



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0021449
 (43) 공개일자 2010년02월24일

(51) Int. Cl.

C07F 7/00 (2006.01) *C07F 7/28* (2006.01)
B01J 31/38 (2006.01) *C08F 4/76* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7025943

(22) 출원일자 2008년05월30일

심사청구일자 2009년12월11일

(85) 번역문제출일자 2009년12월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/056692

(87) 국제공개번호 WO 2009/015922

국제공개일자 2009년02월05일

(30) 우선권주장

07110304.8 2007년06월14일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

토탈 페트로케미칼스 리서치 펠루이

벨기에 비-7181 세네페(펠루이) 존 인터스트리엘
르 씨

(72) 발명자

시롤 사뎡

벨기에 비-1440 와티에-브렌느 뒤 아이 방쉐프달
37

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 이미노 푸란 단위체를 갖는 신규 세자리 리간드 화합물, 상기 화합물의 제조 방법, 및 에틸렌 및 알파-올레핀의 동중중합 및 공중합을 위한 촉매의 제조에서의 이의 용도

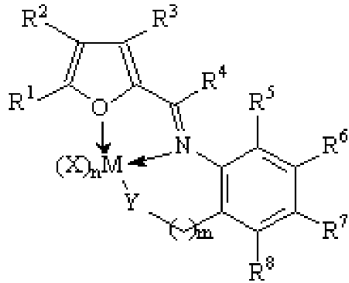
(57) 요약

본 발명은 이미노 푸란 단위체를 갖는 신규 세자리 리간드 화합물, 상기 화합물의 제조 방법, 및 에틸렌 및 알파-올레핀의 동중중합 및 공중합을 위한 촉매의 제조에서의 이의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (IV) 의 금속 착물:



(IV)

[식 중:

- R¹ 내지 R⁸ 은 각각 독립적으로 H, 할로겐, 치환 또는 비치환 C₁-C₂₀ 히드록카르빌, 불활성 관능기를 나타내고, 여기서, 라디칼 R¹ 내지 R⁸ 의 각각은 이웃 치환체에 연결되어, 상기 라디칼에 부착된 탄소 원자를 갖는 고리를 형성할 수 있고;
- Y 는 O 또는 NR* 를 나타내고, R* 은 C₁-C₁₂ 알킬기 또는 C₆-C₁₂ 아릴기이고;
- m 은 0, 1 또는 2 이고;
- M 은 주기율표 의 4 내지 7 족에 속하는 금속이고;
- X 는 할로겐, 치환 또는 비치환 C₁-C₂₀ 히드록카르빌기, 아미노, 아릴옥시기 또는 알콕시기를 나타내고;
- n 은 M 의 산화 상태 - 1 에 의해 결정되는 수치임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, R¹ 내지 R³ 이 각각 독립적으로 H, 할로겐, 탄소수 12 이하의 알킬 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 착물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R⁴ 가 수소 및 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 착물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, R⁵ 내지 R⁸ 이 각각 독립적으로 H, 탄소수 12 이하의 알킬 및 아릴, 할로겐, 메톡시, 니트로 및 시아노로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 착물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, Y 가 O 인 금속 착물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, M 이 Ti, Cr, Zr, Hf 및 V 로부터 선택되는 금속 착물.

청구항 7

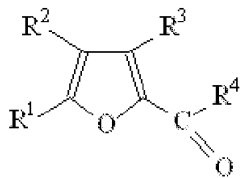
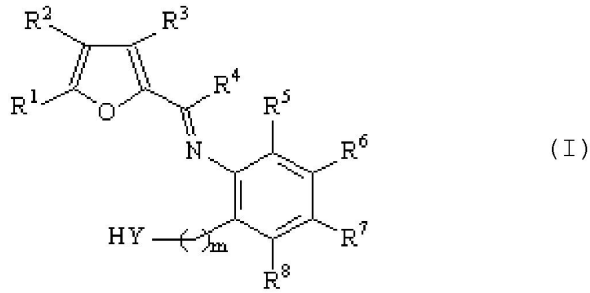
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, X 가 할로겐, 아미노, 탄소수 12 이하의 알킬, 알콕시, 아릴옥

시, 바람직하게는 할로젠인 금속 착물.

청구항 8

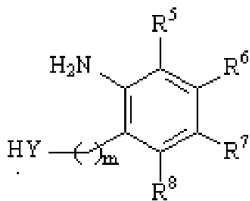
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 화학식 (IV) 의 금속 착물을 제조하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

a) 하기 화학식 (II) 의 화합물을 하기 화학식 (III) 의 화합물과 반응시킴으로써 하기 화학식 (I) 의 화합물을 제조하는 단계:



(II)

[식 중, R¹ 내지 R⁴ 는 제 1 항에서 정의된 바와 같음],



(III)

[식 중, m, Y, 및 R⁵ 내지 R⁸ 은 제 1 항에서 정의된 바와 같음];

b) 화학식 (I) 의 화합물을 하기 화학식 (V) 의 금속성 화합물과 반응시키는 단계



[식 중, M, X 및 n 은 제 1 항에서 정의된 바와 같음].

청구항 9

제 8 항에 있어서, 화학식 (I) 의 화합물이 하기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법:

- 2-([5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀
- 4-메틸-2-([5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀
- 4-tert-부틸-2-([5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀

- 3-{{[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}바이페닐-4-올
- 4-클로로-2-{{[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페
- 2-{{[5-(3-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
- 4-니트로-2-{{[5-(4-니트로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
- 2-{{[5-(4-니트로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
- 2-{{[5-(3-니트로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
- 2-{{[5-(3-클로로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
- 2-{{[5-(2-클로로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
- 2-{{[5-(4-클로로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀.

청구항 10

하기를 포함하는 촉매계:

- 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 금속 착물;
- 활성화제로서, 특히 알루미늄 알킬, 알루미늄옥산 및 붕소-기재 활성화제, 특히 알루미늄옥산, 바람직하게는 메틸 알루미늄옥산 중에서 선택되는 것; 및
- 임의로는, 상기 금속 착물의 지지체.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 활성화제가 알루미늄 알킬 또는 알루미늄옥산이고, Al/M 몰비가 대략 500 내지 2000, 바람직하게는 1000 인 촉매계.

청구항 12

하기 단계를 포함하는, 에틸렌 및 α -올레핀의 동중중합 또는 공중합 방법:

- (a) 제 10 항 또는 제 11 항에서 정의된 바와 같은 촉매계 및 용매 및 임의로는 포집제를 반응기에 주입하는 단계;
- (b) 단량체 및 임의적 공단량체(들) 을, 단계 (a) 의 이전 또는 이후 또는 이와 동시에, 반응기에 주입하는 단계;
- (c) 중합 조건 하에 유지시키는 단계;
- (d) 임의로는, 알코올의 산성 용액을 첨가하여 중합체를 침전시키고, 이를 여과하는 단계;
- (e) 상기 중합체를 분말의 형태 하에 회수하는 단계.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 단량체가 에틸렌 또는 프로필렌이고, 공단량체가 프로필렌 또는 1-헥센인 방법.

명세서

기술분야

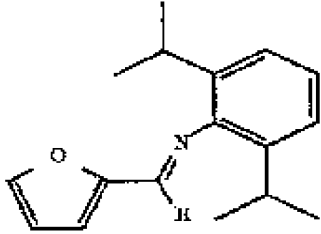
[0001] 본 발명은 이미노 푸란 단위체를 갖는 신규 세자리 리간드 화합물, 상기 화합물의 제조 방법, 및 에틸렌 및 α -올레핀의 동중중합 및 공중합을 위한 촉매의 제조에서의 이의 용도에 관한 것이다.

[0002] 더욱 상세하게는, 본 발명은 에틸렌 및 α -올레핀의 동중중합 및 공중합을 위한 촉매로서 유용한 금속 착물의

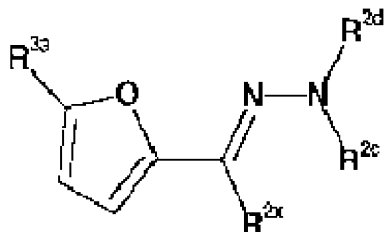
제조를 위한 상기 신규 리간드 화합물의 용도, 상기 금속 착물을 포함하는 촉매계 및 상기 촉매계를 이용하는 에틸렌 및 α -올레핀의 동중중합 및 공중합을 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 하기 문헌에 이미노 푸란 단위체를 갖는 여러 가지 중성 두자리 리간드가 언급되어 있다: US 특허 5,714,556 (리간드 78, 컬럼 36):



[0004]
[0005] ; 및 WO 00/50470 (리간드 a18, p 28) 또는 대응 US 특허 6,545,108 B1:

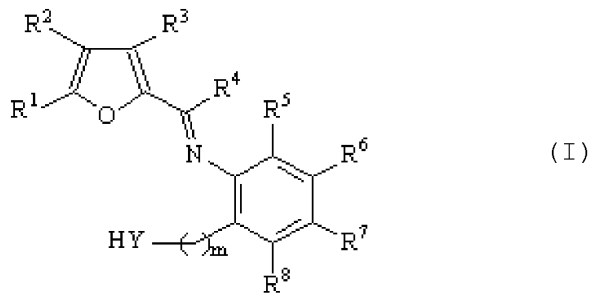


[0006]
[0007] [식 중, R^{3a} , R^{2d} , R^{2c} 및 R^{2x} 는 서로 다른 의미를 가짐].

[0008] 출원인은 에틸렌 및 α -올레핀의 중합용 신규 촉매의 제조를 위해 다른 리간드를 조사했고, 본 발명의 주제인, 이미노 푸란 단위체를 갖는 신규 세자리 음이온성 리간드를 찾아내었다. 이러한 신규 촉매로 얻어진 에틸렌 동중중합체는 선형이며, 매우 작은 종단 (tail end) 을 갖는 다분산도 3 내지 9 의 단일봉(monomodal) 분포를 갖는다.

발명의 상세한 설명

[0009] 본 발명의 첫번째 주제는 하기 화학식 (I) 의 화합물에 관한 것이다:

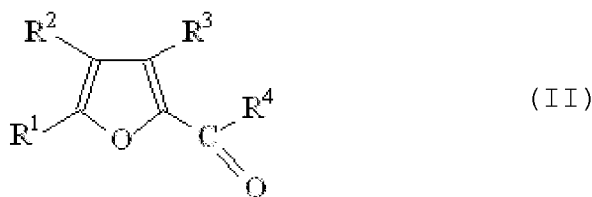


[0010]
[0011] [식 중:

[0012] - R^1 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환 C_1 - C_{20} 히드رو카르빌기, 불활성 관능기를 나타내고, 여기서, 라디칼 R^1 내지 R^8 의 각각은 이웃 라디칼에 연결되어, 상기 라디칼에 부착된 탄소 원자를 갖는 고리를 형성할 수 있고;

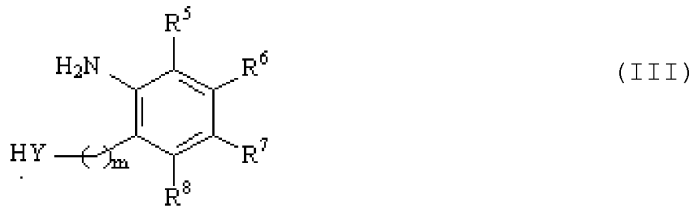
[0013] - Y 는 O 또는 NR^* 를 나타내고, R^* 은 C_1 - C_{12} 알킬기 또는 C_6 - C_{12} 아릴기이고;

- [0014] - m 은 0, 1 또는 2 임].
- [0015] 히드로카르빌기는 메틸, tert-부틸 및 페닐기를 포함한다. 히드로카르빌기는 이의 사슬 내에 헤테로원자, 예컨대 산소 또는 질소 원자를 포함할 수 있다.
- [0016] 히드로카르빌기의 가능한 치환체는 CF₃, NO₂, OMe 및 할로젠, 예컨대 Cl 중에서 선택될 수 있다.
- [0017] 불활성 관능기는 CF₃, NO₂, OMe 및 할로젠 중에서 선택될 수 있다.
- [0018] R¹ 내지 R³ 은 각각 바람직하게는 수소 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 아릴기는 페닐, 나프틸, 및 치환된 페닐기 중에서 선택될 수 있다.
- [0019] R⁴ 는 바람직하게는 수소 및 메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0020] R⁵ 내지 R⁸ 은 바람직하게는 수소, 알킬, 아릴, 메톡시, 할로젠, 니트로 및 시아노로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.
- [0021] Y 는 바람직하게는 0 이다. m 은 바람직하게는 0 또는 1 이다.
- [0022] 특정 화학식 (I) 의 화합물은 하기의 것들이다:
- [0023] • 2-{[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
 - [0024] • 4-메틸-2-{[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
 - [0025] • 4-tert-부틸-2-{[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
 - [0026] • 3-{[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}마이페닐-4-올
 - [0027] • 4-클로로-2-{[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
 - [0028] • 2-{[5-(3-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
 - [0029] • 4-니트로-2-{[5-(4-니트로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
 - [0030] • 2-{[5-(4-니트로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
 - [0031] • 2-{[5-(3-니트로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
 - [0032] • 2-{[5-(3-클로로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
 - [0033] • 2-{[5-(2-클로로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀
 - [0034] • 2-{[5-(4-클로로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노}페놀.
- [0035] 본 발명의 또다른 주제는 앞서 정의된 바와 같은 화학식 (I) 의 화합물의 제조 방법으로서, 화학식 (II) 의 화합물을 화학식 (III) 의 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다:



[0036]

[0037] [식 중, R¹ 내지 R⁴ 는 앞서 정의된 바와 같음],



[0038]

[0039] [식 중, m 은 0, 1 또는 2 이고, R⁵ 내지 R⁸ 은 앞서 정의된 바와 같음]

[0040] 이러한 반응의 일반적 조건은 하기와 같다:

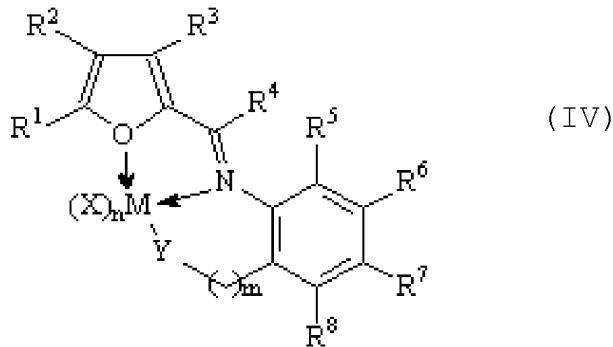
[0041] - 알코올, 예컨대 메탄올 또는 에탄올 중에서 촉매적 양의 양성자산, 예컨대 아세트산의 존재 하에서 실온에서 화합물 (III) 을 화합물 (II) 와 반응시킴,

[0042] - 감압 하의 증발에 의해 용매를 제거하여, 화합물 (I) 를 회수함,

[0043] - 알칸, 예컨대 펜탄 또는 헥산 중에서 생성물을 재결정 또는 세정함.

[0044] 본 발명의 또다른 주제는 앞서 정의된 바와 같거나 또는 앞서 정의된 바와 같은 방법에 의해 제조된 화합물의, 금속 착물의 리간드로서의 용도에 관한 것이다.

[0045] 본 발명의 또다른 주제는 화학식 (IV) 의 금속 착물에 관한 것이다:



[0046]

[0047] [식 중:

[0048] - R¹ 내지 R⁸, Y 및 m 은 앞서 정의된 바와 같고;

[0049] - M 은 주기율표의 3 내지 8 족에 속하는 금속이고;

[0050] - X 는 할로젠, 치환 또는 비치환 C₁-C₂₀ 히드록카르빌기, 아미노기, 아릴옥시기 또는 알콕시기를 나타내고;

[0051] - n 은 금속의 산화 상태 - 1 에 의해 결정되는 수치임].

[0052] R¹ 내지 R⁸, Y 및 m 에 대한 바람직한 정의는 화학식 (I) 의 화합물에 대하여 앞서 언급된 바와 같다.

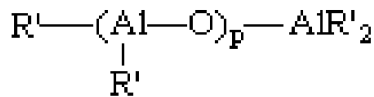
[0053] M 은 바람직하게는 주기율표의 3 내지 8 족에 속하는 금속으로부터 선택되며, 특히 Ti, Cr, Fe, Zr, Hf, V, Mn, 희토 금속이고, 바람직하게는 Ti, Cr, Fe 및 Zr 이다.

[0054] X 는 바람직하게는 할로젠, 알킬, 예컨대 벤질, 아미노, 예컨대 디메틸아미노, 알콕시, 예컨대 이소프로폭시, 아릴옥시, 예컨대 페녹시, 바람직하게는 할로젠, 예컨대 염소를 나타낸다.

[0055] 본 발명의 또다른 주제는 앞서 정의된 바와 같은 금속 착물의 제조 방법으로서, 화학식 (V) 의 금속성 화합물을 앞서 정의된 바와 같은 화학식 (I) 의 리간드와 반응시키는 방법에 관한 것이다:

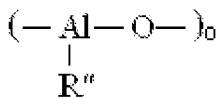
[0056] MX_{n+1} (V)

- [0057] [식 중, M, X 및 n 은 앞서 정의된 바와 같음].
- [0058] 이러한 반응의 일반적 조건은 하기와 같다:
- [0059] - 임의로는, 테트라히드로푸란 또는 디에틸 에테르 중에서 저온에서 불활성 분위기 하에서 화합물 (I) 를 등몰량의 탈양성자화제, 예컨대 나트륨 히드라이드 또는 부틸 리튬과 반응시킴,
- [0060] - 테트라히드로푸란 또는 디에틸 에테르 중 화합물 (I) 의 생성 혼합물 또는 용액을 화합물 (V) 에 첨가하고, 실온에서 교반함,
- [0061] - 감압 하 증발에 의해 용매를 제거함,
- [0062] - 임의로는, 기타 용매, 예컨대 톨루엔 또는 디클로로메탄 중에 잔류물을 용해시키고, 이 용액을 여과하여, 나트륨 또는 리튬 염을 제거하고, 여액을 증발시켜, 화합물 (IV) 를 회수함.
- [0063] 본 발명의 또다른 주제는 앞서 정의된 바와 같거나 또는 앞서 정의된 바와 같은 방법에 의해 제조된 금속 착물의, 에틸렌 및 α-올레핀의 동중중합 및 공중합에서의 촉매로서의 용도에 관한 것이다.
- [0064] 예시적 α-올레핀은 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 것, 바람직하게는 프로필렌이다.
- [0065] 본 발명의 또다른 주제는 하기를 포함하는 촉매계에 관한 것이다:
- [0066] - 앞서 정의된 바와 같은 금속 착물;
- [0067] - 활성화제, 특히 알루미늄 알킬, 알루미늄산 및 붕소-기재 활성화제로부터 선택되는 것; 및
- [0068] - 임의로는, 상기 금속 착물의 담체.
- [0069] • 알루미늄 알킬은 화학식 AlR_x [식 중, R 은 모두 동일 또는 상이함] 로 나타내어지고, 할라이드 또는 탄소수 1 내지 12 의 알콕시 또는 알킬기로부터 선택되고, X 는 1 내지 3 이다. 특히 적절한 알루미늄 알킬은 디알킬알루미늄 클로라이드이고, 가장 바람직하게는 디에틸알루미늄 클로라이드 (Et_2AlCl) 이다.
- [0070] • 바람직한 알루미늄산은 하기 화학식으로 나타내어지는 올리고머성 선형 및/또는 환형 알킬 알루미늄산을 포함한다:
- [0071] 올리고머성, 선형 알루미늄산의 예:



[0072] ;

[0073] 올리고머성, 환형 알루미늄산의 예:



- [0074]
- [0075] [식 중:
- [0076] - p 는 1 ~ 40, 바람직하게는 10 ~ 20 이고;
- [0077] - o 는 3 ~ 40, 바람직하게는 3 ~ 20 이고;
- [0078] - R' 또는 R'' 는 C₁-C₈ 알킬기이고, 바람직하게는 메틸임].

[0079] 바람직하게는 메틸알루미늄산이 사용된다.

- [0080] • 사용될 수 있는 적절한 붕소-기재 활성화제는 트리페닐 카르베늄 보로네이트, 예컨대 테트라키스-벤타플루오로페닐-보레이토-트리페닐카르베늄 $[C(Ph_3)^+ B(C_6H_5)^-_4]$ (EP-A-0, 427, 696 에 기재됨), 또는 화학식 $[L-H'] + [BAr_1Ar_2X_3X_4]^-$ 의 화합물 (EP-A-0 277 004 (6 쪽, 30 줄 ~ 7 쪽, 7 줄) 에 기재됨) 을

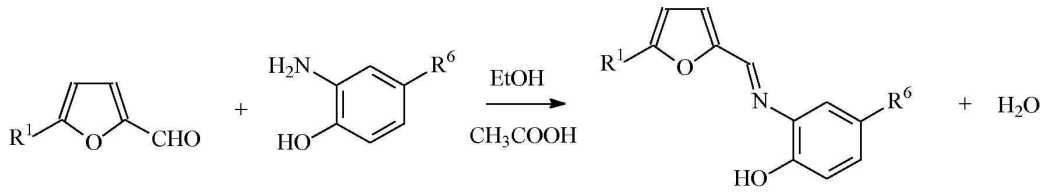
포함한다.

- [0081] 지지체는, 존재하는 경우, 다공성 광물성 옥사이드일 수 있다. 이는 유리하게는 실리카, 알루미나 및 이의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는, 이는 실리카이다.
- [0082] 활성화제는 바람직하게는 알킬 알루미늄 또는 알루미늄산이고, Al/M 몰비는 대략 500 내지 2000, 바람직하게는 약 1000 이다.
- [0083] 또한, 본 발명의 또다른 주제는 에틸렌 및 α -올레핀의 동중합 또는 공중합을 위한 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다:
- [0084] (a) 앞서 정의된 바와 같은 촉매계, 용매 및 임의로는 포집제를 반응기에 주입하는 단계;
- [0085] (b) 단계 (a) 의 이전, 또는 이후, 또는 이와 동시에 단량체 및 임의적 공단량체(들) 을 반응기에 주입하는 단계;
- [0086] (c) 중합 조건 하에 유지시키는 단계;
- [0087] (d) 임의로는, 알코올의 산성 용액을 첨가하여, 중합체를 침전시키고, 이를 여과하는 단계;
- [0088] (e) 상기 중합체를 분말의 형태 하에 회수하는 단계.
- [0089] 포집제는 알루미늄 알킬 또는 디에틸 아연으로부터 선택될 수 있다.
- [0090] 본 발명에서 사용될 수 있는 단량체는 에틸렌 및 탄소수 3 내지 8 의 α -올레핀 중에서 선택되고, 바람직하게는 에틸렌 및 프로필렌이다.
- [0091] 중합 공정의 온도 및 압력의 조건은 특별히 제한되지 않는다.
- [0092] 반응기 내 압력은 0.5 내지 50 bars, 바람직하게는 15 내지 29 bars 로 다양할 수 있다.
- [0093] 중합 온도는 10 내지 100 °C, 바람직하게는 40 내지 90 °C 의 범위일 수 있다.
- [0094] 용매는 전형적으로 알칸 또는 톨루엔으로부터 선택되고, 바람직하게는 톨루엔, 헵탄 또는 이소부탄이다. 반응은 통상 15 분 내지 24 시간의 기간 동안 수행된다.
- [0095] 본 발명에 따라 수득되는 중합체는 전형적으로 분말로서 수득된다. 수득될 수 있는 동중폴리에틸렌은 Mn 이 25 내지 75 kDa, 바람직하게는 30 내지 60 kDa, Mw 가 150 내지 400 kDa, 바람직하게는 175 내지 350 kDa 이고, Mw/Mn 가 약 3 내지 9 이다.
- [0096] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 이의 범주를 제한하지 않는다.

실시예

- [0097] 하기 실시예에서, 하기 약어가 사용되었다:
- [0098] MAO : 메틸알루미늄산
- [0099] Me : 메틸
- [0100] Ph : 페닐
- [0101] tBu : tert-부틸
- [0102] TiBAI : 트리이소부틸알루미늄

[0103] 실시예 1 내지 12 : 푸란-이미노페놀 리간드의 합성



푸란-2-카르보알데하이드 + 아미노페놀 → 푸란-이미노페놀 + H₂O

[0104]

[0105] 일반적 절차

[0106] 아미노페놀 (12 mmol) 을 에탄올 (30 ml) 중 푸란-2-카르보알데하이드 (12 mmol) 및 아세트산 (0.4 ml) 의 용액에 첨가했다. 혼합물을 실온에서 18 시간 동안 교반했다. 이후, 용매를 감압 하에 50 °C 에서 증발에 의해 제거했다.

[0107] 잔류물을 펜탄 중에 -20 °C 의 온도에서 재결정시켰다 (실시예 1 내지 6). 대안적으로는, 잔류물을 250 ml 의 펜탄과 교반하고, 여과하고, 진공 하에서 건조시켰다 (실시예 7 내지 12).

[0108] 실시예 1 : 2-[[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노]페놀 (R¹ = 2-CF₃-C₆H₄ ; R⁶ = H) 의 제조

[0109] 2-아미노페놀 및 5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 3.53 g 의 2-[[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노]페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 89%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz) : ppm 8.57 (s, 1H, HC=N), 7.92 (d, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.86 (d, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.69 (t, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.57 (t, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.50 (s, 1H, OH), 7.35 (dd, 1H, C₆H₄OH), 7.23 (td, 1H, C₆H₄OH), 7.18 (d, 1H, C₄H₂O), 7.02 (dd, 1H, C₆H₄OH), 6.95 (td, 1H, C₆H₄OH), 6.94 (d, 1H, C₄H₂O).

[0110]

[0111] 실시예 2: 4-메틸-2-[[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노]페놀 (R¹ = 2-CF₃-C₆H₄ ; R⁶ = Me) 의 제조

[0112] 2-아미노-4-메틸페놀 및 5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 3.82 g 의 4-메틸-2-[[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노]페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 92 %).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz) : ppm 8.53 (s, 1H, HC=N), 7.90 (d, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.85 (d, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.68 (t, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.56 (t, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.36 (s, 1H, OH), 7.15 (m, 2H, C₆H₃OH 및 C₄H₂O), 7.05 (dq, 1H, C₆H₃OH), 6.92 (m, 2H, C₆H₃OH 및 C₄H₂O), 2.35 (s, 3H, CH₃).

[0113]

[0114] 실시예 3: 4-tert-부틸-2-[[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노]페놀 (R¹ = 2-CF₃-C₆H₄ ; R⁶ = tBu) 의 제조

[0115] 2-아미노-4-tert-부틸페놀 및 5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 4.25 g 의 4-tert-부틸-2-[[5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노]페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 91 %).

¹H NMR(CD₂Cl₂, 500 MHz) : ppm 8.57 (s, 1H, HC=N), 7.91 (d, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.85 (d, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.67 (t, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.56 (t, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.39 (s, 1H, OH), 7.35 (d, 1H, C₆H₃OH), 7.28 (dd, 1H, C₆H₃OH), 7.16 (d, 1H, C₄H₂O), 6.94 (m, 2H, C₆H₃OH 및 C₄H₂O), 1.37 (s, 9H, tBu).

[0116]

실시예 4: 3-([5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)바이페닐-4-올 (R¹=2-CF₃-C₆H₄; R⁶=Ph) 의 제조

[0117]

[0118] 3-아미노바이페닐-4-올 및 5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 1.64 g 의 3-([5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)바이페닐-4-올을 오렌지색 분말로서 수득했다 (수율 34 %).

[0118]

¹H NMR(CD₂Cl₂, 500 MHz) : ppm 8.62 (s, 1H, HC=N), 7.91 (d, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.85 (d, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.67 (t, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.63 (m, 3H, Ph), 7.56 (m, 2H, OH 및 CF₃-C₆H₄), 7.49 (m, 3H, C₆H₃OH 및 Ph), 7.37 (tt, 1H, C₆H₃OH), 7.19 (d, 1H, C₄H₂O), 7.11 (d, 1H, C₆H₃OH), 6.95 (d, 1H, C₄H₂O).

[0119]

실시예 5: 4-클로로-2-([5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀 (R¹ = 2-CF₃-C₆H₄ ; R⁶ = Cl) 의 제조

[0120]

[0121] 2-아미노-4-클로로페놀 및 5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 3.76 g 의 4-클로로-2-([5-(2-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 86 %).

[0121]

¹H NMR(CD₂Cl₂, 500 MHz) : ppm 8.52 (s, 1H, HC=N), 7.91 (d, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.86 (d, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.71 (t, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.59 (t, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.38 (s, 1H, OH), 7.34 (d, 1H, C₆H₃OH), 7.22 (d, 1H, C₄H₂O), 7.19 (dd, 1H, C₆H₃OH), 6.97 (d, 1H, C₆H₃OH), 6.95 (d, 1H, C₄H₂O).

[0122]

실시예 6: 2-([5-(3-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀 (R¹ = 3-CF₃-C₆H₄ ; R⁶ = H) 의 제조

[0123]

[0124] 2-아미노페놀 및 5-(3-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 3.44 g 의 2-([5-(3-(트리플루오로메틸)페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 86 %).

[0124]

¹H NMR(CD₂Cl₂, 500 MHz) : ppm 8.59 (s, 1H, HC=N), 8.10 (m, 1H, CF₃-C₆H₄), 8.05 (dm, 1H, CF₃-C₆H₄), 7.64 (m, 2H, CF₃-C₆H₄), 7.44 (s, 1H, OH), 7.36 (dd, 1H, C₆H₄OH), 7.24 (ddd, 1H, C₆H₄OH), 7.20 (d, 1H, C₄H₂O), 7.03 (dd, 1H, C₆H₄OH), 7.01 (d, 1H, C₄H₂O), 6.96 (ddd, 1H, C₆H₄OH).

[0125]

실시예 7: 4-니트로-2-([5-(4-니트로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀 (R¹ = 4-NO₂-C₆H₄ ; R⁶ = NO₂) 의 제조

[0126]

[0127] 2-아미노-4-니트로페놀 및 5-(4-니트로페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 4.10 g 의 4-니트로-2-([5-(4-니트로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 97 %).

[0127]

[0128] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500 MHz) : ppm 8.72 (s, 1H, HC=N), 8.36 (m, 2H, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$), 8.31 (d, 1H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$), 8.2 (dd, 1H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$),
 [0129] 8.04 (m, 2H, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$), 7.34 (d, 1H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$), 7.16 (m, 2H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$).

[0130] 실시예 8: 2- $\{[5\text{-}(4\text{-니트로페닐})\text{푸란-2-일}]\text{메틸렌아미노}\}$ 페놀 ($\text{R}^1 = 4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$; $\text{R}^6 = \text{H}$) 의 제조

[0131] 2-아미노페놀 및 5-(4-니트로페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 3.62 g 의 2- $\{[5\text{-}(4\text{-니트로페닐})\text{푸란-2-일}]\text{메틸렌아미노}\}$ 페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 98%).

[0132] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500 MHz) : ppm 8.59 (s, 1H, HC=N), 8.33 (m, 2H, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$), 7.99 (m, 2H, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$), 7.49 (s, 1H, OH), 7.37 (dd, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 7.25 (td, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 7.21 (d, 1H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 7.12 (d, 1H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 7.04 (dd, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 6.97 (td, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$).

[0133] 실시예 9: 2- $\{[5\text{-}(3\text{-니트로페닐})\text{푸란-2-일}]\text{메틸렌아미노}\}$ 페놀 ($\text{R}^1 = 3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$; $\text{R}^6 = \text{H}$) 의 제조

[0134] 2-아미노페놀 및 5-(3-니트로페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 3.51 g 의 2- $\{[5\text{-}(3\text{-니트로페닐})\text{푸란-2-일}]\text{메틸렌아미노}\}$ 페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 95 %).

[0135] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500 MHz) : ppm 8.62 (t, 1H, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$), 8.55 (s, 1H, HC=N), 8.24 (dm, 1H, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$), 8.13 (dm, 1H, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$), 7.65 (t, 1H, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$), 7.34 (dd, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 7.24 (td, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 7.18 (d, 1H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 7.05 (d, 1H, C_4H_2), 7.04 (dd, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 6.96 (td, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$).

[0136] 실시예 10: 2- $\{[5\text{-}(3\text{-클로로페닐})\text{푸란-2-일}]\text{메틸렌아미노}\}$ 페놀 ($\text{R}^1 = 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$; $\text{R}^6 = \text{H}$) 의 제조

[0137] 2-아미노페놀 및 5-(3-클로로페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 2.94 g 의 2- $\{[5\text{-}(3\text{-클로로페닐})\text{푸란-2-일}]\text{메틸렌아미노}\}$ 페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 82 %).

[0138] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500 MHz) : ppm 8.43 (s, 1H, HC=N), 7.9 (s, 1H, OH), 7.78 (m, 1H, $\text{Cl-C}_6\text{H}_4$), 7.64 (dt, 1H, $\text{Cl-C}_6\text{H}_4$), 7.35 (m, 2H, $\text{Cl-C}_6\text{H}_4$ 및 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 7.27 (m, 2H, $\text{Cl-C}_6\text{H}_4$ 및 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 7.06 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 및 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 6.95 (td, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 6.88 (d, 1H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$).

[0139] 실시예 11: 2- $\{[5\text{-}(2\text{-클로로페닐})\text{푸란-2-일}]\text{메틸렌아미노}\}$ 페놀 ($\text{R}^1 = 2\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$; $\text{R}^6 = \text{H}$) 의 제조

[0140] 2-아미노페놀 및 5-(2-클로로페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 2.69 g 의 2- $\{[5\text{-}(2\text{-클로로페닐})\text{푸란-2-일}]\text{메틸렌아미노}\}$ 페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 75 %).

¹H NMR(CD₂Cl₂, 500 MHz) : ppm 8.59 (s, 1H, HC=N), 8.08 (dd, 1H, Cl-C₆H₄), 7.54 (dd, 1H, Cl-C₆H₄), 7.44 (td, 2H, Cl-C₆H₄ 및 OH), 7.36 (m, 3H, Cl-C₆H₄ 및 C₆H₄OH 및 C₄H₂O), 7.23 (td, 1H, C₆H₄OH), 7.21 (d, 1H, C₄H₂O), 7.02 (dd, 1H, C₆H₄OH), 6.96 (td, 1H, C₆H₄OH).

[0141]

실시예 12: 2-([5-(4-클로로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀 ($R^1 = 4-Cl-C_6H_4, R^6=H$) 의 제조

[0142]

2-아미노페놀 및 5-(4-클로로페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 3.18 g 의 2-([5-(4-클로로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 89 %).

[0143]

¹H NMR(CD₂Cl₂, 500 MHz) : ppm 8.55 (s, 1H, HC=N), 7.81 (dm, 2H, Cl-C₆H₄), 7.47 (dm, 2H, Cl-C₆H₄), 7.35 (dd, 1H, C₆H₄OH), 7.23 (td, 1H, C₆H₄OH), 7.22 (d, 1H, C₄H₂O), 7.03 (dd, 1H, C₆H₄OH), 6.96 (dt, 1H, C₆H₄OH), 6.92 (d, 1H, C₄H₂O).

[0144]

실시예 13: 4-클로로-2-([5-(4-클로로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀 ($R^1 = 4-Cl-C_6H_4, R^6=H$) 의 제조

[0145]

2-아미노-4-클로로페놀 및 5-(4-클로로페닐)푸란-2-카르보알데하이드를 이용하여, 3.18 g 의 4-클로로-2-([5-(4-클로로페닐)푸란-2-일]메틸렌아미노)페놀을 황색 분말로서 수득했다 (수율 95 %).

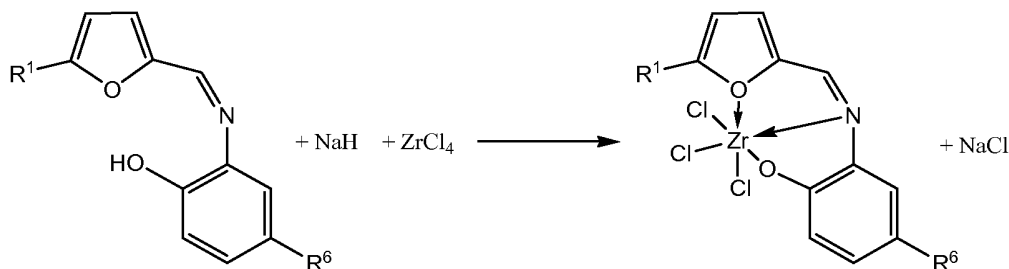
[0146]

¹H NMR(CD₂Cl₂, 500 MHz) : ppm 8.45 (s, 1H, HC=N), 7.76 (dm, 2H, Cl-C₆H₄), 7.44 (dm, 2H, Cl-C₆H₄), 7.38 (bs, 1H, OH), 7.29 (d, 1H, C₆H₃OH), 7.16 (m, 2H, C₆H₃OH), 6.95 (d, 1H, C₄H₂O), 6.89 (d, 1H, C₄H₂O).

[0147]

실시예 14 내지 25: 푸란-이미노페녹시지르코늄 트리클로라이드 착물의 합성

[0148]



[0149]

일반적 절차

[0150]

불활성 분위기 하에서 건조 용매를 이용하여 합성을 수행했다. 나트륨 히드라이드 (2.5 mmol, 0.06 g) 을 THF (15 ml) 중 리간드 (실시예 1 내지 12 의 각각에서 제조된 2.5 mmol) 의 용액에 -20 °C 에서 첨가했다.

[0151]

2 시간 후, 이 적색 용액을 ZrCl₄ (2.5 mmol, 0.583 g) 에 적가하고, 혼합물을 하룻밤 동안 실온에서 교반했다. 이후, 용매를 감압 하에 증발에 의해 제거하고, 잔류물을 30 ml 의 디클로로메탄 중에 용해시켰다. 용액을 셀라이트의 패드를 통해 여과하고, 여액을 진공 하에서 건조시켰다. 잔류물을 펠탄으로 세정하고, 진공 하에서 건조시켜, 적색 또는 오렌지색 분말의 형태 하에 최종 생성물을 수득했다.

[0152]

이로써 수득된 착물 및 이의 각각에 대한 수득량 및 수율을 이하의 표 1 에 열거했다.

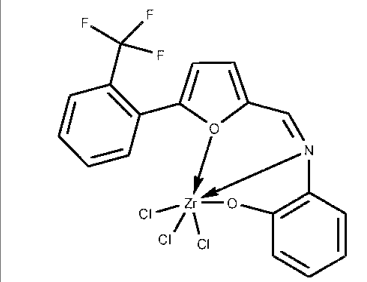
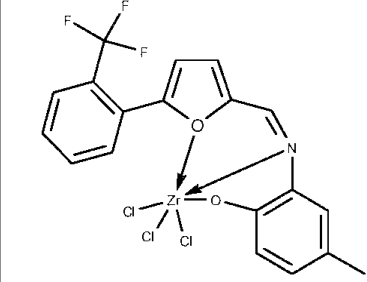
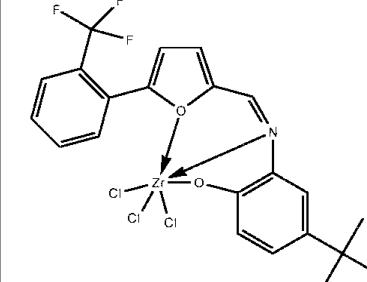
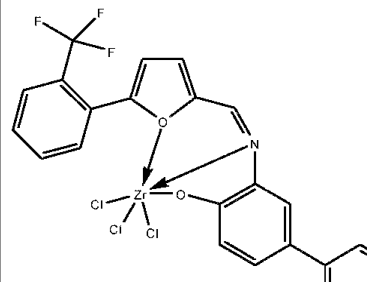
[0153]

수율은 하기와 같이 정의된다: 수득된 착물의 질량/2.5 mmol 에 대해 예상된 착물의 질량

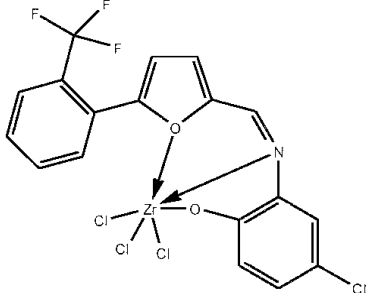
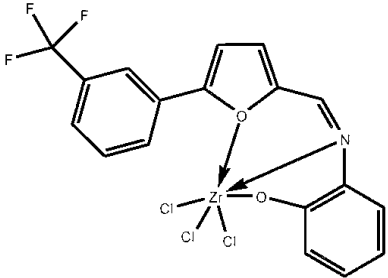
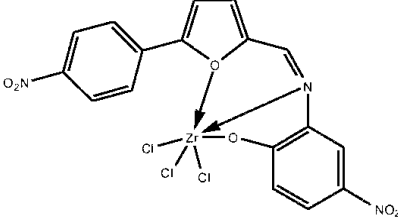
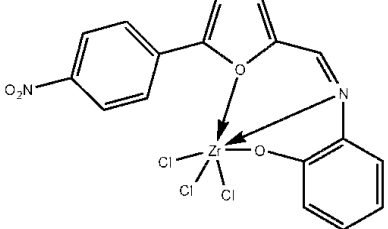
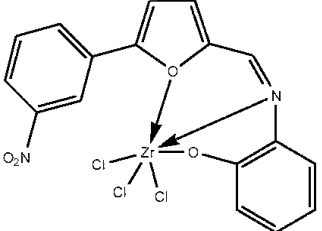
[0154]

[0155]

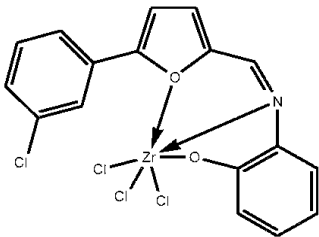
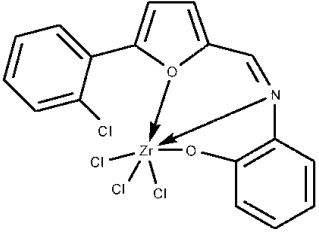
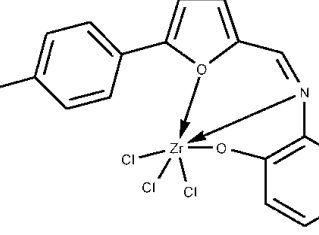
[표 1]

실시예	실시예의 리간드	착물	질량 (g)	수율 (%)
14	1		1.31	99
15	2		1.34	99
16	3		1.38	95
17	4		1.50	99

[0156]

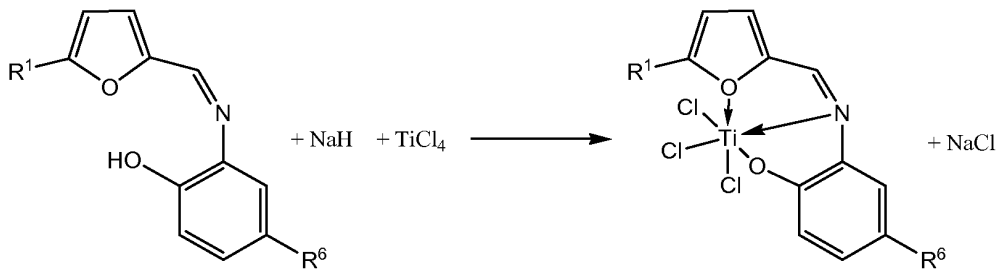
18	5		1.12	80
19	6		1.16	88
20	7		1.34	97
21	8		1.29	100
22	9		1.29	100

[0157]

23	10		1.44	100
24	11		1.41	100
25	12		1.42	100

[0158]

[0159] 실시예 26 내지 31 : 푸란-이미노페녹시티타늄 트리클로라이드 착물의 합성



[0160]

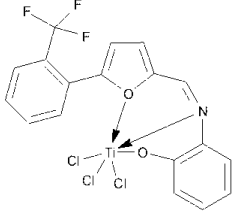
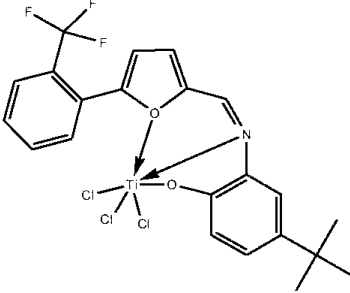
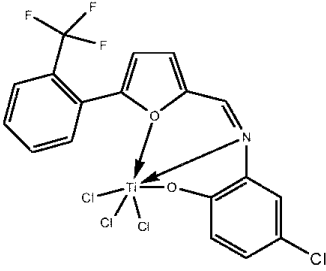
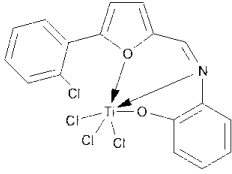
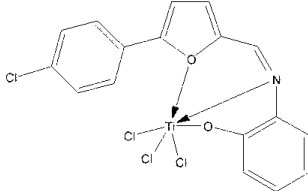
[0161] 일반적 절차

[0162] 불활성 분위기 하에서 건조 용매를 이용하여 합성을 수행했다. 나트륨 히드라이드 (2.5 mmol, 0.06 g) 을 THF (15 ml) 중 리간드 (실시예 1 내지 13 에서 제조된 2.5 mmol) 의 용액에 -20 °C 에서 첨가했다. 이후, TiCl₄ (2.5 mmol, 0.110 ml) 을 이 적색 용액에 적가하고, 혼합물을 하룻밤 동안 실온에서 교반했다. 이후, 용매를 감압 하에 증발에 의해 제거하고, 잔류물을 70 ml 의 디클로로메탄 중에 용해시켰다. 용액을 셀라이트의 패드를 통해 여과하고, 여액을 진공 하에서 건조시켰다. 잔류물을 펜탄으로 세정하고, 진공 하에서 건조시켜, 적색 또는 오렌지색 분말의 형태 하에 최종 생성물을 수득했다.

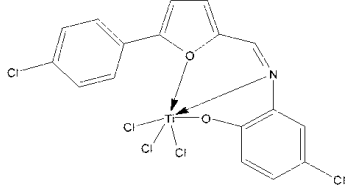
[0163] 이로써 수득된 착물 및 이의 각각에 대한 수득량 및 수율을 이하의 표 2 에 열거했다.

[0164] 수율은 하기와 같이 정의된다: 수득된 착물의 질량/2.5 mmol 에 대해 예상된 착물의 질량

[0165] [표 2]

실시예	실시예의 리간드	착물	질량 (g)	수율 (%)
26	1		0.74	45
27	3		0.61	61
28	5		0.86	66
29	11		0.58	52
30	12		0.55	49

[0166]

31	13		0.09	14
----	----	---	------	----

[0167]

[0168] 실시예 32 내지 56: 에틸렌의 중합

[0169] 일반적 절차

[0170] 자석 교반기를 갖는 50 ml 유리 삽입물을 포함하는 24 평행 반응기 단위 상에서 중합 반응을 실현했다. 글로브 상자에서, 1 mg 의 착물 (실시예 14 내지 31 에서 제조) 을 바이얼에 도입했다. 이후, 0.8 ml 의 MAO (톨루엔 중 30 중량%) 및 24 ml 의 톨루엔을 첨가했다. 셉텀(septum) 을 이용해 바이얼을 닫고, 반응기 단

위에 설치하고, 60 °C 에서 가열했다. 반응기 단위의 바늘을 통해 바이얼의 셉텀에 구멍을 뚫었다. 교반을 시작하고, 1000 rpm 으로 제어했다. 이후, 에틸렌을 주입하고, 압력을 22 bar 에서 제어하면서, 온도를 80 °C 로 승온시켰다. 이러한 조건을 30 분 동안 유지한 후, 반응기를 감압 및 냉각시켰다. 바이얼을 열고, 산성 알코올성 용액을 첨가했다. 중합체를 여과하고, 세정하고, 건조시켰다. GPC 곡선을 도 1 에 도시했다.

[0171] 결과는 하기와 같이 요약된다.

[0172] [표 3]

실시에	실시예의 작물	작물의 질량 (mg)	작물의 μmol	PE 의 질량 (g)	활성도*		Tm** (°C)
					(g/g/시간)	kg/ mmol/ 시간	
32	14	1.18	2.23	0.79	1344	0.71	n.d.
33	14	1.12	2.13	0.95	1692	0.89	132.8
34	15	1.20	2.22	0.91	1513	0.82	132.8
35	15	1.09	2.02	0.98	1792	0.97	132.8
36	16	1.04	1.78	0.99	1904	1.11	134.1
37	16	1.13	1.94	0.85	1499	0.88	n.d.
38	17	1.14	1.89	1.09	1512	1.15	132.8
39	17	1.28	2.12	1.03	1609	0.97	n.d.
40	18	1.04	1.84	0.90	1736	0.98	n.d.
41	18	1.08	1.93	1.32	2435	1.37	133.4
42	19	1.05	1.99	0.89	1695	0.89	n.d.
43	19	1.11	2.10	0.98	1769	0.93	134
44	20	1.08	1.96	0.91	1690	0.93	n.d.
45	20	1.20	2.18	0.85	1421	0.78	133.2
46	21	1.375	2.72	0.675	981.8	0.50	n.d.
47	22	1.067	2.11	0.833	1561	0.79	n.d.
48	23	0.955	1.93	1.124	2354	1.16	n.d.
49	24	0.993	2.01	1.05	2115	1.05	n.d.
50	25	1.029	2.08	1.293	2513	1.24	n.d.
51	26	0.5908	1.22	0.89	3013	1.46	n.d.
52	27	0.5575	1.03	0.88	3157	1.71	n.d.
53	28	0.539	1.04	0.92	3414	1.77	n.d.
54	29	0.4813	1.07	0.62	2576	1.16	n.d.
55	30	0.4725	1.05	1.01	4275	1.93	n.d.
56	31	0.5018	1.03	0.93	3707	1.80	n.d.

*활성 = PE 의 질량 (g)/작물의 질량(g)/0.5 시간, 또는 PE 의 질량(g)/작물의 μmol/0.5 시간

**Tm = DSC 방법 (시차주사열량법) 에 의해 두번째 가열시 (-40 °C 로부터 180 °C 까지 50 °C/분의 기울기) 측정

n.d. = 측정되지 않음

[0173]

[0174] 실시예 57 내지 60: 지지된 촉매의 제조

[0175] 일반적 절차

[0176] 사용된 지지체는 Grace 사의 실리카 Sylopol® 952×1836 으로서, MAO 로 조절하여, 60 중량% 의 MAO 를 갖는 지지체를 얻었다. 작물 및 지지체를 50 ml 의 톨루엔 중에서 실온에서 2 시간 동안 교반했다. 이후, 톨루엔을 제거하고, 생성 촉매를 3 회 펜탄으로 세정하고, 진공 하에서 건조시켰다. 데이터를 표 3 에 제공했

다.

[0177] [표 4]

실시예	실시예의 착물	지지체의 질량 (g)	착물의 질량 (g)	Al ⁺ (%)	Zr ⁺ (%)
57	16	5.003	0.113	13.85	0.26
58	17	5.262	0.116	13.45	0.28
59	18	5.154	0.119	13.5	0.29
60	19	5.057	0.12	13.60	0.35

*ICP-AES (Inductively Complet Plasma Atomic Emission Spectrometry) 에 의해 측정된 원소분석.

[0178]

[0179] 실시예 61 내지 68: 에틸렌과 지지된 촉매의 중합

[0180] 일반적 절차

[0181] 기계적 교반기 및 스테인리스강 주입 실린더를 갖는 130 ml 스테인레스강 오토클레이브에서 에틸렌 중합 반응을 수행했다. 전형적 반응 시행에서, 반응기를 먼저 질소 흐름 하에서 100 °C 에서 10 분 동안 건조시켰다. 이후, 이를 반응 온도 (85 °C) 로 냉각시키고, 시린지 펌프를 이용해 35 ml 의 이소부탄을 반응기에 도입한 후, 필요한 경우, 공단량체를 도입했다. 에틸렌을 이용해 압력을 원하는 값 (23.8 bar) 으로 조정했다. 아르곤-충전 글로브 박스에서, 실시예 57 내지 60 의 지지된 촉매 100 mg, 포집제 (0.3 ml, 헥산 중 10 중량% 의 TiBAI) 및 0.4 ml 의 n-헥탄을 주입 실린더에 넣었다. 밸브를 닫고, 질소 흐름 하에서 실린더를 반응기에 연결시켰다. 이후, 활성 촉매 혼합물을 40 ml 의 이소부탄과 반응기에 도입했다. 1 시간 후, 반응기를 실온으로 냉각시키고, 서서히 감압시키고, 중합체를 회수했다. 중합 결과를 표 4 에 나타냈다.

[0182] [표 5]

실시예	실시예의 촉매	촉매의 질량 (mg)	PE 의 질량 (g)	활성도* (g/g/시간)
61	57	99.7	1.30	13.04
62	57	99.9	1.48	14.81
63	58	100.1	1.50	14.99
64	58	100.4	1.16	11.56
65	59	101.1	1.89 ^{**}	18.69
66	59	100.0	1.79	17.91
67	60	99.7	0.90	9.03
68	60	99.9	0.98	9.81

*활성은 시간 당 촉매의 g 당 폴리에틸렌의 g 으로서 표시됨.

[0183]

[0184] DSC 에 의해 측정된, 실시예 42 의 용융 온도 T_m 은 132.3 °C 였다.

도면

도면1

