈과 같은 텃 전이 금속을 함유하는 중합 반응 촉매가 개발되었고, 몇가지 예에서, 이러한 중합 반응 촉매 계는 독특한 중합체를 만들었다. 전이 금속 (착물)이 중합체 또는 무기 화합물(예를 들어, 실리카, 알루미늄, 마그네슘 할로겐화물 등)과 같은 지지체 물질의 일부분일 때 전이 금속을 함유하는 중합 반응 촉매가 대개 유리하게 이용된다는 것이 당업계에 널리 공지되어 있다. 이러한 지지된 촉매는 소위 기체 상 또는 액체 슬러리 중합 방법에 특히 유용하다.
- <3> 중합 반응 촉매를 함유하는 전이 금속의 단순 지지 방법에서는, 적합한 전이 금속 화합물의 용액을 원하는 지지체와 혼합하고 용매를 증발시킨다. 그러한 많은 예에서 중합 반응 촉매를 함유하는 전이 금속은 지지체 상에 간단히 코팅되고(벽이 페인트로 코팅되는 것과 같음) 제거될 수 있다. 몇가지 예에서, 실리카와 같은 지지체를 알킬알루미늄 화합물과 같은 중합 반응 계의 또다른 화합물로 예비반응시키고 그후에 이 지지체와 중합 반응 촉매를 함유하는 전이 금속을 혼합할 수 있다.
- <4> 중합 반응 촉매를 함유하는 전이 금속을 지지체에 부착시키는 덜 일반적인 또다른 방법은 지지체와 중합 반응 촉매를 함유하는 전이 금속 둘다에 부착된 공유 결합된 가교를 통한 것이며, 예를 들어 메탈로센-유형의 촉매를

함유하는 불균질 촉매의 제조 방법이 기재되어 있는 EP-A-0953580을 참조한다. 메탈로센은 음이온 리간드를 갖는다.

- <5> US6030917에는 중성 리간드가 부착된 텃 전이 금속을 함유하는 지지된 중합 반응 촉매의 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 기재된 방법에서, 리간드는 먼저 지지체에 부착되고 그후에 원하는 전이 금속과 배위 결합된다.
- <6> W000/56786 및 W000/56787에는 전이 금속이 중성 리간드가 아닌, 음이온 리간드와 착물화된 지지된 전이 금속중합 반응 촉매의 제조 방법이 기재되어 있다.
- <7> W099/28352에는 전이 금속을 함유하는 다양한 지지된 중합 반응 촉매의 제조 방법이 기재되어 있다. 몇가지 중성 리간드가 사용되기는 하지만, 금속은 리간드가 지지체에 부착된 후에야 비로소 리간드와 착물화된다.
- <8> US5955555 및 W099/12981에는 올레핀 중합 반응 촉매로서 중성 3자리 리간드를 함유하는 특정 철 및 코발트 착물의 용도가 기재되어 있다. 비록 지지된 촉매가 언급되기는 하지만, 중성 3자리 리간드 상에 반응기가 있는 것에 대한 언급은 없다.
- <9> 상기한 문헌 모두는 오직 참고를 위한 목적으로 본 명세서에 전문이 참고로 인용된다.

발명의 상세한 설명

- <10> <발명의 요약>
- <11> 본 발명은, 제1 반응기 및 보조 제2 반응기가 상호 작용하여 이온 또는 공유 결합을 형성하는 조건하에,
- <12> (a) 6 내지 10족의 전이 금속(IUPAC 표기법) 및 제1 반응기를 함유하는 중성 2자리 또는 중성 3자리 리간드의 전이 금속 착물과
- <13> (b) 보조 제2 반응기가 부착된 고상 지지체를 접촉시키는 단계를 포함하는, 지지된 올레핀 중합 반응 촉매 성분의 제조 방법에 관한 것이다.
- <14> 또한 본 발명은 6 내지 10족의 전이 금속과 중성 3자리 리간드의 전이 금속 착물 및 지지체 물질을 포함하며, 상기 전이 금속 착물은 상기 중성 3자리 리간드와 상기 지지체 사이의 이온 또는 공유 결합을 통해 상기 지지체 물질과 결합되어 있는, 지지된 올레핀 중합 반응 촉매 성분에 관한 것이다.
- <15> 이에 더하여 본 발명은 중합 반응 조건하에, 상기 1종 이상의 올레핀과 올레핀 중합 반응 촉매를 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 올레핀 중합 반응 촉매가 상기한 3자리 리간드 기재의 중합 반응 촉매 성분, 또는 상기한 방법에 의해 얻어진 중합 반응 촉매 성분을 포함하는 1종 이상의 올레핀의 중합 반응 방법에 관한 것이다.
- <16> 본 발명의 이러한 및 그밖의 특징 및 유리한 점은 하기의 상세한 설명을 읽음으로써 당업자에게 보다 쉽게 이해될 것이다. 명쾌함을 위해 개별적 실시양태의 내용으로 하기에 기재된 본 발명의 특정 형태는 또한 단일 실시양태로 조합되어 제공될 수 있는 것으로 인식해야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시양태의 내용으로 기재된 본 발명의 다양한 형태는, 또한 개별적으로 또는 임의의 하위조합으로 제공될 수 있다.
- <17> <바람직한 실시양태에 대한 상세한 설명>
- <18> 본 명세서에서는, 특정 용어가 사용된다. 이중의 일부는 다음과 같다.
- <19> "히드로카르빌기"는 단지 탄소 및 수소만을 함유하는 1가 기이다. 히드로카르빌의 예로는 비치환된 알킬, 시클로알킬 및 아릴을 들 수 있다. 달리 언급되지 않는다면, 여기서 히드로카르빌기는 탄소 원자를 1 내지 약 30개 함유하는 것이 바람직하다.
- <20> 본 명세서의 "치환된 히드로카르빌"은 중합 반응 촉매 계의 작용을 실질상 간섭하지 않는 1종 이상의 (유형의) 치환체를 함유하는 히드로카르빌기를 의미한다. 몇가지 중합에 있어서 적합한 치환체는 할로, 에스테르, 케토(옥소), 아미노, 이미노, 카르복실, 포스파이트, 포스포나이트, 포스핀, 포스포나이트, 티오에테르, 아미드, 니트릴, 및 에테르 중 몇가지 또는 전부를 포함할 수 있다. 할로, 에스테르, 아미노, 이미노, 카르복실, 포스파이트, 포스포나이트, 포스핀, 포스포나이트, 티오에테르, 및 아미드가 현재 바람직한 치환체이다. 어떤 중합 반응에 어떤 치환체가 유용할지는, 몇가지 경우에 앞에서 인용된 US5955555 뿐만 아니라, US5880241(또한 오직 참고를 위한 목적으로 본 명세서에 전문이 참고로 인용됨)을 참고로 결정될 수 있다. 달리 언급되지 않는다면, 여기서는 탄소 원자를 1 내지 약 30개 함유하는 치환된 히드로카르빌기가 바람직하다. "치환된"에는 질소, 산소 및(또는) 황과 같은 1종 이상의 헤테로 원자를 함유하는쇄 또는 고리의 의미가 포함되고, 치환된 히드로카

르빌의 자유 원자가는 헤테로 원자에 관한 것일 수 있다. 치환된 히드로카르빌에서, 모든 수소 원자는 삼플루오로메틸에서와 같이 치환될 수 있다.

- <21> 본 명세서의 "(불활성) 관능기"는 히드로카르빌 또는 치환된 히드로카르빌이외의 기로서, 즉 상기 관능기를 함유하는 화합물이 겪을 수 있는 처리 조건하에서 리간드와 지지체 사이의 이온 또는 공유 결합에 참여하는 것이 외에는 불활성인 기를 의미한다. 또한 상기 관능기는 이들이 존재하는, 화합물이 참여할 수 있는 본 명세서에 기재된 임의의 방법을 실질상 간섭하지 않는다. 관능기의 예로는 $-OR^{22}$ (여기서, R^{22} 는 히드로카르빌 또는 치환된 히드로카르빌임)와 같은 에테르 및 몇가지 할로기(예를 들어, 플루오로 및 몇가지 불활성화된 클로로)를 들 수 있다. 관능기가 금속 원자 근처에 존재할 경우, 관능기는 금속 원자에 배위한 것으로 보여지는 상기 화합물 중의 기보다 더 강하게 금속 원자와 배위 결합되서는 안된다. 즉, 원하는 배위기와 치환되서는 안된다.
- <22> "활성화제", "조촉매" 또는 "촉매 활성화제"는 전이 금속 화합물과 반응하여 활성화된 촉매 종을 형성하는 화합물을 의미한다. 이러한 전이 금속 화합물은 처음에 첨가되거나, 또는 전이 금속 화합물과 산화제를 반응시킴으로써 동일계에서 형성될 수 있다. 바람직한 촉매 활성화제는 "알킬 알루미늄 화합물", 즉, 알루미늄 원자와 결합된 1종 이상의 알킬기를 갖는 화합물이다. 또한 예를 들어, 알콕시드, 수소화물 및 할로겐과 같은 그밖의 기가 화합물 중의 알루미늄 원자에 결합될 수 있다.
- <23> "알킬기" 및 "치환된 알킬기"는 이들의 일반적인 의미(상기 "치환된 히드로카르빌" 항목하에 정의된 "치환된"의 의미 참조)를 갖는다. 달리 언급되지 않는다면, 알킬기 및 치환된 알킬기는 탄소 원자를 1 내지 약 30개 갖는 것이 바람직하다.
- <24> "아릴"은 자유 원자가가 방향족 고리의 탄소 원자에 관한 것인 1가의 방향족 기를 의미한다. 아릴은 단일 결합 또는 그밖의 기에 의해 연결되고, 융합될 수 있는 1종 이상의 방향족 고리를 가질 수 있다.
- <25> "치환된 아릴"은 상기 "치환된 히드로카르빌"의 정의란에서 설명된 것처럼 치환된 1가의 방향족기를 의미한다. 아릴과 유사하게, 치환된 아릴은 단일 결합 또는 그밖의 기에 의해 연결되고, 융합될 수 있는 1종 이상의 방향족 고리를 가질 수 있다; 그러나, 치환된 아릴이 헤테로방향족 고리를 가질 때, 치환된 아릴기에 있어서 자유 원자가는 탄소 대신에 헤테로방향족 고리의 헤테로 원자(예를 들어, 질소)에 관한 것일 수 있다.
- <26> "중성" 리간드는 전기적으로 중성인, 즉, 전하를 띠지 않는 리간드를 의미한다. 이러한 상태로 만드는 또다른 방법은 리간드가 이온성이 아닌 것이다. 그러나, 리간드는 음이온인 관능기를 함유할 수 있지만, 리간드가 전이 금속과 착물화될 때, 그러한 관능기는 전이 금속과 배위 결합되지 않고 따라서 지지체에 이온적으로 또는 공유적으로 결합하는 것이 자유롭다.
- <27> "2자리" 리간드는 2자리 리간드의 능력을 가질 수 있는, 즉, 전이 금속 원자에 동시에 배위 결합될 수 있는 2개의 위치, 대개 헤테로 원자 위치를 가진 리간드를 의미한다. 바람직하게는 2자리 모두 전이 금속에 배위 결합된다.
- <28> "3자리" 리간드는 3자리 리간드의 능력을 가질 수 있는, 즉, 전이 금속 원자에 동시에 배위 결합될 수 있는 3개의 위치, 대개 헤테로 원자 위치를 가진 리간드를 의미한다. 바람직하게는 3자리 모두 전이 금속에 배위 결합된다.
- <29> "제1 반응기"는 일반적으로 반응성(하기 참조)인 관능기, 및 그의 존재가 올레핀 중합 반응 촉매 계의 성분으로서 전이 금속 착물의 관능성을 실질상 간섭하지 않는 기를 의미한다. 일반적으로 상기 기는 전이 금속 원자로부터 다소 먼 전이 금속 착물 중의 자리에 위치하여, 착물의 촉매적 기능에 있어서 잠재적인 간섭을 피할 수 있다.
- <30> "보조 제2 반응기"는 지지체의 한 부분, 또는 지지체 상에 위치하고, 일반적으로(즉, 일반적으로 유사한 상황에서 반응함) 제1 반응기와 접촉시키기 위한 처리 조건하에서 반응하여, 지지체 및 전이 금속 착물을 효과적으로 연결하는, 바람직하게는 공유적으로 연결하는 반응기를 의미한다.
- <31> "중성 3자리 리간드는 이온 또는 공유 결합을 통해 상기 지지체에 결합된다"는 것은 리간드가 전이 금속 및(또는) 전이 금속에 결합된 임의의 그밖의 리간드(중성 3자리 리간드 이외의 것)를 포함하는 "가교기"를 통해서가 아닌 중성 3자리 리간드에 결합된 기를 통해 지지체와 결합하는 것을 의미한다.
- <32> 전이 금속 착물 및 지지체가 혼합될 때 제2 반응기가 지지체 상에 존재하지 않을 수 있지만, 지지체와 "반응하고" 지지체 상에 보조 제2 반응기를 형성하는 또다른 시약이 (전이 금속 착물과 동시에, 또는 접촉되기 전이나

또는 후에) 첨가될 수 있다. 또한 전이 금속 착물의 제1 반응기는, 유사한 방식으로 형성될 수 있지만, 지지체와 접촉하기 전에 형성되는 것이 바람직하다.

<33>

제1 반응기는 중성 2자리 또는 3자리 리간드에 공유적으로 결합된 임의의 반응기일 수 있다. 반응기로는, 히드록실, 카르복실, 아미노, 카르복실 에스테르, 알콕시실란, 티올, 실록산, 실란올, 히드로실란(수소화규소), 아미노실란, 할로실란, 알루미늄, 아연 또는 마그네슘에 결합된 알킬기, 보란, 술포네이트 에스테르, 에폭시드, 케톤, 알데히드, 카르복실산염, 이소시아네이트, 암모늄염, 포스핀, 및 술포산염을 들 수 있으나, 이들 예에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 제1 반응기로는 히드록실, 아미노, 카르복실, 카르복실 에스테르, 알콕시실란, 할로실란, 및 히드록실이 있고 아미노가 특히 바람직하다. 일반적으로 제1 반응기를 함유하는 중성 2자리 또는 3자리 리간드는 합성되고 그후에 적합한 전이 금속 화합물과 반응하여 전이 금속 원자에 배위 결합될 수 있다. 일반적으로 유용한 중성 2자리 및 3자리 리간드의 유형은 앞에서 인용된 US5880241, US5955555 및 W09912981 뿐만 아니라, US5932670, US6034259, US5714556, US6103658, US6174976, W09847934, W09840420, W09946302, W09946303, W09946304, W00006620, W00018776, W00020427, W00050470 및 W00059914에서 알 수 있으며, 이들 문헌 모두는 오직 참고를 위한 목적으로 본 명세서에 참고로 인용되어 있다. 상기 참고 문헌에는 전이 금속이 상기 유형의 리간드와 함께 사용될 수 있다는 것이 기재되어 있고 또한 상기 리간드와 적합한 전이 금속의 착물을 만드는 방법이 기재되어 있으며, 그와 관련된 추가의 상세한 설명이 있을 수 있다.

<34>

보조 제2 반응기는 접촉 조건하에(전이 금속 화합물과 지지체의 접촉), 일반적으로 제1 반응기와 반응하는 관능기이다. 그러한 쌍은 당업계에 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 히드록실기로 보조된 관능기로는 이소시아네이트, 아실 할로젠화물, 알콕시실란, 아미노실란, 할로실란, 알루미늄, 아연 또는 마그네슘에 결합된 알킬기, 에폭시드, 카르복실, 카르복실산 무수물, 및 보란을 들 수 있다. 표 I에는 그밖의 제1 반응기 및 보조 제2 반응기로서 사용될 수 있는 잠재적 기가 수록되어 있다. 이 목록은 임의의 제1 반응기에 대한 것을 모두 포함하지는 않는다.

표 I

<35>

제1 반응기	제2 반응기(들)
카르복실산 할로젠화물	히드록실, 아미노
카르복실산	히드록실, 아미노, 에폭시드, 이소시아네이트, 알루미늄에 결합된 알킬기
카르복실산 무수물	히드록실, 아미노, 알루미늄에 결합된 알킬
카르복실 에스테르	알루미늄에 결합된 알킬기
시아노	알루미늄에 결합된 알킬기, 히드록실
술포닐 할로젠화물	히드록실, 아미노
아미노	에폭시드, 이소시아네이트, 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 할로젠화물, 알루미늄에 결합된 알킬기, 할로실란
히드록실	에폭시드, 이소시아네이트, 카르복실산 무수물, 카르복실산 할로젠화물, 알루미늄에 결합된 알킬기, 아연에 결합된 알킬기, 마그네슘에 결합된 알킬기, 할로실란, 알콕시실란, 실록산, 보란
티올	에폭시드, 이소시아네이트, 카르복실산 무수물, 카르복실산 할로젠화물, 알루미늄에 결합된 알킬기, 할로실란, 알콕시실란, 실록산, 보란
케톤	알루미늄에 결합된 알킬기, 아미노
알데히드	알루미늄에 결합된 알킬기, 아미노
에폭시드	히드록실, 이소시아네이트, 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 할로젠화물, 알루미늄에 결합된 알킬기, 할로실란, 알콕시실란, 실록산, 포스핀
이소시아네이트	히드록실, 카르복실산
보란	히드록실
알콕시실란, 할로실란, 실록산	히드록실, 아미노

실란올	에폭시드, 이소시아네이트, 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 할로겐화물, 알루미늄에 결합된 알킬기, 아연에 결합된 알킬기, 할로실란, 알콕시실란, 실록산, 보란
포스핀	알킬 할로겐화물, 에폭시드
알킬 할로겐화물	아미노, 포스핀
보란	히드록시
카르복실산염	암모늄염, 양으로 하전된 지지체
술폰산염	암모늄염, 양으로 하전된 지지체
암모늄염	카르복실산염, 술폰산염, 음으로 하전된 점토 광물

<36> 관능기의 바람직한 "쌍"으로는 히드록실과 알루미늄 알킬, 히드록실과 할로실란, 히드록실과 알콕시실란, 히드록실과 에폭시드, 히드록실과 카르복실산 무수물, 아미노와 알루미늄 알킬, 아미노와 할로실란, 아미노와 알킬 할로겐화물, 알데히드와 알루미늄 알킬, 케톤과 알루미늄 알킬, 에스테르와 알루미늄 알킬을 들 수 있고; 특히 바람직하게는 히드록실과 알루미늄 알킬, 아미노와 알루미늄 알킬을 들 수 있다. 대체로 그러한 "쌍"들 중에서, 제1 반응기는 제2 반응기와 호환될 수 있다는 것을 인지해야 한다. 이러한 호환성은 제1 반응기를 함유하는 리간드를 합성하고 그후에 전이 금속 착물을 형성할 수 있는 능력 뿐만 아니라, 임의의 특별한 제2 반응기를 함유하는 지지체를 합성할 수 있는 능력에 의해 어느 정도 제한될 수 있다.

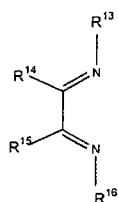
<37> 제1 및 제2 반응기의 반응성 쌍은 일반적으로 서로 반응할 수 있는 대부분의 조건하에서 두 기가 본래 결합된 잔기 사이에 가교를 형성할 것으로 기대되었다. 이러한 가교는 공유 결합 또는 이온 "결합"일 수 있다. 상기 제1 및 제2 반응기는 일반적으로 공유 결합이 제1 및 제2 반응기의 반응에 의해 형성되도록 선택되는 것이 바람직하다. 또한 중성 2자리 또는 3자리 리간드는 전이 금속 및(또는) 전이 금속에 결합된 임의의 그밖의 리간드(중성 3자리 리간드 이외의 것)를 포함하는 "가교기"를 통해서가 아닌, 중성 2자리 또는 3자리 리간드와 결합된 기를 통해 지지체에 결합되는 것이 바람직하다. 일반적으로 이것은 제1 반응기가 중성 2자리 또는 3자리 리간드에 부착되어 있는 경우일 것이다.

<38> 지지체 물질이 무엇인가에 따라, 제2 관능기는 "본래부터" 지지체의 일부분일 수 있다. 예를 들어, 지지체가 유기 중합체라면, 중합체를 제조하기 위해 사용된 단량체 중 하나의 일부분인 관능기는 제2 관능기일 수 있다. 이러한 예의 하나가 아미노 제1 반응기와 반응할 수 있는 할로기일 수 있다. 지지체가 예를 들어 실리카를 기재로 한 무기 물질이라면, 제1 반응기인 히드록실기는 실란올 또는 실록산(특히 실리카가 매우 탈수될 때)과 반응하여 본질적으로 알콕시실란기로서의 리간드를 실리카 지지체 상에 부착시킬 수 있다.

<39> 상기한 것처럼 제1 및(또는) 제2 반응기는 금속 착물과 지지체를 접촉시키기 전, 동안 또는 후에 형성될 수 있다. 예를 들어 실리카 지지체는 알루미늄에 결합된 알킬기 전부가 반응하지 않는 방식으로 알킬알루미늄 화합물과 반응할 수 있다. 일반적으로 이것은 알킬알루미늄 화합물이 실리카 표면에 부착된 것으로 생각된다. 그후에 리간드에 결합된 히드록실기를 갖는 전이 금속 착물을 첨가할 수 있다. 일반적으로 이러한 조건하에서 히드록실기는 지지체 표면상의 잔여 알킬알루미늄기(일부)와 반응한다. 또한 상기의 진행은, 전이 금속 착물을 알킬알루미늄 화합물과 반응시키고 그후에 실리카 지지체를 첨가하는, "역으로" 수행될 수 있다. 제3 단계에서, 히드록실기, 실리카 및 알킬알루미늄 화합물을 갖는 전이 금속 착물을 본질적으로 동시에 접촉시킬 수 있다. 디알콕시실란, 디할로실란, 디아미노실란 및 수소화규소와 같은 규소 화합물은 알킬알루미늄 화합물의 용도와 유사한 방법으로 사용될 수 있다. 그밖의 진행 방법은 당업자에게 명백할 것이고, 또한 앞에서 인용된 US6030917, W099/28352, W000/56786, W000/56787 및 EP-A-0953580에서 알 수 있을 것이다.

<40> 바람직한 중성 2자리 리간드는 하기와 같다.

화학식 I



<41>

<42>

상기 식에서,

<43>

R^{13} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 히드로카르빌 또는 치환된 히드로카르빌이되, 단, 이미노 질소 원자에 결합된 원자는 그것에 결합된 탄소 원자를 2개 이상 갖고;

<44>

R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌 또는 불활성 관능기이거나, 또는 R^{14} 및 R^{15} 는 함께 카르보시클릭 고리를 형성하는 히드로카르빌렌 또는 치환된 히드로카르빌렌이다.

<45>

R^{14} 및 R^{15} 가 각각 독립적으로 치환된 히드로카르빌일 때의 예로써, R^{14} 는 $-A(R^{17})(R^{18})$ 이고 R^{15} 는 $-E(R^{19})(R^{20})$ (여기서, A 및 E는 각각 독립적으로 질소, 산소, 인 또는 황이고, R^{17} 및 R^{19} 는 각각 독립적으로 히드로카르빌, 또는 치환된 히드로카르빌 또는 함께 고리를 형성하고, R^{18} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌, 또는 치환된 히드로카르빌이되, 단, A가 산소 또는 황인 경우 R^{18} 은 존재하지 않고, E가 산소 또는 황인 경우 R^{20} 은 존재하지 않음)인 것이 언급될 수 있다.

<46>

화학식 I의 리간드의 바람직한 하나의 실시양태에서, R^{14} 및 R^{15} 중 하나 이상은 제1 반응기로 구성된 불활성 관능기, 또는 그러한 불활성 관능기를 함유하는 치환된 히드로카르빌이다. 보다 바람직하게, R^{14} 및 R^{15} 중 하나 이상은 그러한 불활성 관능기를 함유하는 치환된 히드로카르빌이다.

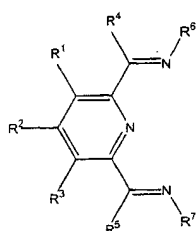
<47>

화학식 I의 리간드의 또다른 바람직한 실시양태에서, R^{13} 및 R^{16} 중 하나 이상은 제1 반응기로 구성된 불활성 관능기를 함유하는 치환된 히드로카르빌이다. 특히 바람직한 실시양태에서, R^{13} 및 R^{16} 중 하나 이상은 이미노 질소로부터 멀리 떨어진 위치(예를 들어, 4-위치)에 그러한 불활성 관능기로 치환된 치환된 아릴, 또는 그러한 불활성 관능기를 함유하는 치환된 히드로카르빌(예를 들어, 치환된 알킬)이다.

<48>

바람직한 중성 3자리 리간드는 하기와 같다.

화학식 II



<49>

<50>

상기 식에서,

<51>

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소, 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 불활성 관능기이되, 단, 서로 인접해 있는 R^1 , R^2 및 R^3 중 임의의 2개는 함께 고리를 형성할 수 있고;

<52>

R^6 및 R^7 은 아릴 또는 치환된 아릴이다.

<53>

화학식 II의 리간드의 바람직한 하나의 실시양태에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 중 하나 이상은 제1 반응기로 구성된 불활성 관능기이거나, 그러한 불활성 관능기를 함유하는 치환된 히드로카르빌이다. 보다 바람직하게, R^1 ,

R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 (및 특히 R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상) 중 하나 이상은 그러한 불활성 관능기를 함유하는 치환된 히드로카르빌이다.

<54> 화학식 II의 리간드의 또다른 바람직한 실시양태에서, R^6 및 R^7 중 하나 이상은 제1 반응기로 구성된 불활성 관능기를 함유하는 치환된 아틸이다. 특히 바람직한 실시양태에서, R^6 및 R^7 중 하나 이상은 이미노 질소로부터 멀리 떨어진 위치(예를 들어, 4-위치)에 그러한 불활성 관능기로 치환된 치환된 아틸이거나, 그러한 불활성 관능기를 함유하는 치환된 히드로카르빌(예를 들어, 치환된 알킬)이다.

<55> 화학식 I 및 II의 리간드의 그밖의 바람직한 형태에서, R^6 , R^7 , R^{13} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 디오르토(치환된 아틸)인 것이, 즉 아틸 또는 치환된 아틸을 둘다 이미노 질소 원자에 결합된 탄소 원자의 오르토 위치에서 갖는 것이 바람직하고, R^6 , R^7 , R^{13} 및 R^{16} 이 2,6-디아틸(또는 치환된 디아틸) 페닐기인 것이 훨씬 더 바람직하다. 바람직한 치환체 R^6 , R^7 , R^{13} 및 R^{16} 은 본 명세서에서 참고로 인용된 W00050471 및 W01042257에서의 유사한 착물(화학식 I 및 II의 리간드 둘다에 적용될 수 있고, 상기 문헌에서 밝혀져 있는 어떤 유형의 착물도 상관없음)에서 알 수 있다. 따라서 R^6 , R^7 , R^{13} 및 R^{16} 에 사용될 수 있는 기로는 2,6-디페닐페닐, 2,6-비스(2-메틸페닐)페닐 및 2,6-비스(4-t-부틸페닐)페닐과 같은 기를 들 수 있다. 디오르토 치환이외에, 그밖의 기가 또한 본 명세서에 기재된 것처럼, 제1 반응기 또는 제1 반응기를 함유하는 기를 포함하는 R^6 , R^7 , R^{13} 및 R^{16} 잔기에 치환될 수 있다.

<56> 바람직한 전이 금속은 8 내지 10족 원소이다. 바람직한 특정 전이 금속으로는 Fe, Co, Pd, Ni, Mn 및 Ru가 있고, 보다 바람직한 금속으로는 Fe, Co, Pd 및 Ni가 있다. 화학식 I의 리간드의 경우에는, Ni 및 Pd가 바람직한 금속이고, Ni가 특히 바람직한 반면, 화학식 II의 리간드의 경우에는, Fe 및 Co가 바람직하고, Fe가 특히 바람직하다.

<57> 존재하는 지지된 촉매로 중합(올리고머화 포함)하기 위한 바람직한 올레핀은 에틸렌, 또는 에틸렌과 화학식 $R^8CH=CH_2$ (여기서, R^8 은 n-알킬임)의 올레핀의 조합물로서, 이 조합물은 에틸렌 공중합체를 제공한다. 또다른 바람직한 올레핀의 조합은 메틸 아크릴레이트와 같은 극성기를 함유하는 올레핀과 에틸렌의 조합이다. 어떤 촉매가 어떤 올레핀(들)을 중합하는데 사용될 수 있는지는, 앞에서 인용된 US5880241, US5932670, US5955555, US6034259, US5714556, US6103658, US6174976, W098/47934, W098/40420, W099/12981, W099/46302, W099/46303, W099/46304, W000/06620, W000/18776, W000/20427, W000/50470 및 W000/59914, 및 당업자에게 공지된 그밖의 참고 문헌에서 알 수 있을 것이다.

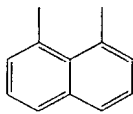
<58> 또한 존재하는 지지된 촉매를 위한 중합 조건은 상기한 인용 문헌 뿐만 아니라 US5852145, US6063881, US6114483, US6150482, W097/48735, W098/56832, W099/50318, W099/62963, W099/62967, W00010945, W000/22007 및 W000/50475(이들 문헌 모두는 또한 오직 참고를 위한 목적으로 본 명세서에 전문이 참고로 인용됨)에 개시된 것으로서, 이미 공지된 이러한 부류의 것들에 대해 앞에서 기록된 조건과 동일하다. 또한 이러한 문헌에는 사용될 수 있는 중합 반응 공정의 유형(기체상, 슬러리등), 첨가될 수 있는 개질물(예를 들어, 수소), 및 다양한 종류의 중합체 생성물을 생성하기 위한 1종 이상의 중합 반응 촉매의 용도와 같은, 이런 유형의 전이 금속 촉매를 함유하는 올레핀 중합 반응 촉매의 용도가 다양한 방식으로 기재되어 있다. 상기 방법 모두가 존재하는 지지된 촉매에 동일하게 적용될 수 있다. 예를 들어, 1종 이상의 전이 금속 착물은 이 착물의 하나 또는 둘다가 제1 반응기를 통해 부착되는 형태로 촉매 지지체 상에 존재할 수 있다.

<59> 바람직한 지지체로는 유기 중합체, 특히 그의 중합체 "구조"의 일부분으로서 보조 제2 반응기를 함유하는 것, 실리카, 실리카 겔, 또는 알루미늄과 같은 무기 산화물, 마그네슘 할로겐화물, 티타니아 및 점토 광물이 있다. 특히 바람직한 지지체로는 유기 중합체, 특히 그의 중합체 "구조"의 일부분으로서 보조 제2 반응기를 함유하는 것, 실리카, 알루미늄 및 알루미늄 실리케이트를 들 수 있다. 전이 금속 착물을 지지체 상에 로딩(loading)하는 것은 그밖의 유사한 지지된 촉매에 통상적으로 사용되었던 로딩 방법과 동일하다.

<60> 6 내지 10족 전이 금속과 착물화된 중성 3자리 리간드를 함유하는 6 내지 10족 전이 금속 착물 및 지지체 물질을 포함하는 지지된 올레핀 중합 반응 촉매 성분, (단, 상기 중성 3자리 리간드는 이온 또는 공유 결합을 통해 상기 지지체에 결합되어 있음)은 본 명세서에 기재된 방법, 즉 완전하게 형성된 착물(전이 금속 포함)을 지지체와 접촉시키거나, 리간드(전이 금속 비포함)를 지지체와 접촉시키고 그후에 리간드를 전이 금속과 착물화시키는

방법으로 만들어 질 수 있다.

<61> 본 실시예에서, 하기의 약어가 사용된다:



<62> An -

<63> dme - 1,2-디메톡시에탄

<64> Me - 메틸

<65> MMAO - 이소부틸기에 의해 개질된 메틸 알루미늄산

<66> Rt - 실온

<67> THF - 테트라히드로푸란

<68> TLC - 박층 크로마토그래피

<69> 하기의 약정은 몇가지 작물을 기재하기 위해 사용된다: (i)DAB(ii), 여기서 DAB는 α -다이민을 나타내고; (i)는 질소에 부착된 기(화학적 I의 리간드에 대한 정의 중의 R^{13} 및 R^{16} 참조)이고; (ii)는 α -다이민의 두 탄소 원자 상의 기(들)(화학적 I의 리간드에 대한 정의 중의 R^{14} 및 R^{15} 참조)이다. 상기 명명법에 대한 보다 상세한 설명은 앞에서 인용된 US6034259에서 알 수 있을 것이다.

실시예

<70> 실시예 1

<71> 3-(4-아미노-3,5-디메틸페닐)프로판-1-올의 합성

<72> 팔라듐 아세테이트(68 mg) 및 트리스-0-톨릴포스핀 720 mg을 질소 대기하에 쉬렌크(Schlenk) 튜브내에서 혼합하였다. 트리에틸아민 15 mL, 4-브로모-2,6-디메틸아닐린 6 g 및 메틸 아세테이트 3.2 g을 첨가한 후, 튜브를 오일 조에서 100°C로 가열하고 6시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 물에 첨가하고 에틸 에테르로 3번 추출하였다. 진공에서 건조한 후, 황색 고체 6.2 g을 얻었다. 이 고체를 THF에 용해시키고 수소화알루미늄리튬 3.5 g을 첨가하였다. 6시간 후에 반응물을 물에 넣고 컬럼 크로마토그래피(실리카, hexan:에틸 아세테이트 2:1)로 정제하였다. 3-(4-아미노-3,5-디메틸-페닐-프로판-1-올 및 2-(4-아미노-3,5-디메틸페닐)프로판-1-올 (3.5 g)의 혼합물을 얻었다. 혼합물을 에틸 아세테이트에 용해시키고 탄소상 팔라듐(10 중량%) 50 mg을 첨가하였다. 용액에서 1시간 동안 수소 거품이 일어났다. 팔라듐 촉매 및 용매를 제거한 후, 3-(4-아미노-3,5-디메틸-페닐)-프로판-2-엔-1-올 3.1 g을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$

(200MHz, CDCl_3): 6.77 (s, 2H), 3.64 (t, 2H), 3.47 (b s, 2H), 2.54 (t, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.82 ppm (m, 2H).

<73>

<74> 실시예 2

<75> (2,6-Me₂-4-(3-히드록시프로필)Ph)₂DABAn의 합성

<76> 3-(4-아미노-3,5-디메틸페닐)프로판-1-올(2.9 g) 및 아세나프토크논 1.33 g을 톨루엔 60 mL에 용해시켰다. 황산 0.1 mL를 첨가한 후, 용액을 환류시키고 생성된 물을 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 이용하여 제거하였다. 적색 생성물을 컬럼 크로마토그래피(실리카, 용매 에틸 아세테이트:hexan 3:1)로 정제하였다. 수득량: 다이민 2.2 g.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 7.86 (d,

2H), 7.37 (t, 2H), 6.97 (s, 4H), 6.69 (d, 2H), 3.74 (4 중선, 4H), 2.72 (t, 4H), 2.13 (s, 8H), 1.97 ppm (t, 4H)

<77>

<78> 실시예 3

- <79> (2,6-Me₂-4-(3-히드록시프로필)Ph)₂DABAniBr₂의 합성
- <80> (2,6-Me₂-4-(3-히드록시프로필)Ph)₂DABAn (1785 mg) 및 NiBr₂·dme 993 mg을 CH₂Cl₂ 30 mL 중에서 16시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 후, 갈색 분말을 디에틸 에테르로 3번 세척하였다. 수득량: 갈색 분말 2.5 g.
- <81> 실시예 4
- <82> 지지체, SiO₂/Me₃Al의 합성
- <83> 실리카(그레이스(Grace) XPO 2402) 8 g을 무수 톨루엔 40 mL와 혼합하고 헥산 용액(알드리치(Aldrich)) 중 2M Me₃Al 12 mL를 첨가하였다. 2시간 후에 실리카를 톨루엔으로 3번 및 펜탄으로 1번 세척하였다. 그후에 이 물질을 진공 25℃에서 건조하였다.
- <84> 실시예 5
- <85> 지지체, SiO₂/Me₃AlCl의 합성
- <86> 실리카(그레이스 XPO 2402) 6 g을 무수 톨루엔 30 mL와 혼합하고 헥산(알드리치) 중 1M Me₃AlCl 용액 15 mL를 첨가하였다. 2시간 후 실리카를 톨루엔으로 3번, 펜탄으로 1번 세척하고 그후에 진공에서 건조하였다.
- <87> 실시예 6
- <88> SiO₂/Me₃Al 상에 지지된 (2,6-Me₂-4-(3-히드록시프로필)Ph)₂DABAniBr₂
- <89> 실시예 4로부터의 SiO₂/Me₃Al 400 mg을 CH₂Cl₂ 10 mL 중 (2,6-Me₂-4-(3-히드록시프로필)Ph)₂DABAniBr₂(실시예 3으로부터 얻은 것) 56.4 mg의 용액과 혼합하였다. 1시간 후에 맑은 CH₂Cl₂ 상을 진공 상태에 놓고, 잔여의 갈색 고체를 CH₂Cl₂로 1번 세척하였다.
- <90> 실시예 7
- <91> SiO₂/Me₃Al 상에 지지된 (2,6-Me₂-4-(3-히드록시프로필)Ph)₂DABAniBr₂
- <92> 실시예 4로부터의 SiO₂/Me₃Al 100 mg을 CH₂Cl₂ 12 mL 중 (2,6-Me₂-4-(3-히드록시프로필)Ph)₂DABAniBr₂(실시예 3으로부터 얻은 것) 58.7 mg의 용액과 혼합하였다. 1시간 후에 색을 띤 CH₂Cl₂ 상을 여과 제거하고 갈색 고체를 CH₂Cl₂로 1번 세척하였다.
- <93> 실시예 8
- <94> SiO₂/Me₃AlCl 상에 지지된 (2,6-Me₂-4-(3-히드록시프로필)Ph)₂DABAniBr₂
- <95> 실시예 5로부터의 SiO₂/Me₃AlCl 200 mg을 CH₂Cl₂ 60 mL 중 (2,6-Me₂-4-(3-히드록시프로필)Ph)₂DABAniBr₂(실시예 3으로부터 얻은 것) 24 mg의 용액과 혼합하였다. 2시간 후에 연황색의 용액을 경사 분리하고 CH₂Cl₂로 2번 세척한 후 잔여의 황색 고체를 진공에서 건조하였다.
- <96> 실시예 9
- <97> 실시예 6의 촉매를 사용한 에틸렌의 중합
- <98> 펜탄 100 mL 및 톨루엔 중 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드의 0.91 M 용액 1.2 mL를 300 mL 파르(Parr; 등록상표) 고압반응솜으로 펌핑하였다. 실시예 6에서 합성된 촉매(6.5 mg)를 첨가하고 반응기를 60℃로 가열하고 1.03 MPa 에틸렌으로 가압하였다. 2시간 후에 메탄올을 첨가하여 중합을 켜었다. 백색 폴리에틸렌 입자(27.4 g)를 얻었다.
- <99> 실시예 10
- <100> 실시예 6의 촉매를 사용한 에틸렌의 중합
- <101> 펜탄 100 mL, 톨루엔 중 0.91 M 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드 0.1 mL, 및 실시예 6에서 합성된 촉매 6.9 mg

을 300 mL 고압반응솔내에서 조합하였다. 60℃ 및 1.03 MPa 에틸렌에서 2시간 후에, PE 28.1 g을 얻었다.

<102> 실시예 11

<103> 실시예 7의 촉매를 사용한 에틸렌의 중합

<104> 펜탄 100 mL, 톨루엔 중 0.91 M 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드 1.0 mL, 및 실시예 7에서 합성된 촉매 3.7 mg을 300 mL 고압반응솔내에서 조합하였다. 60℃ 및 1.03 MPa 에틸렌에서 2시간 후에, 폴리에틸렌 38.2 g을 얻었다.

<105> 실시예 12

<106> 실시예 8의 촉매를 사용한 에틸렌의 중합

<107> 펜탄 100 mL, 헥산 중 1M Me₂AlCl 용액 1.7 mL, 및 실시예 8에서 합성된 촉매 40.5 mg을 300 mL 압력반응솔내에서 조합하였다. 50℃ 및 1.10 MPa 에틸렌에서 30분 후에, 폴리에틸렌 21 g을 얻었다.

<108> 실시예 13

<109> 2,6-비스-[1-(4-히드록시-2-메틸페닐이미노)에틸]피리딘의 합성

<110> 4-아미노-m-크레졸(450 mg) 및 2,6-디아세틸피리딘 300 mg을 메탄올 20 mL에 용해시켰다. 포름산 4 방울을 적가하고 용액을 2일 동안 교반하였다. 황색 고체를 냉각된 메탄올로 세척하였다. 수득량: 600 mg.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 8.35 (d, 2H), 7.85 (t, 1H), 6.53 - 6.74 (6 H), 4.50 (s, 2H), 2.32 (s, 6H), 2.09 ppm (s, 6H)

<111>

<112> 실시예 14

<113> 2,6-비스-[1-(4-히드록시-2-메틸페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 클로라이드의 합성

<114> 실시예 13으로부터의 2,6-비스-[1-(4-히드록시-2-메틸페닐이미노)에틸]피리딘(73 mg) 및 FeCl₂ · 4H₂O 38 mg을 THF 10 mL 중에서 16시간 동안 교반하였다. 캐놀러 이동기로 용매를 제거한 후, 흑색 분말을 THF로 3번 세척하였다. 수득량 90 mg.

<115> 실시예 15

<116> SiO₂/Me₃Al 상에 지지된 2,6-비스-[1-(4-히드록시-2-메틸페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 클로라이드

<117> 실시예 4로부터의 SiO₂/Me₃Al 100 mg을 톨루엔 10 mL 중 2,6-비스[1-(4-히드록시-2-메틸페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 클로라이드 10.5 mg의 용액과 혼합하였다. 4시간 후에 톨루엔 상을 경사 분리하고 흑색 고체를 톨루엔으로 1번 세척하였다.

<118> 실시예 16

<119> 실시예 15의 촉매를 사용한 에틸렌의 중합

<120> 펜탄 100 mL 및 톨루엔(Al 7 중량%) 중 1 mL MMAO 용액을 300 mL 파르(등록상표) 고압반응솔로 펌핑하였다. 실시예 15에서 합성된 촉매(15.9 mg)를 첨가하고 반응기를 60℃로 가열하고 1.03 MPa 에틸렌으로 가압하였다. 60분 후에 물을 첨가하여 중합을 캔칭하였다. 25℃에서 펜탄에 불용성인 입자를 여과 제거하였다(6.1 g). 펜탄 상을 분별 깔때기내에서 물로부터 분리하였다. 펜탄을 펜탄상으로부터 증발시키고(38℃의 온도로 가열) 오일 6.2 g을 얻어 20℃로 냉각하여 고체화시켰다. 펜탄에 불용성인 고체는 80 내지 110℃의 용융점을 갖고, 펜탄 상 중의 물질은 ¹H NMR로 분석되는 동안 평균쇄 길이가 탄소 원자 수 12개인 α-올레핀이 우세하게 나타났다.

<121> 실시예 18

<122> 2,6-비스-[1-(2,6-디메틸-4-(3-히드록시프로필)페닐이미노)에틸]피리딘의 합성

<123> 3-(4-아미노-3,5-디메틸페닐)프로판-1-올(2.5 g)을 실시예 1에 기재된 방법을 따라 합성하였다. 이 화합물 2 g 및 2,6-디아세틸피리딘 0.9 g을 메탄올 3 mL에 용해시켰다. 포름산 2 방울을 적가하고 용액을 40시간 동안 환

류시켰다. 조 생성물을 컬럼 크로마토그래피(실리카, 용매 에틸아세테이트:헥산 1:1)로 정제하였다. 황색 분말의 수득량 1.5 g.

¹H-NMR (200

MHz, CDCl₃): 8.46 (d, 2H), 7.93 (t, 1H), 6.92 (s, 4H), 3.65 (t, 4H), 2.63 (t, 4H), 2.22 (s, 6H), 2.01 (s, 12H), 1.86 ppm (5중선, 4H)

<124>

실시예 19

<125>

2,6-비스-[1-(2,6-디메틸-4-(3-히드록시프로필)페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 클로라이드의 합성

<126>

2,6-비스-[1-(2,6-디메틸-4-(3-히드록시프로필)페닐이미노)에틸]피리딘 500 mg 및 FeCl₂ · 4H₂O 190 mg을 THF 7 mL 중에서 80분 동안 교반하였다. 잔여의 자줏빛 분말을 여과한 후 THF로 2번 및 디에틸 에테르로 1번 세척하였다. 수득량 600 mg.

<127>

실시예 20

<128>

SiO₂/Me₃Al 상에 지지된 2,6-비스-[1-(2,6-디메틸-4-(3-히드록시프로필)페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 클로라이드

<129>

실시예 4로부터의 SiO₂/Me₃Al 300 mg을 CH₂Cl₂ 10 mL 중 2,6-비스-[1-(2,6-디메틸-4-(3-히드록시프로필)페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 클로라이드 38.5 mg의 용액과 혼합하였다. 60분 후에 맑은 CH₂Cl₂ 상을 경사 분리하고, 잔여의 녹색 고체를 CH₂Cl₂로 1번 세척하였다.

<130>

실시예 21

<131>

실시예 20의 촉매를 사용한 에틸렌의 중합

<132>

펜탄 100 mL, 톨루엔(Al 7 중량%) 중 1.0 mL MMAO 용액 및 트리메틸알루미늄(헥산 중 2M 용액) 0.3 mL을 300 mL 파르(등록상표) 고압반응술로 펌핑하였다. 실시예 20으로부터 합성된 불균질 촉매(8.0 mg)를 첨가하고 현탁액을 25℃에서 5분 동안 교반하였다. 그후에 반응기를 80℃로 가열하고 2.75 MPa 에틸렌으로 가압하였다. 120분 후에 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 백색 폴리에틸렌 입자(51.9 g)를 얻었다.

<133>

실시예 22

<134>

(4-(4-아미노-3,5-Me₂-벤질)-2,6-Me₂-Ph)₂DABAn의 합성

<135>

4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸아닐린)(알드리치로부터 구입) 3 g 및 아세나프토퀴논 0.54 g을 톨루엔 50 mL에 용해시켰다. 황산 4 방울을 적가하고 용액을 14시간 동안 환류시키고 생성된 물을 دن-스탁 트랩을 이용하여 연속적으로 제거하였다. 조 생성물을 컬럼 크로마토그래피(실리카, 용매 에틸 아세테이트:헥산 1:1)로 정제하였다. 적색 분말 수득량 1.2 g.

<136>

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): 7.89 (d, 2H), 7.37 (t, 2H), 7.01 (s, 4H), 6.87 (s, 4H), 6.74 (s, 2H), 3.84 (s, 4H), 3.53 (s, 4H), 2.19 (s, 12H), 2.06 ppm (s, 12H)

<137>

실시예 23

<138>

(4-(4-아미노-3,5-Me₂-벤질)-2,6-Me₂-Ph)₂DABAnNiBr₂의 합성

<139>

(4-(4-아미노-3,5-Me₂-벤질)-2,6-Me₂-Ph)₂DABAn 60 mg 및 NiBr₂ · dme 28mg을 CH₂Cl₂ 5 mL 중에서 14시간 동안 교반하였다. 용매를 진공으로 제거한 후, 갈색 생성물을 디에틸 에테르로 2번 세척하였다. 갈색 분말의 수득량 70 mg.

<140>

실시예 24

<141>

SiO₂/Me₃Al 상에 지지된 (4-(4-아미노-3,5-Me₂-벤질)-2,6-Me₂-Ph)₂DABAnNiBr₂

<142>

- <143> 실시예 4로부터의 $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ 100 mg을 CH_2Cl_2 2 mL 중 (4-(4-아미노-3,5- Me_2 -벤질)-2,6- Me_2 -Ph) $_2$ DABAniBr $_2$ 17.5 mg의 용액과 혼합하였다. 60분 후에 CH_2Cl_2 상을 진공하에 놓고, 잔여의 갈색 고체를 CH_2Cl_2 로 3번 세척하였다.
- <144> 실시예 25
- <145> 실시예 24의 촉매를 사용한 에틸렌의 중합
- <146> 펜탄 100 mL, 톨루엔 중 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드의 0.91M 용액 1.0 mL를 300 mL 파르(등록상표) 고압반응술으로 펌핑하였다. 실시예 24에서 합성된 촉매(11.9 mg)를 첨가하고 반응기를 60℃로 가열하고 1.03 MPa 에틸렌으로 가압하였다. 120분 후에 메탄올을 첨가하여 중합을 켜치시켰다. 백색 폴리에틸렌 입자(38.7 g)를 얻었다.
- <147> 실시예 26
- <148> 2,6-비스-[1-(4-아미노-2,3,5,6-테트라메틸페닐이미노)에틸]피리딘의 합성
- <149> 2,3,4,5-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민(알드리치로부터 구입) 800 mg 및 2,6-디아세틸피리딘 200 mg을 메탄올 6 mL에 용해시켰다. 포름산 2 방울을 적가하고 용액을 16시간 동안 교반하였다. 황색 결정이 침전되었고 냉각된 메탄올로 2번 세척하였다. 황색 분말 500 mg을 얻었다.
- $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 8.44 (d, 2H), 7.91 (t, 1H), 3.45 (s, 4H), 2.15 (s, 6H), 2.13 (s, 12H), 1.94 ppm (s, 12H).
- <150>
- <151> 실시예 27
- <152> 2,6-비스-[1-(4-아미노-2,3,5,6-테트라메틸페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 클로라이드의 합성
- <153> 2,6-비스-[1-(4-아미노-2,3,5,6-테트라메틸페닐이미노)에틸]피리딘(240 mg) 및 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 95 mg을 THF 5 mL 중에서 60분 동안 교반하였다. 여과한 후 잔여의 회색 분말을 THF로 3번 및 디에틸 에테르로 1번 세척하였다. 수득량 220 mg.
- <154> 실시예 28
- <155> $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ 상에 지지된 2,6-비스-[1-(4-아미노-2,3,5,6-테트라메틸페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 클로라이드
- <156> 실시예 4로부터의 $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ 100 mg을 CH_2Cl_2 25 mL 중 2,6-비스-[1-(4-아미노-2,3,5,6-테트라메틸페닐이미노)에틸]피리딘 철(II) 클로라이드 11.6 mg의 용액과 혼합하였다. 2시간 후 CH_2Cl_2 상을 경사 분리하고, 잔여의 흑색 고체를 CH_2Cl_2 로 2번 세척하였다.
- <157> 실시예 29
- <158> 실시예 28의 촉매를 사용한 에틸렌의 중합
- <159> 펜탄 100 mL 및 톨루엔(7 중량% Al) 중 MMAO 용액 1.5 mL를 300 mL 파르(등록상표) 고압반응술으로 펌핑하였다. 실시예 28로부터 합성된 촉매(13.6 mg)를 첨가하고 반응기를 60℃로 가열하고 2.75 MPa 에틸렌으로 가압하였다. 30분 후에 메탄올을 첨가하여 중합을 켜치시켰다. 백색 폴리에틸렌 입자(17.1 g)를 얻었다.
- <160> 실시예 30
- <161> 2-(4-아미노-3,5-디브로모)에탄-1-올의 합성
- <162> 고무 셉텀으로 캡핑된 1 L 둥근 바닥 플라스크내에서, 2-(4-아미노페닐)에탄올(15g, 109.3 mmol)을 빙초산 450 mL에 용해시켰다. 브롬(12.4 mL, 242 mmol)을 실온에서 20분 내에 시린지를 사용하여 적가하였다. 실온에서 추가의 30분 동안 교반한 후, 반응물을 얼음물 2 L에 부었다. 생성된 고체를 부호너(Buchner) 여과기에서 여과하고 얼음물 300 mL로 5번 세척하였다. 따라서 얻어진 디브로모화물은 거의다 아세테이트 형태이었다. 수득량 34 g (92.3 %).

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) 7.21 (s, 방향족, 2H), 4.42 (br s, NH₂, 2H) 4.14 (t, CH₂-O, 2H), 2.75 (t, CH₂-Ph, 2H), 1.95 (s, CH₃-COOR, 3H).

<163>

조 이브롬화물을 MeOH(150 mL)에 용해시키고, K₂CO₃(20 g), H₂O 10 mL를 첨가하고 실온에서 1시간 동안 교반하여 아세트이트의 가수분해를 수행하였다. 그후에 용액을 여과하고 MeOH를 회전 증발기 상에서 제거하였다. 그후에 이브롬화물을 디에틸 에테르(150 mL)에 용해시키고 물(150 mL)로 세척하여 잔여의 오염 물질을 제거하였다. 수성 상을 디에틸 에테르로 추출하였다. 두개의 에테르 상을 합하고 용매를 제거하였다(회전 증발기). 베이지색 고체를 얻었다. 수득량 12.8 g(73.1 %).

<164>

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) 7.21 (s, 방향족, 2H), 4.42 (br s, NH₂, 2H) 3.77 (t, CH₂-O, 2H), 2.69 (t, CH₂-Ph, 2H), 1.58 (br s, OH, 1H).

<165>

실시예 31

<166>

2-(4-아미노-3,5-디페닐)에탄올의 합성

<167>

2-(4-아미노-3,5-디브로모)에탄올(12.2 g, 41.4 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(5.6 g, 5.0 mmol), 페닐보론산(15.6 g, 127.9 mmol) 및 Na₂CO₃(26.4 g, 248.7 mmol)를 톨루엔 350 mL, 에탄올 75 mL 및 물 125 mL의 탈기 상태 혼합물에 용해시키고, 아르곤 기체하에 72시간 동안 환류시켰다. 아르곤 하에 냉각한 후, 수성 상을 디에틸 에테르로 추출하고 유기상과 조합하였다. 조 생성물을 불활성 대기하에 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔/CHCl₃)로 정제하였다. 제1 크로마토그래피 컬럼(W=45 mm, L=100 mm)을 사용하여 조대한 분리를 하고 제2 컬럼(W=45 mm, L=210 mm)으로 제2 주 분획(오렌지색 밴드)으로서 원하는 오르토 디페닐 치환된 아민을 분리하였다. 컬럼 크로마토그래피 후 TLC를 하였다. 오르토 디페닐 치환된 아민은 UV 램프하에 특징적인 청색 반점으로 존재하였다. 용매를 제거한 후, 황색 고체 6.9 g을 얻었다(57.2%).

<168>

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) 7.3-7.5 (m, 방향족, 10H), 6.98 (s, 방향족, 2H), 3.84 (t, CH₂-O, 2H), 2.82 (t, CH₂-Ph, 2H).

<169>

실시예 32

<170>

2,3-부탄디온 비스(2,6-디페닐-4-히드록시에틸페닐이민)의 합성

<171>

1 L 밀폐된 둥근 바닥 플라스크내에서 2-(4-아미노-3,5-디페닐)에탄올(3 g, 10.4 mmol) 2.2 당량을 벤젠에 용해시키고 촉매량의 p-톨루엔술폰산 일수화물을 첨가하였다(110 mg, 0.58 mmol). 그후에 2,3-부탄디온(0.41 mL, 4.69 mmol) 1 당량을 교반하면서 시린지를 사용하여 적가하였다. 그후에, 플라스크를 딥 스타크 트랩 및 환류 응축기에 연결시켰다. 혼합물을 48시간 동안 환류시킨 후, 용매를 제거하였다. 조 생성물을 짧은 크로마토그래피 컬럼(실리카, W=45 mm, L=100 mm)으로 정제하였다. 반응하지 않은 아민을 용리하고, CHCl₃/EtOAc(5:1) 내지 CHCl₃/EtOAc(2:1)로 용매 혼합물을 변화시킨 후, 디이민을 제2 오렌지색 밴드로서 용리하였다. 용매를 제거하고 디이민을 따뜻한 메틸렌 클로라이드에 용해시키고 펜탄을 첨가함으로써 추가로 정제하였다. -30℃에서 밤새도록 방치하자 밝은 황색 고체가 침전되었다. 수득량 1.0 g(33.9%).

<172>

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) 7.08-7.25 (m, 방향족, 24H), 3.86 (t, CH₂-O, 4H), 2.87 (t, CH₂-Ph, 4H), 1.38 (s, CH₃-C=N, 6H). 분석. C₄₄H₄₀N₂O₂ 의 이론치 : C, 84.04; H, 6.41; N, 4.46; O, 5.09
실측치 : C, 83.02; H, 6.41; N, 4.31; O, 5.12

<173>

실시예 33

<174>

2,3-부탄디온 비스(2,6-디페닐-4-히드록시에틸페닐이민)NiBr₂의 합성

<175>

2,3-부탄디온-비스(2,6-디페닐-4-히드록시에틸페닐이민)(448 mg, 0.713 mmol) 및 NiBr₂(dme)(200 mg, 0.648

<176>

mmol)을 무수 CH_2Cl_2 10 mL 중에서 18시간 동안 아르곤하에 교반하였다. 진공하에 용매를 제거한 후, 갈색 분말을 무수 디에틸 에테르 15 mL로 5번 세척하고 캐놀러로 여과하였다. 수득량 500 mg (91.1%).

분석. $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{NiBr}_2$ 의 이론치 : C, 62.37; H, 4.76; N, 3.31; O, 3.78
 실험치 : C, 62.27; H, 4.86; N, 3.22; O, 4.04

실시예 34

지지체 $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ 의 제조

실리카(8 g)를 무수 톨루엔 40 mL 및 2M Me_3Al 헥산 용액 12 mL와 서서히 혼합하였다. 2시간 동안 반응 혼합물을 여러번 서서히 진탕하여, 실리카의 분열을 방지하였다. 처리된 실리카를 마지막으로 톨루엔(40 mL)으로 3번 및 펜탄(40 mL)으로 1번 세척하였다. 상기 물질을 25°C에서 진공하에 건조하였다.

실시예 35

$\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ 상에 지지된 2,3-부탄디온 비스(2,6-디페닐-4-히드록시에틸페닐이민)NiBr₂

2,3-부탄디온-비스(2,6-디페닐-4-히드록시에틸페닐이민)NiBr₂(100 mg, 실시예 33으로부터 얻음)를 CH_2Cl_2 25 mL 중에서 15분 동안 교반하였다. $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ (600 mg, 실시예 34로부터 얻음)을 첨가하고 촉매 전구체와 서서히 혼합하였다. 거의 동시에 모든 촉매 전구체를 실리카 상에 트랩(trap)하자 용액이 맑게 되었다. 진공하에 CH_2Cl_2 상을 제거하고 갈색 고체를 CH_2Cl_2 15 mL로 1번 세척한 후, 반응을 1시간 동안 진행시켰다. 캐놀러 여과한 후, 갈색 고체를 진공하에 건조하였다.