



등록특허 10-2088445



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월13일  
(11) 등록번호 10-2088445  
(24) 등록일자 2020년03월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 2/36* (2006.01) *B01J 31/12* (2006.01)  
*B01J 31/14* (2006.01) *C07C 11/02* (2006.01)  
*C07C 11/107* (2006.01) *C07C 2/26* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7034293  
(22) 출원일자(국제) 2013년05월08일  
심사청구일자 2018년04월24일  
(85) 번역문제출일자 2014년12월05일  
(65) 공개번호 10-2015-0006474  
(43) 공개일자 2015년01월16일  
(86) 국제출원번호 PCT/IB2013/053693  
(87) 국제공개번호 WO 2013/168103  
국제공개일자 2013년11월14일  
(30) 우선권주장  
61/644,733 2012년05월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US4540755 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 김병숙

(54) 발명의 명칭 중합체 형성이 감소된 올레핀 화합물의 올리고머화

**(57) 요 약**

올리고머 생성물을 제조하기 위한 올레핀 화합물의 올리고머화 방법이 활성 촉매, 비금속 산소 함유 첨가제, 및 선택적으로 아연 화합물의 존재하에서 수행된다. 상기 올리고머화 촉매는 활성 촉매이고, 이는 크롬 공급원, 결합 화합물 및 촉매 활성화제 또는 촉매 활성화제의 조합을 조합하여 제공된다. 비금속 산소 함유 첨가제는  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.01 내지 400인 양으로 존재한다.

(72) 발명자

가브리엘리 월리엄 폴러드

영국 파이프 케이와이16 9큐에스 세인트 앤드류스  
싸우쓰 스트리트 17에이

에반스 스티븐 존

남아프리카 공화국 로데포르트 2170 허니듀 매너  
이엑스티 24 블루베리 로드 포레스트 오크스 에비  
뉴 이글 캐년 골프 에스테이트 피시 이글 넘버14

(56) 선행기술조사문현

WO2009108174 A1\*

WO2003053891 A1\*

WO2010092554 A1\*

WO2011048527 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

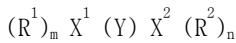
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 단계들을 포함하는 1종 이상의 올레핀 화합물의 올리고머화에 의한 올리고머 생성물의 제조 방법:

- a) i) 크롬 공급원;
- i i) 하기 화학식의 결합 화합물(ligating compound)



(상기 화학식에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 질소, 인 및 산소 또는 산화된 질소 또는 산화된 인 원자로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서,  $X^1$  및/또는  $X^2$ 의 원자가가 이러한 산화를 허용하고;

$Y$ 는  $X^1$  및  $X^2$  사이의 연결기이고;

$m$  및  $n$ 은 독립적으로 0, 1 또는 1 초과의 정수이고; 및

$R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소, 하이드로카빌기, 오가노헵테릴기, 헤테로하이드로카빌기, 치환된 하이드로카빌기 또는 치환된 헤테로하이드로카빌기이고,  $m > 1$ 인 경우,  $R^1$ 은 동일하거나 상이하고,  $n > 1$ 인 경우,  $R^2$ 는 동일하거나 상이하다); 및

- iii) 촉매 활성화제 또는 촉매 활성화제의 조합

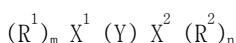
을 임의의 순서로 조합함으로써 활성 올리고머화 촉매를 제공하는 단계; 및

b) 비금속 산소 함유 첨가제의 존재하에서 1종 이상의 올레핀 화합물과 상기 활성 올리고머화 촉매를 접촉시키는 단계로서, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가 상기 활성 촉매와 함께 도입되거나, 상기 활성 촉매의 도입 이후이고 상기 올레핀 화합물의 도입 이전에 도입되거나, 상기 올레핀 화합물과 함께 도입되거나, 또는 상기 올레핀 화합물이 상기 활성 촉매와 접촉한 후 도입될 수 있으며, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가,  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 상기 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.01 내지 400인 양으로 존재하는 단계.

#### 청구항 2

1종 이상의 올레핀 화합물로부터 올리고머 생성물을 제조하는데 사용하기 위한 올리고머화 촉매의 활성화 방법으로서, 상기 방법이

- i) 크롬 공급원;
- ii) 하기 화학식의 결합 화합물(ligating compound)



(상기 화학식에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 질소, 인 및 산소 또는 산화된 질소 또는 산화된 인 원자로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된 원자이고, 여기서,  $X^1$  및/또는  $X^2$ 의 원자가가 이러한 산화를 허용하고;

$Y$ 는  $X^1$  및  $X^2$  사이의 연결기이고;

$m$  및  $n$ 은 독립적으로 0, 1 또는 1 초과의 정수이고; 및

$R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소, 하이드로카빌기, 오가노헵테릴기, 헤테로하이드로카빌기, 치환된 하이드로카빌기 또는 치환된 헤�테로하이드로카빌기이고,  $m > 1$ 인 경우,  $R^1$ 은 동일하거나 상이하고,  $n > 1$ 인 경우,  $R^2$ 는 동일하거나 상이하다); 및

iii) 촉매 활성화제 또는 촉매 활성화제의 조합;

iv) 비금속 산소 함유 첨가제

를 임의의 순서로 조합하는 단계를 포함하고,

상기 비금속 산소 함유 첨가제가,  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 상기 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.01 내지 400인 양으로 존재하는 올리고머화 촉매의 활성화 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 상기 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.1 내지 200인 양으로 존재하는 방법.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 상기 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.1 내지 100인 양으로 존재하는 방법.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 상기 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.1 내지 20인 양으로 존재하는 방법.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 상기 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.2 내지 10인 양으로 존재하는 방법.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비금속 산소 함유 첨가제는 이산소( $O_2$ ) ; 오존( $O_3$ ) ; 아산화질소( $N_2O$ ) ; 이산화황( $SO_2$ ) ; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 또는 부틸렌 옥사이드를 포함하는 에폭사이드;  $H_2O_2$ 를 포함하는 페옥사이드 또는 유기 페옥사이드 ROOH(여기서 R은 하이드로카빌 또는 헤테로하이드로카빌이다); 및 피리디늄 N-옥사이드, TEMPO(2,2,6,6-테트라메틸페페리딘-1-일)옥실) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 아민 옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비금속 산소 함유 첨가제는 이산소( $O_2$ ), 오존( $O_3$ ), 아산화질소( $N_2O$ ), 이산화황( $SO_2$ ), 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비금속 산소 함유 첨가제는 이산소( $O_2$ ) 또는 아산화질소( $N_2O$ ) 또는 이들의 혼합물인 방법.

### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비금속 산소 함유 첨가제는 이산소( $O_2$ )인 방법.

### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 활성 촉매를 접촉시킬 때, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가 상기 올레핀 화합물과 함께 첨가되는 방법.

### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 올레핀 화합물이 상기 활성 촉매와 접촉한 이후, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가 첨가되는 방법.

### 청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 올레핀 화합물이 상기 활성 촉매와 접촉하기 이전에, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가 상기 활성 촉매에 첨가되는 방법.

### 청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 용매의 사용을 포함하는 방법.

### 청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 아연 화합물의 사용을 포함하는 방법.

### 청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 올리고머화 촉매가 삼량체화 촉매, 사량체화 촉매, 또는 둘 다인 방법.

### 청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서,  $X^1$  및  $X^2$ 가 독립적으로 인 원자 또는 산화된 인 원자인 방법.

### 청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 결합 화합물이 하기 화학식의 화합물인 방법:



상기 화학식에서, Y는  $X^1$  및  $X^2$  사이의 연결기이고,  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로, 질소 또는 인이고,  $R^3$  내지  $R^6$ 는 각각 독립적으로 하이드로카빌기, 헤테로하이드로카빌기, 치환된 하이드로카빌기 또는 치환된 헤�테로하이드로카빌기이다.

### 청구항 19

제1항, 제2항 및 제18항 중 어느 한 항에 있어서, Y가

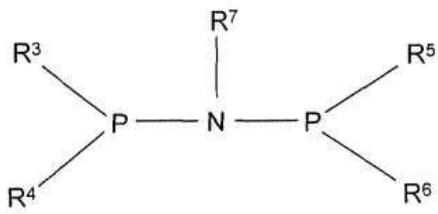
(i) 하이드로카빌렌, 치환된 하이드로카빌렌, 헤테로하이드로카빌렌 또는 치환된 헤�테로하이드로카빌렌으로 이루어진 유기 연결기;

(ii) 1 또는 2개 원자 링커 스페이서로 이루어진 무기 연결기; 및

(iii) 메틸렌; 디메틸메틸렌; 에틸렌; 에텐-1,2-디일; 프로판-1,2-디일, 프로판-1,3-디일; 사이클로프로판-1,1-디일; 사이클로프로판-1,2-디일; 사이클로부탄-1,2-디일, 사이클로펜坦-1,2-디일, 사이클로헥산-1,2-디일, 사이클로헥산-1,1-디일; 1,2-페닐렌; 나프탈렌-1,8-디일; 폐난트렌-9,10-디일, 폐난트렌-4,5-디일, 1,2-카테콜레이트, 1,2-디아릴하이드라진-1,2-디일 (-N(Ar)-N(Ar)-)[여기에서 Ar은 아릴기임]; 1,2-디알킬하이드라진-1,2-디일 (-N(Alk)-N(Alk)-)[여기에서 Alk은 알킬기임]; -B(R<sup>7</sup>)-, -Si(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>-, -P(R<sup>7</sup>)- 및 -N(R<sup>7</sup>)- [여기에서 R<sup>7</sup>은 하이드로카빌, 치환된 하이드로카빌, 헤�테로카빌, 치환된 헤�테로카빌 또는 할로겐임]를 포함하는 기로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 20

제18항에 있어서, 상기 결합 화합물이 하기 화학식의 화합물인 방법:



상기 화학식에서,

$\text{R}^3$  내지  $\text{R}^7$ 은 각각 독립적으로, 하이드로카빌기, 헤테로하이드로카빌기, 치환된 하이드로카빌기 또는 치환된 헤테로하이드로카빌기이다.

### 청구항 21

제20항에 있어서, 각각의  $\text{R}^3$  내지  $\text{R}^6$ 은 메틸, 에틸 및 이소프로필로 이루어진 그룹으로부터 선택된 알킬이거나, 폐닐 및 치환된 폐닐로 이루어진 그룹으로부터 선택된 방향족인 방법.

### 청구항 22

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 활성화제가 오가노보론 화합물, 메틸알루미녹사(MAO) 또는 개질된 메틸알루미녹산(MMAO)을 포함하는 알루미녹산, 알루미늄 알킬, 다른 금속 또는 주족(main group) 알킬 또는 아릴 화합물, 중성 또는 이온성의 이온화 활성화제, 루이스 산, 환원 산(reducing acid), 산화제 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 활성 올리고머화 촉매의 존재하에서 올레핀 화합물의 올리고머화에 관한 것이며, 나아가, 올리고머화에서 비금속 산소 함유 첨가제의 사용에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]  $\alpha$ -올레핀을 제조하기 위한 다수의 상이한 올리고머화 방법들이 알려져 있다. WO 04/056479 A1에는 쉘 고급 올레핀 공정(Shell Higher Olefins Process)과 지글러(Ziegler) 타입 기술을 포함하는 이러한 방법들 중 일부가 요약되어 있다. 또한, 동일한 문헌에서는 종래 기술(예를 들어, WO 03/053891 및 WO 02/04119)이 인 및 질소의 헤테로원자를 모두 갖는 헤테로방향족 리간드를 포함하는 크롭게 촉매가 에틸렌의 1-헥센으로의 삼량체화(trimmerisation)를 선택적으로 촉매하는 것을 교시한다고 기술되어 있다.

[0003] 또한, 전이금속과 헤�테로방향족 리간드가 결합하여 올레핀 화합물의 삼량체화, 사량체화(tetramerisation), 올리고머화 및 중합을 촉매를 형성하는 방법이 다음과 같은 다양한 특허 출원들에 기술된다: WO 03/053890 A1; WO 03/053891; WO 04/056479 A1; WO 04/056477 A1; WO 04/056480 A1; WO 04/056478 A1; WO 05/123884 A2; WO 05/123633 A1 및 미국 특허공보 제7,285,607호.

[0004] 상술한 삼량체화, 사량체화, 올리고머화 또는 중합 공정에서 사용되는 촉매는 모두, 촉매를 활성화하는 1종 이상의 활성화제를 포함한다. 적합한 활성화제는 오가노알루미늄 화합물, 오가노보론 화합물, 유기염, 예를 들어, 메틸리튬 및 메틸마그네슘 브로마이드, 무기산 및 무기염, 예를 들어, 테트라플루오로봉산 에테레이트, 실버 테트라플루오로보레이트, 소듐 헥사플루오로안티모네이트 등을 포함한다.

[0005] 올레핀 화합물의 올리고머화를 위한 Cr계 촉매와 조합되어 사용되는 통상의 촉매 활성화제는 알킬알루미녹산, 특히, 메틸알루미녹산(MAO)이다. MAO는 상당량의 알킬알루미늄을 트리메틸알루미늄(TMA)의 형태로 포함하는 것으로 알려져 있으며, 실제로 상기 촉매 활성화제는 TMA와 MAO의 조합이다. 또한, MAO는, TMA 형태의 유리 트리알킬알루미늄과 더 무거운 트리알킬알루미늄을 포함할 수 있는, 개질된 MAO (MMAO: modified MAO)로 대체될 수 있다. 또한, 촉매 활성화제로서 오가노보론 화합물의 사용이 알려져 있다.

[0006] 알루미늄 화합물을 함유하는 활성화제는 이러한 종류의 활성화제를 사용하는 올레핀 올리고머화 기술의 공정 경제성에 상당한 영향을 주는 취지에서 비용이 많이 듈다. 이러한 이유로, 상업적인 올리고머화 공정을 낮은 활성화제 농도에서 수행하는 것이 바람직하다. 그러나, 알루미늄 함유 화합물이 전이금속계 올리고머화 촉매를 위한 활성화제로서 사용되는 경우, 낮은 출발 알루미늄 농도 조건(예를 들어, < 6 mmol/l)에서, 에틸렌이 올리고머화될 때 반응속도가 낮고 원하지 않는 고체(폴리에틸렌(PE) 및 왁스)가 높은 농도로 형성되는 것이 발견되었다.

[0007] 폴리머 오염(fouling)이 플랜트 가동 시간을 감소시키고 막힘(blockage)으로 인해 차단(shut-down)을 불가피하게 하기 때문에, Cr계 에틸렌 올리고머화(삼량체화 및 사량체화 모두) 공정에서의 부산물로서 중합체의 형성을 감소시키는 것은 지속적인 과제로 남아있다. 더욱이, 양호한 공간-시간 수율(space-time yield)을 얻기 위해 높은 촉매 활성도는 낮은 중합체 형성을 수반하여야 하고, 허용 가능한 경제적 성능을 유지하기 위해 높은 촉매 생산성이 요구된다.

[0008] 일반적으로, 문헌들은 산소가 유독한 것으로 간주되기 때문에(M. P Daniels and S. J. Martin, J. Phys. Chem. 1991, 95, 3289-3293 참조), 에틸렌 중합체화 또는 올리고머화 촉매가 수행되기 이전에 시스템으로부터 불순물, 구체적으로, 산소를 제거하는 것으로 교시한다(예를 들어, US2010/0081777A1 및 US2011/0282016A1 참조).

### 발명의 내용

[0009] 본 발명의 일 측면에 따르면, 1종 이상의 올레핀 화합물의 올리고머화에 의한 올리고머 생성물을 제조하기 위한 방법이 제공되며, 상기 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0010] a) i) 크롬 공급원;

[0011] ii) 하기 화학식의 결합 화합물(ligating compound)

[0012]  $(R^1)_m X^1 (Y) X^2 (R^2)_n$

[0013] (상기 화학식에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 질소, 인 및 산소 또는 산화된 질소 또는 산화된 인 원자로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서,  $X^1$  및/또는  $X^2$ 의 원자가가 이러한 산화를 허용하고;

[0014] Y는  $X^1$  및  $X^2$  사이의 연결기이고;

[0015] m 및 n은 독립적으로 1 또는 2이고; 및

[0016]  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소, 하이드로카빌기, 오가노헵테릴기, 헤테로하이드로카빌기, 치환된 하이드로카빌기 또는 치환된 헤테로하이드로카빌기이고,  $m > 1$ 인 경우, 각각의  $R^1$ 은 동일하거나 상이하고,  $n > 1$ 인 경우, 각각의  $R^2$ 는 동일하거나 상이하다); 및

[0017] iii) 촉매 활성화제 또는 촉매 활성화제의 조합

[0018] 을 임의의 순서로 조합함으로써 활성 올리고머화 촉매를 제공하는 단계; 및

[0019] b) 비금속 산소 함유 첨가제의 존재하에서 1종 이상의 올레핀 화합물을 상기 활성 올리고머화 촉매와 접촉시키는 단계로서, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가 상기 활성 촉매와 함께 도입되거나, 상기 활성 촉매의 도입 이후이고 상기 올레핀 화합물의 도입 이전에 도입되거나, 상기 올레핀 화합물과 함께 도입되거나, 또는 상기 올레핀 화합물이 상기 활성 촉매와 접촉한 후 도입될 수 있으며, 상기 비금속 산소 함유 첨가제가,  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 상기 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.01 내지 400인 양으로 존재하는 단계.

[0020] 본 발명의 다른 측면에 따라, 1종 이상의 올레핀 화합물로부터 올리고머 생산물을 제조하는데 사용하기 위한 올리고머화 촉매를 활성화시키는 방법이 제공되며, 상기 방법은

[0021] i) 크롬 공급원;

[0022] ii) 하기 화학식의 결합 화합물(ligating compound)

[0023]  $(R^1)_m X^1 (Y) X^2 (R^2)_n$

[0024] (상기 화학식에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 질소, 인 및 산소 또는 산화된 질소 또는 인 원자로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된 원자이고, 여기서,  $X^1$  및/또는  $X^2$ 의 원자가가 이러한 산화를 허용하고;

[0025] Y는  $X^1$  및  $X^2$  사이의 연결기이고;

[0026] m 및 n은 독립적으로 1 또는 2이고; 및

[0027]  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 수소, 하이드로카빌기, 오가노헵테릴기, 헤테로하이드로카빌기, 치환된 하이드로카빌기 또는 치환된 헤테로하이드로카빌기이고,  $m > 1$ 인 경우,  $R^1$ 은 동일하거나 상이하고,  $n > 1$ 인 경우,  $R^2$ 는 동일하거나 상이하다);

[0028] iii) 촉매 활성화제 또는 촉매 활성화제의 조합; 및

[0029] iv) 비금속 산소 함유 첨가제

[0030] 를 임의의 순서로 조합하는 단계를 포함하고,

[0031] 상기 비금속 산소 함유 첨가제가,  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 상기 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.01 내지 400인 양으로 존재한다.

[0032] 본 발명의 몇몇 구현예에서, 비금속 산소 함유 첨가제가,  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 상기 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.01 내지 200, 또는 0.01 내지 100, 또는 0.1 내지 50, 또는 0.1 내지 20, 또는 0.2 내지 10인 양으로 존재한다.

[0033] 본 발명의 몇몇 구현예에서, 상기 방법은 용매의 사용을 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 몇몇 구현예는 아연 화합물을 사용할 수 있고, 일부 구현예에서, 상기 아연 화합물은 디에틸 아연 화합물이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명은 올리고머 생성물을 제조하기 위한 올레핀 화합물의 올리고머화 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 활성 촉매, 비금속 산소 함유 첨가제 및 선택적으로, 아연 화합물의 존재하에서 수행된다. 상기 올리고머화 촉매는 활성 촉매이며, 이는 크롬 공급원, 결합 화합물, 및 촉매 활성화제 또는 촉매 활성화제의 조합을 조합함으로써 제공된다.

[0036] 본 명세서에서, 하기 용어들의 정의는 다음과 같다:

[0037] 용어 "올레핀 화합물"은 올레핀 또는 탄소 대 탄소 이중 결합을 포함하는 임의의 화합물을 의미하며, "올레핀 모이어티"는 이에 상응하는 의미를 갖는다.

[0038] "하이드로카빌"은 IUPAC에 따라, 탄화수소에서 수소 원자 하나를 제거하여 형성된 1가 기를 포함한다.

[0039] "하이드로카빌렌기"는 IUPAC에 따라, 탄화수소에서 두개의 수소 원자를 제거하여 형성된 2가 기이며, 이의 유리 원자가들은 이중 결합에 참여하지 않는다.

[0040] "헤테로하이드로카빌기"는 하나 이상의 헤테로원자(즉, H 또는 C가 아님)를 포함하는 헤테로탄화수소의 탄소 원자에서 수소 원자 하나를 제거하여 형성된 1가 기이며, 이 기는 수소 원자 제거로 수득된 탄소 원자 상의 유리 원자가를 통해 다른 모이어티 하나와 공유 결합한다.

[0041] "헤테로하이드로카빌렌기"는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 유기 분자의 1개 또는 2개의 탄소 원자에서 2개의 수소 원자를 제거하여 형성된 2가 기이며, 이의 유리 원자가들은 이중 결합에 참여하지 않는다.

[0042] "오가노헵테릴기"는 IUPAC에 따라, 탄소를 포함하고, 이에 따라 유기물에 해당하나, 탄소 이외의 원자에 유리 원자가를 갖는 1가 기를 포함한다.

[0043] "극성 치환기"는 영구 전기 또는 유도 쌍극자 모멘트를 갖는 치환기이다.

- [0044] "비극성 치환기"는 영구 전기 또는 유도 쌍극자 모멘트를 갖지 않는 치환기이다.
- [0045] 몇몇 구현예에서, 본 발명의 올리고머화 촉매는 삼량체화 촉매 또는 사량체화 촉매 또는 둘다이며, 바람직하게는 사량체화 촉매이다.
- [0046] 본 발명의 몇몇 구현예에서, 올리고머 생성물을 제조하기 위한 올리고머화 공정은 삼량체화 촉매의 사용에 의해 삼량체 생성물을 제조하기 위한 삼량체화 공정이고; 몇몇 구현예에서, 사량체화 촉매의 사용에 의해 사량체 생성물을 제조하기 위한 사량체화 공정이고; 본 발명의 다른 구현예에서, 상술한 삼량체화 공정 및 사량체화 공정들 다이다.
- [0047] 본 발명의 발명자들은 놀랍게도, 상술한 올리고머화 방법에서 비금속 산소 함유 첨가제의 상술한 범위 내의 포함시키는 것이 세가지 이점을 제공한다는 것을 발견하였다: i) 촉매 활성(속도)의 증가; ii) 촉매 생산성(수명)의 증가; 및 iii) 비금속 산소 함유 첨가제가 부존재하는 공정에 비교하였을 때, 고체 형성, 즉 중합체 및 특히 폴리에틸렌 형성의 감소. 이것은 놀라운 것인데, 종래에는 에틸렌 올리고머화 기술 분야의 기술자에게 유독 물질, 주로 산소/공기를 제외하는 것이 일반적인 전제 조건인 것으로 교시되었기 때문이다. 그러므로, 매우 낮은 수준의 산소가 반응에 첨가되었던 경우, 위에서 나열된 유리한 효과들이 관찰되었다는 것은 놀라운 발견이다. 또한, 이러한 긍정적인 효과가 관찰된 범위가 비교적 좁다는 것을 발견하였다. 너무 적은 산소로는 이점이 관찰되지 않으며, 산소가 너무 많으면 산소의 유독성이 돌아와서 활성 및 생산성을 개선되나 중합체 형성이 다시 증가한다. 그러므로, 비금속 산소 함유 첨가제의 첨가에 있어서, 긍정적인 효과의 최대값이 존재하는 최적 범위가 명백히 존재한다.

#### 올리고머화 촉매

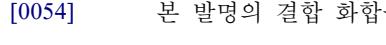
##### 크롬 공급원 (i):

크롬 공급원은 무기염, 유기염, 배위 화합물 또는 유기금속 착체일 수 있다.

본 발명의 몇몇 구현예에서, 크롬의 공급원은 크롬 트리클로라이드 트리스-테트라하이드로푸란 착체; (벤젠)트리카르보닐 크롬; 크롬(III) 옥타노에이트; 크롬 헥사카르보닐; 크롬(III) 아세틸아세토네이트, 크롬(III) 나프테네이트, 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트, 크롬(III) 아세테이트, 크롬(III) 2,2,6,6-테트라메틸헵타디오네이트, 및 크롬(III) 클로라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 몇몇 구현예에서, 크롬(III) 아세틸아세토네이트 또는 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트이다.

##### 결합 화합물(ii):

본 발명의 결합 화합물은 일반적으로 하기 화학식의 화합물이다:



몇몇 구현예에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 질소, 인 및 산소 또는 산화된 질소 또는 산화된 인 원자로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서,  $X^1$  및/또는  $X^2$ 의 원자가가 이러한 산화를 허용한다.

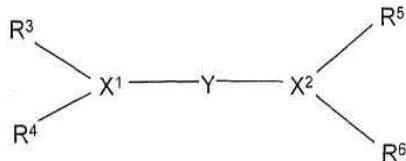
몇몇 구현예에서,  $X^1$  및/또는  $X^2$ 는 독립적으로 인 원자 또는 산화된 인 원자이다. 몇몇 구현예에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 각각 P 및 N이고, 다른 구현예에서,  $X^1$  및/또는  $X^2$ 는 동일하며 모두 P이다.

Y는 하기에서 충분히 정의된 바와 같은 연결기이다.

m 및 n은  $X^1$  및  $X^2$ 의 원자가 및 산화 상태, Y와  $X^1$  및  $X^2$ 의 각각의 결합 형성, 및  $R^1$  및  $R^2$ 와  $X^1$  및  $X^2$ 의 각각의 결합 형성과 같은 요인에 의존적이라는 것이 이해될 것이다. 몇몇 구현예에서, m 및 n은 모두 독립적으로 1 또는 2이다.

몇몇 구현예에서, 결합 화합물은 두자리(bidentate) 리간드이다.

몇몇 구현예에서, 결합 화합물은 하기 화학식의 것이다:



[0062]

상기 화학식에서, Y는 하기에서 더욱 충분히 정의된 바와 같고,  $X^1$  및  $X^2$ 는 질소 및 인으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,  $R^3$  내지  $R^6$ 는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기이다.

[0063]

몇몇 구현예에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 동일하다. 몇몇 구현예에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 인이다.

[0064]

$R^3$  내지  $R^6$ 는 비방향족 모이어티; 방향족 모이어티; 및 헤테로방향족 모이어티로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 각각의  $R^3$  내지  $R^6$ 는 방향족 또는 헤�테로방향족 모이어티, 특히 방향족 모이어티(치환된 방향족 모이어티를 포함함)이다. 상기 방향족 모이어티(또는 치환된 방향족 모이어티)는 폐닐 또는 치환된 폐닐을 포함할 수 있다.

[0065]

몇몇 구현예에서,  $R^3$  내지  $R^6$  중 1개 이상은 치환된 하이드로카빌기 또는 치환된 헤�테로하이드로카빌기일 수 있고, 여기서, 1종 이상의 치환기가 하이드로카빌기 또는 헤�테로하이드로카빌기에 결합된다. 다른 구현예에서,  $R^3$  내지  $R^6$  중 1개 이상은 하이드로카빌기 또는 헤�테로하이드로카빌기일 수 있다.

[0066]

본 명세서에서,  $X^1$  및/또는  $X^2$ 에 결합된 모이어티와 관련한 치환기는  $X^1$  및/또는  $X^2$ 에 결합된 선형 구조 또는 사이클릭 구조에 결합된 모이어티(H 제외)이나, 치환기는 선형 또는 사이클릭 구조의 일부를 형성하지 않는다.

[0067]

선형 또는 사이클릭 구조는 선형 하이드로카빌, 선형 헤�테로하이드로카빌, 사이클릭 하이드로카빌 및 사이클릭 헤테로하이드로카빌기로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 선형 하이드로카빌은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 테실, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 헵테닐, 옥테닐, 노네닐, 데세닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐, 옥티닐, 노니닐 및 데시닐을 포함할 수 있다.

[0068]

선형 헤�테로하이드로카빌은 메톡시, 에톡시, 티오메톡시, 티오에톡시, 메틸실릴, 에틸실릴, 메틸아미노, 메틸포스피노, 메톡시메틸 및 티오메톡시메틸을 포함할 수 있다. 사이클릭 하이드로카빌은 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 사이클로데실, 사이클로펜데닐, 사이클로헥세닐, 사이클로옥테닐, 폐닐, 사이클로펜타디에닐, 나프탈레네일, 노르보르닐, 아다만틸, 폐난트레네일, 안트라세네일, 폐날레네일 (phenaleneyl), 테트라하이드로나프탈레네일, 데칼리닐, 인데닐 및 테트라하이드로인데닐을 포함할 수 있다. 사이클릭 헤테로하이드로카빌은 테트라하이드로퓨라닐, 테트라하이드로티오페네일, 피롤리데네일, 피페리디네일, 피롤리네일, 옥사졸릴, 티아졸릴, 퓨라닐, 티오페네일, 피라졸리닐, 피라졸릴, 이미다졸릴, 벤조퓨라닐, 쿠마라닐 및 인돌릴을 포함할 수 있다.

[0069]

또한,  $R^3$  내지  $R^6$ 는 폐로세네일(ferroceneyl), 지르코노세네일 및 티타노세네일기와 같은 메탈로센의 그룹으로부터 선택될 수 있다.

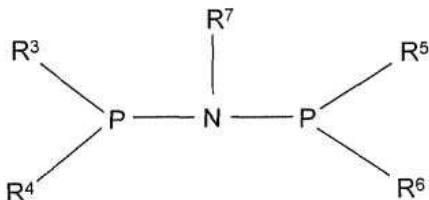
[0070]

몇몇 구현예에서,  $R^3$  내지  $R^6$ 는 방향족 고리 구조의 고리 원자가  $X^1$  또는  $X^2$ 에 결합되고  $X^1$  또는  $X^2$ 에 결합된 고리 원자에 이웃한 방향족 고리 구조의 고리 원자에 결합된 극성 치환기를 가지는 방향족 모이어티이다.  $R^3$  내지  $R^6$  중 임의의 것은 불소, 염소 또는 브롬으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된 할로겐으로 오르쏘-치환될 수 있어,  $R^3$  내지  $R^6$  중 어느 것도 할로겐으로 오르쏘-치환되지 않거나,  $R^3$  내지  $R^6$  중 1개, 2개, 3개 또는 4개가 할로겐으로 오르쏘-치환된다. 몇몇 구현예에서, 상기 할로겐은 불소이다. 대안적으로,  $R^3$  내지  $R^6$ 의 각각은 불소, 염소 또는 브롬으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된 할로겐으로 오르쏘-치환되거나 알킬기로 오르쏘-치환될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 할로겐은 불소이고, 알킬은 메틸 또는 에틸이다.  $R^3$  내지  $R^6$ 는 비치환, 할로겐으로 오르쏘-치환 및 알킬로 오르쏘-치환의 임의의 조합이 존재하도록 선택될 수 있다.

- [0072]  $R^3$  내지  $R^6$  중 2개 이상이  $X^1$  또는  $X^2$ 에 결합된 방향족 고리 구조의 고리 원자를 갖는 방향족 모이어티인 경우, 몇몇 구현예에서, 상기 방향족 모이어티  $R^3$  내지  $R^6$  중 2개 이하가  $X^1$  또는  $X^2$ 에 결합된 고리 원자에 인접한 방향족 고리 구조의 고리 원자에 결합된 치환기를 갖는다.
- [0073] 본 발명의 일 구현예에서,  $R^3$  내지  $R^6$ 은 동일하거나 상이하고, 각각은 치환기를 포함하지 않거나 비극성 치환기를 포함하는 하이드로카빌기, 또는 헤테로하이드로카빌기이다. 몇몇 구현예에서, 각각의  $R^3$  내지  $R^6$ 은 어떠한 극성 치환기도 포함하지 않는다. 본 발명의 일 구현예에서,  $R^3$  내지  $R^6$  중 2개 이상(그러나, 특히,  $R^3$  내지  $R^6$  모두)이  $X^1$  또는  $X^2$ 에 결합된 방향족 고리 구조의 고리 원자를 갖는 방향족 모이어티이고, 몇몇 구현예에서, 상기 방향족 모이어티  $R^3$  내지  $R^6$  중 2개 이하가  $X^1$  또는  $X^2$ 에 결합된 고리 원자에 인접한 방향족 고리 구조의 고리 원자에 결합된 H 이외의 비극성 치환기를 갖는다.
- [0074] 몇몇 구현예에서,  $R^3$  내지  $R^6$  중 어느 것도  $X^1$  또는  $X^2$ 에 결합된 고리 원자에 인접한 방향족 고리 구조의 고리 원자에 결합된 비극성 치환기를 갖지 않는다. 몇몇 구현예에서, 방향족 모이어티  $R^3$  내지  $R^6$ 은 전부 비치환된 방향족 모이어티이다.
- [0075] 적합한 비극성 치환기의 예는 메틸, 에틸, 에테닐, 프로필, 이소프로필, 사이클로프로필, 프로페닐, 프로피닐, 부틸, sec-부틸, tert-부틸, 사이클로부틸, 부테닐, 부티닐, 펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 사이클로펜틸, 펜테닐, 펜티닐, 헥실, sec-헥실, 사이클로헥실, 2-메틸사이클로헥실, 2-에틸사이클로헥실, 2-이소프로필사이클로헥실, 사이클로헥세닐, 헥세닐, 헥시닐, 옥틸, 사이클로-옥틸, 사이클로-옥테닐, 테실, 벤질, 페닐, 톨릴, 자일릴, o-메틸페닐, o-에틸페닐, o-이소프로필페닐, o-t-부틸페닐, 쿠밀, 메시틸, 비페닐, 나프틸, 안트라세닐 등을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0076]  $R^3$  내지  $R^6$  중 어느 하나가 독립적으로 하나 이상의 서로에 대해, 또는 Y와 연결되어 사이클릭 구조를 형성할 수 있다.
- [0077]  $R^3$  및  $R^4$ 는 동일할 수 있고,  $R^5$  및  $R^6$ 가 동일할 수 있다.  $R^3$  내지  $R^6$ 가 모두 동일할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 다른 구현예에서,  $R^3$  내지  $R^6$ 은 동일하거나 상이하고, 각각은 하이드로카빌기, 또는 헤테로하이드로카빌기(특히, 오가닐(organyl)기)이고, 단,  $R^3$  내지  $R^6$  중 1개 이상은 탄소 원자 상의 극성 치환기를 포함하지만,  $R^3$  내지  $R^6$  중의 어느 것도  $X^1$  또는  $X^2$ 에 결합된 탄소 원자에 이웃한  $R^3$  내지  $R^6$ 의 탄소 원자 상의 극성 치환기를 포함하지 않는다.  $R^3$  내지  $R^6$  중 1개 이상 또는 전부는 치환된 비방향족 모이어티; 치환된 방향족 모이어티; 및 치환된 헤테로방향족 모이어티로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 각각의  $R^3$  내지  $R^6$ 은 치환된 방향족 또는 치환된 헤�테로방향족 모이어티이고, 특히, 치환된 방향족 모이어티이다. 치환된 방향족 모이어티는 치환된 페닐을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서,  $R^3$  내지  $R^6$  중 2개 이상(특히,  $R^3$  내지  $R^6$  전부)은  $X^1$  또는  $X^2$ 에 결합된 방향족 고리 구조의 고리 원자를 가지는 방향족이나, 특히 상기 방향족 모이어티  $R^3$  내지  $R^6$  중 2개 이하는  $X^1$  또는  $X^2$ 에 결합된 고리 원자에 이웃한 방향족 고리 구조의 고리 원자에 결합된 치환기를 갖는다.
- [0079]  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  중 1개 이상에 있는 임의의 극성 치환기는 전자 공여성일 수 있다.
- [0080] 적합한 극성 치환기는 메톡시, 에톡시, 이소프로록시,  $C_3-C_{20}$  알콕시, 페녹시, 메톡시메틸, 메틸티오메틸, 1,3-옥사졸릴, 메톡시메톡시, 하이드록실, 아미노, 토실, 메틸су파닐, 트리메틸실록시, 디메틸아미노, 술페이트, 니트로, 할라이드 등일 수 있다.
- [0081] 본 발명의 몇몇 구현예에서, Y는 유기 연결기, 예를 들어, 하이드로카빌렌, 치환된 하이드로카빌렌, 헤테로하이드로카빌렌 및 치환된 헤�테로하이드로카빌렌; 1 또는 2개 원자 링커 스페이서를 포함하는 무기 연결기; 및 메틸렌; 디메틸메틸렌; 에틸렌; 에텐-1,2-디일; 프로판-1,2-디일, 프로판-1,3-디일; 사이클로프로판-1,1-디일; 사이클로프로판-1,2-디일; 사이클로부탄-1,2-디일, 사이클로펜坦-1,2-디일, 사이클로헥산-1,2-디일, 사이클로헥산-

1,1-디일; 1,2-페닐렌; 나프탈렌-1,8-디일; 폐난트렌-9,10-디일, 폐난트렌-4,5-디일, 1,2-카테콜레이트, 1,2-디아릴하이드라진-1,2-디일 (-N(Ar)-N(Ar)-)[여기에서 Ar은 아릴기임]; 1,2-디알킬하이드라진-1,2-디일 (-N(Alk)-N(Alk)-)[여기에서 Alk은 알킬기임]; -B(R<sup>7</sup>)-, -Si(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>-, -P(R<sup>7</sup>)- 및 -N(R<sup>7</sup>)- [여기에서 R<sup>7</sup>은 하이드로카빌(-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) 또는 사이클릭하이드로카빌(-C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>) 또는 헤테로카빌 또는 사이클릭 헤테로카빌 또는 할로겐임]로 이루어진 그룹으로부터 선택할 수 있다. 몇몇 구현예에서, Y는 -N(R<sup>7</sup>)-일 수 있고, R<sup>7</sup>은 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 할로겐, 알콕시카보닐, 알콕시, 아미노카보닐, 디알킬아미노, 실릴기 또는 이의 유도체, 및 이러한 치환기 중 임의의 것으로 치환된 아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 몇몇 구현예에서, R<sup>7</sup>은 하이드로카빌 또는 헤�테로하이드로카빌 또는 오가노헤테릴기일 수 있다. R<sup>7</sup>은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 사이클로프로필, 알릴, 부틸, tert-부틸, sec-부틸, 사이클로부틸, 펜틸, 이소펜틸, 1,2-디메틸프로필(3-메틸-2-부틸), 1,2,2-트리메틸프로필 (R/S-3,3-디메틸-2-부틸), 1-(1-메틸사이클로프로필)-에틸, 네오펜틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로-옥틸, 데실, 사이클로데실, 1,5-디메틸헵틸, 1-메틸헵틸, 2-나프틸에틸, 1-나프틸메틸, 아다만틸메틸, 1-아다만틸, 2-아다만틸, 2-이소프로필사이클로헥실, 2,6-디메틸사이클로헥실, 사이클로도데실, 2-메틸사이클로헥실, 3-메틸사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실, 2-에틸사이클로헥실, 2-이소프로필사이클로헥실, 2,6-디메틸-사이클로헥실, 엑소-2-노르보르나닐, 이소피노캄페닐, 디메틸아미노, 프탈이미도, 피롤릴, 트리메틸실릴, 디메틸-tert-부틸실릴, 3-트리메톡실실란-프로필, 인다닐, 사이클로헥산메틸, 2-메톡시페닐, 3-메톡시페닐, 4-메톡시페닐, 4-tert-부틸페닐, 4-니트로페닐, (1,1'-비스(사이클로헥실)-4,4'-메틸렌), 1,6-헥실렌, 1-나프틸, 2-나프틸, N-모르폴린, 디페닐메틸, 1,2-디페닐-에틸, 폐닐-에틸, 2-메틸페닐, 3-메틸페닐, 4-메틸페닐, 2,6-디메틸-페닐, 또는 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸일 수 있다.

[0082] 본 발명의 몇몇 구현예에서, 결합 화합물은 하기 화학식의 것이다:



[0083]

[0084] 상기 화학식에서, R<sup>3</sup> 내지 R<sup>7</sup>은 위에서 정의된 바와 같다.

[0085]

몇몇 구현예에서, R<sup>3</sup> 내지 R<sup>6</sup> 각각은 알킬(특히, 메틸, 에틸 또는 이소프로필) 또는 방향족(특히, 폐닐 또는 치환된 폐닐)이다.

[0086]

결합 화합물은 크롬 공급원과 상기 결합 화합물의 반응 생성물을 높은 온도에서 가용성이고 낮은 온도, 예를 들면 25 °C에서 불용성이 되게 하는 중합체 모이어티를 포함할 수 있다. 이러한 방법으로 착체를 반응 혼합물로부터 재사용을 위해 회수할 수 있고, 문헌[D.E. Bergbreiter et al., J. Am. Chem. Soc, 1987, 109, 177-179]에 기술된 바와 같이 다른 촉매에 사용되어 왔다. 비슷한 관점에서, 이러한 크롬 촉매는 또한, 예를 들면 백금 착체를 고정화하는 문헌[C. Yuanyin et al., Chinese J. React. Pol., 1992, 1(2), 152-159]에 나타난 바와 같이, 결합 화합물을 실리카, 실리카겔, 폴리실록산 또는 알루미나 골격에 결합하여 고정화시킬 수 있다.

[0087]

결합 화합물은 다수의 결합 단위(multiple ligating units) 또는 그의 유도체를 포함할 수 있다. 이러한 리간드의 비제한적 예로는 덴드리머(dendrimer) 리간드 뿐만 아니라 개별적인 결합 단위가 하나 이상의 R기 또는 연결기 Y를 통해 결합되는 리간드를 포함한다. 보다 구체적으로, 이러한 리간드의 예는 1,2-디-(N(P(폐닐)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-벤젠, 1,4-디-(N(P(폐닐)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-벤젠, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(P(폐닐)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 1,4-디-(P(폐닐)N(메틸)P(폐닐)<sub>2</sub>)-벤젠, 1,2-디-(N(P(p-메톡시페닐)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-벤젠, 1,4-디-(N(P(p-메톡시페닐)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)-벤젠, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(P(p-메톡시페닐)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 및 1,4-디-(P(p-메톡시페닐)N(메틸)P(p-메톡시페닐)<sub>2</sub>)-벤젠을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0088]

결합 화합물은 당해 기술 분야의 통상의 기술자에게 알려진 방법과 최신 기술의 일부를 형성하는 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

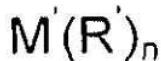
- [0089] 올리고머화 촉매는 인 시츄(*in situ*)로, 즉, 올리고머화 반응이 일어날 반응 혼합물 중에서 제조될 수 있다. 종종, 올리고머화 촉매는 인 시츄로 제조될 것이다. 대안적으로, 촉매를 미리 형성하거나 부분적으로 미리 형성 할 수 있다.
- [0090] 활성화
- [0091] 활성화제 (iii)
- [0092] 촉매 활성화제는 상기 활성화제가 크롬 공급원 및 결합 화합물과 결합하는 경우 활성 촉매를 생성하는 화합물일 수 있다.
- [0093] 이를 활성화제는 전이 금속계 올레핀 중합 촉매를 활성화하는데 유용한 것으로 나타난 것들과 동일 또는 유사할 수 있으며, 이에 관한 검토가 Marks에 의해 제공된다[*Chem Rev.* 2000, 100, 1391-1394]. 활성화제의 혼합물도 사용될 수 있다.
- [0094] 적합한 화합물은 오가노알루미늄 화합물, 오가노보론 화합물 및 무기산 및 무기염, 예를 들어, 테트라플루오로봉산 에테레이트, 실버 테트라플루오로보레이트, 소듐 헥사플루오로안티모네이트 등을 포함한다. 적합한 오가노알루미늄 화합물은 화학식  $\text{AlR}_3$ 의 화합물을 포함하고, 여기서, 각각의 R은 독립적으로  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  알킬, 산소 또는 할로겐화물 및  $\text{LiAlH}_4$ 와 같은 화합물 등이다. 예로서 트리메틸알루미늄(TMA), 트리에틸알루미늄(TEA), 트리-이소부틸알루미늄(TIBA), 트리-n-옥틸알루미늄, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 메틸알루미늄세스퀴클로라이드, 및 알루미녹산을 포함한다. 알루미녹산은 알킬알루미늄 화합물, 예를 들어, 트리메틸알루미늄으로 물의 첨가를 제어하여 제조할 수 있는 전형적인 올리고머 화합물로서 당해 기술 분야에서 잘 알려져 있다. 이러한 화합물은 선형, 사이클릭, 케이지(cages) 또는 이의 혼합물일 수 있다. 상업적으로 입수가능한 알루미녹산은 일반적으로 선형 및 사이클릭 화합물의 혼합물인 것이다. 사이클릭 알루미녹산은 화학식  $[\text{R}^8\text{AlO}]_s$ 로 나타낼 수 있고, 선형 알루미녹산은 화학식  $\text{R}^9(\text{R}^{10}\text{AlO})_s$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서, s는 약 2 내지 50의 수이고,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  및  $\text{R}^{10}$ 은 하이드로카빌기, 특히,  $\text{C}_1\text{-C}_6$  알킬기, 예를 들어, 메틸, 에틸 또는 부틸기이다. 알킬알루미녹산, 특히 메틸알루미녹산(MAO)이 몇몇 구현예에서 바람직하다. (MAO는 문헌에서 메탈루목산 및 메틸알루목산으로도 지칭된다)
- [0095] 통상의 기술자는 상업적으로 입수가능한 알킬알루미녹산이 트리알킬알루미늄을 일정 부분으로 포함할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 예를 들어, 상업적인 MAO는 일반적으로 대략 10 중량%의 트리메틸알루미늄(TMA)을 포함하고, 상업적인 "개질된 MAO" (또는 "MMAO")는 TMA 및 TIBA를 모두 포함한다. 본 명세서에서 알킬알루미녹산의 양이 일반적으로 알루미늄의 몰에 기초하여 기재된다(그리고, 이러한 "유리" 트리알킬알루미늄을 포함한다). 알킬알루미녹산 및/또는 알킬알루미늄이 촉매의 첨가 이전에, 또는 촉매의 첨가와 동시에 반응 매체(즉, 에틸렌 및/또는 희석제 및/또는 용매)에 첨가될 수 있다. 이러한 기술은 올리고머화 분야에 잘 알려져 있으며, 예를 들어, US 특허 제5,491,272호; 제5,750,817호; 제5,856,257호; 제5,910,619호 및 제5,919,996호 뿐만 아니라 WO 2008/146215 및 WO 2007/007272에 보다 자세히 개시된다.
- [0096] 본 발명에서 사용되는 촉매 시스템의 제조에서, 사용되는 활성화 화합물의 최적의 양은 간단히 시험, 예를 들어, 소량의 에틸렌을 올리고머화하고 이에 따라 생성된 촉매의 활성을 측정하는데 사용될 수 있는 작은 시험 샘플의 제조로 용이하게 결정된다. 일반적으로, 알킬알루미늄 및 알루미녹산계 활성화제 또는 공활성화제의 선호되는 사용량은 크롬 1몰 당 알루미늄 0.5 내지 2000 몰이다.
- [0097] 적합한 오가노보론 활성화제 화합물의 예는 보록신,  $\text{NaBH}_4$ , 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리페닐보론, 디메틸페닐암모늄테트라(페닐)보레이트, 트리틸테트라(페닐)보레이트, 디메틸페닐암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리스(펜타플루오로페닐) 보론, 소듐 테트라키스[(비스-3,5-트리플루오로메틸)페닐]보레이트, 디메틸페닐암모늄 테트라키스[(비스-3,5-트리플루오로메틸)페닐]보레이트, 및 트리틸테트라키스[(비스-3,5-트리플루오로메틸)페닐]보레이트이다.
- [0098] 통상의 기술자는 보론 함유 활성화제가 일반적으로 알루미늄 알킬 활성화제와 조합되어 사용된다는 것을 인식할 것이다.

- [0099] 본 발명의 몇몇 구현예에서, WO 2010/092554에 기술된 바와 같이, 오가노보론 활성화제가 하기 일반식의 양이온 및 비배위(non-coordinating) 음이온을 포함한다:
- [0100]  $[(R)_xL^{*-}H]^+ [B(R^{11})_4]^-$
- [0101] 상기 일반식에서,
- [0102]  $L^*$ 은 N, S 및 P로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 원자이고;
- [0103] 양이온  $[(R)_xL^{*-}H]^+$ 은 브뢴스테드산이고;
- [0104] x는 1, 2 또는 3의 정수이고;
- [0105] 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각은 -H, 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기이고;
- [0106] 단, 하나 이상의 R은 6개 이상의 탄소 원자를 포함하고, 단, (R)<sub>x</sub>에서 총 탄소 개수는 통틀어 12 초과이고;
- [0107]  $R^{11}$ 은 각각 수소화물, 디알킬아미도, 할라이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 하이드로카빌, 할로치환된 하이드로카빌 라디칼, 할로치환된 알콕사이드, 할로치환된 아릴옥사이드 및 방향족 모이어티 상에 할라이드 치환기를 하나 이상 갖는 할로치환된 방향족 모이어티로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다.
- [0108] 이러한 오가노보론 활성화제의 예시적이나 비제한적인 예는 메틸디(옥타데실)암모늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐) 보레이트 및 트리옥틸암모늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐) 보레이트를 포함한다.
- [0109] 크롬 공급원 및 오가노보론 활성화제는 오가노보론 약 0.1 내지 50 대 크롬 1, 또는 오가노보론 약 0.8 내지 20 대 크롬 1, 또는 오가노보론 1 내지 10 대 크롬 1의 오가노보론 화합물/크롬 물비를 제공하는 비율로 조합될 수 있다.
- [0110] 다른 바람직한 활성화제는, WO 2007/039851에서 기술된 바와 같이, 양이온 및 음이온 성분을 포함하며, 하기 식으로 나타낼 수 있다:
- $$(L-H)^{d+} (A^{d-})$$
- [0111]
- [0112] 상기 식에서, L은 중성 루이스 염기이고; H는 수소이며;  $(L-H)^{d+}$ 는 브뢴스테드산이고;  $A^{d-}$ 는 전하  $d^-$ 를 갖는 비배위(non-coordinating) 음이온이고; d는 1 내지 3의 정수이다.
- [0113] 이러한 활성화제 화합물에서,  $A^{d-}$ 는 불소화 알루미네이트기일 수 있다. 예시적이나 이에 한정되지 않는 음이온 성분  $A^{d-}$ 의 예는  $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ ;  $[Al(OC_6F_5)_4]^-$ ;  $[Al(C_6F_4O_2)_2]^-$ ;  $[AlF\{OC(CF_3)_3\}_3]^-$ ;  $[Al_2F\{OC(CF_3)_3\}_6]^-$ ; 및  $[Ta(OC_6F_5)_6]^-$ 이다.
- [0114] 상기 활성화제 화합물은 선택적으로 고체 물질이거나, 또는 불용성 고체 물질 상에 지지될 수 있다. 예를 들어, 알루미녹산, 예를 들어, MAO 및 보레이트 활성화제는 무기 산화물, 예를 들어, 알루미나, 실리카, MgCl<sub>2</sub> 등에 지지될 수 있다.
- [0115] **공활성화제(co-activator)**
- [0116] 본 발명의 몇몇 구현예에서, 공활성화제는 오가노알루미늄 화합물 및/또는 오가노보론 화합물이다. 대안적으로, 이것은 메틸 리튬 및/또는 메틸 마그네슘 브로마이드 같은 유기염, 또는 테트라플루오로붕산 에테레이트, 실버 테트라플루오로보레이트, 소듐 헥사플루오로안티모네이트 등의 무기산 또는 무기염이다.
- [0117] 적합한 오가노보론 화합물의 예는 보록신(boroxine), 트리에틸보레인, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 트리부틸 보레인 등이다.
- [0118] 적합한 오가노알루미늄 화합물은 화학식 Al(R<sup>12</sup>)<sub>3</sub>의 화합물(R<sup>12</sup>는 동일하거나 상이할 수 있다)을 포함하며, 여기

서 각각의 R<sup>12</sup>는 독립적으로 오가닐기, 할로겐화된 오가닐기 또는 할로겐화물이며, R<sup>9</sup> 중 1개 이상은 오가닐기이거나 할로겐화된 오가닐기이다. 이의 예는, 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리에틸알루미늄 (TEA), 트리-이소부틸알루미늄 (TIBA), 트리-n-옥틸알루미늄, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 알루미늄 이소프로포사이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 메틸알루미늄세스퀴클로라이드, 및 알루미녹산을 포함한다.

[0119] 알루미녹산은 당해 기술 분야에서 전형적인 울리고며 화합물로 잘 알려져 있으며, 트리메틸알루미늄 같은 알킬알루미늄 화합물로의 물의 첨가를 제어하여 제조할 수 있다. 이러한 화합물은 선형, 사이클릭, 케이지 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상이한 알루미녹산의 혼합물을 이 공정에서 사용할 수 있다.

[0120] 본 발명의 일 구현예에서, 공활성제는 다음 화학식의 화합물을 포함할 수 있다:



[0121]

[0122] 여기서, M'은 3A족 원자, 4A족 원자 및 알칼리 금속 원자와 알칼리 토금속 원자를 포함하는 금속 원자로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

[0123] n은 1 이상의 정수이며;

[0124] R'은 유기 기이고, n이 1을 초과할 경우 R'은 동일 또는 상이할 수 있다.

[0125] 몇몇 구현예에서, M'은 3A족 원자, 4A족 원자 및 전이금속 원자로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 몇몇 구현예에서, R기는 3A족 원자에 결합한다. 몇몇 구현예에서, 3A족 원자는 A1 및 B로 구성되는 군에서 선택되고, 바람직하게 A1이다.

[0126] 유기기 R은 오가닐기일 수 있으며, 몇몇 구현예에서, 하이드로카빌기를 포함하고, 몇몇 구현예에서, 알킬기, 몇몇 구현예에서, 메틸, 에틸 또는 더 큰 알킬기를 포함한다.

[0127] 본 발명의 일 구현예에서, 공활성제는 AlR<sup>n</sup>(여기에서 R"는 알킬기이다)를 포함한다.

[0128] 상기 공촉매는 트리메틸알루미늄 (TMA); 트리에틸알루미늄 (TEA), 트리부틸알루미늄, 트리-이소부틸알루미늄 (TIBA) 및 트리-n-옥틸알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0129] TMA는 비교적 고가이므로 이의 사용은 피하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 정의된 활성화제를 위에서 정의된 공활성제(MAO 제외)와 함께 사용하므로써 TMA를 공촉매로 사용하지 않을 수 있는 것을 발견하였다.

[0130] 앞서 정의된 공활성제가 일반적으로 앞서 정의된 활성제와 함께 사용될 것으로 예상된다.

[0131] 활성제와 공활성제 모두를 사용할 경우, 공활성제를 먼저 첨가하고, 다음으로 활성제를 첨가할 수 있다.

## [0132] 아연 화합물

[0133] 첨가제가 아연 함유 종의 형태로 사용될 수 있다. 상기 종은 아연 또는 임의의 아연 함유 화합물의 형태일 수 있다. 상기 아연 화합물은 인 시츄로 트리알킬알루미늄과의 반응을 겪어 새로운 아연 종을 인 시츄로 형성할 수 있다.

[0134] 적합한 아연 화합물의 구체적인 예는 아연, 활성 아연, 아연 할라이드, 아연 알킬, 아연 옥시게네이트(아연 아세테이트, 아세틸아세토네이트 및 카르복실레이트 를 포함) 및 아연 포르피린을 포함한다. 몇몇 구현예에서, 아연 화합물은 아연 디알킬이며, 특히, 디메틸 아연 또는 디에틸 아연이다.

[0135] 아연 화합물은 크롬 공급원 중의 크롬 몰량에 대한 아연 화합물 중의 아연의 몰량 비율이 1 내지 10000, 또는 10 내지 1000, 또는 50 내지 450이 되도록 하는 양으로 본 발명의 반응 내에 존재한다.

[0136] 아연은 임의 농도의 원액(stock solution)으로서 사용될 수 있으며 반응기 내에서의 인 시츄 농도는 0.0001 mmol/L 내지 1mol/L, 또는 0.001 mmol/L 내지 0.1 mol/L, 또는 0.01 mmol/L 내지 0.01 mol/L이어야 한다.

[0137] 아연 화합물은 활성화 공정 중 어느 단계에서나 첨가될 수 있으며, 몇몇 구현예에서, 반응기에 직접 첨가된다.

아연은 트리알킬 알루미늄, 또는 다른 성분과 혼합된 저장 용액으로 사용될 수 있다.

### [0138] 비금속 산소 함유 첨가제

비금속 산소 함유 첨가제는 가스, 액체 또는 고체일 수 있다. 이는 순수한 형태로 사용되거나, 가스에 혼입되어 또는 원액으로서 첨가되거나, 고체 상에 흡수되거나 흡착될 수 있고, 여기서, 촉매 시스템의 기타 성분과 혼합될 수 있다.

본 발명의 몇몇 구현예에서, 비금속 산소 함유 첨가제는 이산소( $O_2$ ), 오존( $O_3$ ), 아산화질소( $N_2O$ ), 이산화황( $SO_2$ ), 에폭사이드(예를 들어, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 또는 임의의 올레핀의 에폭사이드), 퍼옥사이드(예를 들어,  $H_2O_2$ , 또는 유기 옥사이드 ROOH, 여기서 R은 하이드로카빌 또는 헤테로하이드로카빌이다), 아민 옥사이드(예를 들어, 피리디늄 N-옥사이드, TEMPO,  $R_3NO$ ) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

몇몇 구현예에서, 비금속 산소 함유 첨가제는 이산소( $O_2$ ), 오존( $O_3$ ), 아산화질소( $N_2O$ ), 이산화황( $SO_2$ ), 에폭사이드(예를 들어, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 비금속 산소 함유 첨가제는 아산화질소 또는 이산소 또는 이들의 혼합물이다. 몇몇 구현예에서, 비금속 산소 함유 첨가제는 이산소이다.

비금속 산소 함유 첨가제가 가스인 경우, 이는 순수한 가스로서 반응의 헤드 스페이스(headspace)로 직접, 반응 용액에 직접 또는 기타 시약과 함께 첨가될 수 있다. 이는 기타 불활성 기체, 예를 들어, 이질소 또는 아르곤과의 혼합물로서 첨가될 수 있거나, 이는 올레핀 가스, 예를 들어, 에틸렌 또는 프로필렌과의 혼합물로서 첨가될 수 있다. 이러한 가스 혼합물은 반응의 헤드스페이스로 직접, 반응 용액에 직접 또는 기타 시약과 함께 첨가될 수 있다. 비금속 산소 함유 첨가제가 이산소인 경우, 이는 공기, 압축 또는 비압축 또는 기타 불활성 가스, 예를 들어, 이질소 또는 아르곤과 혼합, 또는 올레핀 가스 예를 들어, 에틸렌 또는 프로필렌과 혼합되어 첨가될 수 있다.

비금속 산소 함유 첨가제가 가스이고 다른 가스와의 혼합물로서 사용되는 경우, 이러한 혼합물은 요구되는 조성물을 제공하는 임의의 실질적인 수단에 의해 제조될 수 있으며, 이러한 수단은 다음을 포함하나 이에 제한되지 않는다: 미리 제조된 가스 혼합물의 사용; 유량계를 통한 첨가제 가스와 캐리어 가스의 혼합, 모세관 기술 또는 유사 기술을 통한 유동의 조합; 또는 다른 면에 첨가제 가스를 갖는 다공성 막을 지나는 캐리어 가스의 통과.

비금속 산소 함유 첨가제가 가스이고 적합한 액체 매체, 예를 들어, 반응 용매 중의 용액으로서 사용되는 경우, 첨가제 가스의 용액 또는 다른 가스와의 혼합물로서의 첨가제 가스의 용액은 요구되는 조성물을 제공하는 임의의 실질적인 수단에 의해 제조될 수 있으며, 이러한 실질적인 수단은 다음을 포함하나 이에 제한되지 않는다: 액체 매체를 첨가제 가스 또는 다른 가스 중의 혼합물로서의 첨가제 가스로 스파징(sparging); 액체 매체를 진공 탈기 및 첨가제 가스 또는 다른 가스 중의 혼합물로서의 첨가제 가스로 백필링(back-filling); 또는 다른 면에 첨가제 가스 또는 다른 가스 중의 혼합물로서의 첨가제 가스를 갖는 다공성 막을 지나는 액체 매체의 통과.

비금속 산소 함유 첨가제는 가스 또는 액체이고 고체 캐리어(예를 들어, 분자체, 알루미나, 실리카) 상에 흡수 또는 흡착되어 첨가되는 경우, 이는 임의의 실질적인 수단에 의해 제조될 수 있으며, 이러한 실질적인 수단은 다음을 포함하나 이에 제한되지 않는다: 가열 또는 냉각의 존재 또는 부존재하에서 가스 또는 액체의 산소 함유 첨가제로 고체를 가압; 또는 진공하에서, 가열 또는 냉각의 존재 또는 부존재하에서 고체의 활성화, 초음파 처리 또는 조사, 이어서 고압의 존재 또는 부존재하에서 가스 또는 액체 첨가제로의 노출.

비금속 산소 함유 첨가제가 액체 또는 고체이고 적합한 증기압을 가져 가스와의 혼합물로서 사용될 수 있는 경우, 이러한 혼합물은 임의의 실질적인 수단에 의해 제조될 수 있으며, 이러한 실질적인 수단은 다음을 포함하나 이에 제한되지 않는다: 미리 제조된 혼합물의 사용; 가열, 교반, 초음파 처리 또는 조사되거나/되지않을 수 있는 첨가제 위로 또는 첨가제를 통한 가스의 통과; 다른 면에 액체 또는 고체의 비금속 산소 함유 첨가제를 갖는 다공성 막을 지나는 액체 매체의 통과.

비금속 산소 함유 첨가제가 액체 또는 고체이고 다른 액체 매체, 예를 들어, 반응 용매 중의 용액으로서 사용되는 경우, 이러한 혼합물은 용해를 위해 일반적으로 사용되는 임의의 실질적 수단에 의해 제조될 수 있다.

- [0148] 비금속 산소 함유 첨가제가 액체 또는 고체이고 순수한 형태로 사용되는 경우, 이는 임의의 실질적인 수단을 통해 헤드 스페이스 또는 액체상으로 반응에 첨가될 수 있다.
- [0149] 산소 함유 첨가제의 혼합물이 사용될 수 있고, 여기서, 비금속 산소 함유 첨가제는 임의의 비율로 조합될 수 있고, 동시에 또는 순차적으로 첨가될 수 있으며, 동일 또는 상이한 수단을 통해 첨가될 수 있다.
- [0150] 비금속 산소 함유 첨가제는  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.01 내지 400, 또는 0.01 내지 200, 또는 0.1 내지 20, 또는 0.2 내지 10인 양으로 존재한다.
- [0151] 놀랍게도, 첨가제가 효과가 있는 범위가 비교적 좁고, 이러한 범위 초과 및 미만의 범위는 모두 치명적인 효과가 존재한다는 것을 발견하였다. 너무 적은 비금속 산소 함유 첨가제로는 이점이 관찰되지 않으며, 비금속 산소 함유 첨가제가 너무 많으면 산소의 유독성이 돌아와서 활성 및 생산성이 개선되나 중합체 형성이 다시 증가한다. 그러므로, 비금속 산소 함유 첨가제의 첨가에 있어서, 긍정적인 효과의 최대값이 존재하는 최적화 범위가 명백히 존재한다.

### 올리고머화될 올레핀 화합물

- [0152] 올레핀 화합물은 단일 올레핀 화합물 또는 올레핀 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 올레핀 화합물은 단일 올레핀을 포함할 수 있다.
- [0153] 올레핀은 다수의 탄소-탄소 이중결합을 포함할 수 있으나, 몇몇 구현예에서 이는 단일 탄소-탄소 이중결합을 포함한다. 올레핀은 2 내지 30개, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 가지는  $\alpha$ -올레핀을 포함할 수 있다. 올레핀 화합물은 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 3-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 스티렌, p-메틸 스티렌, 1-도데센 또는 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 올레핀은 에틸렌 또는 프로펜, 특히, 에틸렌을 포함한다. 에틸렌을 사용하여 헥센 및/또는 옥텐, 특히, 1-헥센 및/또는 1-옥텐을 제조할 수 있다.

### 올리고머화

- [0154] 올리고머화 공정은 삼량체화 공정을 포함할 수 있으며, 대안적으로 또는 추가적으로 사량체화 공정을 포함할 수 있다.
- [0155] 이 공정은 2개 이상의 상이한 올레핀 화합물의 반응 생성물을 함유하는 올리고머를 제조하기 위한 2개 이상의 상이한 올레핀 화합물의 올리고머화일 수 있다. 그러나, 몇몇 구현예에서, 올리고머화(특히, 삼량체화 및/또는 사량체화)는 단일 모노머 올레핀 화합물의 올리고머화를 포함한다.
- [0156] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 올리고머화 공정은 올리고머  $\alpha$ -올레핀을 생산하는 단일  $\alpha$ -올레핀의 올리고머화이다. 전형적으로, 이것은 특히 1-헥센 및/또는 1-옥텐으로의 에틸렌의 삼량체화 및/또는 사량체화를 포함한다.

### 올리고머 생성물

- [0157] 올리고머 생성물은 올레핀, 또는 올레핀 모이어티를 포함하는 화합물일 수 있다. 몇몇 구현예에서, 올리고머 생성물은 올레핀, 몇몇 구현예에서, 단일 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 올레핀이고, 몇몇 구현예에서,  $\alpha$ -올레핀이다. 올레핀 생성물은 헥센, 특히, 1-헥센, 또는 옥텐, 특히 1-옥텐을 포함한다. 본 발명의 일 구현예에서, 올레핀 생성물은 헥센과 옥텐의 혼합물, 특히, 1-헥센과 1-옥텐의 혼합물을 포함한다.
- [0158] 본 발명의 일 구현예에서, 올리고머화 공정은 30 질량% 초과의 단일 올레핀 생성물을 포함하는 올리고머 생성물을 제조하는 선택적 공정이다. 올레핀 생성물은 헥센, 특히, 1-헥센이나, 대안적으로 옥텐, 특히, 1-옥텐일 수 있다.
- [0159] 몇몇 구현예에서, 생성물은 적어도 35%의 상기 올레핀, 특히  $\alpha$ -올레핀을 포함하나, 40 중량%, 50 중량%, 또는 60중량% 보다 많을 수 있다.

[0163] 올레핀 생성물은 분지형일 수 있으나, 바람직하게는 비분지형이다.

[0164] 촉매 제조

[0165] i) 크롬 공급원 및 ii) 결합 화합물을 먼저 함께 반응시킬 수 있으며, 수득된 생성물이 iii) 촉매 활성화제 및 선택적 아연 화합물과 조합하기 전에 심지어 분리될 수 있다는 것이 예상된다. 그러나, i), ii), iii) 및 아연 화합물은 용매의 존재 또는 부존재하에서 임의의 적합한 순서로, 특히, 적어도 일부가 조합될 수 있으나, 더욱 특히, i), ii) 및 iii) 모두가 먼저 조합되고, 이어서, 아연 화합물이 이미 첨가된 올레핀 화합물과 접촉된다. 비금속 산소 함유 첨가제는 촉매 제조 중에 임의의 시간에 도입될 수 있으며, 몇몇 구현예에서, i), ii) 및 iii), 그리고 선택적으로 아연 화합물이 조합된 후 도입된다.

[0166] 올레핀 화합물과 화합물 i) 내지 iii), 선택적 아연 화합물, 및 비금속 산소 함유 첨가제의 접촉이 바람직하게는, 상기 올레핀 화합물의 올리고머화가 가능한 조건하에서 일어난다. 이러한 조건은 당해 기술 분야의 통상의 기술자에게 잘 알려져 있으며, 승온 및 승압을 포함한다. 올리고머화는 10°C 내지 250°C, 또는 15°C 내지 130°C, 또는 40°C 내지 120°C의 온도에서 수행될 수 있다. 올리고머화는 0°C 이상, 또는 40°C 이상, 또는 50°C 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이는 100kPa 이상, 또는 1000kPa 이상, 또는 3000kPa 이상의 압력에서 수행될 수 있다.

[0167] 활성 촉매의 제조는 액체 매체에서 수행될 수 있고, 몇몇 구현예에서, 불활성 액체 매체에서 수행될 수 있다. 상기 액체 매체는 희석된 촉매로 올리고머화가 수행된 동일한 액체 매체일 수 있다.

[0168] 희석 전의 활성 올리고머화 촉매는 희석된 활성 올리고머화 촉매가 올리고머화될 올레핀 화합물과 접촉하는 용기와 동일한 용기에서 제조될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 희석 전 활성 올리고머화 촉매는 올리고머화 촉매가 올리고머화될 올레핀 화합물과 접촉하는 용기와 별개의 용기에서 제조된다.

[0169] 크롬 공급원과 결합 화합물이 조합되어 임의의 적절한 몰비를 제공할 수 있으며, 몇몇 구현예에서, 크롬 대 리간드 화합물의 몰비가 약 0.01:100 내지 10000:1, 또는 약 0.1:1 내지 10:1이다.

[0170] 아연은 크롬에 대해 임의의 로딩으로 사용될 수 있으며, 몇몇 구현예에서, 1 내지 10000, 또는 10 내지 1000, 또는 50 내지 450의 로딩으로 사용될 수 있다. 아연은 임의의 농도의 원액으로 사용될 수 있고, 반응기에서 인시츄 농도가 0.0001 mmol/L 내지 1 mol/L, 또는 0.001 mmol/L 내지 0.1 mol/L, 또는 0.01 mmol/L 내지 0.01 mol/L일 수 있다.

[0171] 아연 화합물은 활성화 절차 중 임의의 단계에서 첨가될 수 있으며, 몇몇 구현예에서, 아연 화합물은 반응기에 직접 첨가된다. 아연은 트리알킬알루미늄과 혼합된 원액으로 사용될 수 있다.

[0172] 비금속 산소 함유 첨가제는 크롬에 대해 임의의 로딩으로 사용될 수 있고,  $10^6 \text{ g/g Cr}$  생산성 당 크롬 공급원에서의 크롬의 몰량에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 몰량의 비가 0.01 내지 400, 또는 0.01 내지 200, 또는 0.01 내지 100, 또는 0.1 내지 50, 또는 0.1 내지 20, 또는 0.2 내지 10이다.

[0173] 비금속 산소 함유 첨가제는 반응 중 임의의 단계에 첨가될 수 있고, 몇몇 구현예에서, 반응 중 연속적으로 반응기에 직접 첨가된다. 비금속 산소 함유 첨가제의 양은 반응 중 달라질 수 있다. 가스인 경우, 비금속 산소 함유 첨가제는 올레핀 화합물도 가스인 경우, 올레핀 화합물과의 가스 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0174] 또한, 상기 공정은 1종 이상의 상이한 크롬 공급원과 1종 이상의 상이한 결합 화합물을 조합하는 단계를 포함할 수 있다.

[0175] 또한, 본 발명에 따르면, 올리고머화 촉매 또는 이의 개별적 성분들은 이를 지지체 재료, 예를 들어, 실리카, 알루미나, MgCl<sub>2</sub>, 지르코니아, 인공 헥토라이트 또는 스멕토라이트 점토, 예를 들어, Laponite<sup>TM</sup> RD 또는 이들의 혼합물상에, 또는 중합체, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 또는 폴리(아미노스티렌)상에 지지시킴으로써 고정화될 수 있다. 상기 촉매는 지지체 재료의 존재하에서 인시츄로 형성될 수 있거나, 상기 지지체는 동시에 또는 순차적으로, 1종 이상의 촉매 성분 또는 올리고머화 촉매와 예비 함침 또는 예비 혼합될 수 있다. 몇몇 경우에, 상기 지지체 재료는 또한, 활성화제 성분으로서 작용할 수 있다. 또한, 이러한 접근법은 재사용을 위해 반응 혼합물로부터 촉매를 용이하게 회수하게 할 것이다.

[0176] 본 발명은 단지 예시로서 하기 비제한적인 실시예를 참조하여 기술될 것이다.

#### [0177] 실시예

[0178] 각각의 실시예에서, 하기의 대표적인 반응 절차의 하나를 사용하였으며, 하기로부터 분명해질 것이다.

[0179] 배치 조건하에서 보레이트 또는 알루미네이트 활성화제 및 트리알킬알루미늄 공활성화제를 사용한 올리고머화 반응의 대표적인 절차

[0180] 300 mL 또는 1.2 L 스테인리스 스틸 반응기를 30분 간 진공하에서 120°C로 가열하였고, 60°C로 냉각하였으며, Ar로 백필링(back-filled)하였다. 상기 반응기를 용매로 충전하였고, 아연 화합물이 사용되는 경우, 아연 화합물로 충전하였다.

[0181] 이후, 별도로, (원액으로서) TEA 활성화제염을 크롬 공급원 및 비스(디아릴포스파닐)아민 리간드의 교반된 용액에 이어서 첨가하였다. 이 활성화 용액을 반응기에 첨가하였으며, 상기 반응기를 비금속 산소 함유 첨가제를 함유하는 에틸렌을 포함하는 가스 혼합물로 50 bar로 가압하였다. 반응 압력을 유량계를 통해 모니터링되는 에틸렌의 첨가를 통해 일정하게 유지시켰다. 에틸렌 흡수(uptake)의 중단 후, 가스 공급을 폐쇄하였고, 반응기를 0°C로 냉각하였다. 과량의 에틸렌을 빼내고, 반응기 내용물들을 1000 μL의 노난(GC 내부 표준), MeOH 및 10% HCl(수용액)으로 이어서 처리하였다. 유기상의 샘플을 GC-FID 분석을 위해 취하였다. 형성된 고체를 수집하였고, 10% HCl(수용액) 및 EtOH로 반복하여 세척하였으며 밤새 건조시키고 칭량하였다.

[0182] 배치 조건하에서 개질된 메틸알루미녹산 활성화제를 사용한 올리고머화 반응의 대표적인 절차

[0183] 300 mL 또는 1.2 L 스테인리스 스틸 반응기를 30분 간 진공하에서 120°C로 가열하였고, 60°C로 냉각하였으며, Ar로 백필링하였다. 상기 반응기를 용매로 충전하였고, 아연 화합물이 사용되는 경우, 아연 화합물로 충전하였다.

[0184] 별도로, (원액으로서) 개질된 메틸알루미녹산을 크롬 공급원 및 비스(디아릴포스파닐)아민 리간드의 교반된 용액에 첨가하였다. 이 활성화 용액을 반응기에 첨가하였으며, 상기 반응기를 비금속 산소 함유 첨가제를 함유하는 에틸렌을 포함하는 가스 혼합물로 50 bar로 가압하였다. 반응 압력을 유량계를 통해 모니터링되는 에틸렌 첨가제의 첨가를 통해 일정하게 유지시켰다. 에틸렌 흡수의 중단 후, 가스 공급을 폐쇄하였고, 반응기를 0°C로 냉각하였다. 과량의 에틸렌을 빼내고, 반응기 내용물들을 1000 μL의 노난(GC 내부 표준), MeOH 및 10% HCl(수용액)으로 이어서 처리하였다. 유기상의 샘플을 GC-FID 분석을 위해 취하였다. 형성된 고체를 수집하였고, 10% HCl(수용액) 및 EtOH로 반복하여 세척하였으며 밤새 건조시키고 칭량하였다.

[0185] 연속적 운전 조건하에서 올리고머화 반응의 대표적인 절차

[0186] 5 또는 300 L 반응기 시스템을 상술한 바와 유사한 배치 절차를 사용하여 초기에 시작하였다. 이후에, 반응기를 활성 촉매 용액과 에틸렌/첨가제 공급물의 일정한 첨가를 통해 연속적으로 운전시켰다. 반응기의 연속적 배출을 사용하여 안정한 내부 유체 수준을 보장하였다.

#### [0187] 실시예 1

[0188] 표 1은 트리에틸알루미늄-테트라카이스(페플루오로-tert-부톡시)알루미네이트 올리고머화 촉매가 사용되는 경우,  $10^6$  g/g Cr 생산성 당 크롬에 대한 비금속 산소 함유 첨가제(산소)의 몰 당량의 비(이하, "비금속 산소 함유 첨가제 비" 또는 "비"로 지칭한다)가 0.37에서 0.95로 증가함에 따라, 중합체 형성이 1.0 내지 0.1 중량%로 10배 감소하는 것을 보인다. 상기 비가 0.95에서 추가로 증가함에 따라, 형성된 중합체량은 증가하나, 6.72의 비금속 산소 함유 첨가제 비에서 상대적으로 천천히 0.3 중량%에 도달한다. 이는 중합체 형성에 대한 비금속 산소 함유 첨가제 비에서의 최적값을 두드러지게 하며, 이는 최소화되는 것이 바람직하다. 최대화되는 것이 바람직한 활성에 대하여, 비금속 산소 함유 첨가제 비에 따라 최대치까지 증가한 후 다시 감소한다(항목 T1-3, 비금속

산소 함유 첨가제 비 2.86 참조).

#### [0189] 실시예 2

표 2는 표 1과 유사한 형태를 두드리지게 하나, 더욱 낮은 촉매 로딩에서, 중합체 형성과 활성 모두가 0.90의 비금속 산소 함유 첨가제 비에서 최적의 성능이다(항목 T2-2).

#### [0191] 실시예 3

표 3은 트리에틸알루미늄-테트라카스(페플루오로페닐)보레이트 촉매에 대한 데이터를 나타내며, 촉매 수명(생산성)의 평가도 가능한 보다 큰 용기에서 촉매로부터 수득되었다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 0.2에서 3.1로 증가되며, 0.6 내지 2.8에서 최대 활성이 발생하고, 0.8에서 중합체가 최소이다. 촉매 수명 최대값이 0.8 내지 1.3의 비금속 산소 함유 첨가제에서 발생한다.

#### [0193] 실시예 4

표 4는 크롬 촉매 로딩이 일정한 크기의 반응기에서 낮아짐에 따른 비금속 산소 함유 첨가제의 투여량의 최적화를 나타낸다. 항목 T4-1는 비교를 위해,  $1.25 \mu\text{mol}$  작동을 보여주며; 이러한 작동의 경우, 6M g/g Cr의 생산성은 오토클레이브의 충전을 나타낸다. 크롬 촉매 로딩이  $0.5 \mu\text{mol}$ 로 낮아지나 투여된 산소의 수준이 동일(0.33 ppm)한 경우, 비금속 산소 함유 첨가제 비는 결과적으로 증가하며, 활성은 감소하고 촉매는 오토클레이브를 충전하지 못한다(항목 T4-2). 산소 투여량을 조정하여 비금속 산소 함유 첨가제 비를 이에 따라 감소시킴에 따라, 활성 및 생산성이 회복되고(T4-3), 나아가, 중합체 형성이 낮아진다. 항목 T4-4는 비금속 산소 함유 첨가제 비의 더욱 미세한 조정을 나타내며, 활성에 더욱 유리하다. 항목 T4-5 및 T4-6은 또 다른 크롬 농도의 저하를 나타내며, 두개를 비교하면, T4-5에서 활성 및 생산성이 더욱 높기 때문에, 비금속 산소 함유 첨가제 비가 더욱 명백히 최적화된다. 유사한 경향이 T4-7 및 T4-8에서 관찰되며, T4-7에서 비금속 산소 함유 첨가제 비가 약간 더 높아 더욱 높은 활성 및 생산성과 더 낮은 중합체를 제공한다.

#### [0195] 실시예 5

표 5는 인에서 오르쏘-알킬 치환된 페닐 고리를 갖는 비스(포스파닐)아민에 대한 데이터를 나타낸다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가됨에 따라 활성 및 생산성이 증가하는 반면, 중합체 수준은 감소한다.

#### [0197]

#### [0198] 실시예 6

표 6은 메틸알루미늄산 촉매 시스템에 대한 데이터를 나타내며, 또한, 여기에서도 생산성, 활성 및 중합체에 대해 최적의 비금속 산소 함유 첨가제 비가 존재하며, 이러한 비가 트리에틸알루미늄-테트라카스(페플루오로페닐)보레이트 및 트리에틸알루미늄-테트라카스(페플루오로-tert-부톡시)알루미네이트 촉매에서 요구된 것과 매우 유사하다는 것을 보여준다. 0.4의 초기 비금속 산소 함유 첨가제 비로부터 1.1 내지 4.2의 범위로 증가하는 경우, 모든 측면에서 눈에 띄는 향상이 발생한다.

#### [0200]

#### 실시예 7

표 7은 트리에틸알루미늄-테트라카스(페플루오로페닐)보레이트 촉매의 상이한 변형, 즉, 트리옥틸암모늄 테트라카스(페플루오로페닐)보레이트에 대한 데이터를 나타내고, 실제 동일한 경향이 다시 나타난다. 활성 및 생산성이 1.2-1.3의 비금속 산소 함유 첨가제 비에서 최대치를 나타내는 반면, 비금속 산소 함유 첨가제 비가 초기에 0.4에서 0.9로 증가하는 경우 중합체는 급격한 감소(2.0 중량%에서 0.5 중량%)를 나타낸 후, 점진적인 감소를 나타내며, 이후 증가하고, 3.2의 비금속 산소 함유 첨가제 비에서 최소값을 나타낸다.

**[0202] 실시예 8**

표 8은 트리에틸알루미늄-테트라키스(페플루오로페닐)보레이트에 대한 추가 데이터를 나타내며, 1.1-1.2의 비금속 산소 함유 첨가제 비에서 성능의 명백한 최대치를 나타낸다. 이러한 범위의 위 또는 아래에서 활성 및 생산성이 모두 감소하는 반면, 중합체 형성이 증가한다.

**[0204] 실시예 9**

표 9는 비금속 산소 함유 첨가제 (이 경우 산소)를 순수 성분으로서 반응기 헤드 스페이스로의 직접 첨가를 나타내며, 실시예 8에서 사용된 것과 같은 촉매 시스템을 사용한다. 나타난 바와 같이, 생산성 및 활성에 대하여 명백한 최대치가 존재하는 반면, 중합체 형성에서의 최소값이 동일한 지점에서 발생한다.

**[0206] 실시예 10**

표 10은 비금속 산소 함유 첨가제 (이 경우, 아산화질소)의 첨가를 나타내며, 실시예 8과 동일한 촉매 시스템을 사용한다. 이는 비금속 산소 함유 첨가제 비가 0.20-0.30인 경우, 생산성과 활성에 대하여 명백한 최대치가 존재하는 반면, 중합체 형성이 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가함에 따라 꾸준히 감소한다는 것을 두드러지게 한다.

**[0208] 실시예 11**

표 11은 질소에서 사이클로알킬 치환기를 갖는 비스(포스파닐)아민 리간드를 사용하고 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산소(dioxygen)를 사용하는 촉매 반응에 대한 데이터를 나타낸다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가함에 따라, 활성은 증가하다가, 이후 감소하며, 따라서 명백한 최적의 최대치가 나타나는 반면, 중합체 수준은 감소한다.

**[0210] 실시예 12**

표 12는 질소에 아릴 치환기를 갖는 비스(포스파닐)아민 리간드를 사용하고 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산소를 사용하는 촉매 반응에 대한 데이터를 나타낸다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가함에 따라, 활성 및 생산성이 증가하다가 이후 감소하고, 따라서 명백한 최적의 최대치가 나타나는 반면, 중합체 수준은 감소한다.

**[0212] 실시예 13**

표 13은 인에서 페닐 고리의 오르쏘-위치에서 극성기(구체적으로, 불소 치환기)를 갖는 비스(포스파닐)아민 리간드를 사용하고 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산소를 사용하는 촉매 반응에 대한 데이터를 나타낸다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가함에 따라, 활성 및 생산성이 증가하다가 이후 감소하고, 이에 따라 명백한 최적의 최대치가 나타나는 반면, 중합체 수준은 감소한다.

**[0214] 실시예 14**

표 14는 질소에서 알케닐 치환기를 갖는 비스(포스파닐)아민 리간드를 사용하고 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산소를 사용하는 촉매 반응에 대한 데이터를 나타낸다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가함에 따라, 활성 및 생산성이 증가하다가 이후 감소하고, 따라서 명백한 최적의 최대치가 나타나는 반면, 중합체 수준은 감소하다가 이후 다시 증가하여, 마찬가지로 명백한 최적값을 나타낸다.

**[0216] 실시예 15**

[0217] 표 15는 질소에서 에테르 치환기를 갖는 비스(포스파닐)아민 리간드를 사용하고 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산소를 사용하는 촉매 반응에 대한 데이터를 나타낸다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가함에 따라, 활성 및 생산성이 증가하다가 이후 감소하고, 따라서 명백한 최적의 최대치가 나타나는 반면, 중합체 수준은 감소하다가 이후 다시 증가하여, 마찬가지로 명백한 최적값을 나타낸다.

#### 실시예 16

[0219] 표 16은 N,N'-디(포스파닐)하이드라진 리간드를 사용하고 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산소를 사용하는 촉매 반응에 대한 데이터를 나타낸다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가함에 따라, 활성 및 생산성이 증가하다가 이후 감소하고, 따라서 명백한 최적의 최대치가 나타나는 반면, 중합체 수준은 감소한다.

#### 실시예 17

[0221] 표 17은 인에서 페닐 고리의 오르쏘 위치에서 극성기(구체적으로 메톡시 치환기)를 갖는 비스(포스파닐)아민 리간드를 사용하고 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산소를 사용하는 촉매 반응에 대한 데이터를 나타낸다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가함에 따라, 활성 및 생산성이 증가하다가 이후 감소하고, 따라서 명백한 최적의 최대치가 나타나는 반면, 중합체 수준은 초기에 일정하게 유지되고, 이후 활성의 최대치를 통과하면 증가한다.

#### 실시예 18

[0223] 표 18은 P-N-P-N-H 골격(WO 2009/006979, WO 2009/068157, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 1167-1171 및 Chem. Eur. J. 2011, 17, 6935-6938에 기술된 바와 같음), 구체적으로, 테트라옥틸암모늄 클로라이드와 트리에틸알루미늄과 조합된 (디페닐포스파닐)(페닐(이소프로필아미노)포스파닐)(이소프로필)아민을 사용하고 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산소를 사용하는 촉매 반응에 대한 데이터를 나타낸다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가함에 따라, 활성 및 생산성이 36.2의 비금속 산소 함유 첨가제 비에서 최대값으로 증가하며, 이후 감소한다. 중합체 형성은 비금속 산소 함유 첨가제 비가 36.2일 때까지 거의 일정하게 유지되며, 여기서, 중합체 형성이 약간 증가하나, 이 지점을 통과하면, 중합체 형성은 398.9에서 3.0 중량%로 더 증가한다.

#### 실시예 19

[0225] 표 19는 P-N-P-N-H 골격(WO 2009/006979, WO 2009/068157, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 1167-1171 및 Chem. Eur. J. 2011, 17, 6935-6938에 기술된 바와 같음), 구체적으로, 실시예 18에서와 같은 활성화 대신, 트리에틸알루미늄 및 디(옥타데실)메틸암모늄 테트라카이스(페플루오로페닐)보레이트와 조합되어 활성화된 (디페닐포스파닐)(페닐(이소프로필아미노)포스파닐)(이소프로필)아민을 사용하고 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산소를 사용하는 촉매 반응에 대한 데이터를 나타낸다. 비금속 산소 함유 첨가제 비가 증가함에 따라, 활성 및 생산성이 다시 증가하다가 이후 감소하는 반면, 중합체 형성은 감소하다가 이후 증가하며, 명백한 최적 수치를 나타낸다.

#### 실시예 20

[0227] 표 20은 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산화황(SO<sub>2</sub>)을 사용하는 것에 대한 데이터를 나타낸다. 이산화황의 수준이 꾸준히 증가함에 따라 활성 및 생산성이 정점에 도달하고, 이후 감소하는 반면, 중합체는 대체적으로 양이 꾸준히 감소하는 것으로 나타내는 것이 관찰된다.

#### 실시예 21

[0229] 표 21은 P-N-C=N 리간드 골격 (WO 2011/082192 A1 및 ACS Catal., 2012, 2, 2452-2455에 기술된 바와 같음), 구체적으로 크롬 트리클로라이드와의 착체로서, 1-(2,6-디메틸페닐)-2-((4-메틸페닐)메틸렌)-3-(디페닐포스파닐)-1,3-디아자-1-프로펜을 사용하고 비금속 산소 함유 첨가제로서 이산소를 사용하는 촉매 반응에 대한 데이터를 나타낸다. 본 명세서에서의 다른 실시예와 동

일한 경향이 관찰되며, 즉, 비금속 산소 함유 첨가제 비가 꾸준히 증가함에 따라, 활성 및 생산성이 최대치까지 증가하다가 이후 다시 감소하는 반면, 중합체는 최소치로 감소하고 이후 다시 증가한다.

#### [0230] 실시예 22

표 22는 크롬 촉매의 연속적 모드 운전으로부터의 데이터를 나타내며, 여기서, 비금속 산소 함유 첨가제 비는 44.6에서 5.1로 점차 감소된다. 보여지는 바와 같이, 활성 및 생산성에서 동반적 증가가 발생한다.

#### [0232] 실시예 23 및 24

표 23 및 24는 실시예 11과 유사한 조건하에서 크롬 촉매의 연속적 모드 운전을 나타내지만, 더욱 낮은 비금속 산소 함유 첨가제 비(약 2.1 내지 2.2)를 사용하며, 이는 더욱 양호한 활성 및 생산성을 제공한다.

#### [0234] 실시예 25

표 25는 크롬 촉매의 연속적 운전 작동을 나타내며, 여기서, 산소 함유 첨가제 비가 0에서 출발하고, 이후 0.2, 0.3 및 1.5로 단계적으로 증가하며, 각각의 경우에 활성 및 생산성에서 단계적 향상을 제공한다.

#### [0236] 실시예 26 및 27

표 26은 실시예 25와 유사한 작동을 나타내나, 0에서 시작하여 1.0, 2.6 및 4.2로의 단계적인 증가를 가진다. 보여지는 바와 같이, 활성 및 생산성에 대한 최대값이 1.0의 비금속 산소 함유 첨가제 비에서 발생하며, 표 14 와 함께, 이러한 조건 하에서 약 1.0 내지 1.5의 최적 범위를 두드러지게 한다. 또한, 표 27은 크롬 촉매에 대한 연속적 모드 운전 데이터를 나타내며, 비금속 산소 함유 첨가제 비에 대한 활성 및 생산성의 민감도를 추가로 두드러지게 하며, 이러한 파라미터들은 비금속 산소 함유 첨가제 비의 변화에 대응하여 지속적으로 변화한다.

[0238] 이러한 실시예 1 내지 27은 비금속 산소 함유 첨가제가 산소 또는 아산화질소 또는 이산화황인 경우, 촉매 반응에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 이점을 나타낸다.

[0239] 이러한 실시예 1 내지 27은 일정한 범위의 PNP 리간드, 구체적으로, 비스(디페닐포스파닐)(1-메틸부틸)아민, 비스(디페닐포스파닐)(1-메틸헵틸)아민, 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸헵틸)아민, 비스(디(2-에틸-페닐)포스파닐)(도데실)아민, 비스(디페닐포스파닐)(사이클로헥실)아민, 비스(디페닐포스파닐)(페닐)아민, 비스(디페닐포스파닐)(3-이소프로포시프로필)아민, 비스(디페닐포스파닐)(3,7-디메틸-2,6-옥타디에닐)아민, 비스(디{오르쏘-메톡시페닐}포스파닐)(메틸)아민 및 (디{오르쏘-플루오로페닐}포스파닐)(디페닐포스파닐)(이소프로필)아민을 사용하는 촉매 반응에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 이점을 나타낸다. 이러한 리간드들은 이러한 리간드 골격의 다수의 순열(permutations), 구체적으로 인에서 방향족, 알킬 치환된 방향족 및 극성 치환된 방향족 기와 함께, 질소에서 n-알킬, 분지형 알킬, 사이클릭 알킬, 아릴, 불포화된 하이드로카빌(알케닐) 및 에테르기를 실증한다.

[0240] 이러한 실시예 1 내지 27은 일정한 범위의 비 PNP(non-PNP) 리간드, 구체적으로, 하이드라진계 리간드 골격(P-N-N-P), P-N-P-N-H 골격(WO 2009/006979, WO 2009/068157, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 1167-1171 및 Chem. Eur. J. 2011, 17, 6935-6938에 기술된 바와 같음), 및 P-N-C=N 골격(WO 2011/082192 A1 및 ACS Catal., 2012, 2, 2452-2455에 기술된 바와 같음)를 사용하는 촉매 반응에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 이점을 나타낸다.

[0241] 이러한 실시예 1 내지 27은 일정한 범위의 활성화제 패키지, 구체적으로, 트리에틸알루미늄-트리틸 테트라카스(페플루오로-tert-부톡시)알루미네이트, 트리에틸알루미늄-디옥타데실메틸암모늄 테트라카스(페플루오로페닐)보레이트, 트리에틸알루미늄-트리옥틸암모늄 테트라카스(페플루오로페닐)보레이트, 개질된 메틸알루미녹산-3A 및 개질된 메틸알루미녹산-20을 사용하는 촉매 반응에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 이점을 나타낸다.

[0242] 이러한 실시예 1 내지 27은 일정한 범위의 용매, 구체적으로, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 클로로벤젠 및

2,2,4-트리메틸펜탄을 사용하는 촉매 반응에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 이점을 나타낸다.

[0243] 이러한 실시예 1 내지 27은 150 mL 내지 300 L 부피의 반응기 용기의 배치 또는 연속적 운전 조건하에서, 촉매 반응에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 이점을 나타낸다.

[0244] 이러한 실시예 1 내지 27은 일정한 범위의 크롬 공급원, 구체적으로, 크롬(III)아세틸아세토네이트, 크롬(III)-2-에틸헥사노에이트 및 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트)크롬(III)을 사용하는 촉매 반응에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 이점을 나타낸다.

[0245] 이러한 실시예 1 내지 27은 수소(H<sub>2</sub>)의 존재 및 부존재 둘 다에서 촉매 반응에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 이점을 나타낸다.

[0246] 이러한 실시예 1 내지 27은 디알킬 아연의 존재 및 부존재 둘 다에서 촉매 반응에 대한 비금속 산소 함유 첨가제의 이점을 나타낸다.

[0247] [표 1]

트리에틸알루미늄-테트라카스(퍼플루오로-tert-부톡시)알루미네이트 및 질소에 분자형 알킬 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용한 촉매로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr {μmol}	에텐 중 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {중량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {중량%}	C <sub>10-14</sub> {중량%}	C <sub>15+</sub> {중량%}	PE
T1-1	2.5	0.14	0.37	47.8	591,425	742,375	23.1 (83.1)	65.9 (99.5)	7.4	2.6	1.0
T1-2	2.5	0.45	0.95	14.0	733,316	3,142,782	21.9 (81.2)	66.1 (99.4)	8.8	2.3	0.1
T1-3	2.5	1.45	2.86	10.5	766,482	4,379,900	23.5 (82.1)	64.6 (99.4)	8.6	2.1	0.2
T1-4	2.5	1.5	3.32	14.3	703,081	2,812,322	22.7 (82.4)	66.0 (99.4)	8.5	2.0	0.2
T1-5	2.5	3.15	6.72	13.9	704,916	2,389,545	23.6 (83.0)	65.4 (99.4)	8.3	1.8	0.3
T1-6	5.0	10.08	22.43	12.8	308,197	1,456,048	26.5 (85.6)	62.5 (99.5)	8.8	1.4	0.3

일반 조건: Cr(acac)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1-메틸부틸)아민; 1.2 당량의 [Ph<sub>3</sub>C][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]; 150 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 50 bar 에텐; 60 °C; 70 mL PhCl; 300 mL 오토클레이브

Prod: 생산성

[0248]

[0249] [표 2]

트리에틸알루미늄-테트라카스(퍼플루오로-tert-부ток시)알루미네이트 및 질소에 분자형 알킬 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용한 촉매로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr {μmol}	에텐 중 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {중량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {중량%}	C <sub>10-14</sub> {중량%}	C <sub>15+</sub> {중량%}	PE
T2-1	1.25	0.33	0.71	10.3	1,407,796	6,497,519	23.7 (83.2)	64.9 (99.4)	8.2	2.4	0.5
T2-2	1.25	0.45	0.90	10.8	1,446,885	6,677,931	22.5 (81.6)	65.0 (99.4)	8.8	2.9	0.3
T2-3	1.25	1.45	3.64	13.3	1,191,758	4,673,562	22.1 (81.8)	67.2 (99.5)	7.4	2.5	0.5

일반 조건 : Cr(Bu<sub>2</sub>acac)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1-메틸헵틸)아민; 1.2 당량의 [Ph<sub>3</sub>C][Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]; 150 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 50 bar 에텐; 60°C; 70 mL PhCl; 300 mL 오토클레이브.

[0250]

[0251]

[표 3]

트리에틸알루미늄-테트라카스(페플루오로페닐)보레이트 및 질소에 분자형 알킬 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용한 촉매로 배지 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu\text{mol}$ }	에텐 중 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {중량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {중량%}	C <sub>10-14</sub> {중량%}	C <sub>15+</sub> {중량%}	PE
T3-1	1.25	0.06	0.2	218	1,360,772	4,898,778	20.8 (79.7)	68.2 (99.2)	7.8	2.3	2.1
T3-2	1.25	0.10	0.3	112	3,062,700	5,717,040	21.4 (80.8)	65.2 (99.2)	9.9	2.7	0.9
T3-3	1.25	0.16	0.4	95.1	3,812,730	6,043,177	20.1 (78.6)	66.9 (99.2)	9.9	2.1	0.7
T3-4	1.25	0.26	0.6	80.9	4,842,694	6,529,565	21.3 (80.0)	65.2 (98.7)	10.4	2.3	0.6
T3-5	1.25	0.35	0.8	73	5,126,774	6,237,576	22.3 (81.6)	64.6 (99.2)	10.2	2.1	0.3
T3-6	1.25	0.56	1.3	65	5,596,370	6,062,734	20.9 (80.1)	66.4 (99.2)	10.2	1.9	0.4
T3-7	1.25	1.22	2.8	119	3,492,790	6,927,368	20.9 (80.2)	64.3 (99.1)	12.1	2	0.8
T3-8	1.25	1.25	3.1	165	2,293,597	6,307,390	21.0 (80.5)	64.8 (99.2)	11.5	2.3	1.2

일반 조건 : Cr(*Bu*<sub>2</sub>acac)<sub>3</sub>; 1.2 eq 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1-메틸헵틸)아민; 1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];

420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 50 bar 에텐 ; 60°C; 200 mL 사이클로헥산; 1.2 L rig.

[0252]

[표 4]

트리에틸알루미늄-테트라카스(페플루오로페닐)보레이트 및 질소에 분자형 알킬 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용한 촉매로 배지 운전 사량체화 촉매 반응에 대한 이산소의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가.

다양한 양의 Cr으로 하는 촉매 수명 연구

항목	Cr { $\mu\text{mol}$ }	에텐 중 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {중량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {중량%}	C <sub>10-14</sub> {중량%}	C <sub>15+</sub> {중량%}	PE
T4-1	1.25	0.33	0.77	75	6,544,292	5,214,575	21.3 (80.3)	66.5 (99.4)	9.4	2.0	0.6
T4-2	0.5	0.33	1.13	168	6,610,651	2,360,947	23.3 (83.0)	67.3 (99.5)	7.1	1.6	0.4
T4-3	0.5	0.22	0.44	254	14,765,518	3,489,291	22.1 (81.7)	66.6 (99.5)	8.9	1.6	0.2
T4-4 <sup>a</sup>	0.61	0.22	0.53	161	12,344,531	4,609,035	21.9 (81.1)	65.4 (99.1)	10.1	1.7	0.4
T4-5 <sup>a</sup>	0.3	0.18	0.34	443	15,553,564	2,105,152	20.5 (80.4)	67.2 (99.2)	9.8	1.8	0.2
T4-6 <sup>a</sup>	0.22	0.18	0.72	368	10,066,616	1,640,850	20.9 (80.4)	69.7 (99.3)	7.2	1.4	0.2
T4-7 <sup>a</sup>	0.15	0.16	0.61	411	10,957,498	1,598,079	20.9 (80.5)	70.2 (99.3)	6.7	1.4	0.1
T4-8 <sup>a</sup>	0.15	0.14	0.71	414	6,138,542	889,000	21.7 (81.2)	71.0 (99.3)	5.3	1.1	0.5

일반 조건 : Cr(*Bu*<sub>2</sub>acac)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1-메틸헵틸)아민; 7.4 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];

420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 50 bar 에텐 ; 60°C; 200 mL PhCl, 1.2 L 오토클레이브. PhCl 대신 <sup>a</sup> 200 mL 2,2,4-트리메틸펜탄.

[0254]

[0255]

[표 5]

트리에틸알루미늄-테트라카이스(퍼플루오로페닐)보레이트 촉매와 인에서 폐닐 고리 상의 비극성 오르쏘-치환기 및 질소에서 선형 알킬(n-알킬) 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용한 촉매로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) ( $10^6$ Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {중량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {중량%}	C <sub>10-14</sub> {중량%}	C <sub>15+</sub> {중량%}	PE
T5-1	1.25	1.06	5.0	145	554,187	229,34 5	83.4 (99.2)	14.9 (99.0)	0.7	0.9	15.2
T5-2	1.25	3.15	13.3	121	577,964	287,78 3	83.2 (99.3)	14.7 (99.2)	1.4	0.6	14.8
T5-3	1.25	8.53	36.3	118	588,135	297,87 4	82.9 (99.2)	14.8 (99.2)	1.4	0.7	10.5

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디(2-에틸-페닐)포스파닐)(도데실)아민; 7.4 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];

50 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 50 bar 에텐 ; 60°C; 70mL사이클로헥산, 300mL 오토클레이브.

[0256]

[0257]

메틸알루미늄 및 질소에 분지형 알킬 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용한 촉매로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) ( $10^6$ Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {중량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {중량%}	C <sub>10-14</sub> {중량%}	C <sub>15+</sub> {중량%}	PE
T6-1	2.5	0.15	0.4	77	738,499	575,454	27.2 (86.4)	60.9 (99.5)	8.5	1.0	1.7
T6-2	2.5	0.15	0.5	45	509,733	679,644	25.5 (86.3)	63.6 (99.5)	8.4	1.1	1.0
T6-3	2.5	0.45	1.1	35	788,236	1,351,263	24.9 (86.1)	62.9 (99.5)	10.2	1.0	0.7
T6-4	2.5	0.45	1.2	37	771,398	1,266,317	25.3 (86.1)	63.1 (99.5)	9.6	1.0	0.7
T6-5	2.5	0.45	1.2	33	759,381	1,387,701	26.1 (87.0)	62.4 (99.5)	9.1	0.9	0.4
T6-6	2.5	0.45	1.2	36	741,202	1,245,136	27.0 (87.6)	61.2 (99.5)	10.0	0.9	0.5
T6-7	2.5	1.45	4.2	29	707,819	1,464,452	26.1 (87.0)	62.9 (99.5)	8.8	0.9	0.3

일반 조건: Cr(acac)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸프로필)아민; 480 당량의 개질된 메틸알루미늄-3A;

45 bar 에텐 ; 60°C; 100 mL 2,2,4-트리메틸펜탄 , 450mL 오토클레이브.

[0258]

[0259]

[ 표 7 ]

트리에틸알루미늄-테트라카스(페플루오로페닐)보레이트를 사용하고, 암모늄 양이온이 트리옥틸암모늄인 촉매로 배치 운전  
사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu\text{mol}$ }	에텐 총 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}	C <sub>10-14</sub> {총량%}	C <sub>15+</sub> {총량%}	PE {총량%}
							C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}			
T7-1	1.25	0.14	0.4	140	1,906,978	817,276	32.1 (89.9)	59.7 (99.6)	7.1	0.8	2.0
T7-2	1.25	0.4	0.9	210	4,821,373	1,380,383	33.5 (90.9)	55.6 (99.5)	10.0	0.7	0.5
T7-3	1.25	0.5	1.2	155	5,518,510	2,137,806	34.3 (91.2)	53.7 (99.5)	11.0	0.7	0.4
T7-4	1.25	0.6	1.3	113	4,432,616	2,354,491	34.9 (91.6)	53.7 (99.6)	10.6	0.6	0.3
T7-5	1.25	1.3	3.2	132	3,331,635	1,518,021	35.0 (91.4)	54.1 (99.6)	10.1	0.6	0.2
T7-6	1.25	4.1	34.9	73	312,974	258,775	37.3 (41.3)	57.2 (99.3)	4.5	0.7	0.4
T7-7	1.25	9.3	55.3	137	380,359	166,763	41.3 (92.8)	52.6 (99.4)	4.9	0.9	0.8

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸헵틸)아민; 1.2 당량의 [Oct<sub>3</sub>NH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];

420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 50 bar 에텐 ; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산, 1.2 L 오토클레이브.

[0260]

[ 표 8 ]

트리에틸알루미늄-테트라카스(페플루오로페닐)보레이트 및 질소에 분자형 알킬 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용한  
촉매로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu\text{mol}$ }	에텐 총 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}	C <sub>10-14</sub> {총량%}	C <sub>15+</sub> {총량%}	PE {총량%}
							C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}			
T8-1	1.25	0.4	1.0	109	5,599,228	3,100,157	33.4 (90.9)	55.2 (99.5)	10.4	0.8	0.6
T8-2	1.25	0.5	1.1	78	5,533,686	4,274,951	34.7 (91.5)	53.9 (99.5)	10.5	0.7	0.3
T8-3	1.25	0.5	1.2	83	5,600,545	4,048,586	34.4 (91.4)	53.4 (99.5)	11.2	0.7	0.3
T8-4	1.25	0.9	1.9	93	4,909,993	3,190,609	35.6 (91.9)	52.7 (99.5)	10.9	0.6	0.4

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸헵틸)아민; 1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];

420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 50 bar 에텐 ; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산, 1.2 L 오토클레이브.

[0262]

[ 표 9 ]

트리에틸알루미늄-테트라카스(페플루오로페닐)보레이트 촉매로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 - 순수  
이산소의 반응기 헤드 스페이스로의 첨가. 순수 산소 기체가 시린지를 통해 반응기 헤드 스페이스로 주입됨.

항목	Cr { $\mu\text{mol}$ }	O <sub>2</sub> 첨가 {cm <sup>3</sup> }	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}	C <sub>10-15</sub> {총량%}	PE {총량%}
						C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}		
T9-1	2.5	0	0	255,478	412,779	30.4 (91.9)	53.1 (99.6)	6.0	10.2
T9-2	2.5	0.5	8.6	962,377	4,914,265	33.3 (90.7)	56.7 (99.5)	9.5	0.3
T9-3	2.5	0.5	8.8	943,331	4,851,417	33.3 (91.0)	57.1 (99.5)	8.8	0.6
T9-4	2.5	3.0	170.6	292,632	877,896	40.7 (95.4)	40.1 (99.7)	5.0	14.3

일반 조건: Cr(acac)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(이소프로필)아민; 2.4 당량의 [Ph<sub>3</sub>C][B(Ph')<sub>4</sub>]; 150 당량의 AlEt<sub>3</sub>;

50 bar 에텐 ; 60°C; 100 mL PhCl; 450 mL 오토클레이브.

[0264]

[0265]

[표 10]

트리에틸알루미늄-테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트 촉매로 배지 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산화질소( $N_2O$ )의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 아산화질소( $N_2O$ )의 첨가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 총 $N_2O$ {ppm}	(mol $N_2O$ ) ( $10^6$ Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	$C_6$ (1- $C_6$ ) {중량%}	$C_8$ (1- $C_8$ ) {중량%}	$C_{10-14}$ {중량%}	$C_{15+}$ {중량%}	PE
T10-1	1.25	0.16	0.23	147	6,199,021	2,534,811	31.7 (90.4)	56.5 (99.3)	10.5	1.0	1.10
T10-2	1.25	0.21	0.30	94	6,040,887	3,840,903	32.5 (90.8)	55.7 (99.3)	10.7	0.9	0.52
T10-3	1.25	0.25	0.42	100	6,112,754	3,653,040	32.5 (90.9)	55.3 (99.5)	11.0	1.0	0.32
T10-4	1.25	0.61	0.97	125	6,852,202	3,279,437	33.2 (91.4)	51.3 (99.5)	13.9	1.4	0.24
T10-5	1.25	1.32	2.28	122	5,728,907	2,817,495	36.3 (92.4)	47.3 (99.4)	14.8	1.4	0.26
T10-6	1.25	4.48	7.01	80	2,710,966	2,041,732	37.8 (92.9)	47.4 (99.4)	13.6	1.0	0.14
T10-7	1.25	9.80	17.9	70	1,522,024	1,310,208	45.1 (94.2)	43.1 (99.3)	10.7	1.0	0.08
T10-8	1.25	24.90	40.5	61	719,201	706,253	47.7 (94.6)	42.1 (99.0)	9.6	0.3	0.06

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸헵틸)아민; 1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];

420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 50 bar 에텐 ; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산 ; 1.2 L 오토클레이브.

[0266]

[표 11]

트리에틸알루미늄-테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트 촉매 및 질소에 사이클로알킬 치환기를 갖는 PNP 리간드로 배지 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 총 $O_2$ {ppm}	(mol $O_2$ ) (mol Cr) <sup>-1</sup> ( $10^6$ Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	$C_6$ (1- $C_6$ ) {중량%}	$C_8$ (1- $C_8$ ) {중량%}	$C_{10-14}$ {중량%}	$C_{15+}$ {중량%}	PE
T11-1	1.25	0.14	0.4	142	3,257,163	1,357,943	22.9 (82.0)	66.0 (99.2)	8.9	1.8	1.4
T11-2	1.25	0.82	2.4	48	2,759,863	3,483,698	23 (81.7)	65.8 (99.0)	8.7	2.0	0.5
T11-3	1.25	9.1	37.3	155	1,158,509	448,070	24.3 (82.9)	67.9 (99.3)	6.2	1.1	0.5

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(사이클로헥실)아민; 1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];

420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 45 bar 에텐 ; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산 , 1.2 L 오토클레이브.

[0268]

[표 12]

트리에틸알루미늄-테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트 촉매 및 질소에 아릴 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용한 촉매로 배지 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 - 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 총 $O_2$ {ppm}	(mol $O_2$ ) (mol Cr) <sup>-1</sup> ( $10^6$ Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	$C_6$ (1- $C_6$ ) {중량%}	$C_8$ (1- $C_8$ ) {중량%}	$C_{10-14}$ {중량%}	$C_{15+}$ {중량%}	PE
T12-1	1.25	0.14	0.6	242.6	1,878,783	464,662	24.6 (65.2)	63.2 (97.6)	6.8	2.7	10.9
T12-2	1.25	1.2	3.0	122.6	2,791,757	1,366,648	24.4 (64.5)	62.9 (97.5)	8.9	2.4	1.9
T12-3	1.25	9.7	65.0	59.3	573,392	580,487	25.8 (65.7)	66.1 (97.8)	4.7	2.0	0.7

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(페닐)아민; 1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; 420 당량의

AlEt<sub>3</sub>, 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 45 bar 에텐 ; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산 , 1.2 L 오토클레이브.

[0270]

[0271]

[표 13]

오르쏘-치환된 폐닐 고리를 갖는 PNP 리간드를 사용한 촉매 및 트리에틸알루미늄-테트라카스(퍼플루오로페닐)보레이트 촉매로 배치 운전 사량체화촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu\text{mol}$ }	에텐 중 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}	C <sub>10-14</sub> {총량%}	C <sub>15+</sub> {총량%}	PE
T13-1	1.25	0.14	0.4	165	2,315,928	843,690	19.1 (91.5)	68.3 (99.4)	7.7	4.5	4.9
T13-2	1.25	0.87	2.3	46	2,860,016	3,760,430	17.9 (90.8)	68.5 (99.2)	8.3	5.0	1.4
T13-3	1.25	7.2	30.1	266	1,871,641	422,970	20.6 (92.0)	68.0 (99.3)	7.4	3.7	1.0

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 (디{오르쏘-플루오로페닐}포스파닐)(디페닐포스파닐)(이소프로필)아민; 1.2 당량의

[C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; 420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 45 bar 에텐; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산, 1.2 L 오토클레이브.

[0272]

[0273]

[표 14]

트리에틸알루미늄-테트라카스(퍼플루오로페닐)보레이트 촉매 및 질소에 알케닐 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용한 촉매로 배치 운전 사량체화촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu\text{mol}$ }	에텐 중 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}	C <sub>10-14</sub> {총량%}	C <sub>15+</sub> {총량%}	PE
T14-1	1.25	0.14	0.5	205	2,326,418	681,568	22.3 (45.2)	62.2 (96.2)	7.1	6.0	5.1
T14-2	1.25	0.92	2.3	75	2,641,089	2,105,386	22.8 (46.5)	62.1 (96.3)	8.6	4.1	0.4
T14-3	1.25	7.5	46.2	147	750,022	306,618	23.5 (48.7)	63.9 (96.6)	6.2	4.3	0.6

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(3,7-디메틸-2,6-옥타디에닐)아민; 1.2 당량의

[C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; 420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 45 bar 에텐; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산, 1.2 L 오토클레이브.

[0274]

[0275]

[표 15]

트리에틸알루미늄-테트라카스(퍼플루오로페닐)보레이트 및 질소에 에테르 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용한 촉매로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu\text{mol}$ }	에텐 중 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}	C <sub>10-14</sub> {총량%}	C <sub>15+</sub> {총량%}	PE
T15-1	1.25	0.14	0.5	163	2,314,421	850,369	20.2 (49.2)	64.9 (96.9)	8.1	5.1	3.3
T15-2	1.25	0.78	2.4	82	2,487,791	1,814,484	20.9 (51.7)	65.3 (97.1)	8.5	3.3	0.2
T15-3	1.25	8.8	116.5	45	237,311	316,181	21.6 (54.6)	69.3 (97.4)	4.5	3.1	0.3

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(3-이소프로포시프로필)아민; 1.2 당량의 [C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];

420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 45 bar 에텐; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산, 1.2 L 오토클레이브.

[0276]

[0277]

[표 16]

트리에틸알루미늄-테트라카스(퍼플루오로페닐)보레이트 및 하이드라진 골격 P<sup>+</sup>P 리간드를 사용한 촉매로 배치 운전  
사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 점가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}	C <sub>10-14</sub> {총량%}	C <sub>15+</sub> {총량%}	PE
T16-1	1.25	0.14	1.4	138	432,020	187,428	59.9 (96.6)	30.6 (99.2)	4.1	2.8	29.6
T16-2	1.25	0.71	6.3	71	643,970	548,319	63.8 (96.6)	31.2 (99.4)	4.3	0.6	1.7
T16-3	1.25	8.9	193.1	41	131,643	194,068	63.7 (96.3)	32.0 (99.1)	3.4	0.6	1.0

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 N-메틸-N-(디페닐포스파닐)-N'-이소펜틸-N'-(디페닐포스파닐)하이드라진  
1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; 420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 45 bar 에텐; 60°C;  
200 mL 메틸사이클로헥산, 1.2 L 오토클레이브.

[0278]

[0279]

[표 17]

오르쏘-치환된 페닐 고리를 갖는 PNP리간드를 사용한 촉매와 MMAO 공촉매로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의  
영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 점가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}	C <sub>10-14</sub> {총량%}	C <sub>15+</sub> {총량%}	PE
T17-1	1.25	0.14	0.4	44	2,424,662	3,336,691	84.6 (99.7)	8.9 (99.9)	6.5	0.0	0.4
T17-2	1.25	0.33	1.0	21	2,472,884	7,179,339	84.7 (99.7)	9.4 (99.8)	5.8	0.0	0.4
T17-3	1.25	9.4	29.6	77	2,389,169	1,851,271	86.8 (99.6)	7.6 (99.6)	5.6	0.0	0.8

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디{오르쏘-메톡시페닐}포스파닐)(메틸)아민; 1882 당량의 개질된  
메틸알루미늄-20; 45 bar 에텐; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산, 1.2 L 오토클레이브.

[0280]

[0281]

[표 18]

PNPN(H) 리간드(WO 2009/006979, WO 2009/068157, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 1167–1171 및 Chem. Eur. J. 2011, 17, 6935–6938에 기술된 바와 같음) 및 암모늄 할리아이드 점가제 및 트리에틸알루미늄을 사용한 촉매로 배치 운전  
사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 점가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {총량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {총량%}	C <sub>10-14</sub> {총량%}	C <sub>15+</sub> {총량%}	PE
T18-1	10	0.14	0.5	71	51,227	43,598	93.7 (99.2)	0.3 (61.1)	5.1	0.0	0.4
T18-2	10	0.90	5.7	71	52,670	44,746	94.2 (99.2)	0.3 (51.0)	5.2	0.0	0.4
T18-3	10	9.2	24.0	72	68,712	57,633	94.5 (99.2)	0.2 (71.3)	5.0	0.0	0.4
T18-4	10	17.2	36.2	73	85,826	70,477	94.5 (99.2)	0.2 (100.0)	4.9	0.0	0.8
T18-5	10	44.9	398.9	70	13,604	11,661	92.2 (99.2)	1.4 (20.7)	6.1	0.0	3.0

일반 조건: Cr(acac)<sub>3</sub>; 1.75 당량의 (디페닐포스파닐)(페닐(이소프로필아미노)포스파닐)(이소프로필)아민; 5 당량의  
[(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>[Cl]; 25 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 33 bar 에텐; 52°C; 200 mL 클로로벤젠, 1.2 L 오토클레이브.

[0282]

[0283]

[표 19]

PNPN(H) 리간드 및 트리에틸알루미늄-테트라카이스(페플루오로페닐)보레이트를 사용한 촉매로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 총 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {중량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {중량%}	C <sub>10-14</sub> {중량%}	C <sub>15+</sub> {중량%}	PE
T19-1	2.5	0.9	5.5	70	146,293	125,037	42.1 (92.1)	53.9 (99.5)	3.2	0.6	3.4
T19-2	2.5	9.1	113.7	74	135,704	110,129	42.1 (92.0)	54.0 (99.2)	3.1	0.5	4.9
T19-3	2.5	22.2	260.9	69	171,126	148,019	41.0 (91.8)	55.6 (99.3)	3.0	0.2	2.2

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 (디페닐포스파닐)(페닐(이소프로필아미노)포스파닐)(이소프로필)아민; 1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; 420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 45 bar 에텐 ; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산, 1.2 L 오토클레이브.

[0284]

[0285]

[표 20]

트리에틸알루미늄-테트라카이스(페플루오로페닐)보레이트 촉매로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산화황 (SO<sub>2</sub>) 의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산화황 (SO<sub>2</sub>) 의 첨가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 총 SO <sub>2</sub> {ppm}	(mol SO <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {중량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {중량%}	C <sub>10-14</sub> {중량%}	C <sub>15+</sub> {중량%}	PE
T20-1	1.25	0	0	253	4,102,244	971,456	22.8 (81.5)	66.7 (99.1)	8.4	1.6	2.9
T20-2	1.25	0.75	0.87	209	4,552,126	1,309,336	23.6 (81.8)	65.8 (99.2)	8.4	1.6	2.8
T20-3	1.25	1.0	1.16	177	4,287,715	1,451,276	23.4 (81.8)	65.5 (99.1)	8.9	1.6	2.5
T20-4	1.25	2.0	6.2	204	2,782,874	819,966	23.3 (81.6)	67.0 (99.2)	7.5	1.6	1.1
T20-5	1.25	4.5	27.6	138	783,763	340,520	22.9 (81.3)	69.3 (99.2)	5.0	2.3	2.3
T20-6	1.25	9.1	87.4	74	395,121	322,256	24.3 (82.5)	69.1 (99.2)	4.2	1.9	1.6

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1-메틸헵틸)아민; 1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; 420 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 50 bar 에텐 ; 60°C; 200 mL 메틸사이클로헥산, 1.2 L 오토클레이브.

[0286]

[0287]

[표 21]

P-N-C=N 리간드 골격을 사용한 촉매(WO 2011/082192 A1 및 ACS Catal., 2012, 2, 2452–2455에 기술된 바와 같음)로 배치 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

항목	Cr { $\mu$ mol}	에텐 총 O <sub>2</sub> {ppm}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	반응 시간 {분}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	C <sub>6</sub> (1-C <sub>6</sub> ) {중량%}	C <sub>8</sub> (1-C <sub>8</sub> ) {중량%}	C <sub>10-14</sub> {중량%}	C <sub>15+</sub> {중량%}	PE
T21-1	1.25	0.14	2.5	41	45,182	66,847	63.3 (98.8)	34.5 (97.6)	1.1	0.4	63.5
T21-2	1.25	0.25	3.4	30	149,613	297,984	65.5 (97.4)	32.3 (99.3)	1.8	0.2	6.2
T21-3	1.25	3.1	23.7	32	131,556	245,932	66.7 (99.7)	31.0 (99.2)	1.6	0.3	19.9

일반 조건: (Ph<sub>2</sub>P-N{H})-C[CH<sub>2</sub>-{4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}]=N{2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}CrCl<sub>3</sub>; 800 당량의 개질된 메틸알루미늄-20; 50 bar 에텐;  
1 bar H<sub>2</sub>; 60°C; 65 mL 메틸사이클로헥산, 250 mL 오토클레이브.

[0288]

[0289]

[표 22]

트리에틸알루미늄-테트라카이스(퍼플루오로페닐)보레이트 촉매로 연속적 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 –  
에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

시간 {분}	에텐 중 O <sub>2</sub> {ppm}	반응기 액체 부피 {mL}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>
140	25.0	2500	699,851	704,794	44.6
160	18.0	2500	676,861	655,803	29.7
180	18.0	2500	855,883	848,279	29.1
200	16.0	2500	851,496	758,706	29.3
220	12.0	2500	977,091	1,025,719	18.8
240	11.5	2500	1,040,392	1,167,585	18.5
260	10.4	2500	1,233,240	1,371,631	14.3
280	9.6	2600	1,460,823	1,624,056	13.6
300	10.3	2700	1,479,391	1,473,937	9.7
320	11.1	2800	1,338,102	1,186,923	13.0
340	8.7	2900	991,519	699,583	13.7
360	7.8	3000	1,340,126	1,619,904	14.8
380	8.5	2650	1,599,314	1,666,747	10.0
400	7.2	2650	2,314,118	2,642,525	6.9
420	6.9	2650	2,074,151	1,958,512	8.3
440	6.7	2650	2,218,386	2,371,429	9.5
460	6.0	2650	1,795,378	1,780,391	6.5
480	6.6	2650	1,721,843	1,728,861	6.7
500	5.9	2650	2,450,666	4,721,176	5.1

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸헵틸)아민; 1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];

800 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 40 bar 에텐; 60°C; 5 L 오토클레이브.

작동 중 평균 선택성 36.6 (91.8), 56.4(99.5), 7.3, 0.2, 0.5 [C<sub>6</sub>(1-C<sub>6</sub>), C<sub>8</sub>(1-C<sub>8</sub>), C<sub>10-14</sub>, C<sub>15+</sub>, PE].

[0290]

[0291]

[표 23]

트리에틸알루미늄-테트라키스(페플루오로페닐)보레이트 촉매로 연속적 운전 사양체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 –  
에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 점가

시간 {분}	에텐 종 O <sub>2</sub> {ppm}	반응기 액체 부피 {mL}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>
180	1.7	2500	1,020,023	1,045,137	2.5
200	1.4	2500	1,199,080	1,245,544	1.8
220	2.1	2500	1,382,399	1,253,289	2.5
240	1.9	3000	1,397,523	1,281,556	2.1
260	1.5	2500	1,636,382	1,518,487	2.0
280	1.4	3000	1,492,401	1,412,282	1.0
300	1.6	2500	1,757,314	1,614,933	2.3
320	1.9	2500	1,736,097	1,959,001	1.9
340	1.9	2500	2,055,220	2,291,631	1.8
360	2.0	2500	1,897,734	2,087,688	2.2
380	1.3	2500	2,071,900	2,110,335	1.9
400	1.6	2500	1,760,878	1,769,223	1.3
420	1.6	2500	1,619,919	1,550,895	1.9
440	1.5	2500	1,615,235	1,528,507	2.1
460	1.5	2500	1,863,409	2,210,046	1.6
480	1.5	2500	2,039,614	2,137,915	1.4
500	1.6	2500	1,535,077	1,621,403	1.8
520	2.1	2500	1,597,738	1,188,548	3.4
540	1.5	2500	1,265,682	1,423,778	2.0
560	2.0	2500	1,270,991	1,101,654	2.6
580	1.9	2500	752,448	651,260	3.3
600	1.8	2500	574,617	389,549	4.9
620	1.6	2500	1,126,394	1,033,028	3.2
640	2.4	2500	1,583,374	1,832,963	3.5
660	3.1	2500	2,063,667	2,281,934	4.5
680	1.7	2500	1,722,593	1,860,883	1.8
702	1.9	2500	1,747,949	1,762,639	3.1
721	2.0	2500	1,950,184	2,026,401	1.9
<hr/>					
시간 {분}	에텐 종 O <sub>2</sub> {ppm}	반응기 액체 부피 {mL}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>
741	1.8	2500	1,994,934	2,292,685	1.7
761	1.6	2500	1,871,385	1,955,962	1.6
781	1.4	2500	1,431,389	1,419,257	1.7
801	1.6	2500	1,693,598	1,381,623	1.6
821	1.1	2500	1,555,228	1,260,629	1.2
841	1.7	2500	1,673,081	1,305,192	1.8
861	1.5	2500	1,493,250	1,543,494	2.2
881	1.1	2500	1,697,416	1,689,066	1.3
901	1.8	2500	1,772,457	1,738,452	2.4
921	1.2	2500	1,735,214	1,687,755	1.8
944	2.1	2500	1,972,191	2,263,634	3.5
평균	1.7	-	1,605,794	1,608,417	2.2

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸헵틸)아민; 1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];  
550 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 40 bar 에텐; 60°C; 5 L 오토클레이브.

작동 중 평균 선박성 36.7 (92.2), 54.6(99.5), 8.5, 0.1, 0.4 [C<sub>6</sub>(1-C<sub>6</sub>), C<sub>8</sub>(1-C<sub>8</sub>), C<sub>10-14</sub>, C<sub>15+</sub>, PE].

[0292]

[0293]

[표 24]

트리에틸알루미늄-테트라카이스(페닐우오로페닐)보레이트 촉매로 연속적 작동 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

시간 {분}	에텐 총 O <sub>2</sub> {ppm}	반응기 액체 부피 {mL}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>
200	1.7	2500	2,368,636	2,704,687	2.0
220	1.8	2500	2,428,026	2,556,854	2.2
240	1.8	2500	2,745,351	3,157,172	2.1
262	1.5	2500	2,730,681	3,198,678	1.6
282	1.5	2500	2,586,430	2,877,341	1.4
312	1.4	2500	2,233,770	2,415,589	2.7
332	1.2	2500	2,588,063	2,854,511	1.5
352	1.2	2500	2,931,108	3,510,456	1.5
372	1.2	2500	3,239,306	3,818,563	1.1
392	3.0	2500	3,091,901	3,633,077	3.7
412	2.0	2500	3,206,644	3,642,642	2.0
432	2.0	2500	3,457,282	4,630,576	2.1
452	2.0	2500	3,719,936	4,838,405	2.0
472	2.0	2500	3,145,765	4,064,471	1.5
493	1.8	2500	2,588,205	2,633,098	1.6
514	0.6	2000	2,224,056	2,485,276	1.3
534	1.2	2000	2,536,063	3,412,940	1.3
554	2.0	2500	2,851,486	3,879,566	2.2
574	1.9	2500	2,968,161	3,754,885	2.5
594	6.0	2500	2,791,318	2,983,932	4.2
614	3.0	2500	2,728,533	2,955,097	3.1
634	2.6	2500	2,687,278	2,795,513	2.8
654	2.2	2500	2,747,933	2,870,255	1.8
674	3.8	2500	2,745,584	2,863,730	4.0
694	1.7	2500	2,737,827	2,772,143	1.8
714	1.7	2500	2,764,090	2,804,898	1.4

시간 {분}	에텐 총 O <sub>2</sub> {ppm}	반응기 액체 부피 {ppm}	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>
734	2.0	2500	2,490,317	2,575,955	1.6
754	1.9	2500	2,368,290	2,289,916	1.7
774	2.2	2500	2,290,701	2,350,779	2.3
794	2.0	2500	2,417,300	2,261,335	1.9
814	2.4	2500	2,099,956	2,123,170	2.0
834	2.0	2500	1,837,569	1,559,839	1.4
854	1.0	2500	1,867,086	1,737,926	1.3
874	1.9	2500	2,327,848	2,392,484	2.3
894	6.7	2500	2,638,587	2,827,190	5.4
914	2.0	2500	2,642,322	2,651,771	1.8
934	2.0	2700	2,576,187	2,496,024	1.8
954	2.9	2700	3,058,963	3,211,151	3.0
974	1.5	2500	3,133,638	3,445,174	1.2
994	5.4	2500	3,005,245	3,122,839	4.0
1015	1.4	2500	2,386,276	2,347,547	1.4
1034	2.0	2500	2,358,234	2,368,615	2.0
1054	1.1	2500	2,352,966	2,301,266	1.1
1074	1.9	2500	2,504,281	2,465,752	2.0
평균	2.2	-	2,663,618	2,923,707	2.1

일반 조건: Cr(2-EH)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸헵틸)아민; 1.2 당량의 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>MeNH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>];

550 당량의 AlEt<sub>3</sub>; 100 당량의 ZnEt<sub>2</sub>; 40 bar 에텐; 60°C; 5 L 오토클레이브.

작동 중 평균 선택성 38.1 (92.3), 53.3(99.5), 8.4, 0.2, 0.4 [C<sub>6</sub>(1-C<sub>6</sub>), C<sub>8</sub>(1-C<sub>8</sub>), C<sub>10-14</sub>, C<sub>15+</sub>, PE].

[0294]

[표 25]

메틸알루미늄 촉매로 연속적 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

작동 시간 {시간}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}
1.3 – 18.4	0.0	5,101,672	3,774,525
18.5 – 23.8	0.2	5,498,835	4,147,642
26.5 – 30.9	0.3	5,691,047	4,420,607
31.3 – 75.5	1.5	6,794,525	5,702,874

일반 조건: Cr(acac)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸프로필)아민; 1900 당량의 개질된

메틸알루미늄-20; 46 bar 에텐; 0.1 bar H<sub>2</sub>; 60°C; 300 L 용기.

작동 중 평균 선택성 22(85), 67(>99), 10, 0.3, 1-2 [C<sub>6</sub>(1-C<sub>6</sub>), C<sub>8</sub>(1-C<sub>8</sub>), C<sub>10-14</sub>, C<sub>15+</sub>, PE].

[0295]

[0297]

[표 26]

메틸알루미녹산 촉매로 연속적 운전 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된 이산소의 첨가

작동 시간 {시간}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}
2.2 – 4.4	0.0	4,398,990	3,296,760
4.5 – 10.5	1.0	6,129,356	4,729,578
10.6 – 19.3	2.6	5,753,821	4,317,000
19.4 – 24.5	4.2	5,999,691	4,589,848

일반 조건: Cr(acac)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸프로필)아민; 1900 당량의 개질된  
메틸알루미녹산-20; 46 bar 에텐; 0.1 bar H<sub>2</sub>; 60°C; 300 L 용기.

작동 중 평균 선택성 22(85), 67(>99), 10, 0.3, 1-2 [C<sub>6</sub>(1-C<sub>6</sub>), C<sub>8</sub>(1-C<sub>8</sub>), C<sub>10-14</sub>, C<sub>15+</sub>, PE].

[0298]

[표 27]

메틸알루미녹산 촉매로 연속적 작동 사량체화 촉매 반응에서 이산소의 영향 – 에틸렌 공급 스트림에 동반된  
이산소의 첨가

작동 시간 {시간}	(mol O <sub>2</sub> ) (mol Cr) <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> Prod) <sup>-1</sup>	생산성 {g/gCr}	활성 {g/gCr/h}
15.1 – 18.0	0.2	4,117,820	3,983,355
18.1 – 26.0	0.3	4,495,245	4,000,889
26.1 – 30.1	0.3	5,132,919	4,563,666
30.2 – 33.1	0.2	4,732,509	4,174,120
33.2 – 37.3	0.3	5,167,232	4,013,074
37.4 – 42.1	0.1	4,499,150	3,289,674
42.2 – 44.6	0.0	4,003,389	2,791,357
44.7 – 52.4	0.3	4,481,699	3,251,211
52.5 – 71.9	0.5	4,196,374	2,967,574

일반 조건: Cr(acac)<sub>3</sub>; 1.2 당량의 비스(디페닐포스파닐)(1,2-디메틸프로필)아민; 1900 당량의 개질된  
메틸알루미녹산-20; 46 bar 에텐; 0.1 bar H<sub>2</sub>; 60°C; 300 L 용기.

작동 중 평균 선택성 22(85), 67(>99), 10, 0.3, 1-2 [C<sub>6</sub>(1-C<sub>6</sub>), C<sub>8</sub>(1-C<sub>8</sub>), C<sub>10-14</sub>, C<sub>15+</sub>, PE].

[0300]