



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월18일

(11) 등록번호 10-1430777

(24) 등록일자 2014년08월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/659 (2006.01) *C08F 4/655* (2006.01)
C08F 4/65 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7007728
- (22) 출원일자(국제) 2007년09월17일
 심사청구일자 2012년09월10일
- (85) 번역문제출일자 2009년04월15일
- (65) 공개번호 10-2009-0077917
- (43) 공개일자 2009년07월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2007/078629
- (87) 국제공개번호 WO 2008/036594
 국제공개일자 2008년03월27일
- (30) 우선권주장
 60/846,065 2006년09월20일 미국(US)
 60/869,967 2006년12월14일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020030014241 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
알베마를 코포레이션
 미국 루지애나 70801 바톤루우지 451 플로리다 스트리트
- (72) 발명자
루오 루빈
 미국 70810 루이지애나주 바톤 루지 캠프스 드라이브 649
- 디펜바흐 스티븐 피**
 미국 70810 루이지애나주 바톤 루지 불러시 드라이브 1457
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 24 항

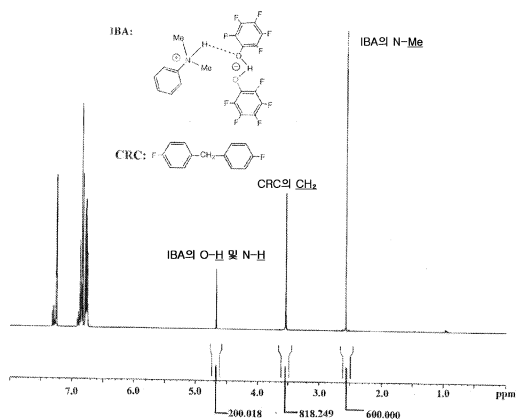
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **촉매 활성제, 이의 제조 방법 및, 촉매 및 올레핀 중합에서의 이의 용도**

(57) 요약

올레핀 중합용 촉매의 활성화에 유용한 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 적어도 하기로부터 유도된다: 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는 담체, 유기알루미늄 화합물, 루이스 염기 및 브렌스테드 산 (여기에서, 루이스 염기 및 브렌스테드 산은 하나 이상의 이온성 브렌스테드 산을 형성한다).

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

하기 a) 및 b) 를 포함하는 조성물:

a) 브렌스테드 산성 양이온 $[Q_mH]^+$ (식중, H 는 양성자이고, m 은 1 또는 2 이고, 각각의 Q 는 루이스 염기이고, 각각의 루이스 염기 Q 는 다른 어느 루이스 염기 Q 와 동일 또는 상이할 수 있다); 및

b) 하나 이상의 담체에 화학 결합되는 알루미늄에이트 음이온으로서, 알루미늄에이트 음이온에서의 대부분의 알루미늄 원자 각각은 담체 표면 위의 2개 이상의 산소 원자에 화학 결합되고, 킬레이팅 알루미늄 중심을 형성하는 알루미늄에이트 음이온.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 담체가 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 대부분의 히드록실기가 수소 결합 형태인 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 적어도 하기 a) 내지 d) 로부터 유도되는 조성물:

- a) 2개 이상의 히드록실기를 갖는 담체;
- b) 유기알루미늄 화합물;
- c) Q_m ; 및
- d) 브렌스테드 산.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 대부분의 히드록실기가 수소 결합 형태인 조성물.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 알킬화 전이금속 성분을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 대부분의 히드록실기가 수소 결합 형태인 조성물.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 담체가 무기 산화물을 포함하는 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 무기 산화물이 0.3 ml/g 이상의 미세 기공 부피 및 10 μm 내지 500 μm 의 평균 입자 직경을 갖는 조성물.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 무기 산화물이 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아 또는 점토를 포함하는 조성물.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 무기 산화물이 실리카를 포함하는 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 실리카가 하소되지 않는 조성물.

청구항 13

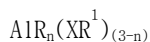
제 6 항에 있어서, 담체가 400 °C 이하의 온도에서 하소되는 조성물.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 6 항에 있어서, 유기알루미늄 화합물이 하기 화학식을 포함하는 조성물:



(식중,

Al 은 알루미늄이고;

각각의 R 은 수소 또는 탄소수 20 이하의 히드록카르빌기이고, 각각의 R 은 다른 어느 R 과 동일 또는 상이할 수 있고;

각각의 XR^1 에 있어서, X 는 헤테로원자이고, R^1 은 헤테로원자를 통해 Al 에 결합되고 탄소수가 20 이하인 유기 기이고;

각각의 XR^1 은 다른 어느 XR^1 과 동일 또는 상이할 수 있고;

n 은 1, 2 또는 3 이다).

청구항 16

제 6 항에 있어서, 유기알루미늄 화합물이 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 히드라이드, 디에틸알루미늄 히드라이드, 디메틸알루미늄 히드라이드, (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)디이소부틸알루미늄, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)이소부틸알루미늄, (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)디에틸알루미늄, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)에틸알루미늄, (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)디메틸알루미늄 또는 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)메틸알루미늄을 포함하는 조성물.

청구항 17

제 6 항에 있어서, (mmol 담체 상의 OH)/(g 담체) 대 (mmol 유기알루미늄 화합물)/(g 담체) 의 비율이 1.80:1 내지 2.20:1 인 조성물.

청구항 18

제 6 항에 있어서, 루이스 염기가 3차 아민 NR^2_3 (식중, 각각의 R^2 는 수소 또는 탄소수 20 이하의 히드록카르빌 기이고, 각각의 R^2 는 다른 어느 R^2 와 동일 또는 상이할 수 있다) 을 포함하는 조성물.

청구항 19

제 6 항에 있어서, i) 루이스 염기가 N,N-디메틸아닐린, N,N-디메틸벤질아민, 트리에틸아민 또는 트리메틸아민 을 포함하거나; 또는 ii) 브렌스테드 산이 펜타플루오로페놀, 2,6-디플루오로페놀 또는 4-플루오로페놀을 포함하거나; 또는 상기 i) 및 ii)의 조합인 조성물.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

하기 a) 내지 e) 를 조합하는 것을 포함하는 조성물의 제조 방법:

- a) 2개 이상의 히드록실기를 갖는 담체,
- b) 유기알루미늄 화합물,
- c) 루이스 염기,
- d) 브렌스테드 산; 및 임의로,
- e) 알킬화 전이금속 성분,

(여기에서, 루이스 염기 및 브렌스테드 산은 하나 이상의 이온성 브렌스테드 산을 형성하고, 상기 담체 및 상기 유기알루미늄 화합물은 상기 담체에 화학적으로 결합되는 알루미늄에이트 음이온을 형성하고, 알루미늄에이트 음이온에서의 대부분의 알루미늄 원자 각각은 담체 표면 위의 2개 이상의 산소 원자에 화학 결합되고, 킬레이팅 알루미늄 중심을 형성함).

청구항 27

제 26 항에 있어서, 대부분의 히드록실기가 수소 결합 형태인 방법.

청구항 28

제 26 항에 있어서, (mmol 담체 상의 OH)/(g 담체) 대 (mmol 유기알루미늄 화합물)/(g 담체) 의 비율이 1.80:1 내지 2.20:1 인 방법.

청구항 29

삭제

청구항 30

제 26 항에 있어서, 임의의 성분 e)가 존재하고, 상기 방법은 상기 알킬화된 전이금속 성분과 적어도 a) 내지 d) 로부터 유도된 조성물의 조합을 포함하는 방법.

청구항 31

삭제

청구항 32

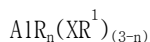
제 6 항에 따른 조성물 및 단량체를 조합하는 것을 포함하는 단량체의 중합 방법.

청구항 33

하기 a) 내지 d)를 포함하는 조성물:

a) 2개 이상의 히드록실기를 갖는 담체;

b) 하기 화학식을 포함하는 유기알루미늄 화합물:



[식중,

Al 은 알루미늄이고;

각각의 R 은 수소 또는 탄소수 20 이하의 히드록카르빌기이고, 각각의 R 은 다른 어느 R 과 동일 또는 상이할 수 있고;

각각의 XR^1 에 있어서, X 는 헤테로원자이고, R^1 은 헤테로원자를 통해 Al 에 결합되고 탄소수가 20 이하인 유기기이고;

각각의 XR^1 은 다른 어느 XR^1 과 동일 또는 상이할 수 있고;

n 은 1, 2 또는 3 이다];

c) 루이스 염기; 및

d) 브렌스테드 산

((mmol 담체 상의 OH)/(g 담체) 대 (mmol 유기알루미늄 화합물)/(g 담체) 의 비율은 1.80:1 내지 2.20:1 이다).

명세서

배경 기술

[0001]

알루미늄옥산(AO)으로서 공지된 부분적 가수분해 알루미늄 알킬 화합물은 올레핀 중합 활성을 위한 전이금속의 활성화에 사용된다. 상기의 한 화합물인 메틸알루미늄옥산(MAO)은 제조업에서 자주 선택되는 알루미늄 조촉매/활성제이다. 올레핀의 중합을 위한 알루미늄옥산, 히드록시알루미늄옥산 또는 개질 알루미늄옥산의 사용에 기초한 촉매 시스템의 유효성 향상에 상당한 노력을 기울이고 있다. 알루미늄옥산 사용 분야에서의 대표적인 특허 및 문헌은 하기를 포함한다: 웰본(Welborn) 등에 허여된 미국 특허 5,324,800; 터너(Turner)에 허여된 미국 특허 4,752,597; 크라포(Crapo) 등에 허여된 미국 특허 4,960,878 및 5,041,584; 달로코(Dall'occo) 등에 허여된 WO 96102580; 터너에 허여된 EP 0 277 003 및 EP 0 277 004; 힐라트키(Hlatky), 터너, 및 에크만(Eckman), *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 2728-2729; 힐라트키 및 업톤(Upton), *Macromolecules*, 1996, 29, 8019-8020; 힐라트키 및 터너에 허여된 미국 특허 5,153,157; 터너, 힐라트키 및 에크만에 허여된 미국 특허 5,198,401; 브린트징거(Brintzinger) 등, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1143-1170 등. 히드록시알루미늄옥산 조성물은 미국 특허 6,562,991, 6,555,494, 6,492,292, 6,462,212 및 6,160,145 에 개시되어 있다. 기술적 진보에도 불구하고, 다수의 알루미늄옥산계 중합 촉매 활성제는 여전히 제품에 필요한 활성 및/또는 열적 안정성이 부족하고, 상업적으로 허용불가능한 알루미늄 고 함량이 필요하며, 비싸고 (특히 MAO), 상업적 실시에 대해 다른 저해요소를 갖는다.

[0002]

미국 특허 5,384,299 에는 디알킬-메탈로센 및 보레이트 음이온으로부터 양성자이전에 의해 제조되는 쯔비터이온성 촉매 시스템이 기재되어 있다. WO 91/09882 에는 상기 언급된 보레이트 음이온에 기초하는 양이온성 지지 메탈로센 촉매가 기재되어 있고, 여기에서 디알킬-메탈로센 화합물 및 브렌스테드 산, 비배위성 음이온을 갖는 4차 암모늄 화합물, 테트라키스펜타플루오로보레이트를 무기 지지체에 적용함으로써 촉매 시스템이 형성된다. 지지체는 트리알킬알루미늄 화합물로 미리 개질된다. 지지체에 대한 상기 적용 방법의 한가지 단점은 사용된 메탈로센의 적은 부분만이 지지물 상의 물리적 흡착에 의해 고정화되는 것이고; 따라서, 메탈로센은

지지체 표면에서 분리되기 쉽고, 이것은 궁극적으로 반응기를 오염시킬 수 있다.

- [0003] WO 96/04319 에는 직접 금속 산화물 지지체의 1개의 산소 원자를 통해 지지물에 보레이트 활성제 음이온이 공유 결합되는 촉매 시스템이 기재되어 있다. 그러나, 상기 촉매 시스템은 상용 기준으로 저 중합 활성을 갖는다. 상기 촉매 시스템의 또다른 단점은 바셋(Basset) 등 (*J. Am. Chem. Soc.*, 128(2006)9361) 에 의해 기재되어 있다. 바셋 등은 (금속 산화물, 실리카, 지지체의 1개의 산소 원자를 통해) 상기 공유 결합 보레이트 활성제 음이온에 대한 촉매 탈활성화 경로 뿐만 아니라 (600 °C 내외로 실리카를 하소시켜 형성되는) 실리카 지지체의 4원 실록산 고리의 반응을 포함하는 탈활성화 경로를 기재한다. 문헌에 기재된 탈활성화 경로는 금속 산화물 담체의 1개의 산소 원자에 공유 결합되는 보레이트 활성제 음이온의 한계성 및, 부수적으로 하소의 결과로서 금속 산화물 담체내 구조 조절의 중요성을 나타낸다.
- [0004] 따라서, 탈활성화 경로에 대해 안정적이고 상용 올레핀 중합에 대해 매우 지속적인 활성을 나타내는 활성제 조성물이 요구된다.

발명의 상세한 설명

- [0005] 본 발명은 적어도 하기 a) 및 b) 를 포함하는 조성물을 제공함으로써 상기 기재된 요구를 충족시킨다: a) 브렌스테드 산성 양이온 $[Q_mH]^+$ (식중, H 는 양성자이고, m 은 1 또는 2 이고, 각각의 Q 는 루이스 염기이고, 각각의 루이스 염기 Q 는 임의의 다른 루이스 염기 Q 와 동일 또는 상이할 수 있다); 및 b) 하나 이상의 담체에 화학 결합되는 알루미늄에이트 음이온 (여기에서, 알루미늄에이트 음이온에서의 대부분의 알루미늄 원자 각각은 담체 표면 위의 2개 이상의 산소 원자에 화학 결합된다). 또한, 담체가 2개 이상의 히드록실기를 함유하고 대부분의 히드록실기가 수소 결합 형태인 상기 조성물이 제공된다. 또한, 적어도 하기 a) 내지 d) 로부터 유도되는 상기 조성물이 제공된다: a) 2개 이상의 히드록실기를 갖는 담체; b) 유기알루미늄 화합물; c) Q_m ; 및 d) 브렌스테드 산. 따라서, 본 발명은 2개의 킬레이팅 산소를 통해 저온 하소 금속 산화물 담체에 공유 결합되는 하나 이상의 브렌스테드 산성 양이온 및 하나 이상의 알루미늄에이트 음이온을 포함하는 활성제 조성물을 제공한다.
- [0006] 본 발명은 또한 적어도 하기 a) 내지 d): a) 2개 이상의 히드록실기를 갖는 담체; b) 유기알루미늄 화합물; c) 루이스 염기 및 d) 브렌스테드 산 (여기에서, 루이스 염기 및 브렌스테드 산은 하나 이상의 이온성 브렌스테드 산을 형성한다) 으로부터 유도되는 조성물; 및 히드록실기의 대부분이 수소 결합 형태인 조성물을 제공함으로써 상기 기재된 요구를 충족시킨다. 또한, 적어도 하기 a) 내지 c): a) (mmol 담체 상의 OH)/(g 담체) 대 (mmol 유기알루미늄 화합물)/(g 담체) 의 비율이 약 1.80:1 내지 약 2.20:1 인 2개 이상의 히드록실기를 갖는 담체 및 유기알루미늄 화합물로부터 유도되는 화합물; b) 루이스 염기; 및 c) 브렌스테드 산 (여기에서, 루이스 염기 및 브렌스테드 산은 하나 이상의 이온성 브렌스테드 산을 형성한다) 으로부터 유도되는 조성물이 제공된다. 또한, 적어도 하기 a) 내지 c): a) 2개 이상의 히드록실기를 갖는 담체; b) 유기알루미늄 화합물; 및 c) 아민 1 당량 당 페놀 2 당량 이상 및 아민으로부터 유도되는 이온성 브렌스테드 산으로부터 유도되는 조성물이 제공된다. 본 발명은 또한 적어도 하기 a) 내지 d): a) 2개 이상의 히드록실기를 갖는 담체; b) 유기알루미늄 화합물; c) 루이스 염기; 및 d) 브렌스테드 산 (여기에서, 루이스 염기 및 브렌스테드 산은 하나 이상의 이온성 브렌스테드 산을 형성한다) 을 조합하는 것을 포함하는 조성물의 제조 방법을 제공한다. 상기 조성물 및 방법에 있어서, 대부분의 히드록실기는 수소 결합 형태일 수 있다. 본 발명은 또한 양성자화에 의한 알킬화 전이금속 성분의 활성화에 적합한 상기 조성물을 제공한다.

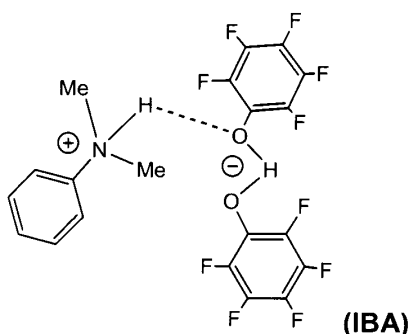
- [0007] 종래 기술의 당업자에게 정통한 바와 같이, 본원에서 사용되는 용어 "조합된" 및 "조합하는" 은 "조합되는" 성분 또는 "조합하는" 성분이 서로 용기 속에 놓여지는 것을 의미한다. 유사하게, 성분의 "조합" 은 용기 속에 함께 놓여지는 성분을 의미한다. 본 발명은 또한 상기 조성물 및 방법을 제공하고, 여기에서 조성물은 활성제 조성물이다. 또한, 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "대부분" 은 약 70 % 초과를 의미한다.

실시예

- [0058] 하기 실시예는 본 발명의 원리를 예시한다. 본 발명이 본 특허 출원의 실시예든 나머지에서든 본원에 예시되는 임의의 한 특정 구현예를 제한하지 않는 것으로 이해된다.
- [0059] 실시예 1. IBA 형성 및 구조 측정
- [0060] 1.1 이온성 브렌스테드 산 (IBA) 의 제조

[0061] 드라이박스 속에서, 0.189 g (1.03 mmol)의 C_6F_5OH (펜타플루오로페놀)을 약 2 g의 이소헥산과 용기 내에서 혼합하였다. 약 1 g의 이소헥산이 있는 4 mL 바이알 속에 약 0.125 g (1.02 mmol)의 NMe_2Ph (N,N-디메틸아닐린)을 칭량하여 넣었다. 이어서, NMe_2Ph 의 용액을 C_6F_5OH 용액에 첨가하고 잘 혼합하였다. 생성된 용액을 침강시켰다. 약 2 분후 결정성 물질이 형성되었다. 몇 시간 후에, 혼합물을 여과시키고, 이소헥산으로 수차례 세척하고, 진공 하에서 일정한 중량으로 건조시켰다. 생성된 결정성 물질을 중수소화 벤젠(C_6D_6)에 용해시키고, 1H 및 ^{19}F NMR 분광기로 분석하여, 교차 참조 화합물 (CRC) 비스(4-플루오로페닐)메탄에 기초한 NMe_2Ph 대 C_6F_5OH 의 비율을 정량화하고, 이것은 각각의 1H 및 ^{19}F NMR 스펙트럼에서 양성자 및 불소 신호 모두를 나타내었다. 스펙트럼은, 고체가 N,N-디메틸아닐린 1 몰 당 펜타플루오로페놀 2 몰의 조성을 갖는다는 것을 보여주었다 (도 1a (1H NMR) 및 도 1b (^{19}F NMR)). 또한, 결정성 물질을 X선 단결정 회절 분석용으로 보냈고, 이것으로 상기 2:1 구조를 확인하였다 (도 1c 에서 ORTEP 도면 참고).

[0062] 주요 NMR 지정: 1H NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): IBA: δ 2.5 (s, 6H, Me), δ 4.4 (s, 2H, OH & NH); CRC: δ 3.6 (s, 2H, CH_2); ^{19}F NMR (400 MHz, 25 °C, C_6D_6): IBA: δ -165 (m, 4F, $C_6F_5^-$), δ -166 (m, 4F, $C_6F_5^-$), δ -170 (m, 2F, $C_6F_5^-$); CRC: δ -118 (m, 2F, F-Ph).



[0063] 1.2 IBA의 전도성 시험

[0065] 하기 표 1은 몇몇 샘플의 전도성을 나열한다.

표 1

실온에서 CH_3CN 용액으로 수득된 전도성 결과				
샘플 번호	1	2	3	4
샘플	C_6F_5OH 단독	$PhNMe_2$ 단독	$C_6F_5OH + PhNMe_2$ (1:1)	$C_6F_5OH + 0.5 PhNMe_2$ (2:1)
페놀의 농도 (mmol/g)	1.09	1.09 ¹	1.09	1.09
전도성 (microsec/cm)	314	92.9	2,217	2,049
¹ 아민의 농도 (페놀이 포함되지 않기 때문)				

[0067] (샘플 1 및 2의 전도성과 비교해서) 샘플 3 및 4의 전도성 증가가 이온성 종류의 형성을 확인한다. 샘플 3에서, 전도성을 위해 과잉 아민을 첨가하지만, 충분하지 않다. 1:1 충전된 샘플 (샘플 3)에서 과량의 아민은 훨씬 더 이온성인 화합물을 형성하지 못한다. 그러므로, 2개 성분의 1:1 충전으로는 단지 0.5 당량의 과잉 아민을 갖는 0.5 당량의 이온성 종류를 형성한다. 전도성 결과는 IBA가 용매에 용해되는 경우 고체 형태에서의 IBA의 염기성 2 대 1 구조가 그대로 남아있음을 나타낸다.

[0068] 실시예 2. IBA 유도되는 지지 활성제로 활성화된 메탈로센

[0069] 2.1 실리카 상의 OH 함량에 기초한 아화학양론적 충전을 이용하는 유기알루미늄 처리 실리카

[0070]

불활성 대기의 드라이박스 속에서, 250 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 기계식 교반기를 장치하고, 상기 플라스크를 기름중탕에 정치하였다. 실온에서, 4 시간 동안 200 °C 에서 하소된 Grace 952 실리카 (21.3 g, TEA 적정으로부터 OH = 3.26 mmol/g, 실시예 4.2-1 참고, 총 TEA 반응성 OH = $21.3 \times 3.26 = 69.4$ mmol) 를 91 g 톨루엔이 있는 플라스크 속에 충전하였다. 트리에틸알루미늄 ("TEA") (4.2 g, 36.8 mmol, 실리카 상의 OH 53 mol% 에 기초) 및 톨루엔 (12 g) 을 4 mL 바이알에 충전하였다. 이어서, TEA 용액을 실리카 슬러리에 천천히 첨가하였다. 생성된 혼합물을 주위 조건에서 30 분 동안 교반하고; 이어서, 혼합물을 70 °C 로 가열하고 그 온도에서 2 시간 동안 유지하였다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 10 g 톨루엔 및 20 g 이소헥산으로 3 회 세척하고, 이어서, 진공 하에서 3 시간 동안 건조시켰다. 수율은 23.9 g 이었다 (ICP: Al 4.15 %; 활성 양성자는 NMR-그리나드 적정에 의해 검출되지 않음; 가스 발생에 의한 Al:Al-Et = 1:1.17). 또한, 트리메틸알루미늄 ("TMA") 및 트리이소부틸알루미늄 ("TIBA") 처리 실리카의 샘플을 유사한 과정으로 제조하였고, 결과를 하기 표 2.1 에 제공한다. 1:1.2 이하의 Al:Al-R 비율 (mol:mol) 을 함유하는 유기알루미늄 처리 실리카로부터 유도되는 두 PE 및 PP 촉매로부터의 성능 및 중합체 형태를 하기 표 2.2 에 제공한다.

표 2a

[0071]

유기알루미늄 처리 실리카를 위한 분석 데이터							
엔트리	실리카 (하소 온도, °C)	실리카상의 OH (mmol 실리카상의 OH/g 실리카)	AlR ₃ 처리 실리카			OH ² 잔류물 (mmol OH/g 실리카)	Al:Al-R (mol:mol)
			AlR ₃	충진 (mmol AlR ₃ 상의 Al/g 실리카)	측정 (mmol Al/g 실리카)		
2.1-1	Grace 952 (200)	3.2	AEt ₃	1.73	1.73	0	1:1.2
2.1-2	Grace 952 (200)	3.2	AlEt ₃	1.72	1.66	0	1:1.1
2.1-3	Grace 952 (200)	3.2	AlMe ₃	1.73	1.68	0.028	—
2.1-4	Grace 952 (200)	3.2	Al ⁱ Bu ₃	1.70	1.45	0	1:1.1
2.1-5	Grace 952 (200)	3.2	AlMe ₃	1.34	1.33	0.25	—
실시예 3 (비교예) 에서의 사용							
2.1-6	Grace 952 (200)	3.2	AlMe ₃	1.90	1.89	0	1:1.4
2.1-7	Grace 952 (600)	1.05	AlMe ₃	0.90	0.73	0	—
¹ 상기 숫자는 ICP Al% 분석에 기초하여 계산되고, 샘플내 실리카 백분율의 보정 인자로 하기 표 2.2, 실리카 상의 Al 세로행에 나열된 mmol/(g 샘플) 에서 mmol/(g 실리카) 으로 전환된다. 예를 들어, 실시예 2.1 은 21.3 g 실리카가 TEA 처리 후의 23.9 g TEA 처리 실리카를 제공함을 보여준다. 그러므로, 보정 인자는 $23.9/21.3 = 1.12$ 이다. 따라서, 표 2.2 엔트리 2.2-1 에서의 Al 투입 $1.54 \text{ mmol}/(\text{g 샘플})$ 은 표 2.1 에서 $1.54 \times 1.12 = 1.73 \text{ mmol}/(\text{g 실리카})$ 이 된다.							
² THF 에서 <i>o</i> -MePhCH ₂ MgCl 적정으로 측정된 OH 함량 (실시예 4.1-2 참고)							

[0072]

2.2 지지 촉매 제조 과정

[0073] 드라이박스 속에서, 펜타플루오로페놀 (0.244 g, 1.32 mmol), N,N-디메틸아닐린 (0.081 g, 0.66 mmol) 및 1 g 톨루엔을 4 mL 바이알에서 혼합시켜 이온성 브렌스테드 산 ("IBA") 을 제조하였다. 20 mL 바이알에, 2.1-1 (표 2.1) 의 1.05 g TEA 처리 실리카를 4 g 톨루엔과 함께 충전하였다. 이어서, IBA 용액을 TEA 처리 실리카 슬러리에 천천히 첨가하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 주위에서 30 분 동안 교반기에서 교반하고, 이어서, 기름 중탕에서 70 °C 로 가열하고 그 온도에서 30 분 동안 유지하였다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 3 g 톨루엔으로 세척하고, 진공 하에서 30 초 동안 건조시켰다. 이어서, 습식 슬러리를 톨루엔 (4 g) 으로 재슬러리화하고; *rac*-에틸렌비스(인데닐)지르코늄 디메틸 (**M5**) (0.025 g, 66.2 micromol) 을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 1 시간 동안 교반하고, 여과시키고, 3 g 톨루엔 및 5 g 이소헥산으로 3회 세척하고, 이어서, 진공 하에서 1 시간 동안 건조시켰다. 수율은 1.13 g (ICP: Zr: 0.46 %; Al: 3.2 %) 이었다. 촉매 데이터 및 프로필렌 중합 결과를 표 2.2, 엔트리 2.2-1 에 나열한다. 유사한 과정을 이용하여 기타 촉매를 제조하였고, 수율, 분석 데이터 및 성능 데이터를 표 2.2, 엔트리 2.2-2 내지 2.2-9 에 제공한다.

표 2b

[0074]

실리카 ¹ 지지 메탈로센 분석 데이터 및 폴리에틸렌 (PE)/폴리프로필렌 (PP) 성능							
엔트리	메탈로센 ² (PE/PP)	지지 활성제			최종 촉매		생산성 ^{5,6} (g/g cat/hr)
		지지체 원	실리카상의 Al (mmol/g)	IBA 충전 (mmol/g)	Al (wt%)	Zr (wt%)	
2.2-1	M5(PE)	2.1-1	1.54	0.66	3.2	0.46	9,400
2.2-2	M5(PE)	2.1-2	1.47	0.66	3.0	0.45	9,300
2.2-3	M5(PE)	2.1-3	1.55	0.70	3.1	0.37	8,800
2.2-4	M5(PE)	2.1-3	1.55	0.66	3.0	0.39	7,800
2.2-5	M5(PE)	2.1-3	1.55	0.58	3.0	0.36	6,500
2.2-6	M4(PE)	2.1-3	1.55	0.66	2.3 ³	0.46	6,400
2.2-7	M5(PE)	2.1-5	1.33	0.71	2.8	0.52	7,500
2.2-8	M5(PE)	2.1-4	1.28	0.41	2.9	0.41	5,600
2.2-9	M1(PP)	2.1-4	1.28	0.41	3.0	0.45	15,200
실시예 3. 비교예의 결과							
3.1	M5(PE)	2.1-7	0.90	0.66	1.28	0.27	0
3.2	M5(PE)	2.1-6	1.70	0.62	3.48	0.28	1,000 ⁴
3.3	M1(PP)	2.1-6	1.70	0.57	3.62	0.28	17,000
¹ 200 °C 에서 4 시간 동안 하소된 Grace 952, 동일한 실리카를 사용하지만 600 °C 에서 4 시간 동안 하소되는 엔트리 3.3 제외. ² <i>rac</i> -에틸렌비스(인데닐)지르코늄 디메틸 (M5); <i>rac</i> -에틸렌비스(테트라히드로인데닐)지르코늄 디메틸 (M4); <i>rac</i> -디메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄 디메틸 (M1). ³ IBA 처리 동안 100 °C 에서 1 시간 동안 가열됨. ⁴ 심각한 반응기 오염이 관찰됨. ⁵ PE 에 대한 중합 조건: 2 L 이소부탄 용매, 320 PSI 에틸렌, 스캐빈저로서 헥산내 2 mL 10 % TIBA, 80 °C, 1 시간. ⁶ PP 에 대한 중합 조건: 2.3 L 프로필렌, 스캐빈저로서 헥산내 2 mL 10 % TIBA, 70 °C, 1 시간.							

[0075] 실시예 3. 비교예

[0076] 하기 실시예를 사용하여, (표면 상의 단리된 히드록실기 및 변형 고리 모두를 고 함량으로 제공하는) 고온 하소 실리카 및 (비(非)킬레이팅 알루미늄 중심을 상당한 고 함량으로 제공하는) 이상적인 1:2 Al:OH 비율보다 상당히 더 큰 AlR₃ 충전물 모두로부터 유도되는 소형 지지 리간드 구조의 메탈로센 **M5** 가 불량한 생산성 또는 불량한 중합체 형태를 제공하는 한편, 지지체의 표면 중독류에 덜 민감한 대형 지지 리간드 구조의 메탈로센 **M1** 동족체는 양호한 성능 및 중합체 형태를 제공한다는 것을 보여준다.

[0077] 3.1 600 °C 하소 실리카로부터 유도되는 PE 촉매

[0078] 600 °C 하소 실리카를 사용하는 것을 제외하고, 샘플 제조 과정은 실시예 2 에서 보여준 것과 유사하였다. 600 °C 하소 이후, 실리카 상의 OH 함량은 하소 전보다 상당히 적었고, 그러므로 유기알루미늄 화합물을 이용한 처리 후에 알루미늄 투입량은 적었다.

[0079] 드라이박스 속에서, 표 2.1 의 엔트리 2.1-7 의 AlMe_3 처리 실리카 (1.0 g) 를 톨루엔 (3 g) 과 20 mL 바이알에서 혼합하고; 톨루엔 (2 g) 중 $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ (0.244 g) 및 PhNMe_2 (0.081 g) 로부터 제조된 IBA 를 알루미늄 알킬 처리 실리카 슬러리에 천천히 첨가한 다음, 1 시간 동안 교반기에서 격렬하게 교반시켰다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 3 g 톨루엔으로 2회 세척하고, 진공 하에서 30 초 동안 건조시켰다. 이어서, 습식 고체를 3 g 톨루엔으로 재슬러리화하였다. *rac*-에틸렌비스(인데닐)지르코늄 디메틸 (**M5**) (0.024 g) 을 첨가하고, 혼합물을 1 시간 동안 교반시켰다. 색이 초기에 황색에서 적색으로 변하였다. 시간에 따라 적색이 희미해졌다. 1 시간 후, 담황색이 되었다. 혼합물을 여과시키고, 3 g 톨루엔 및 6 g 이소헥산으로 2회 세척하고, 이어서, 진공 하에서 1 시간 동안 건조시켰다. 수율: 1.13 g (ICP: Al: 1.28 %; Zr: 0.27 %). 4 L 반응기에서 상기 물질에 대한 중합 시험은 활성을 보여주지 못했다 (표 2.2, 엔트리 3.1).

[0080] 활성화 거동 (적색 내지 담황색) 은 촉매 전구체 **M5** 가 활성화되지만 빠르게 표면 중독 위치와 상호작용하여, 아마도 고온 하소에 의한 중독 변형 고리 구조 형태 때문에, 비활성이 되는 것을 나타낸다.

[0081] 3.2 1:1.4 의 Al:Al-R 비율을 갖는 유기알루미늄 처리 실리카로부터 유도되는 PE 촉매

[0082] 드라이박스 속에서, 표 2.1 의 엔트리 2.1-6 의 AlMe_3 처리 실리카 (1.0 g) 를 톨루엔 (3 g) 과 20 mL 바이알에서 혼합하고; 톨루엔 (2 g) 중 $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ (0.230 g) 및 PhNMe_2 (0.075 g) 로부터 제조된 IBA 를 알루미늄 알킬 처리 실리카 슬러리에 천천히 첨가한 다음, 1 시간 동안 교반기에서 격렬하게 교반시켰다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 3 g 톨루엔으로 2회 세척하고, 진공 하에서 30 초 동안 건조시켰다. 이어서, 습식 고체를 3 g 톨루엔으로 재슬러리화하였다. **M5** (0.014 g) 를 첨가하고, 혼합물을 1 시간 동안 교반하고 주위 조건에서 밤새 정치하였다. 색이 황색에서 적색으로 변하였다. 혼합물을 여과시키고, 3 g 톨루엔 및 6 g 이소헥산으로 2회 세척하고, 이어서, 진공 하에서 2 시간 동안 건조시켰다. 수율: 1.20 g (ICP: Al: 3.48 %; Zr: 0.28 %). 4 L 반응기에서 상기 물질에 대한 중합 시험은 심각한 반응기 오염과 함께 1,000 g/g cat/hr 의 생산성을 보여주었다 (표 2.2, 엔트리 3.2).

[0083] 3.2 1:1.4 의 Al:Al-R 비율을 갖는 유기알루미늄 처리 실리카로부터 유도되는 PP 촉매

[0084] 드라이박스 속에서, 표 2.1 의 엔트리 2.1-6 의 AlMe_3 처리 실리카 (1.0 g) 을 톨루엔 (3 g) 과 20 mL 바이알에서 혼합하고; 톨루엔 (2 g) 중 $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ (0.210 g) 및 PhNMe_2 (0.10 g) 로부터 제조된 IBA 를 알루미늄 알킬 처리 실리카 슬러리에 천천히 첨가한 다음, 1 시간 동안 교반기에서 격렬하게 교반시켰다. 이어서, 혼합물을 여과시키고, 3 g 톨루엔으로 2회 세척하고, 진공 하에서 30 초 동안 건조시켰다. 이어서, 습식 고체를 3 g 톨루엔으로 재슬러리화하였다. **M1** (0.020 g) 를 첨가하고, 혼합물을 1 시간 동안 교반하고 주위에서 밤새 정치하였다. 색이 황색에서 적색으로 변하였다. 혼합물을 여과시키고, 3 g 톨루엔 및 6 g 이소헥산으로 3회 세척하고, 이어서, 진공 하에서 1 시간 동안 건조시켰다. 수율: 1.14 g (ICP: Al: 3.62 %; Zr: 0.28 %). 4 L 반응기에서 상기 물질에 대한 PP 중합 시험은 양호한 형태와 함께 17,000 g/g cat/hr 의 생산성을 보여주었다 (표 2.2, 엔트리 3.3).

[0085] 실시예 4. 실리카 상의 브렌스테드 산성 알루미늄네이트의 킬레이팅 구조의 증거

[0086] 4.1 중간체 유기알루미늄 처리 실리카에 대한 Al 대 Al-R 비율의 정량화

[0087] 실리카 표면 상의 Si-OH 종은 각각 주로 단리 (C) 및 수소 결합 (D) 형태이고, 이들은 적외선 (IR) 분광기로 확인될 수 있다:



[0088]

[0089] IR: 3750 cm^{-1} (협소) IR: 3680 cm^{-1} (광범위)

[0090] 저온 하소 실리카로는, 수소 결합 구조 (D) 가 지배적이다 (바트람 등 참고). 한 쌍의 수소 결합 실록시기가 하나의 트리알킬알루미늄과 반응하는 경우, 킬레이팅 구조를 형성한다. AlR_3 의 아화화양론적 충전으로는 상기 구조를 형성한다. Al 대 OH 비율이 1:2 미만으로 AlR_3 가 상기와 같이 충전되면, (비반응) 잔류 OH 가 존재할 수 있다. 잔류 OH 함량이 상당히 높으면, 촉매 탈활성화가 발생할 수 있다. 그러므로, 각각의 단리된 OH 기 (C, 소수 종류) 가 또한 하나의 유기알루미늄 화합물을 소비하는 것을 고려하여, 1:2 보다 약간 높은 AlR_3 대 OH 비율을 사용하여, 잔류 OH 가 남아 있지 않음을 확인한다. (1:3 Al:Al-R 비율을 함유하는) 하나의 AlR_3 와 실리카 상의 한 쌍의 수소 결합 실록시기와와의 반응이 완료된 후, 대부분의 AlR_3 화합물 각각에서 2개의 R 기의 손실 때문에, 생성 물질은 1:1 에 매우 근접한, 예를 들어, 1:1.1 내지 1.2 의 Al:Al-R 비율을 가질 수 있다 (표 2.1, 엔트리 2.1-1, 2.1-2 및 2.1-4). Al-R:Al 비율은 분석 방법, 예를 들어, Al 함량 정량화를 위한 ICP 및 Al-Et 함량 정량화를 위한 NMR- CF_3COOH 적정으로 측정될 수 있다.

[0091] 4.1-1 NMR- CF_3COOH 적정 방법

[0092] 상부 챔버 및 TEFLON 마개로 이루어진 특수 고안 NMR 튜브를 사용하였다. CF_3COOH 용액이 챔버에 투입되는 경우, NMR 튜브의 하부에서 CF_3COOH 용액과 유기알루미늄 처리 실리카 슬러리 사이의 접촉이 없도록 상부 챔버를 고안하였다. 이어서, 튜브의 위쪽을 아래로 바꾸어 2개의 시약을 접촉 및 반응시켰다.

[0093] 드라이박스 속에서, 트리알킬알루미늄 처리 실리카 및 내부 표준물, 예컨대, 1,2-디페닐에탄 (DPE) 모두의 정확한 양을 각각 NMR 튜브의 하부 속에 칭량하여 넣었다. 이어서, 용액으로부터 헤드-스페이스 (head-space) 로의 기체 누출에 의해 초래되는 오류를 최소화하기 위해 가능한 헤드-스페이스를 감소시키는 방식으로 C_6D_6 와 같은 중수소화 용매를 NMR 튜브 속에 충전하였다. 이어서, 동일한 중수소화 용매 중 CF_3COOH 용액의 정확한 양을 상부 챔버에 투입하였다. 이어서, NMR 튜브를 TEFLON 마개로 밀폐시켰다. 이어서, NMR 튜브의 위쪽을 아래로 바꾸어 2개의 시약을 접촉시킨 다음, 10 분 동안 격렬하게 교반시키고, 이어서 60 분 동안 침강시켰다. 그 시기 동안, ^1H -NMR 을 때때로 체크하여 알칸 (예를 들어, TEA 처리 실리카에 대해, 에탄) 의 추가적인 형성이 없음을 확인하였다. 유기알루미늄 처리 실리카 및 내부 표준물 모두의 공지된 양으로, Al-R 함량을 계산할 수 있다. 상기 분석 방법은 각각 실리카 상의 Al-Et 및 Al- ^iBu 분획과 CF_3COOH 와의 반응으로부터 방출되는 에탄 및 이소부탄에 대한 95 % 이상의 신뢰성을 제공한다.

[0094] 본 발명자들은 지지체 표면 위의 활성 양성자가 상이한 방법, 시약의 상이한 입체 벌크성 및 시약의 상이한 반응성으로 상이하게 응답하는 것을 알아내었다. 예를 들어, 가열 방법을 이용하여 실리카에서 물의 손실을 측정하기 위한 표준 방법인 LOI (loss on ignition; 강열 감량) 방법은 시약을 사용하지 않는다. 따라서, 이것은, 아마도 표면 아래에 숨겨진, 상이한 기공 크기로 배치된 활성 양성자에 대한 화학물질의 접근성 제한 때문에, TEA 적정, 그리나드 적정, 또는 알킬화 메탈로센 적정 (실시예 5 참고) 과 같은 화학적 방법으로부터 수득되는 수치보다 더 높은 활성 양성자 수치를 제공한다. 트리알킬알루미늄 (예를 들어, TEA, TMA 또는 TIBA) 를 사용하여 실리카 상의 활성제 위치를 구축하기 때문에, 따라서 TEA 적정 방법을 사용하여, TEA 반응성 OH 로 언급되는 활성 양성자 함량을 측정한다 (실시예 4.2-1c 참고).

[0095] 본 발명자들은 그리나드 시약 $o\text{-MePhCH}_2\text{MgCl}$ 을 사용하여 유기알루미늄 처리후의 활성 양성자 잔류물을 측정함으로써 압도적인 그리나드 반응성 양성자가 없음을 확인하였다. 이것은 활성제 메탈로센의 가능한 탈활성화를 방지할 수 있다. 그리나드 적정 방법의 사용은 부분적으로, TEA 와 메탈로센 사이에 있는 것으로 여겨지는, 그리나드 시약의 기공 크기 응답을 고려하기 때문이고, 주로 편의성 (TEA 적정보다 단순한 과정) 및 비용 효과성 (알킬화 메탈로센보다 저렴) 을 고려하기 때문이다. 표 2.1 의 엔트리 2.1-3 은 TMA 의 아화화양론적 충전으로부터의 트리메틸알루미늄 (TMA) 처리 실리카가 여전히 활성 양성자 잔류물의 소량을 함유함을 보여준다. 그러나, 상기 트리알킬알루미늄 처리 실리카로부터 유도되는 촉매는 여전히 고 활성일 수 있다 (표 2.2 의 엔트리 2.2-3, -4, -5 및 -6).

[0096] 4.1-2 유기알루미늄 처리 실리카 상의 활성 양성자 잔류물을 측정하기 위한 그리나드 적정

[0097] 드라이박스 속에서, 유기알루미늄 처리 실리카의 정확한 양을 교반막대기로 20 mL 바이알 속에 칭량하여

넣었다. C_6D_6 를 20 mL 바이알에 첨가하여 슬러리를 만들었다. *p*-자일렌 (그리나드 시약과 활성 양성자의 반응으로부터의 생성물)의 함량에 대해 계산되는, THF 중 과잉 *o*-MePhCH₂MgCl 을 슬러리에 첨가하고, 바이알을 마개로 닫았다. 생성된 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 최종 *p*-자일렌 함량과 계산된 *p*-자일렌 함량 사이의 차이는 유기알루미늄 처리 실리카 상의 활성 양성자 잔류물 함량 때문이고, mmol/g 단위로서 계산될 수 있다. 결과를 표 2.1 에 나열한다.

[0098] **4.2 실리카 상의 2개 산소 원자에 화학 결합되는 킬레이팅 알루미늄 중심**

[0099] **4.2-1 200 °C 하소 후의 Grace 952 실리카 상의 표면 TEA 반응성 OH 정량화**

[0100] **4.2-1a 과잉 TEA 처리 실리카의 제조**

[0101] 200 °C 하소 후의 실리카 Grace 952 (2.50 g) 를 20 mL 바이알 속에 칭량하여 넣고 무수 톨루엔 (5 g) 과 혼합하였다. 슬러리를 교반하였다. 트리에틸알루미늄 (TEA 1.003 g 또는 8.78 mmol, 3.52 mmol/g SiO₂ 충전에 기초) 을 소형 바이알 속에 칭량하여 넣고 무수 톨루엔 (2 g) 과 혼합하였다. 이어서, TEA 용액을 실리카 슬러리에 천천히 첨가하였다. 주위 조건에서 밤새 교반시킨 후, 반응 혼합물을 여과시키고, 톨루엔 (2 g) 및 이소헥산 (4 g) 으로 2회 세척하고, 진공 하에서 일정한 중량으로 건조시켰다. 자유 유동성 무수 분말은 3.2688 g (고체 **A**) 이었고, 여과 및 세척으로부터의 용매의 조합된 중량은 14.057 g (용액 **B**) 이었다.

[0102] **4.2-1b TEA 처리 실리카에서의 Al-Et:Al 비율의 측정**

[0103] **a) TEA 처리 실리카 상의 Al 함량의 측정**

[0104] 정량적 NMR 분석으로 측정되는, 용액 **B** 에서의 TEA 함량은 3.48 mmol 이었다. 실리카에 의해 소비된 TEA 는 2.50 g 실리카 상에서 $8.78 - 3.48 = 5.30$ mmol 또는 $5.30/2.50 = 2.12$ mmol Al/(g 실리카) 이었다. ICP 로 측정된 바와 같은 고체 **A** 상의 Al 함량은 $3.2688 \times 4.22\% / (27 \times 2.50) = 2.04$ mmol Al/(g 실리카) 에 상응하는 4.22 % 이었다. NMR 및 ICP 결과는 서로 일치하였다.

[0105] **b) TEA 처리 실리카 상의 Al-Et 함량의 측정**

[0106] TEA 처리 실리카 상의 Al-Et 기의 함량은 밀폐 시스템에서 NMR-CF₃COOH 적정으로 정량화되어 $(2.19)(3.2688)/2.50 = 2.86$ mmol 에탄/(g 실리카) 에 상응하는 2.19 mmol 에탄/(g TEA 처리 실리카) 를 제공하였다.

[0107] **4.2-1c 200 °C 하소 실리카 상의 OH 함량의 측정**

[0108] 과잉 TEA 처리 실리카가 2.04 mmol Al/(g 실리카) 및 2.86 mmol Al-Et/(g 실리카) 를 함유하고 전체 Al 이 TEA 기원이기 때문에, OH 와 이의 반응으로 인한 Al-Et 의 손실을 계산할 수 있다. 그러므로, TEA 반응성 OH 함량을 유도할 수 있다:

[0109] TEA 반응성 OH = $2.04 \times 3 - 2.86 = 3.26$ mmol OH/(g 실리카)

[0110] 그러므로, 200 °C 하소 Grace 952 실리카의 표면 상에서, TEA 반응성 OH 함량은 3.26 mmol OH/(g 실리카) 이다.

[0111] **4.2-2 Al:Al-O 비율의 계산**

[0112] 표면 상에서 킬레이팅 Al 중심 대 2개 산소 원자는 1:2 Al:Al-O 비율을 제공해야 했다. 최종 측매, 예를 들어, 표 2.2 의 엔트리 2.2-1 에서, Al 투입량은 3.2 % 또는 1.18 mmol/g 이었다. 상기 수치는 총 샘플 중량에 대한 것이었다. 실리카에 대한 값으로 전환하면, 이것은 $1.18/(74\%) = 1.59$ mmol Al/(g 실리카) 이고, 여기에서 74 % 는 최종 측매 중 실리카의 백분율이었다. 그러므로, Al:O-Al 비율은 1.59:3.26 으로, 1:2 비율에 매우 근접하였다. 동일한 계산이 엔트리 2.2-2 내지 2.2-9 에 대해 실시할 수 있고, 이것은 3.0 및 3.2 미만에 근접한 Al 투입량을 가져서 2:1 에 근접한 O-Al:Al 비율을 수득하고, 이것은 대부분의 Al 원자가 킬레이팅 구조임을 나타내었다.

[0113] 실시예 4.1 및 4.2 는 킬레이팅 Al 구조가 중간체 유기알루미늄 처리 실리카 내지 최종 측매 조성물에서 실시되는 것을 나타낸다.

[0114] **실시예 5. 브렌스테드 산성 양이온 및 브렌스테드 산 활성화 메카니즘의 증거**

[0115] **5.1 브렌스테드 산성 양이온의 적외선 (IR) 분광기 증거**

[0116] IBA 처리 후의 TEA 처리 실리카로부터 도 2 의 IR 스펙트럼을 획득하였다. 이것은 3250 cm^{-1} 에서 N-H 신장 진동수를 보여주고, 여기에서 브렌스테드 산성 양이온 $[\text{HNPhMe}_2]^+$ 가 존재함을 나타낸다.

[0117] **5.2 브렌스테드 산 활성화의 적외선 (IR) 분광기 증거**

[0118] 알킬화 메탈로센과 IBA 처리 후의 TEA 처리 실리카와의 반응으로부터 유도되는 최종 촉매로부터 도 3 의 IR 스펙트럼을 획득하고, 여기에서 N-H 신장 진동수는 사라졌다. 본 실시예는, 하기 실시예 5.3 과, 브렌스테드 산 활성화 메커니즘을 나타낸다.

[0119] **5.3 브렌스테드 산 활성화의 메탄 적정 증거**

[0120] 실시예 4.1 에 기재된 NMR 적정 방법을 변형하여 메틸화 메탈로센 (**M5**) 과 지지 활성제 (IBA 처리 후의 TEA 처리 실리카) 와의 반응을 정량화하였다. 증수소화 용매 C_6D_6 에 슬러리화되는 지지 활성제로 NMR 튜브의 하부를 충전하였다. Zr 투입량 0.45 % 에 기초한 **M5** 를 NMR 튜브의 상부 챔버에 투입하였다. 혼합 이후, 반응으로부터 방출된 메탄을 0.0164 mmol 의 **M5** 투입에 대한 0.0160 mmol 로서 정량화하고, 이것은 90 % 초과와 **M5** 가 브렌스테드 산성 양이온과의 반응을 통해 활성화됨을 나타낸다.

[0121] 단수 또는 복수로 언급되는, 명세서 또는 이의 청구항의 어느 곳에서 화학명 또는 화학식으로 언급되는 반응물 및 성분이, 화학명 또는 화학 형태 (예를 들어, 또다른 반응물, 용매 등) 으로 언급되는 또다른 물질과의 조합 또는 접촉 전에 이들이 존재함에 따라 확인되는 것으로 이해되어야 한다. 하기 변화, 변형 및/또는 반응이 본 개시를 위해 언급되는 조건 하에서 특정 반응물 및/또는 성분 수집의 자연적인 결과임에 따라, 화학적 변화, 변형 및/또는 반응이, 만일 있다면, 생성 혼합물 또는 용액 또는 반응 매질에서 발생하는 것은 중요하지 않다. 따라서, 반응물 및 성분은 원하는 화학 반응의 수행과 관련하여 또는 원하는 반응의 수행에 사용되는 혼합물 형성에서 수집되는 구성성분으로서 확인된다. 따라서, 하기 청구항이 현재 시제 ("포함하다", "이다" 등) 로 물질, 성분 및/또는 구성성분을 언급할 수 있어도, 본 개시에 있어서 하나 이상의 기타 물질, 성분 및/또는 구성성분과 먼저 접촉, 조합, 섞임 또는 혼합되기 직전에 존재하는 경우의 물질, 성분 또는 구성성분을 언급한다. 반응을 실시할 경우에 제자리에서 발생하는 어떠한 변형도, 있다면, 청구항에 포함되는 의도인 것이다. 따라서, 물질, 성분 또는 구성성분이 접촉, 조합, 섞임 또는 혼합 작업의 과정 동안 화학적 반응 또는 변형을 통해 이의 원래의 정체성을 잃을 수 있다는 사실은, 본 개시 그리고 상식의 적용 및 통상 기술의 화학자에 따라 수행되는 경우, 본 개시 및 이의 청구항의 진정한 의미 및 요지의 정확한 이해 및 인식에 전적으로 중요하지 않다.

[0122] 본 발명이 하나 이상의 바람직한 구현예의 면에서 기재되는 한편, 하기 청구항에서 설명되는, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않고 기타 변형이 실시될 수 있음이 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0008] 본 발명은 하기 도면을 참조로 더욱 양호하게 이해될 것이다:

[0009] 본원에 기재된 바와 같이, 도 1a 는 C_6D_6 에서 IBA 결정성 물질의 ^1H NMR 스펙트럼이고;

[0010] 본원에 기재된 바와 같이, 도 1b 는 C_6D_6 에서 IBA 결정성 물질의 ^{19}F NMR 스펙트럼이고;

[0011] 본원에 기재된 바와 같이, 도 1c 는 IBA 결정성 물질의 ORTEP 도면이고;

[0012] 도 2 는 IBA 처리 후의 TEA 처리 실리카로부터 획득된 IR 스펙트럼이고;

[0013] 도 3 은 IBA 처리 후의 TEA 처리 실리카와 알킬화 메탈로센과의 반응으로부터 유도되는 최종 촉매로부터 획득된 IR 스펙트럼이다.

[0014] **담체/지지체**

[0015] 본 발명에 따른 조성물에서 유용한, 2개 이상의 수소 결합 히드록실기, 예를 들어, 한 쌍 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는 담체는 무기 담체 또는 유기 담체를 포함한다. 상기 담체는 비(非)하소 또는 저온 하소된다. 본원에서 사용된 바와 같은 "비하소" 담체는 고의로 하소 처리되지 않은 담체이고, "저온 하소" 담체는

약 400 °C 이하, 또는 약 100 °C 내지 약 400 °C, 또는 약 200 °C 에서 하소되는 담체이다. 하소 시간은 약 1 내지 약 24 시간일 수 있다. 또한, 하소는 임의의 대기에서, 예를 들어, 공기 또는 불활성 기체, 예컨대, 질소의 대기에서 또는 진공 하에서 실시될 수 있다. 본 발명자들은 상기 비하소 또는 저온 하소 담체, 예를 들어, 실리카가 수소 결합 히드록실기의 증가된 농도 및 소량의 변형 실록산 고리를 갖는다는 것을 알아내었다. 또한, 엠. 이. 바트람 (M. E. Bartram) 등, *J. Phys. Chem.*, 1991, Vol. 95, pp. 4453 - 4463 참고.

[0016] 다수의 담체가 혼합물로서 사용될 수 있다. 본 발명의 담체는 다공성일 수 있고 실리카 0.1 ml/g 이상, 또는 0.3 ml/g 이상의 미세 기공 부피를 가질 수 있다. 본 발명의 담체는 실리카 약 1.6 ml/g 의 미세 기공 부피를 가질 수 있다. 담체의 평균 입자 직경은 약 5 μm 내지 약 1,000 μm , 또는 약 10 μm 내지 약 500 μm 일 수 있다.

[0017] 본 발명에서 유용한 1개의 실리카는 다공성이고, 약 10 m^2/g 실리카 내지 약 700 m^2/g 실리카의 범위를 포함하여, 약 10 m^2/g 실리카 내지 약 1,000 m^2/g 실리카의 범위의 표면적, 약 0.1 cc/g 실리카 내지 약 4.0 cc/g 실리카 범위의 총 기공 부피, 및 약 10 μm 내지 약 500 μm 범위의 평균 입자 직경을 갖는다. 본 발명에서 유용한 실리카는 약 50 m^2/g 내지 약 500 m^2/g 범위의 표면적, 약 0.5 cc/g 내지 약 3.5 cc/g 범위의 기공 부피, 및 약 15 μm 내지 약 150 μm 범위의 평균 입자 직경을 가질 수 있다. 유용한 실리카는 약 200 m^2/g 내지 약 350 m^2/g 범위의 표면적, 약 1.0 cc/g 내지 약 2.0 cc/g 범위의 기공 부피, 및 약 10 μm 내지 약 110 μm 범위의 평균 입자 직경을 가질 수 있다.

[0018] 본 발명에서 유용한 전형적인 다공성 이산화규소 담체의 평균 기공 직경은 약 10 Å 내지 약 1,000 Å, 또는 약 50 Å 내지 약 500 Å, 또는 약 175 Å 내지 약 350 Å 범위이다. 본 발명의 담체 중 히드록실기의 전형적인 함량은, 트리에틸알루미늄을 이용한 적정으로 측정된 바와 같이, 약 2.5 mmol OH/g 실리카 내지 약 4.0 mmol OH/g 실리카이다. 상기 활성 OH 기의 대부분은 쉽게 트리에틸알루미늄과 반응하여 에탄을 형성하고, 상기 반응은 특정 실리카 상의 활성 OH 기의 농도를 정량화하는데 사용될 수 있다. 히드록실기의 전형적인 함량은 약 0.10 mmol OH/g 실리카 내지 약 10 mmol OH/g 실리카, 또는 약 1.0 mmol OH/g 실리카 내지 약 5.0 mmol OH/g 실리카, 또는 약 2.5 mmol OH/g 실리카 내지 약 4.0 mmol OH/g 실리카이다.

[0019] 본 발명에서 유용할 수 있는 예시적 무기 담체는 무기 산화물, 마그네슘 화합물, 점토광물 등을 포함한다. 무기 산화물은 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아 및 점토를 포함할 수 있다. 본 발명에서 유용한 예시적 무기 산화물은 비제한적으로 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 및 이들의 복합 산화물, 예를 들어, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 를 포함한다. 본 발명에서 유용한 예시적 마그네슘 화합물은 부분적 가수분해 MgCl_2 , MgCl(OEt) 등을 포함한다. 본 발명에서 유용할 수 있는 예시적 점토광물은 카올린, 벤토나이트, 목질점토(kibushi clay), 게일로암점토(geylam clay), 알로판, 규철토(hisingerite), 피로필라이트(pyrophyllite), 탈크, 운모, 몬모릴로나이트, 질석, 클로라이트(chlorite), 팔리고르스카이트(palygorskite), 카올리나이트, 나크라이트(nacrite), 디카이트(dickite), 할로이사이트(halloysite) 등을 포함한다.

[0020] 본 발명에서 유용할 수 있는 예시적 유기 담체는 아크릴 중합체, 스티렌 중합체, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체 등을 포함한다. 본 발명에서 유용할 수 있는 예시적 아크릴 중합체는 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴 등과 같은 아크릴 단량체의 중합체의 유도체 (상기 유도체는 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는다), 및 상기 단량체의 공중합체 그리고 2개 이상의 불포화 결합을 갖는 가교 중합성 화합물을 포함한다. 본 발명에서 유용할 수 있는 예시적 스티렌 중합체는 스티렌, 비닐톨루엔, 에틸비닐벤젠 등과 같은 스티렌 단량체의 중합체의 유도체 (상기 유도체는 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는다), 및 상기 단량체의 공중합체 그리고 2개 이상의 불포화 결합을 갖는 가교 중합성 화합물을 포함한다.

2개 이상의 불포화 결합을 갖는 예시적 가교 중합성 화합물은 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐케톤, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 말레이이트, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 등의 유도체를 포함하고, 상기 유도체는 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는다.

[0021] 본 발명에서 유용한 유기 담체는 2개 이상의 수소 결합 히드록실기 이외에 하나 이상의 극성 관능기를 가질 수 있다. 상기 담체의 예는 1차 아미노기, 2차 아미노기, 이미노기, 아미드기, 이미드기, 히드라지드기, 아미디노기, 히드록실기, 히드로퍼옥시기, 카르복실기, 포르밀기, 메틸옥시카르보닐기, 카르바모일기, 술포기, 술폰

노기, 술페노기, 티올기, 티오카르복실기, 티오포르밀기, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 피페리딜기, 인다졸릴기 및 카르바졸릴기의 유도체를 포함하고, 상기 유도체는 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는다. 극성 유기 담체가 처음에 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는 경우, 유기 담체는 그대로 사용될 수 있다.

[0022] **유기알루미늄 화합물**

[0023] 본 발명에서 유용한 유기알루미늄 화합물은 $AlR_n(XR^1)_{(3-n)}$ (식중, Al 은 알루미늄이고; 각각의 R 은 수소 또는 탄소수 약 20 이하의 히드록카르빌기이고, 각각의 R 은 임의의 다른 R 과 동일 또는 상이할 수 있고; 각각의 XR^1 에 있어서, X 는 헤테로원자이고, R^1 은 헤테로원자를 통해 Al 에 결합되고 탄소수가 약 20 이하인 유기 기이고; 각각의 XR^1 은 임의의 다른 XR^1 과 동일 또는 상이할 수 있고; n 은 1, 2 또는 3 이다) 을 포함할 수 있다. 각각의 R 은 직쇄형 또는 분지형 알킬기일 수 있다. 상기 R 의 비제한 예는 탄소수 1 내지 약 10 의 알킬기, 예컨대, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, n-펜틸, 네오펀틸 등을 포함한다.

[0024] 본 발명에서 유용한 $AlR_n(XR^1)_{(3-n)}$ 의 비제한 예는 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 히드라이드, 디에틸알루미늄 히드라이드, 디메틸알루미늄 히드라이드, (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)디이소부틸알루미늄, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)이소부틸알루미늄, (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)디에틸알루미늄, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)에틸알루미늄, (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)디메틸알루미늄 또는 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)메틸알루미늄, (펜타플루오로페녹시)디메틸알루미늄, 비스(펜타플루오로페녹시)메틸알루미늄, (펜타플루오로페녹시)디에틸알루미늄, 비스(펜타플루오로페녹시)에틸알루미늄 및 이들의 혼합물을 포함한다. 헤테로원자의 예는 질소 원자, 산소 원자, 인 원자, 황 원자 등을 포함한다.

[0025] 본 발명의 유기알루미늄 화합물은, 종래 기술의 당업자에게 정통한 바와 같이, 현재 공지된 방법을 포함하는 임의의 적합한 방법 또는 공지될 수 있는 방법으로 제조될 수 있다.

[0026] **루이스 염기**

[0027] 루이스 염기는 1차 아민 NH_2R^2 , 2차 아민 NHR^2_2 또는 3차 아민 NR^2_3 (식중, R^2 는 각각의 경우에 수소 또는 탄소수 약 20 이하의 히드록카르빌기이고, 각각의 R^2 는 임의의 다른 R^2 와 동일 또는 상이할 수 있다) 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 루이스 염기는 비제한적으로 NMe_2Ph , $NMe_2(CH_2Ph)$, NEt_2Ph , $NEt_2(CH_2Ph)$ 를 포함하는 각종 아민을 포함할 수 있거나, 또는 루이스 염기는 하나 이상의 장쇄 아민, 예컨대, $NMe(C_pH_{2p+1})(C_mH_{2m+1})$, $NMe_2(C_pH_{2p+1})$, $NEt(C_pH_{2p+1})(C_mH_{2m+1})$, 또는 $NEt_2(C_pH_{2p+1})$ (식중, p 및 m 은 독립적으로 약 3 내지 약 20 의 정수로부터 선택된다) 를 포함할 수 있다. 화학식 $NMe(C_pH_{2p+1})(C_mH_{2m+1})$ 의 장쇄 아민의 예는 비제한적으로 $NMe(C_{16}H_{33})_2$, $NMe(C_{17}H_{35})_2$, $NMe(C_{18}H_{37})_2$, $NMe(C_{16}H_{33})(C_{17}H_{35})$, $NMe(C_{16}H_{33})(C_{18}H_{37})$, $NMe(C_{17}H_{35})(C_{18}H_{37})$ 등과 같은 화합물을 포함한다. 예를 들어, 전형적으로 $NMe(C_{16}H_{33})_2$ 는 일반적으로 몇몇 아민의 혼합물을 포함하는 상용 장쇄 아민 조성물에서의 주종이다. 루이스 염기는 NMe_2Ph , $NMe_2(CH_2Ph)$, NEt_2Ph , $NEt_2(CH_2Ph)$, $NMe(C_{16}H_{33})_2$ 를 포함할 수 있다. 루이스 염기는 또한 포스핀을 포함할 수 있다. 루이스 염기는 N,N-디메틸벤질아민, 트리메틸아민, N,N-디메틸아닐린, 트리에틸아민 등을 포함할 수 있다.

[0028] **브렌스테드 산**

[0029] 본 발명에서 유용한, 양성자를 공여할 수 있는 화합물인 브렌스테드 산은 R^4OH (식중, R^4 는 하나 이상의 전자 제거기를 함유하는 유기 화합물이다) 를 포함할 수 있다. 브렌스테드 산은 2,6-디플루오로페놀, 펜타플루오로페놀, 4-플루오로페놀, 또는 루이스 염기와 반응하여 하나 이상의 이온성 브렌스테드 산성 화합물을 형성할 수 있는 임의의 페놀일 수 있다.

[0030] **이온성 브렌스테드 산**

[0031] 본 발명에 있어서, 루이스 염기 및 브렌스테드 산은 하나 이상의 이온성 브렌스테드 산을 형성한다. 브렌스테드 산 양성자가 루이스 염기로 이동하는 방식으로 루이스 염기 및 브렌스테드 산으로부터 이온성 브렌스테드 산이 유도될 수 있다. 종래 기술의 당업자에게 정통한 바와 같이, 이온성 브렌스테드 산은 x선 결정 구조

및 전도성 평가로 측정되는 특징적 N-H 결합을 가질 수 있다.

[0032] 본 발명의 조성물의 제조

[0033] 본 발명에 따른 활성제 조성물은 적어도 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는 담체, 유기알루미늄 화합물, 루이스 염기 및 브렌스테드 산으로부터 유도될 수 있다. 담체는 유기 알루미늄 화합물과 조합되어 1차 생성물을 형성할 수 있고, 상기 1차 생성물의 일부 이상은, 이온성 브렌스테드 산을 형성하기에 충분한 조건 하에서 충분한 양으로 루이스 염기 및 브렌스테드 산으로부터 유도되는 이온성 브렌스테드 산과 조합될 수 있다. 이온성 브렌스테드 산은 아민 1 당량 당 페놀 2 당량 이상 및 아민으로부터 유도될 수 있다. 브렌스테드 산 활성제 형성의 IR 스펙트럼 특징에서의 N-H 신축 진동수를 형성하는 방식으로, 예를 들어, 약 3250 cm^{-1} 에서 이온성 브렌스테드 산이 유기알루미늄 처리 담체에 첨가될 수 있다.

[0034] 담체는 유기알루미늄 화합물과 조합되어 1차 생성물을 형성할 수 있고, 상기 1차 생성물의 일부 이상은 브렌스테드 산과 조합되어 2차 생성물을 형성할 수 있고, 상기 2차 생성물의 일부 이상은 루이스 염기와 조합될 수 있다. 유기알루미늄 화합물은 루이스 염기와 조합되어 1차 생성물을 형성할 수 있고, 상기 1차 생성물의 일부 이상은 담체와 조합되어 2차 생성물을 형성하고, 상기 2차 생성물의 일부 이상은, 이온성 브렌스테드 산을 형성하기에 충분한 조건 하에서 충분한 양으로 루이스 염기 및 브렌스테드 산으로부터 유도되는 이온성 브렌스테드 산과 조합될 수 있다.

[0035] 본 발명에 있어서, 킬레이팅 알루미늄 중심이 담체 표면 위의 한쌍의 수소 결합 히드록실기에서 (킬레이팅 공여 자로서) 2개의 산소 원자로 형성할 수 있는 방식으로 다수의 유기알루미늄 화합물 각각은 담체와 반응할 수 있다. 따라서, 본 발명은, (mmol 담체 상의 OH)/(g 담체) 대 (mmol 유기알루미늄 화합물)/(g 담체)의 비율이 약 1.80:1 내지 약 2.20:1, 또는 약 1.85:1 내지 약 2.05:1, 또는 약 2:1 인 양으로, 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는 담체 및 유기알루미늄 화합물이 조합될 수 있음을 제공한다. 표면 아래의 불활성 OH 기는 반응성인 것으로 생각되지 않는다. 그러므로, OH 함량은 물리적 방법, 예를 들어, 가열을 통한 중량 손실에 의하지 않고, 화학적 방법, 예를 들어, 유기알루미늄 또는 유기마그네슘 적정으로 측정되어야 한다.

[0036] 상기 조합은 불활성 가스 대기 중에 약 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 약 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 또는 약 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 약 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 실시되고; 조합 시간은 약 1 분 내지 약 36 시간, 또는 약 10 분 내지 약 24 시간일 수 있다. 활성제 조성물의 제조에 사용되는 용매는 지방족 용매 또는 방향족 용매 (이들중 하나는 담체에 불활성이다), 유기알루미늄 화합물, 루이스 염기, 브렌스테드 산, 및 이온성 브렌스테드 산을 포함할 수 있다. 조합 작업의 완료 후의 예시적 처리는 상청액의 여과, 이어서 불활성 용매를 이용한 세척 및, 감압 하에서 또는 불활성 가스 흐름에서 용매의 증발을 포함하지만, 이들 처리가 필요한 것은 아니다. 생성된 활성제 조성물은 유체, 건식 또는 반(半) 건식 분말을 포함하는 임의의 적당한 상태의 중합에 사용될 수 있고, 불활성 용매에 현탁되는 상태의 중합에 사용될 수 있다. 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는 담체와 유기알루미늄 화합물과의 조합은 주위 온도에서 그리고 약 15 분 내지 약 48 시간, 또는 약 15 분 내지 약 6 시간의 조합 시간에서 실시될 수 있고; 생성된 조합물은 그대로 사용될 수 있거나 또는 그 후에 약 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 약 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열될 수 있다. 대안적으로, 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는 담체와 유기알루미늄 화합물과의 조합은 약 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 약 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 약 15 분 내지 약 6 시간의 조합 시간 동안 실시될 수 있다. 생성물의 일부 이상은 이온성 브렌스테드 산과 조합되고, 이온성 브렌스테드 산은 별도로 루이스 염기 및 브렌스테드 산으로부터, 예를 들어, 아민 1 당량 당 페놀 2 당량 이상 및 아민으로부터 유도된다.

[0037] 트리알킬알루미늄 화합물은 페놀, 예컨대, BHT 또는 펜타플루오로페놀과 조합되어 1차 생성물을 형성할 수 있고, 이어서 1차 생성물이 2개 이상의 수소 결합 히드록실기를 갖는 담체 및 아민, 예컨대, N,N-디메틸벤질아민, 트리메틸아민, N,N-디메틸아닐린 및/또는 트리에틸아민과 조합되어 활성제 조성물을 형성할 수 있고, 상기 모두에서 활성제 조성물은 아민 1 당량 당 페놀 2 당량 이상을 포함한다.

[0038] 저온 하소 담체와 트리알킬알루미늄 화합물과의 조합으로 수득되는 생성물, 예를 들어, 고체 성분에서의 알루미늄 원자의 양은 건조 상태의 고체 성분 1 g에서의 약 0.1 mmol 이상의 알루미늄 원자, 또는 약 1 mmol 이상의 알루미늄 원자일 수 있다. 저온 하소 담체와 트리알킬알루미늄 화합물과의 조합으로 수득되는 고체 성분이 하나 이상의 활성 양성자를 갖는 이온성 화합물과 조합되는 경우, 고체 성분에서의 트리알킬알루미늄 화합물의 알루미늄 원자에 대한 활성 양성자의 몰비는 약 0.02 내지 약 1, 또는 약 0.05 내지 약 0.5, 또는 약 0.1 내지 약 0.3 일 수 있다.

[0039] 올레핀 중합용 촉매

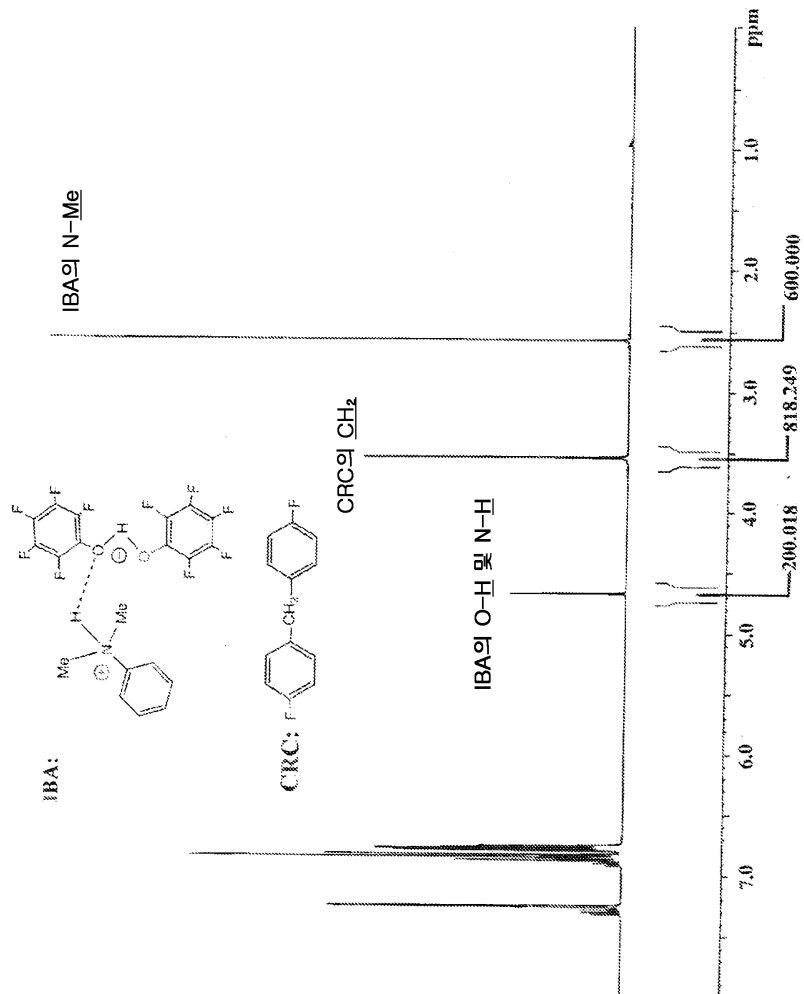
- [0040] 본 발명의 활성제 조성물은 올레핀 중합용 촉매에서 유용하다. 본 발명에 따른 활성제 조성물 및 전이금속 성분은 독립적으로, 그러나 실질적으로 동시에 단량체에 각각 첨가되어 중합을 촉진시킬 수 있다. 활성제 조성물 및 전이금속 성분은 생성물을 형성하기 위해 조합될 수 있고, 생성물의 일부 이상은 단량체에 첨가되어 중합을 촉진시킬 수 있다. 전이금속 성분의 전이금속 원자에 대한 활성제 조성물의 활성 양성자 비율은 0.1 내지 4, 또는 0.5 내지 2 또는 거의 1 일 수 있다.
- [0041] 활성제 조성물은 브렌스테드 산성, 즉, 알킬화 전이금속 성분의 양성자화에 의한 전이금속 성분의 활성화에 적합하다. 또한, 활성제 조성물은 루이스 산성, 즉, 전이금속 성분으로부터의 하나 이상의 전자 쌍 수용에 의한 전이금속 성분의 활성화에 적합하다. 전이금속 성분과 조합되는 활성제 조성물의 양은 주로 브렌스테드 산성에 의해 전이금속 성분을 활성화시키는데 충분할 수 있고; 예를 들어, 30 % 이상, 70 % 이상, 또는 90 % 이상의 활성화가 브렌스테드 산성 때문에 발생할 수 있다. 전이금속 성분과 조합되는 활성제 조성물의 양은 실질적으로 브렌스테드 산성에 의해 전이금속 성분을 활성화시키는데 충분할 수 있고, 예를 들어, 95 % 이상, 또는 98 % 이상의 활성화가 브렌스테드 산성 때문에 발생할 수 있다. 단량체와의 조합 이전에 또는 단량체와의 동시 조합 동안에 활성제 조성물은 전이금속 성분과 조합될 수 있다. 공지된 활성제 조성물 및 공지된 전이금속 성분이 제공되는 경우, 종래 기술의 당업자는 주로 또는 실질적으로 브렌스테드 산성에 의해 활성화시키는 전이금속 성분과 조합시키기 위한 활성제 조성물의 양을 측정할 수 있다.
- [0042] **올레핀 중합용 촉매 - 전이금속 성분**
- [0043] 전이금속 성분은 올레핀 중합 포텐셜을 갖는 임의의 알킬화 전이금속 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제한 없이, 전이금속 성분은 하나 이상의 메탈로센 전이금속 성분을 포함할 수 있다.
- [0044] 전이금속 성분은 알킬화 촉매 전구체 ML_aR_{q-a} (식중, M 은 원소 주기율표 (1993, IUPAC) 의 4족 또는 란탄족 계열의 전이금속 원자를 나타내고, 이의 예는 주기율표의 4족의 전이금속, 예컨대, 티탄 원자, 지르코늄 원자 및 하프늄 원자, 그리고 란탄족 계열의 전이금속, 예컨대, 사마륨을 포함하고; L 은 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 기 또는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 기를 나타내고, 하나 이상의 L 은 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 기이고, 복수의 L 은 동일 또는 상이할 수 있으며 서로 가교될 수 있고; R 은 탄소수 1 내지 약 20 의 탄화수소기를 나타내고; "a" 는 식 $0 < a \leq q$ 를 만족시키는 숫자를 나타내고; q 는 전이금속 원자 M 의 원자가를 나타낸다)를 포함할 수 있다.
- [0045] 전이금속 성분의 L 에 있어서, 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 기는, 예를 들어, 시클로펜타디에닐기, 치환 시클로펜타디에닐기 또는 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 폴리시클릭기를 포함할 수 있다. 예시적 치환 시클로펜타디에닐기는 탄소수 1 내지 약 20 의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 약 20 의 할로젠화 탄화수소기, 탄소수 1 내지 약 20 의 실릴기 등을 포함한다. 본 발명에 따른 실릴기는 $SiMe_3$ 등을 포함할 수 있다. 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 폴리시클릭기의 예는 인데닐기, 플루오레닐기 등을 포함한다. 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 기의 헤테로원자의 예는 질소 원자, 산소 원자, 인 원자, 황 원자 등을 포함한다.
- [0046] 예시적 치환 시클로펜타디에닐기는 메틸시클로펜타디에닐기, 에틸시클로펜타디에닐기, n-프로필시클로펜타디에닐기, n-부틸시클로펜타디에닐기, 이소프로필시클로펜타디에닐기, 이소부틸시클로펜타디에닐기, sec-부틸시클로펜타디에닐기, tert-부틸시클로펜타디에닐기, 1,2-디메틸시클로펜타디에닐기, 1,3-디메틸시클로펜타디에닐기, 1,2,3-트리메틸시클로펜타디에닐기, 1,2,4-트리메틸시클로펜타디에닐기, 테트라메틸시클로펜타디에닐기, 펜타메틸시클로펜타디에닐기 등을 포함한다.
- [0047] 시클로펜타디에닐기를 갖는 예시적 폴리시클릭기는 인데닐기, 4,5,6,7-테트라히드로인데닐기, 플루오레닐기 등을 포함한다.
- [0048] 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 예시적 기는 메틸아미노기, tert-부틸아미노기, 벤질아미노기, 메톡시기, tert-부톡시기, 페녹시기, 피롤릴기, 티오메톡시기 등을 포함한다.
- [0049] 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 하나 이상의 기, 또는 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 하나 이상의 기 및 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 하나 이상의 기는 (i) 알킬렌기, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌 등; (ii) 치환 알킬렌기, 예컨대, 이소프로필리렌, 디페닐메틸렌 등; 또는 (iii) 실릴렌기 또는 치환 실릴렌기, 예컨대, 디메틸실릴렌기, 디페닐실릴렌기, 메틸실릴실릴렌기 등으로 가교될 수 있다.
- [0050] 전이금속 성분의 R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 약 20 의 탄화수소기를 포함한다. R 의 예는 탄소수 1 내지 약 20 의 알킬기, 예컨대, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 벤질기 등을 포함한다.

- [0051] 전이금속 성분 ML_aR_{q-a} (식중, M 은 지르코늄을 포함한다) 의 예는 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디메틸, 비스(메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디메틸, 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디메틸, 비스(인데닐)지르코늄디메틸, 비스(4,5,6,7-테트라히드로인데닐)지르코늄디메틸, 비스(플루오레닐)지르코늄디메틸, 에틸렌비스(인데닐)지르코늄디메틸, 디메틸실릴렌(시클로펜타디에닐플루오레닐)지르코늄디메틸, 디페닐실릴렌비스(인데닐)지르코늄디메틸, 시클로펜타디에닐디메틸아미노지르코늄디메틸, 시클로펜타디에닐페녹시지르코늄 디메틸, 디메틸(tert-부틸아미노)(테트라메틸시클로펜타디에닐)실란지르코늄디메틸, 이소프로필리텐(시클로펜타디에닐)(3-tert-부틸-5-메틸-2-페녹시)지르코늄디메틸, 디메틸실릴렌(테트라메틸시클로펜타디에닐)(3-tert-부틸-5-메틸-2-페녹시)지르코늄디메틸 등을 포함한다.
- [0052] 추가 예시적 전이금속 성분 ML_aR_{q-a} 는 상기 지르코늄 성분에서 지르코늄이 티탄 또는 하프늄으로 치환되는 성분을 포함한다.
- [0053] 본 발명에서 유용한 기타 알킬화 촉매 전구체는 하기이다: *rac*-디메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄디메틸 (M1); *rac*-디메틸실릴비스(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디메틸 (M2); *rac*-디메틸실릴비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐)지르코늄 디메틸 (M3); *rac*-에틸렌비스(테트라히드로인데닐)지르코늄 디메틸 (M4); 및 *rac*-에틸렌비스(인데닐)지르코늄 디메틸 (M5). 알킬화 촉매 전구체는 촉매 전구체의 할로겐화 변형물과 알킬화제의 반응을 통해 제자리에서 발생될 수 있다. 예를 들어, 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드는 트리이소부틸알루미늄 (TIBA) 으로 처리될 수 있고, 이어서 활성제 조성물과 조합될 수 있다.
- [0054] **본 발명의 활성제 조성물을 이용한 중합**
- [0055] 본 발명의 활성제 조성물을 중합에서 사용하는 경우, 탄소수 2 내지 20 의 임의의 올레핀 또는 디올레핀은 중합용 단량체로서 사용될 수 있다. 이의 특정예는 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 헵텐-1, 옥텐-1, 노넨-1, 데센-1, 헥사데센-1, 에이코센-1, 4-메틸펜텐-1, 5-메틸-2-펜텐-1, 비닐시클로헥산, 스티렌, 디시클로펜타디엔, 노르보르넨, 5-에틸리텐-2-노르보르넨 등을 포함하지만, 여기에 제한되지 않는다. 본 발명에서는, 동시에 2개 이상의 단량체를 이용하여 공중합이 실시될 수 있다. 공중합체를 구성하는 단량체의 특정예는 에틸렌/ α 올레핀, 예컨대, 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐-1, 에틸렌/헥센-1, 에틸렌/프로필렌/부텐-1, 에틸렌/프로필렌/5-에틸리텐-2-노르보르넨 등, 프로필렌/부텐-1 등을 포함하지만, 여기에 제한되지 않는다.
- [0056] 중합 방법은 제한되지 않지만, 액상 중합 방법 및 기상 중합 방법 모두가 사용될 수 있다. 액상 중합 방법에 사용되는 용매의 예는 지방족 탄화수소, 예컨대, 부탄, 펜탄, 헵탄, 옥탄 등; 방향족 탄화수소, 예컨대, 벤젠, 톨루엔 등; 및 탄화수소 할라이드, 예컨대, 메틸렌 클로라이드 등을 포함한다. 또한, 용매로서 중합되는 올레핀의 일부 이상을 사용하는 것이 가능하다. 상기 중합은 회분식, 반(半)회분식 또는 연속식으로 실시될 수 있고, 중합은 반응 조건이 상이한 2개 이상의 단계에서 실시될 수 있다. 중합 온도는 약 -50 °C 내지 약 200 °C, 또는 0 °C 내지 약 100 °C 일 수 있다. 중합 압력은 대기압 내지 약 100 kg/cm², 또는 대기압 내지 약 50 kg/cm² 일 수 있다. 적합한 중합 시간은 원하는 올레핀 중합체 및 반응 장치에 따라 당업자에 공지된 수단으로 측정될 수 있고, 전형적으로 약 1 분 내지 약 20 시간의 범위이다. 본 발명에 있어서, 사슬 이동제, 예컨대, 수소가 첨가되어 중합에서 수득되는 올레핀 중합체의 분자량을 조절할 수 있다.
- [0057] 유기알루미늄 화합물은 불순물, 예컨대, 물을 제거하기 위해 중합 동안 첨가될 수 있다. 본원에서 유용한 유기알루미늄 화합물은 현재 공지된 하나 이상의 유기알루미늄 화합물을 포함하는 각종 유기알루미늄 화합물, 예를 들어, 유기알루미늄 화합물 $R^3_cAlY_{3-c}$ (식중, R^3 은 탄소수 1 내지 약 20 의 탄화수소기를 나타내고; Y 는 수소 원자 및/또는 할로겐 원자를 나타내고; "c" 는 0 내지 3 의 정수를 나타낸다) 를 포함할 수 있다. R^3 의 특정예는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, n-헥실기 등을 포함한다. Y 에 대한 할로겐 원자의 특정예는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 포함한다. 유기알루미늄 화합물 $R^3_cAlY_{3-c}$ 의 특정예는 트리알킬알루미늄, 예컨대, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄 등; 디알킬알루미늄 클로라이드, 예컨대, 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디-n-프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 디-n-헥실알루미늄 클로라이드 등; 알킬알루미늄 디클로라이드, 예컨대, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, n-프로필알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, n-헥실알루미늄 디클로라이드 등; 및 디알킬알루미늄 히드라이드, 예컨대, 디메틸알루미늄 히드라이드, 디에틸알루미늄 히드라이드, 디-n-프로필

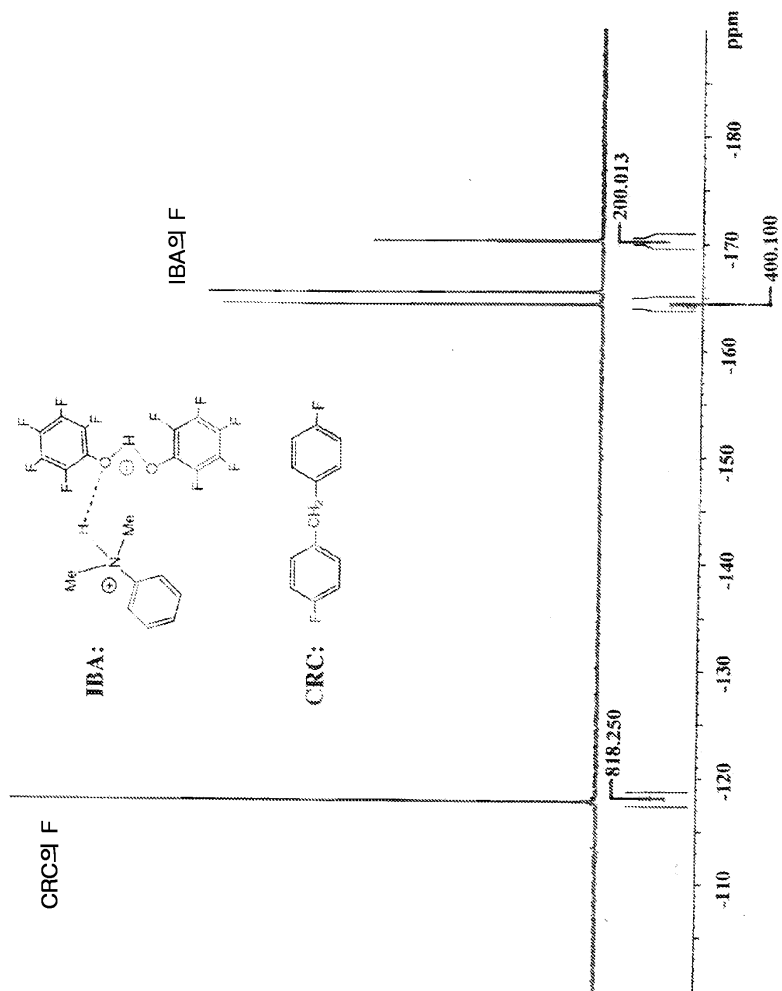
알루미늄 히드라이드, 디이소부틸알루미늄 히드라이드, 디-n-헥실알루미늄 히드라이드 등을 포함한다.

도면

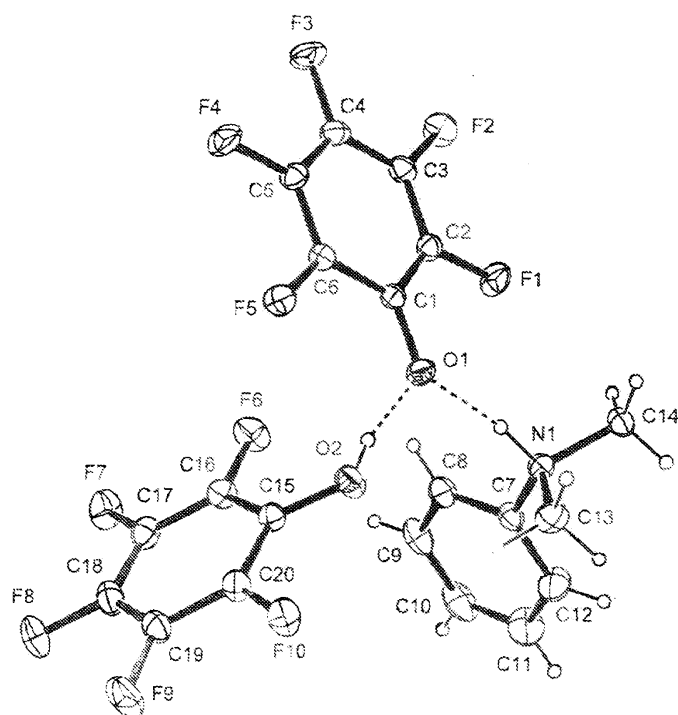
도면1a



도면1b

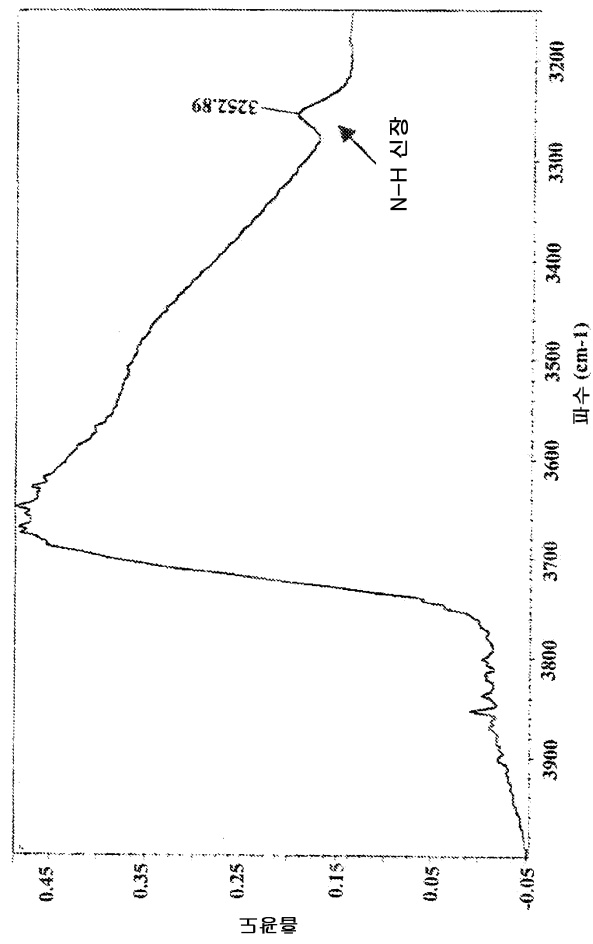


도면1c



IBA 단결정 구조 (소형 원 O는 양성자를 나타낸다)

도면2



도면3

