



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월23일
(11) 등록번호 10-2470347
(24) 등록일자 2022년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/38 (2006.01) C08F 210/14 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/38 (2013.01)
C08F 210/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7020265
(22) 출원일자(국제) 2015년12월23일
심사청구일자 2020년12월17일
(85) 번역문제출일자 2017년07월19일
(65) 공개번호 10-2017-0108959
(43) 공개일자 2017년09월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/081207
(87) 국제공개번호 WO 2016/102694
국제공개일자 2016년06월30일
(30) 우선권주장
14200124.7 2014년12월23일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004083773 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.
네덜란드 베겐 옴 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
1
(72) 발명자
두샤또, 로버트
네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스 3008 사
빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내
부야히, 밀루드
네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스 3008 사
빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인차

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 가지는 폴리올레핀의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 올레핀 모노머와 주축 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제를 포함하는 올레핀의 공중합반응을 통하여 말단-기능성화된 분지를 갖는 분지형 폴리올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 공법에 의해 수득되는 말단-기능성화된 분지를 갖는 분지형 폴리올레핀에 관한 것이다.

대표도 - 도1

화학식	구조
I-A	$X=Y$
I-B	$X\equiv Y$
I-C	$Y=X=Z^1$
I-D	$Y-X\equiv Z^1$
I-E	$\begin{array}{c} Z^1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ X \quad Y \end{array}$
I-F	$\begin{array}{c} Z^1 \\ \\ Y=X-Z^2 \end{array}$
I-G	$\begin{array}{c} Z^1 \\ \\ Y=X=Z^2 \end{array}$

(52) CPC특허분류

C08F 210/16 (2013.01)

C08F 4/65927 (2013.01)

C08F 8/00 (2013.01)

C08F 2500/09 (2013.01)

(72) 발명자

야신스카-발츠, 리디아

네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스 3008 사빅

인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

주이드벨트, 마틴 알렉산더

네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스 3008 사빅

인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

명세서

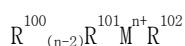
청구범위

청구항 1

1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분자를 갖는 폴리올레핀의 제조 방법으로서,

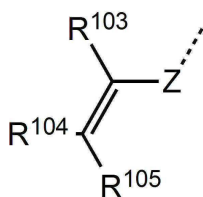
A) 적어도 1개의 제1 타입의 올레핀 모노머, 및 하기 화학식 1a에 따르는 주족 금속(main group metal) 하이드로카르빌 연쇄이동제(chain transfer agent) 기능성을 포함하는 적어도 1개의 제2 타입의 올레핀 모노머를, 촉매 시스템을 사용하여 공중합시켜 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분자를 갖는 폴리올레핀을 수득하는 것을 포함하는, 중합 단계로서:

[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서, M은 주족 금속이고; n은 M의 산화 상태이며; R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 는 하이드라이드, C1-C18 하이드로카르빌 그룹, 또는 하이드로카르빌 그룹 Q로 이루어진 군으로부터 서로 독립적으로 선택되는데, 단, R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 중 적어도 1개는 하이드로카르빌 그룹 Q로서, 이때 하이드로카르빌 그룹 Q는 하기 화학식 1b에 따르는 것임:

[화학식 1b]



상기 화학식 1b에서, Z는 M에 결합되어 있으며, Z는 C1-C18 하이드로카르빌 그룹이고; R^{105} 는 선택적으로 Z와 사이클릭 그룹을 형성하며; R^{103} 및 R^{104} 및 R^{105} 는 수소 또는 하이드로카르빌 그룹으로부터 서로 독립적으로 선택됨;

상기 촉매 시스템은,

i) C_5^- , C_1^- , 또는 C_2^- -대칭형 지르코늄 메탈로센, $[Me_2Si(C_5Me_4)N(tBu)]TiCl_2$ 또는 $[N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(\alpha-나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]$ 하프늄 디메틸인 금속 촉매 또는 촉매 전구체,

ii) 선택적으로 보조-촉매; 및

iii) 화학식 R_2Zn 로 표시되는 하이드로카르빌 아연을 포함하는 추가의 연쇄이동제 및/또는 연쇄전달제(chain shuttling agent)로서, 상기 화학식에서 R은 비치환된(unsubstituted) 알킬 및 아릴-치환된 알킬로부터 독립적으로 선택되는 것인, 상기 추가의 연쇄이동제 및/또는 연쇄전달제

를 포함하는 것인, 상기 중합 단계;

B) 상기 단계 A)에서 수득한 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분자를 갖는 상기 폴리올레핀을 산 화제와 접촉시켜 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화되고 산화된 분자를 갖는 폴리올레핀을 수득하는 것을 포함하는, 산화 단계; 및

C) 단계 B)에서 수득한 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 산화된 분자를 갖는 상기 폴리올레핀을 킨칭제(quenching agent)와 접촉시켜 상기 산화된 분자 말단으로부터 상기 주족 금속을 제거하여 1개 또는 다수

개의 말단-기능성화된 분자를 갖는 폴리올레핀을 수득하는 단계
를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 B)에서 사용되는 상기 산화제가 화학식 I에 따르는 산화제인, 방법:

[화학식 I]



상기 식에서, a가 1이고, b와 c가 각각 독립적으로 0 또는 1이며 X, Y, Z^1 및 Z^2 는 탄소, 하이드로카르빌, 헤테로원자 및 할로젠으로부터 독립적으로 선택됨.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 B)에서 사용되는 상기 산화제가 불소, 염소, 요오드, 브롬, O_2 , CO, O_3 , CO_2 , CS_2 , COS, R^2NCO , R^2NCS , R^2NCNR^3 , $CH_2=C(R^2)C(=O)OR^3$, $CH_2=C(R_2)(C=O)N(R^3)R^4$, $CH_2=C(R^2)P(=O)(OR^3)OR^4$, N_2O , R^2CN , R^2NC , 에폭사이드, 아지리딘(aziridine), 사이클릭 무수물(cyclic anhydride), $R^3R_4C=NR^2$, $R^2C(=O)R^3$, $ClC(=O)OR^2$ 및 SO_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이며,

상기 R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 H, SiR_3^7 , SnR_3^7 및 C1-C16 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 R^7 은 하이드라이드, 할라이드 및 C1-C16 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것인, 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 주축 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제를 포함하는 올레핀 모노머 중 적어도 하나의 타입이 비스(이소부틸)(5-에틸렌-일-2-노르보르넨) 알루미늄, 디(이소부틸)(7-옥텐-1-일) 알루미늄, 디(이소부틸)(5-헥센-1-일) 알루미늄, 디(이소부틸)(3-부텐-1-일) 알루미늄, 트리스(5-에틸렌-일-2-노르보르넨) 알루미늄, 트리스(7-옥텐-1-일) 알루미늄, 트리스(5-헥센-1-일) 알루미늄, 또는 트리스(3-부텐-1-일) 알루미늄, 에틸(5-에틸렌-일-2-노르보르넨) 아연, 에틸(7-옥텐-1-일) 아연, 에틸(5-헥센-1-일) 아연, 에틸(3-부텐-1-일) 아연, 비스(5-에틸렌-일-2-노르보르넨) 아연, 비스(7-옥텐-1-일) 아연, 비스(5-헥센-1-일) 아연, 및 비스(3-부텐-1-일) 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 보조-촉매가 MAO, DMAO, MMAO, SMAO, 불소화된 아릴 보란 및 불소화된 아릴 보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 금속 촉매 전구체가 *rac*-디메틸실릴 비스-인데닐 지르코늄 디클로라이드(*rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂), 또는 *rac*-디메틸실릴 비스-(2-메틸-4-페닐-인데닐) 지르코늄 디클로라이드(*rac*-Me₂Si(2-Me-4Ph-Ind)₂ZrCl₂인, 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 단계 A)에서 사용되는 상기 올레핀 모노머 중 적어도 하나의 타입이 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-사이클로펜텐, 사이클로헥센, 사이클로헥센, 노르보르넨, 에틸리텐-노르보르넨, 및 비닐리텐-노르보르넨, 및 이들 중 하나 이상의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 14

삭제

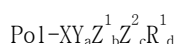
청구항 15

제1항 내지 제3항, 제7항, 제8항, 제10항 및 제13항 중 어느 한 항에 따르는 방법에 의해 수득되는 폴리올레핀으로서,

상기 폴리올레핀은 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 가지며, 수평균 분자량(M_n)이 500 내지 1,000,000 g/mol이고 다분산지수(D)가 1.1 내지 10.0이고, 상기 폴리올레핀의 기능성화도(degree of functionalization)가 적어도 30%이고,

상기 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 상기 폴리올레핀이 하기 화학식 1.1에 따르는 것이며:

[화학식 1.1]



여기서

a, b, c 및 d는 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

X, Y, Z¹, Z²는 탄소, 하이드로카르빌, 헤테로원자 및 할로젠으로부터 서로 독립적으로 선택되고,

R¹은 하이드라이드 또는 하이드로카르빌인,

폴리올레핀.

청구항 16

제15항에 있어서, a, b 및 d가 1이고, c가 0이며, X가 C이고, Y와 Z¹이 O이고, R¹이 H인, 폴리올레핀.

청구항 17

제1항에 있어서, 단계 A)에서 사용되는 상기 추가의 연쇄이동제가 디에틸 아연인, 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 올레핀 모노머와 화학식 (1a)에 따르는 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제(chain transfer agent)의 공중합반응을 통하여 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 수득되는 말단-기능성화된 분지를 갖는 분지형 폴리올레핀에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 발명은 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀, 중간체 생성물 및 이들 생성물을 수득하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0003] 지글러-나타(Ziegler-Natta) 또는 메탈로센(metallocene) 촉매를 이용한 표준 공법을 사용하여 제조된, 상업적으로 입수가 가능한 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 주로 선형 분자 구조를 갖는다. 선형 폴리올레핀이 수많은 바람직한 물성을 가지지만, 이들은 다양한 용융 가공 단점을 보이는데, 특히 좁은 분자량 분포를 갖는 메탈로센 제조된 것들은 전형적으로 낮은 용융 강도를 갖는다. 낮은 용융 강도는 용융 열성형(melt thermoforming)시 국소적으로 얇아지는 현상(local thinning), 큰-부분 블로우 성형시 상대적으로 약함 및 적층품(laminates)의 공압출(co-extrusion)시 유동 불안정성(flow instability)의 원인이 되기 때문에 이는 문제가 된다.

[0004] 선형 폴리올레핀의 단점을 극복하기 위한 방법 중 한가지 방법이 분지(branching)에 의한 것, 즉, 폴리올레핀 주쇄로부터 확장되는 폴리머 측쇄를 제공하는 것이다.

[0005] 선행 기술에서는 연쇄이동 개념을 기본으로 하는 방법을 포함한, 분지형 폴리올레핀을 제조하기 위한 다른 접근법을 개발하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 우리 사회에서 이들이 아주 흔하게 존재하는데도 불구하고, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀은 이들의 선천적 비극성 특성의 결과로 몇몇 적용에 있어 적합하지 않다. 이런 비극성 특성은 불량한 접착성, 인쇄성 및 화합성(compatibility)에 대한 이유가 되며 이는 이들의 효율(efficacy)을 제한할 수 있다. 따라서, 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀이 양호한 접착성과 인쇄성을 나타내도록 예를 들면, 극성 말단 그룹이 있는, 말단 기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 제조하는 것이 또한 바람직하다.

[0007] 선행 기술에서는 기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 제조하기 위하여 다른 접근법을 개발하였다. 한가지 방법이 올레핀을 보호된 헤테로원자-함유 기능성화된 올레핀 코모노머와 공중합시켜 가수분해시킨 후 기능성화된 단쇄(short chain) 분지를 갖는 단쇄 분지형 폴리올레핀을 수득하는 것이다. 별법으로, 올레핀과 알루미늄-함유 올레핀계 코모노머의 공중합반응을 수행하고, 이를 산소로 산화시킨 후, 기능성화된 단쇄 분지를 갖는 단쇄 분지형 폴리올레핀을 수득한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 말단-기능성화된 분지를 갖는 분지형 폴리올레핀의 제조를 위한 개선된 방법을 지향한다.

[0009] "분지를 갖는 폴리올레핀"에 대해서는 1개 또는 다수개의 분지를 갖는 폴리올레핀을 의미한다.

[0010] 본 발명의 목표는 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목표는 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 목표는 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 제공하는 것이다.

[0013] 하나 이상의 이러한 목표는 본 발명에 따르는 촉매 시스템에 의해 달성된다.

[0014] 하나 이상의 이러한 목표는 본 발명에 따르는 방법에 의해 달성된다.

[0015] 본 발명은 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀 (즉, 주족 금속-말단 하이드로카르빌 쇠 성장 생성물)을 제조하기 위하여 쇠 전달 중합반응 및 후속되는 산화반응 뿐만아니라 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는, 바람직하게는 쇠 말단(들)에 극성 기능을 갖는 분지형 폴리올레핀을 제공

하기 위한 켄칭(quenching) 단계를 사용하는 신규하고 독창적인 방법에 관한 것이다.

[0016] 제1 양태로, 본 발명은 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 다음 단계:

[0017] A) 적어도 1개의 제1 타입의 올레핀 모노머와 화학식 1a: $R^{100}_{(n-2)}R^{101}M^{n+}R^{102}$ 에 따르는 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제 기능성을 포함하는, 적어도 1개의 제2 타입의 올레핀 모노머를, 촉매 시스템을 사용하여 공중합시켜 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 수득함을 특징으로 하는 중합 단계:

[0018] [여기서 상기 촉매 시스템은

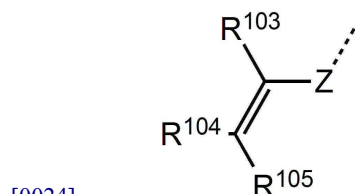
[0019] i) IUPAC 원소주기율표의 그룹 3-10으로부터의 금속을 포함하는 금속 촉매 또는 촉매 전구체, 및

[0020] ii) 선택적으로 보조-촉매;

[0021] iii) 선택적으로 추가의 연쇄이동제 및/또는 연쇄전달제(chain shuttling agent)를 포함하며;

[0022] 여기서 M은 주족 금속이고; n은 M의 산화 상태이며; 화학식 1a의 R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 는 하이드라이드, C1-C18 하이드로카르빌 그룹, 또는 하이드로카르빌 그룹 Q로 이루어진 군으로부터 서로 독립적으로 선택되는데, 단, R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 중 적어도 1개는 하이드로카르빌 그룹 Q로, 이때 하이드로카르빌 그룹 Q는 화학식 1b에 따른다:

[0023] [화학식 1b]



[0025] (상기 식에서, Z는 M에 결합되어 있으며 Z는 C1-C18 하이드로카르빌 그룹이고; R^{105} 는 선택적으로 Z와 사이클릭 그룹을 형성하며; R^{103} 및 R^{104} 및 R^{105} 는 수소 또는 하이드로카르빌 그룹으로부터 서로 독립적으로 선택된다)];

[0026] B) 상기 단계 A)에서 수득한 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 산화제와 접촉시켜 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 산화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 수득함을 특징으로 하는 산화 단계;

[0027] C) 상기 단계 B)에서 수득한 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 산화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 켄칭제(quenching agent)와 접촉시켜 상기 산화된 분지 말단으로부터 주족 금속을 제거하여 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 수득함을 특징으로 하는 접촉 단계를 포함한다.

[0028] 상기 연쇄이동제 기능성은 또한 연쇄전달제 기능성일 수 있다.

[0029] 하나의 실시양태로, 화학식 1a의 R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 중 적어도 1개가 하이드로카르빌 그룹 Q이고 R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 의 나머지 그룹이 각각 C1-C10 하이드로카르빌 그룹이거나 R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 중 2개의 그룹이 각각 하이드로카르빌 그룹 Q이고 R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 의 나머지 그룹이 C1-C10 하이드로카르빌 그룹, 바람직하게는 C1-C4 하이드로카르빌 그룹이거나, R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 가 모두 하이드로카르빌 그룹 Q이다.

[0030] 하나의 실시양태로, 상기 화학식 1b에 따르는 하이드로카르빌 그룹 Q가 선형 α -올레핀 그룹 또는 사이클릭 불포화된 하이드로카르빌 그룹, 바람직하게는 예를 들어, 옥트-7-엔-1-일, 5-알킬렌비사이클로[2.2.1]헵트-2-엔 또는 5-알킬렌-2-노르보르넨이다. 사이클릭 불포화 하이드로카르빌 그룹은 이에 의해 예를 들면, 고반응성(high reactivity)이 될 수 있다.

[0031] 하나의 실시양태로, 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제를 포함하는 올레핀 모노머가 비스(이소부틸)(5-에틸렌-일-2-노르보르넨) 알루미늄, 디(이소부틸)(7-옥텐-1-일) 알루미늄, 디(이소부틸)(5-헥센-1-일) 알루미늄, 디(이소부틸)(3-부텐-1-일) 알루미늄, 트리스(5-에틸렌-일-2-노르보르넨) 알루미늄, 트리스(7-옥텐-1-일) 알루미늄

늄, 트리스(5-헥센-1-일) 알루미늄, 또는 트리스(3-부텐-1-일) 알루미늄, 에틸(5-에틸렌-일-2-노르보르넨) 아연, 에틸(7-옥텐-1-일) 아연, 에틸(5-헥센-1-일) 아연, 에틸(3-부텐-1-일) 아연, 비스(5-에틸렌-일-2-노르보르넨) 아연, 비스(7-옥텐-1-일) 아연, 비스(5-헥센-1-일) 아연, 또는 비스(3-부텐-1-일) 아연으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0032] 하나의 실시양태로, 상기 보조-촉매가 MAO, DMAO, MMAO, SMAO 및 불소화된 아릴 보란 또는 불소화된 아릴 보레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0033] 하나의 실시양태로, 상기 단계 A)에서 사용되는 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체가 IUPAC 원소주기율표의 그룹 3-8, 더욱 바람직하게는 그룹 3-6으로부터의 금속을 포함하며/하거나 상기 단계 A)에서 사용되는 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체가 Ti, Zr, Hf, V, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, 바람직하게는 Ti, Zr 또는 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 포함한다.

[0034] 하나의 실시양태로, 상기 금속 촉매가 그룹 4 단일-활성점(single-site) 촉매로, 이는 메탈로센 또는 포스트(post)-메탈로센일 수 있다.

[0035] 하나의 실시양태로, 상기 촉매 전구체가 C_8- , C_1- 또는 C_2 -대칭형 지르코늄 메탈로센, 바람직하게는 인데닐 치환된 지르코늄 디할라이드, 더욱 바람직하게는 가교된(bridged) 비스-인데닐 지르코늄 디할라이드, 더더욱 바람직하게는 *rac*-디메틸 실릴 비스-인데닐 지르코늄 디클로라이드 (*rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂) 또는 *rac*-디메틸 실릴 비스-(2-메틸-4-페닐-인데닐) 지르코늄 디클로라이드 (*rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂)이다.

[0036] 하나의 실시양태로, 상기 금속 촉매 전구체가 [Me₂Si(C₅Me₄)N(tBu)]TiCl₂이다.

[0037] 하나의 실시양태로, 상기 금속 촉매 전구체가 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸이다.

[0038] 하나의 실시양태로, 상기 단계 A)에서 사용되는 촉매 시스템이 하이드로카르빌 알루미늄, 하이드로카르빌 마그네슘, 하이드로카르빌 아연, 하이드로카르빌 갈륨, 하이드로카르빌 붕소, 하이드로카르빌 칼슘, 수소화알루미늄, 수소화마그네슘, 수소화아연, 수소화갈륨, 수소화붕소, 수소화칼슘 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 추가의 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제 또는 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄전달제를 추가로 포함한다. 추가의 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제는 또한 연쇄전달제일 수 있다.

[0039] 하나의 실시양태로, 상기 단계 A)에서 사용되는 적어도 1개의 올레핀 모노머가 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-사이클로펜텐, 사이클로헥센, 노르보르넨, 에틸리덴-노르보르넨 및 비닐리덴-노르보르넨 및 이들의 1개 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0040] 하나의 실시양태로, 단계 B)에서의 시약이 화학식 I에 따르는 산화제이다:

[0041] [화학식 I]

[0042] $XY_aZ^1_bZ^2_c$

[0043] 상기 식에서,

[0044] a, b 및 c는 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

[0045] X, Y, Z¹ 및 Z²는 서로 독립적으로 탄소, 하이드로카르빌, 헤테로원자 및 할로젠으로부터 선택된다.

[0046] 하나의 실시양태로, 상기 산화제가 화학식 I에 따르는 구조를 갖는데, 단, a가 1이고 b가 0이며 c가 0일 때, 상기 식은 XY인데:

[0047] - X가 Y와 같을 때, X와 Y는 0 (또 1에서 화학식 (I-A)) 및 Cl, Br, I, 및 F (또 1에서 화학식 (I-H))로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0048] - X가 Y와 다를 때, X가 C일 때, Y는 0 또는 NR² (또 1에서 화학식 (I-B))이다.

[0049] 하나의 실시양태로, 상기 산화제가 화학식 I에 따르는 구조를 갖는데, 단, a가 1이고 b가 1이며 c가 0이고, Y와

Z^1 이 각각 X에 결합할 때, 상기 식은 XYZ^1 (도 1에서 화학식 (I-C))인데:

[0050] - X가 C일 때, Y는 S, O 또는 NR^2 이고 Z^1 은 O, S 또는 NR^3 이며;

[0051] - X가 CH_2 일 때; Y는 CR^2 이고 Z^1 은 $COOR^3$, $C(=O)NR^3R^4$ 또는 $P(=O)(OR^3)OR^4$ 이며;

[0052] - X와 Z^1 이 Y에 결합하고 X가 O일 때, Y는 O이고 Z^1 은 O이거나 Y는 N이고 Z^1 은 N이다.

[0053] 하나의 실시양태로, 상기 산화제가 화학식 (I)에 따르는 구조를 갖는데, 단, a가 1이고 b가 1이며 c가 0이고, Y와 Z^1 은 각각 X에 결합할 때, 상기 식은 XYZ^1 (도 1에서 화학식 (I-D))인데:

[0054] - X가 C일 때, Y는 R^2 이고 Z^1 은 N이다.

[0055] 하나의 실시양태로, 상기 산화제가 화학식 I에 따르는 구조를 갖는데, 단, a가 1이고 b가 1이며 c가 0이고 X, Y 및 Z^1 이 사이클릭 구조를 형성하는데 (도 1에서 화학식 (I-E)):

[0056] - X가 C=O일 때, Y는 R^2 이고 Z^1 은 $C(=O)O$ 이며;

[0057] - X가 $C(R^2)(R^3)$ 일 때, Y는 $C(R^4)(R^5)$ 이고 Z^1 은 O 또는 NR^6 이다.

[0058] 하나의 실시양태로, 상기 산화제가 화학식 I에 따르는 구조를 갖는데, 단, a가 1이고 b가 1이며 c가 1이고 Y, Z^1 및 Z^2 가 각각 X에 결합할 때, 상기 식은 $X(Y)(Z^1)(Z^2)$ (도 1에서 화학식 (I-F))인데:

[0059] - X가 C이고 Y가 O일 때, Z^1 은 R^2 이고 Z^2 은 R^3 이며;

[0060] - X가 C이고 Y가 NR^2 일 때, Z^1 은 R^3 이고 Z^2 은 R^4 이며;

[0061] - X가 C이고 Y가 O일 때, Z^1 은 OR^2 이고 Z^2 은 Cl이다.

[0062] 하나의 실시양태로, 상기 산화제가 화학식 I에 따르는 구조를 갖는데, 단, a가 1이고, b가 1이며 c가 1이고 Y, Z^1 및 Z^2 가 각각 이중결합에 의해 X에 결합할 때, 상기 식은 $X(Y)(Z^1)(Z^2)$ (도 1에서 화학식 (I-G))인데:

[0063] - X가 S일 때, Y, Z^1 및 Z^2 는 각각 O이다.

[0064] 이때, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 는 서로 독립적으로 H, SiR_3^7 , SnR_3^7 및 C1-C16 하이드로카르빌, 바람직하게는 C1-C4 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 R^7 은 하이드라이드, 할라이드 및 C1-C16 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0065] 하나의 실시양태로, 상기 단계 B)에서 사용되는 산화제가 불소, 염소, 요오드, 브롬, O_2 , CO, O_3 , CO_2 , CS_2 , COS, R^2NCO , R^2NCS , R^2NCNR^3 , $CH_2=C(R^2)C(=O)OR^3$, $CH_2=C(R_2)(C=O)N(R^3)R^4$, $CH_2=C(R^2)P(=O)(OR^3)OR^4$, N_2O , R^2CN , R^2NC , 에폭사이드, 아지리딘(aziridine), 사이클릭 무수물(cyclic anhydride), $R^3R_4C=NR^2$, $R^2C(=O)R^3$, $ClC(=O)OR^2$ 및 SO_3 , 바람직하게는 O_2 , O_3 , N_2O , CO_2 및 SO_3 , 더더욱 바람직하게는 O_2 및 CO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0066] 제2의 양태로, 본 발명은 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 가지며, 수평균 분자량(M_n)이 500 내지 1,000,000 g/mol이고 다분산지수(D)가 1.1 내지 10.0인 폴리올레핀에 관한 것으로, 여기서 상기 폴리올레핀의 기능성화도(degree of functionalization)는 적어도 30%이고, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 상기 폴리올레핀이 $Pol-XY_aZ^1_bZ^2_cR^1_d$ (화학식 (1.1))에 따르며, 이때 a, b, c 및 d는 서로 독립적으로 0 또는 1이고 X, Y, Z^1 , Z^2 는 서로 독립적으로 탄소, 하이드로카르빌, 헤테로원자 및 할로겐으로부터 선택되며 R^1 은 하이드라이드 또는 하이드로카르빌이다.

- [0067] 하나의 실시양태로, 상기 폴리올레핀이 $\text{Pol-XY}_a\text{Z}_b^1\text{Z}_c^2\text{R}_d^1$ (화학식 (1.1))에 따르며, 이때 a, b 및 d가 1이고 c가 0이며, X는 C이고, Y와 Z^1 은 O이며 R^1 은 H이다.
- [0068] 하나의 실시양태로, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 상기 폴리올레핀이 $\text{Pol-XY}_a\text{Z}_b^1\text{Z}_c^2\text{R}_d^1$ (화학식 (1.1))에 따르는데, 단, a가 0이고, b가 0이며, c가 0이고, d가 1일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 Pol-XR^1 을 가지며, 이때 X는 O 또는 S이다.
- [0069] 하나의 실시양태로, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 상기 폴리올레핀이 화학식 (1.1)에 따르는데, 단, a가 1이고, b가 0이며, c가 0이고, d가 1일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 Pol-XYR^1 을 가지며, 이때 X는 C이고, Y는 NR^2 또는 O이다.
- [0070] 하나의 실시양태로, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀이 화학식 (1.1)에 따르는데, 단, a가 1이고, b가 1이며, c가 0이고 d가 1일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 Pol-XYZR^1 을 가지며, 이때:
- [0071] X가 C이고 Y가 O, S, NR^2 이면 Z^1 은 O, S이고;
- [0072] X가 C이고 Y가 R^2 이면 Z^1 은 N이며;
- [0073] X가 C이고 Y가 ($=\text{NR}^2$)이면 Z^1 은 NR^3 이고;
- [0074] X가 $\text{C(R}^2\text{)(R}^3\text{)}$ 이면, Y는 $\text{C(R}^4\text{)(R}^5\text{)}$ 이고 Z^1 은 O 또는 NR^6 이며;
- [0075] X가 CH_2 이면, Y는 $\text{C(R}^2\text{)}$ 이고 Z^1 은 $\text{C(OR}^3\text{)O}$ 또는 $\text{C(NR}^3\text{R}^4\text{)O}$ 또는 $\text{P(OR}^3\text{)(OR}^4\text{)O}$ 이며;
- [0076] X가 C=O 이면, Y는 R^2 이고 Z^1 은 COO 이다.
- [0077] 하나의 실시양태로, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀이 화학식 (1.1)에 따르는데, 단, a가 1이고, b가 1이며, c가 1이고 d가 1일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 $\text{Pol-XYZZ}^2\text{R}^1$ 을 가지며, 이때:
- [0078] X가 S일 때, Y는 O이고, Z^1 및 Z^2 는 O이며;
- [0079] X가 C일 때, Y는 O이고 Z^1 은 R^2 이고 Z^2 는 R^3 이며;
- [0080] X가 C일 때, Y는 NR^2 이고 Z^1 은 R^3 이며 Z^2 는 R^4 이다.
- [0081] 하나의 실시양태로, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀이 화학식 (1.1)에 따르는데, 단, a가 1이고, b가 1이며 c가 0이고 d가 0일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 Pol-XYZ^1 을 가지며, 이때:
- [0082] X가 C일 때, Y는 O이고 Z^1 은 OR^2 이다.
- [0083] 하나의 실시양태로, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀이 화학식 (1.1)에 따르는데, 단, a가 0이고, b가 0이며, c가 0이고 d가 0일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 Pol-X 를 가지며, 이때: X는 Cl, Br, F 또는 I이다.
- [0084] 하나의 실시양태로, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀이 화학식 (1.1)에 따르는데, 단, a와 b가 각각 1이고, c가 0이며 d가 1일 때, X는 C이고, Y는 O이며 Z^1 은 O이고 R^1 은 H이다.
- [0085] 이때, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 는 H, SiR_3^7 , SnR_3^7 또는 C1-C16 하이드로카르빌, 바람직하게는 C1-C4 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고, 여기서 R^7 은 C1-C16 하이드로카르빌, 하이드라이드, 할라이드 및 실릴하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0086] 단계 C) 중에 켄칭제를 사용하여 산화된 분지 말단으로부터 주족 금속을 제거함으로써 분지형 폴리머, 바람직하

게는 쇠 말단에 극성 기능을 갖는 분지형 폴리머를 수득한다.

- [0087] 하나의 실시양태로, 상기 시약은 양성자성 시약이다. 바람직한 실시양태로, 상기 양성자성 시약이 물 또는 알코올 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 물이다.
- [0088] 특정 실시양태에서, 가수분해 대신 다른 타입의 켄칭 단계를 수행하여 폴리머 쇠로부터 주족 금속을 분리시킬 수 있다. 이후, 상기 단계는 비-양성자성 금속-치환제를 사용하여 바람직하게 수행된다.
- [0089] 하나의 실시양태로, 상기 켄칭제가 전형적으로 금속-할라이드를 방출하는 할로젠-함유 시약 또는 금속-카르복실레이트를 방출하는 무수물(anhydride)이다. 전형적인 예로 알킬 할라이드 및 무수물이 있다.
- [0090] 바람직하게는, 본 발명에 따라서 사용될 주족 금속(들)이 예를 들면: 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 게르마늄(Ge), 및 주석(Sn), 안티몬(Sb), 및 비스무트(Bi) 및/또는 아연(Zn)으로부터, 바람직하게는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 게르마늄(Ge), 및 주석(Sn), 안티몬(Sb), 및 비스무트(Bi) 및/또는 아연(Zn)으로부터, 추가로 바람직하게는 알루미늄(Al) 및/또는 아연(Zn) 및/또는 마그네슘(Mg)으로부터 선택될 수 있다.
- [0091] 바람직하게는, 상기 촉매 대 주족 금속 몰비가 예를 들면, < 10, 5 내지 45, 바람직하게는 15 내지 35, > 40, 50 내지 90, 바람직하게는 60 내지 80, > 100일 수 있다. 이는 생산된 폴리머의 구조에 영향을 줄 수 있다.
- [0092] 본 발명에 따라서 수득되는 분지형 폴리머, 바람직하게는 쇠 말단에 극성 기능을 갖는 분지형 폴리머는 특히 예를 들면 장쇄 분지(LCB)를 갖는 분지형 폴리머 및/또는 하이퍼 분지형 폴리머일 수 있다. 따라서, 본 발명은 예를 들어 장쇄 분지(LCB)를 갖는 폴리머 및/또는 하이퍼 분지형 폴리머를 수득하기 위한 상응하는 방법의 용도에 관한 것이다.
- [0093] 본 발명은 하기에서 더욱 상세하게 설명될 것이다.
- [0094] 정의
- [0095] 언급된 주제를 정의하기 위하여 본 명세서 및 특허 청구의 범위에서 다음과 같은 정의가 사용된다. 하기에 인용되지 않은 다른 용어들은 당해 분야에서 일반적으로 용인되는 의미를 가짐을 의미한다.
- [0096] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "쇄-말단-기능성화된 폴리올레핀" 또는 "말단 그룹-기능성화된 폴리올레핀"은 폴리머 주쇄의 말단 중 하나 또는 양쪽 말단에 기능성 그룹을 가지는 폴리올레핀을 의미한다.
- [0097] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "주쇄(main chain)"는 다른 모든 쇠들이 매달려 있는 것으로 간주될 수 있는 선형 폴리머 쇠를 의미한다. 주쇄는 또한 바람직하게는, 이로부터 시작하여 다른 쇠들/측쇄들이 수득될 수 있는 폴리머 쇠이다. 따라서, 주쇄는 단계 A)에서 수득된다.
- [0098] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "측쇄" 또는 "분지(branch)" 또는 "폴리머 분지" 또는 "폴리머 측쇄"는 폴리머 주쇄로부터의 분파(offshoot)를 의미한다. 이들 용어들은 상호교환적으로 사용될 수 있다. 상기 분파는 올리고머 또는 폴리머성일 수 있으며 폴리머 주쇄와 비교하여 사실상 유사하거나 상이할 수 있다. 이에 따라, "측쇄" 또는 "분지" 또는 "폴리머 분지" 또는 "폴리머 측쇄"는 또한 적어도 2개의 상이한 모노머를 포함하는 랜덤 또는 블록 코폴리머일 수 있다. "측쇄"는 주쇄로부터 시작하여, 특히 주족 금속 연쇄이동제 기능성을 포함하는 모노머로부터 시작하여 수득될 수 있다. 이에 따라 "측쇄"는 단계 A)에서 주쇄와 함께 수득될 수 있다.
- [0099] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "장쇄 분지"는 주쇄의 길이를 닮은 길이의 측쇄를 의미하는 것으로, 장쇄 분지가 모노머 유닛 및/또는 평균 분자량(M_n 또는 M_w) 측면에서 골격(backbone)의 길이의 적어도 20%에 상응하는 길이를 가질 수 있음을 의미할 수 있다. 장쇄 분지는 또한 바람직하게는, 예를 들어 장쇄 분지의 골격에 > 100개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 장쇄 분지는 또한 바람직하게는, 예를 들어 뒤엉킴(entanglement) 현상, 바람직하게는 분지를 포함하는 뒤엉킴 현상이 일어나기에 충분한 길이일 수 있다.
- [0100] 본 발명의 의미에서 "하이퍼 분지형 폴리머"는 폴리머의 주쇄로부터 기원하는 각각의 분지가 적어도 1개, 적어도 2개 및/또는 그 이상의 분지를 또한 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [0101] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀" 또는 "말단 그룹-기능성화된 분지형 폴리올레핀"은 폴리머 측쇄의 말단에 기능성 그룹을 갖는 분지형 폴리올레핀을 의미한다.

- [0102] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "올레핀 모노머" 또는 "올레핀"은 폴리올레핀에 대한 빌딩 블록으로 제공되어 사용될 수 있는 탄소-탄소 이중결합을 가지는 탄화수소 화합물을 의미한다.
- [0103] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 " α -올레핀"은 α 위치에 이중결합을 가지는 올레핀을 의미한다.
- [0104] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "폴리올레핀"은 올레핀 모노머의 중합반응에 의해 획득되는 폴리머를 의미한다.
- [0105] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "폴리머 쉘"은 수평균 분자량 (M_n)이 적어도 500 g/mol인 쉘(chain)를 의미한다.
- [0106] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "코폴리머"는 한가지 타입 이상의 모노머로부터 유도되는 폴리머를 의미한다.
- [0107] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀"은 연쇄 이동 중합반응에 의해 획득되는 분지를 1개 이상 갖는 폴리올레핀을 리간드로 포함하는 1개 이상의 주족 금속을 의미한다. 이는 M-Pol로 표시될 수 있다. 이는 예를 들면, Al-종결된 또는 Al-말단 분지형 폴리올레핀, 또는 Zn-종결된 또는 Zn-말단 분지형 폴리올레핀일 수 있다.
- [0108] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "주족 금속 하이드로카르빌 분지형 성장 생성물"은 연쇄 이동 중합반응에 의해 (폴리올레핀의 경우) 획득되는 하이드로카르빌 쉘을 리간드로 포함하는 주족 금속을 의미한다. 상기 하이드로카르빌 쉘은 폴리올레핀 쉘이다. 다시 말해서, "주족 금속 하이드로카르빌 분지형 성장 생성물"은 이의 쉘 말단 중 적어도 1개에 주족 금속을 가질 수 있으며 "주족 금속-종결된 폴리올레핀" 및 "주족 금속-기능성화된 폴리올레핀"과 동의어인 것으로 간주될 수 있다.
- [0109] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 산화된 분지를 갖는 폴리올레핀"은 1개 또는 다수개의 분지를 가지며 이들 1개 또는 다수개의 분지는 산화되었고 주족 금속 말단-기능을 포함하는 폴리올레핀을 의미한다. 상기 폴리올레핀은 M-Ox-Pol로 표시될 수 있으며, 여기서 M은 주족 금속이고, Ox는 O, S 또는 N으로부터 선택되는 헤테로원자이거나, 단편, 예를 들어 비제한적으로 다음:
- [0110] ● $-O-$
- [0111] ● $-C(=O)-$
- [0112] ● $-C(=NR^2)-$
- [0113] ● $-C(=O)O-$
- [0114] ● $-C(=S)S-$
- [0115] ● $-C(=O)S-$
- [0116] ● $-C(=S)O-$
- [0117] ● $-C(=O)NR^2-$
- [0118] ● $-C(=NR^2)O-$
- [0119] ● $-C(=S)NR^2-$
- [0120] ● $-C(=NR^2)S-$
- [0121] ● $-CH_2-C(R^2)=C(OR^3)O-$
- [0122] ● $-CH_2-C(R^2)=C(NR^3R^4)O-$
- [0123] ● $-CH_2-C(R^2)=P(OR^3)(OR^4)O-$
- [0124] ● $-C(=NR^3)NR^2-$

- [0125] ● $-C(=NR^2)NR^3-$
- [0126] ● $-C(R^2)=N-$
- [0127] ● $-C(R^2)(R^3)C(R^4)(R^5)O-$
- [0128] ● $-C(R^2)(R^3)C(R^4)(R^5)NR^6-$
- [0129] ● $-C(=O)-R^2-C(=O)O-$
- [0130] ● $-C(R^3R^4)-N(R^2)-$
- [0131] ● $-S(=O)_2O-$
- [0132] ● $-C(R^2)(R^3)O-$
- [0133] 을 포함하는 헤테로원자이며,
- [0134] 여기서, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 는 서로 독립적으로 수소, SiR_3^7 , SnR_3^7 또는 C1-C16 하이드로카르빌로부터 선택되고, 바람직하게는 수소 또는 C1-C10 하이드로카르빌로부터 선택되며; 각각의 R^7 은 독립적으로 하이드라이드, 할라이드 또는 C1-C16 하이드로카르빌로부터 선택되는데, 단 R^7 중 적어도 1개는 C1-C16 하이드로카르빌이다.
- [0135] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "1개 또는 다수개의 산화된 분지 말단을 갖는 폴리올레핀"은 1개 또는 다수개의 분지를 가지며 이들 1개 또는 다수개의 분지는 산화되어 있는 폴리올레핀을 의미한다. 상기 폴리올레핀은 $Pol-(Ox-R^1)_n$ 으로 표시될 수 있으며, 여기서 R^1 은 수소 또는 SiR_3^7 , SnR_3^7 또는 C1-C16 하이드로카르빌이고, M은 주족 금속이며, Ox는 O, S 또는 N으로부터 선택되는 헤테로원자이거나, 단편, 예를 들어 비제한적으로 다음:
- [0136] ● $-O-$
- [0137] ● $-C(=O)-$
- [0138] ● $-C(=NR^2)-$
- [0139] ● $-C(=O)O-$
- [0140] ● $-C(=S)S-$
- [0141] ● $-C(=O)S-$
- [0142] ● $-C(=S)O-$
- [0143] ● $-C(=O)NR^2-$
- [0144] ● $-C(=NR^2)O-$
- [0145] ● $-C(=S)NR^2-$
- [0146] ● $-C(=NR^2)S-$
- [0147] ● $-CH_2-C(R^2)=C(OR^3)O-$
- [0148] ● $-CH_2-C(R^2)=C(NR^3R^4)O-$
- [0149] ● $-CH_2-C(R^2)=P(OR^3)(OR^4)O-$

- [0150] ● $-C(=NR^3)NR^2-$
- [0151] ● $-C(=NR^2)NR^3-$
- [0152] ● $-C(R^2)=N-$
- [0153] ● $-C(R^2)(R^3)C(R^4)(R^5)O-$
- [0154] ● $-C(R^2)(R^3)C(R^4)(R^5)NR^6-$
- [0155] ● $-C(=O)-R^2-C(=O)O-$
- [0156] ● $-C(R^3R^4)-N(R^2)-$
- [0157] ● $-S(=O)_2O-$
- [0158] ● $-C(R^2)(R^3)O-$
- [0159] 을 포함하는 헤테로원자이며, n은 주족 금속 말단-기능성화된 산화된 분지의 수이고,
- [0160] 여기서, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 는 서로 독립적으로 수소 또는 SiR_3^7 , SnR_3^7 또는 C1-C16 하이드로카르빌로부터 선택되고, 바람직하게는 수소 또는 C1-C16 하이드로카르빌로부터 선택되며; 각각의 R^7 은 독립적으로 하이드라이드, 할라이드 또는 C1-C16 하이드로카르빌로부터 선택된다.
- [0161] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "공중합반응"은 적어도 2종의 상이한 타입의 모노머를 사용하여 코폴리머를 생산하는 공정을 의미한다.
- [0162] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "Pol"은 폴리올레핀을 의미한다.
- [0163] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "PE"는 폴리에틸렌을 의미한다.
- [0164] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "LDPE"는 저밀도 폴리에틸렌을 의미하며, 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "LLDPE"는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 의미한다. 이에 따라, LDPE와 LLDPE는 예를 들면, 0.85 내지 0.95 kg/m³의 밀도를 가지며, 따라서 특히, 예를 들어, VLDPE 및 MDPE를 또한 포함할 수 있는 폴리에틸렌을 포괄한다.
- [0165] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "HDPE"는 고밀도 폴리에틸렌을 의미한다.
- [0166] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "aPP"는 어택틱(atactic) 폴리프로필렌을 의미한다.
- [0167] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "iPP"는 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌을 의미한다.
- [0168] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "sPP"는 신디오택틱(syndiotactic) 폴리프로필렌을 의미한다.
- [0169] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "P4M1P"는 폴리-4-메틸-1-펜텐을 의미한다.
- [0170] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "HT SEC"는 고온 크기 배제 크로마토그래피를 의미한다. 크기 배제 크로마토그래피는 폴리머의 크기 및 다분산도 둘 다의 척도로 사용될 수 있다.
- [0171] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "다분산지수(D)"는 폴리머 분자의 크기의 분포를 표시하는 값(Mw/Mn)을 의미한다. 상기 D를 측정하는 방법은 하기에서 설명된다. Mn 은 수평균 분자량이고 Mw 는 중량평균 분자량이다.
- [0172] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "연쇄이동제"는 하이드로카르빌 및/또는 하이드로카르빌 쇠를 활성 촉매로 다시 이동한다. 이 과정은 가역적이거나 불가역적일 수 있는 화합물을 의미한다. 이는 약한 화학 결합을 가지는 리간드를 적어도 1개 포함하는 금속 화합물이다.
- [0173] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "연쇄 이동 중합반응"은 성장하는 폴리머 쇠가 연쇄이동제인, 다른 분자로 이동함에 의한 중합반응을 의미한다. 이 공정 중에 하이드로카르빌 그룹은 활성 촉매로 다시 이동한다. 이 공정은 가역적이거나 불가역적일 수 있다. 가역적일 경우, 연쇄이동제는 제어되는, 살아있는 것과 유사한 시스템을 생성시킬 수 있다.

- [0174] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제" 또는 "연쇄이동제"는 하이드로카르빌 및/또는 하이드로카르빌 쇠를 활성화 촉매 또는 다른 연쇄이동제와 가역적으로 또는 불가역적으로 상호교환할 수 있는 화합물을 의미한다. 이는 약한 화학 결합을 가지는 리간드가 적어도 1개 있는 금속 화합물, 바람직하게는 리간드로서 적어도 1개의 하이드로카르빌을 가지는 주족 금속에 근거하는 연쇄이동제일 수 있다.
- [0175] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제 기능성" 또는 "연쇄이동제 기능성"은 하이드로카르빌 및/또는 하이드로카르빌 쇠를 활성화 촉매 또는 다른 연쇄이동제와 가역적으로 또는 불가역적으로 상호교환할 수 있는 올레핀 모노머의 기능성을 의미한다. 이는 약한 화학결합을 갖는 리간드를 적어도 1개 갖는 금속 화합물, 바람직하게는 리간드로서 하이드로카르빌을 적어도 1개 갖는 주족 금속에 기반한 연쇄이동제를 포함하는 기능성일 수 있다. 연쇄이동제를 포함하는 올레핀 또는 올레핀 모노머를 언급할 경우, 상응하는 기능성을 의미할 수 있다.
- [0176] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "연쇄전달제(chain shuttling agent)"는 하이드로카르빌 및/또는 하이드로카르빌 쇠를 촉매 또는 다른 연쇄이동제와 가역적으로 상호교환할 수 있는 화합물을 의미한다. 이는 약한 화학 결합을 가지는 리간드를 적어도 1개 포함하는 금속 화합물이다. 연쇄전달제는 따라서 연쇄이동제일 수 있다.
- [0177] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "하이드로카르빌 연쇄이동제"는 리간드로서 하이드로카르빌을 적어도 1개 가지는 연쇄이동제를 의미한다.
- [0178] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "추가적 연쇄이동제"는 다른 연쇄이동제 및/또는 연쇄이동제 기능성을 포함하는 올레핀 모노머 외에 존재하는 연쇄이동제를 의미한다.
- [0179] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "촉매 시스템"은 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체, 보조-촉매, 한가지 타입 이상의 연쇄이동제, 선택적으로 1개 이상의 다른 성분 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 2개의 성분의 조합을 의미한다. 촉매 시스템은 항상 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체를 포함한다.
- [0180] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "촉매"는 촉매적 반응을 제공하는 화합물 종류를 의미한다.
- [0181] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "금속 촉매"는 촉매적 반응을 제공하는 촉매를 의미하며, 여기서 상기 촉매는 활성화 부위를 형성하는 금속 중심을 적어도 1개 포함한다. 본 발명의 문맥에서, "금속 촉매"는 "전이금속 촉매" (여기서 금속은 전이금속이다)와 동일하다.
- [0182] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "촉매 전구체"는 활성화 시 활성화 촉매를 형성하는 화합물을 의미한다.
- [0183] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "단일-활성점 촉매"는 오로지 한가지 타입의 촉매적 활성화 부위로 이루어진 금속 촉매를 의미한다.
- [0184] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "메탈로센"은 전형적으로 금속 활성화 부위에 결합되어 있는 2개의 치환된 사이클로펜타디에닐(Cp) 리간드로 이루어진 금속 촉매 또는 촉매 전구체를 의미한다.
- [0185] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "포스트(post)-메탈로센"은 금속 활성화 부위에, 전형적으로는 헤테로 원자를 통하여 결합되어 있는, 치환된 사이클로펜타디에닐(Cp) 리간드가 아닌, 음이온을 1개 이상 함유하는 금속 촉매를 의미한다.
- [0186] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "전이금속"은 IUPAC 원소주기율표의 그룹 3-10 중 어느 하나로부터의 금속 또는 다시 말해서 그룹 3의 금속, 그룹 4의 금속, 그룹 5의 금속, 그룹 6의 금속, 그룹 7의 금속, 그룹 8의 금속, 그룹 9의 금속 또는 그룹 10의 금속을 의미한다.
- [0187] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "그룹 3의 금속"은 IUPAC 원소주기율표의 그룹 3으로부터 선택되는 금속을 의미하며, 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La) 및 기타 란탄족 원소(Ce-Lu), 및 악티늄(Ac) 및 기타 악티늄족 원소(Th-Lr)이다.
- [0188] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "그룹 4의 금속"은 IUPAC 원소주기율표의 그룹 4로부터 선택되는 금속을 의미하며, 티탄(Ti), 지르코늄(Zr) 및 하프늄(Hf)이다.
- [0189] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "그룹 5의 금속"은 IUPAC 원소주기율표의 그룹 5로부터 선택되는 금속을 의미하며, 바나듐(V), 니오븀(Nb) 및 탄탈(Ta)이다.
- [0190] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "그룹 6의 금속"은 원소주기율표의 그룹 6으로부터 선택되는 금속을 의미하며, 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)이다.

- [0191] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "그룹 7의 금속"은 원소주기율표의 그룹 7로부터 선택되는 금속을 의미하며, 망간(Mn), 테크네튬(Tc) 및 레늄(Re)이다.
- [0192] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "그룹 8의 금속"은 원소주기율표의 그룹 8로부터 선택되는 금속을 의미하며, 철(Fe), 루테튬(Ru) 및 오스뮴(Os)이다.
- [0193] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "그룹 9의 금속"은 원소주기율표의 그룹 9로부터 선택되는 금속을 의미하며, 코발트(Co), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)이다.
- [0194] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "그룹 10의 금속"은 원소주기율표의 그룹 10으로부터 선택되는 금속을 의미하며, 니켈(Ni), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)이다.
- [0195] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "보조-촉매"는 촉매 전구체를 활성화시켜 활성 촉매를 수득하는 화합물을 의미한다.
- [0196] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "루이스 염기 리간드"는 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체의 전이금속에 배위결합할 수 있는 그룹을 의미한다.
- [0197] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "주족 금속" 또는 "주요 그룹"은 원소주기율표의 그룹 1, 2, 및 13-15의 원소인 금속을 언급하고/의미한다. 다시 말해서, 하기의 금속:
- [0198] * 그룹 1: 리튬 (Li), 나트륨 (Na), 및 칼륨 (K)
- [0199] * 그룹 2: 베릴륨 (Be), 마그네슘 (Mg), 및 칼슘 (Ca)
- [0200] * 그룹 13: 붕소 (B), 알루미늄 (Al), 갈륨 (Ga), 및 인듐 (In)
- [0201] * 그룹 14: 게르마늄 (Ge), 및 주석 (Sn)
- [0202] * 그룹 15: 안티몬 (Sb), 및 비스무트 (Bi)
- [0203] IUPAC 원소주기율표의 주족 금속은 또한 본 발명의 문맥에 대해서 아연(Zn)을 포함한다.
- [0204] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "산화제"는 연쇄이동체의 주족 금속 중심과 주족 금속 말단-기능성화된 분자의 하이드로카르빌 쇠 사이의 결합을 산화시키는데 적합한 화합물 또는 시약을 의미한다.
- [0205] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "메틸알루미늄옥산" 또는 "MAO"는 촉매적 올레핀 중합반응용 보조-촉매로서 제공되는, 트리메틸 알루미늄의 부분적 가수분해로부터 유도되는 화합물을 의미한다.
- [0206] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "지지된 메틸알루미늄옥산" 또는 "SMAO"는 고체 지지체에 결합되어 있는 메틸알루미늄옥산을 의미한다.
- [0207] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "고갈된(depleted) 메틸알루미늄옥산" 또는 "DMAO"는 유리(free) 트리메틸 알루미늄이 제거된 메틸알루미늄옥산을 의미한다.
- [0208] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "개질된 메틸알루미늄옥산" 또는 "MMAO"는 개질된 메틸알루미늄옥산, 즉, 트리메틸 알루미늄 + 다른 트리알킬 알루미늄, 예컨대 트리(이소부틸) 알루미늄 또는 트리-n-옥틸 알루미늄의 부분적 가수분해 후 수득되는 생성물을 의미한다.
- [0209] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "불소화된 아릴 보레이트 또는 불소화된 아릴 보란"은 3개 또는 4개의 불소화된 (바람직하게는 과불소화된) 아릴 리간드를 가지는 보레이트 화합물 또는 3개의 불소화된 (바람직하게는 과불소화된) 아릴 리간드를 가지는 보란 화합물을 의미한다.
- [0210] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "할라이드(halide)"는 플루오라이드(F-), 클로라이드(Cl-), 브로마이드(Br-) 또는 요오다이드(I-)의 군으로부터 선택되는 이온을 의미한다.
- [0211] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "할로젠"은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)의 군으로부터 선택되는 원자를 의미한다.
- [0212] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 원자를 의미한다. 헤테로원자는 또한 할라이드를 포함한다.
- [0213] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "IUPAC 원소주기율표의 그룹 14, 15 또는 16으로부터 선택되는 헤테로원자"

는 Si, Ge, Sn [그룹 14], N, P, As, Sb, Bi [그룹 15], O, S, Se, Te [그룹 16]로부터 선택되는 헤테로원자를 의미한다.

[0214] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "하이드로카르빌"은 수소와 탄소 원자를 포함하는 치환체를 의미하며; 이는 선형, 분지형 또는 사이클릭 포화 또는 불포화 지방족 치환체, 예컨대 알킬, 알케닐, 알카디에닐 및 알키닐; 치환족 치환체, 예컨대 사이클로알킬, 사이클로알카디에닐, 사이클로알케닐; 방향족 치환체, 예컨대 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 치환체, 뿐만 아니라 이들의 조합, 예컨대 알킬-치환된 아릴 및 아릴-치환된 알킬이다. 이는 1개 이상의 비-하이드로카르빌, 헤테로원자-함유 치환체로 치환될 수 있다. 따라서, 본 명세서에서 "하이드로카르빌"이 사용될 때, 이는 또한 달리 언급되지 않는 한, "치환된 하이드로카르빌"일 수 있다. 상기 용어 "하이드로카르빌"에는 또한 과불소화된 하이드로카르빌 (여기서 모든 수소 원자가 불소 원자로 대체된다)이 포함된다. 하이드로카르빌은 화합물 상에 그룹으로서 (하이드로카르빌 그룹) 존재할 수 있거나 금속 위에 리간드로서 (하이드로카르빌 리간드) 존재할 수 있다.

[0215] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "하이드로카르빌 쇠"는 본 발명의 단계 A)에 따르는 중합반응의 하이드로카르빌 생성물을 의미한다. 이는 예를 들면, 2 내지 20개의 올레핀 유닛을 가지는 올리고머성 폴리올레핀 쇠일 수 있거나 폴리올레핀 쇠, 즉, 20개 이상의 올레핀 유닛으로 이루어진 폴리올레핀 쇠일 수 있다. "하이드로카르빌 쇠"와 "하이드로카르빌"은 동의어로 사용되지 않음을 알아야 한다.

[0216] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "알킬"은 오로지 단일 탄소-탄소 결합을 가지는 탄소와 수소 원자로 이루어진 그룹을 의미한다. 알킬 그룹은 직쇄 또는 분지형, 비치환(unsubstituted) 또는 치환된 것일 수 있다. 이는 아릴 치환체를 포함할 수 있다. 이는 예를 들어, 산소(O), 질소(N), 인(P), 규소(Si), 주석(Sn) 또는 황(S) 또는 할로젠 (즉, F, Cl, Br, I)와 같은 헤테로원자를 1개 이상 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다.

[0217] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "아릴"은 방향족 고리로부터 유도되는 치환체를 의미한다. 아릴 그룹은 예를 들어, 산소(O), 질소(N), 인(P), 규소(Si), 주석(Sn) 또는 황(S)과 같은 헤테로원자를 1개 이상 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다. 아릴 그룹은 또한 방향족 고리 상의 수소 원자 1개 이상이 하이드로카르빌 그룹으로 대체된, 치환된 아릴 그룹을 포함한다.

[0218] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "알콕사이드" 또는 "알콕시"는 지방족 알코올의 탈양성자화에 의해 획득되는 치환체를 의미한다. 이는 산소 원자에 결합되어 있는 알킬 그룹으로 구성된다.

[0219] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "아릴옥사이드" 또는 "아릴옥시" 또는 "페녹사이드"는 방향족 알코올의 탈양성자화에 의해 획득되는 치환체를 의미한다. 이는 산소 원자에 결합되어 있는 아릴 그룹으로 구성된다.

[0220] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "실릴 그룹"은 규소 원자를 1 내지 20개 포함하는, 선형, 분지형 또는 사이클릭 치환체를 의미한다. 상기 실릴 그룹은 Si-Si 단일 또는 이중 결합으로 구성될 수 있다.

[0221] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "하이드라이드"는 금속에 결합되어 있는 수소 음이온을 의미한다.

[0222] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "퀀칭제(quenching agent)"는 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 산화된 분지를 가지는 폴리올레핀으로부터 주족 금속을 제거하여 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 산화된 분지를 획득하기 위한 시약을 의미한다.

[0223] 예를 들어, "C1-C16" 및 유사한 화학식과 같은 표현은 탄소 원자 수에 대한 범위, 여기서 예를 들면 1 내지 16개의 탄소 원자를 언급할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0224] 도 1은 본 발명의 화학식 I에 따르는 산화제의 구조를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0225] 본 발명의 요점(key)은 올레핀 모노머, 바람직하게는 α -올레핀과, 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제 기능성을 포함하는, 적어도 한가지 타입의 올레핀 모노머, 바람직하게는 α -올레핀의 공중합반응이다. 상기 생성되는, 본 발명의 주족 금속 하이드로카르빌 성장 생성물 또는 다시 말해서 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀 (예를 들면, 아연-PE, 또는 Al-PP)은 수개의 공정에 사용될 수 있다. 예를 들면, 산화 단계를 통한 말단-기능성화된 분지를 갖는 분지형 폴리올레핀의 제조용으로 사용될 수 있다.

[0226] 따라서, 본 발명에서 바람직한 최종 생성물이 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는, 바람직하게는

쇄 말단에 극성 기능을 갖는 폴리올레핀일 수 있다고 말할 수 있다. 폴리올레핀용 중간 생성물은 소위 쇠 성장 생성물, 본 발명에 따라서 더욱 구체적으로 주족 금속 하이드로카르빌 분지형 성장 생성물이다. 다시 말해서, 주족 금속-종결된 폴리머이다. 상기 주족 금속은 상기 폴리머 쇠를 안정화시킨다. 상기 중간체 생성물은 산화되어야 하며 후속해서 켄칭되어 목적하는 최종 생성물을 생산한다.

[0227] 본 발명은 상기 중간체 화합물 중의 제조 방법, 상기 중간체 화합물 중, 상기 중간체 화합물 중을 사용하여 최종 생성물을 제조하는 방법 및 상기 최종 생성물에 관한 것이다. 이들은 모두 동일한 발명의 다른 양태들이며 이들은 연쇄이동제를 포함하는 올레핀을 사용하는 동일한 개념에 의해 연결된다.

[0228] 본 발명은 연쇄이동제로서 주족 금속 하이드로카르빌을 포함하는 올레핀을 사용한다. 다시 말해서, 상기 주족 금속 하이드로카르빌을 포함하는 올레핀은 예를 들면, 알루미늄 하이드로카르빌을 포함하는 알켄, 아연 하이드로카르빌을 포함하는 알켄 또는 붕소 하이드로카르빌을 포함하는 알켄일 수 있다.

[0229] 단계 A):

[0230] 본 발명에 따르는 방법에서 제1 단계는 적어도 1개의 제1 타입의 올레핀 모노머, 바람직하게는 α -올레핀과, 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제 기능성을 포함하는, 적어도 1개의 제2 타입의 올레핀 모노머, 바람직하게는 α -올레핀을 금속 촉매를 사용하여, 선택적으로 보조-촉매와 선택적으로 1개 이상의 추가의 연쇄이동제 및/또는 연쇄전달제를 사용하여 중합시켜, 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 제조하는 것이다. 하나의 실시양태로, 상기 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제가 예를 들면, 알루미늄 하이드로카르빌 연쇄이동제를 포함하는 알케닐일 수 있다.

[0231] 제2 타입의 올레핀 모노머는 예를 들면, 반응성 친전자성 금속 말단 그룹일 수 있는, 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제 기능성을 포함할 수 있다. 생성된 폴리올레핀은 반응성 친전자성 금속 말단 그룹을 갖는, 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 1개 또는 다수개 가질 수 있다. 다시 말해서, 상기 주족 금속 하이드로카르빌 쇠 성장 생성물은 이의 분지 말단 중 적어도 하나가 주족 금속으로 기능성화된 분지형 폴리올레핀이다.

[0232] 연쇄 이동 중합반응은 특이적 타입의 중합반응이다. 폴리머 쇠는 촉매적 활성 부위에서 성장한다. 상기 성장한 폴리머 쇠는 이후 촉매적 활성 부위로부터 다른 분자로, 즉, 소위 연쇄이동제로 이동한다.

[0233] 알루미늄 알킬로의 쇠 이동은 메탈로센을 포함한 다양한 촉매를 사용하는 것으로 보고된 바 있지만, 일반적으로, 이는 공정의 효율성과 관련한 일부 단점과 폴리머 분자량의 제어성 결여가 있다. 알루미늄으로의 쇠 이동을 개시하고 있는 문헌들의 예로 다음과 같은 공보들이 있다: Kretschmer, W. P. et al, Chem. Eur. J. 2006, (12), 8969; Obenauf, J. et al, Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 1446; Saito, J. et al, Macromolecules 2005, (38), 4955; Fan, G. et al, J. Mol. Catal. A: Chem. 2005 (236), 246; Rouholahnejad, F. et al, Organometallics 2010, (29), 294; Lieber, S. et al, Macromolecules 2000, (33), 9192; Kuhlman, R. L. et al, Macromolecules 2008, (41), 4090; 및 Naga, N. et al, Polymer 1998, (39), 5059.

[0234] 아연 알킬로의 쇠 이동이 보고된 바 있다. 아연으로의 쇠 이동에 대해 개시하고 있는 문헌의 예로 하기 공보들이 있다: Britovsek, G. J. P. et al, J. Am. Chem. Soc. 2004, (126), 10701; Britovsek, G. J. P. et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, (41), 489; Ring, J. O. et al, Macromol. Chem. Phys. 2007, (208), 896; Arriola, D. et al, Science 2006, (312), 714; Zhang, W. et al, J. Am. Chem. Soc. 2008, (130), 442 및 국제출원 WO 2003014046.

[0235] 폴리프로필렌의 제조에서 아연의 존재하에서 알루미늄으로의 쇠 이동이 Wei, J. et al, Angew. Chem. Int. Ed., 2010, (49), 1768에 의해 개시된 바 있다.

[0236] 붕소로의 쇠 이동은 메탈로센을 포함한 다양한 촉매를 사용하는 에틸렌 및 프로필렌 중합반응에 대해 알려져 있다. 붕소로의 쇠 이동을 개시하고 있는 문헌의 예로 다음과 같은 공보들이 있다: Xu, G. et al, J. Am. Chem. Soc. 1999, (121), 6763; Chung, T. C. et al, Macromolecules 2001, (34), 8040; Lin, W. et al, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2010, (48), 3534; Y. Lu, Y. Hu, Z. M. Wang, E. Manias, T. C. Chung, J. Polym. Sci. Part A 2002, (40), 3416; G. Xu, T. C. Chung, Macromolecules 1999, (32), 8689. 보란 말단-기능성화된 폴리머의 단점은 B-C 결합의 상대적으로 낮은 반응성이며, 이는 폴리머를 기능성화하는데 가혹한 산화 조건 ($H_2O_2/NaOH$)을 필요로 한다.

[0237] 단계 A)에서의 중합반응/공중합반응은 바람직하게는 예를 들어, 연쇄 이동 중합반응에 의해 이를 사용하여 수행될 수 있다.

[0238] 단계 A)에 따르는 중합반응 중에 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제 (예를 들면, 1개 이상의 하이드로카르빌 및/또는 하이드라이드 그룹과 적어도 1개의 알케닐 그룹을 포함하는 주족 금속 원자)를 포함하는 올레핀이 적어도 1개 사용된다. 이후, 단계 A)에서 수득한 생성물은 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀 (이는 이의 분지 말단 중 적어도 1개 위에서 주족 금속으로 기능성화된 분지형 폴리올레핀이다)이다. 이는 단계 A)의 주요 생성물일 것으로 생각되며, 이는 본 발명에 따르는 방법에서 중간체 생성물이다.

[0239] 단계 A)에서 사용되는 촉매 시스템은 i) 그룹 3-10, 바람직하게는 그룹 3-8, 더욱 바람직하게는 그룹 3-6 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체; ii) 선택적으로, 보조-촉매 및 iii) 선택적으로, 1개 이상의 추가의 연쇄이동제 및/또는 연쇄전달제를 포함한다. 이들 각각이 별도로 하기에서 논의될 것이다.

[0240] 단계 A)에서 사용하기에 적합한 올레핀

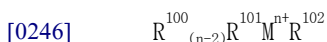
[0241] 적합한 모노머의 예로는 선형 또는 분지형 α -올레핀이 있다. 상기 올레핀은 바람직하게는 2 내지 30개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 2 내지 20개의 탄소 원자를 가진다. 바람직하게는 하기 중 1개 이상이 사용된다: 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-사이클로펜텐, 사이클로헥센, 노르보르넨, 에틸리덴-노르보르넨, 및 비닐리덴-노르보르넨 및 이들의 1개 이상의 조합. 또한, 한편에서 에틸렌 및/또는 프로필렌과 다른 한편에서는 1개 이상의 다른 올레핀의 조합이 또한 가능하다. 또한, 상기 논의된 모노머들의 치환된 유사체들, 예를 들면, 1개 이상의 할로겐으로 치환된 것들이 사용될 수 있다. 또한, 방향족 모노머가 본 발명에 따라서 사용될 수 있다. 2개 이상의 올레핀의 조합, 예컨대 에틸렌과 α -올레핀과의 조합을 또한 사용하여 LLDPE-블록에 도달할 수 있다.

[0242] 연쇄이동제

[0243] 본 발명은 주요 그룹 하이드로카르빌 연쇄이동제를 포함하는 적어도 1개의 올레핀 모노머를 사용한다. 본 발명은 또한 상기 모노머를 다른 주족 금속 연쇄이동제, 예를 들면, 아연 및/또는 마그네슘 및/또는 칼슘 및/또는 갈륨 하이드로카르빌/하이드라이드 연쇄이동제와 함께 사용할 수 있다.

[0244] 본 발명에서 사용되는, 주요 그룹 하이드로카르빌 연쇄이동제를 포함하는 올레핀 모노머는 화학식 1a에 따르는 구조를 갖는다:

[0245] [화학식 1a]



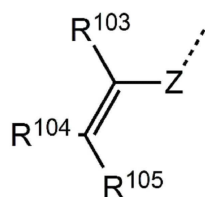
[0247] 상기 식에서:

[0248] M은 주족 금속이고;

[0249] n은 M의 산화상태이며;

[0250] R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 는 서로 독립적으로 하이드라이드, C1-C18 하이드로카르빌 그룹, 또는 하이드로카르빌 그룹 Q로 이루어진 군으로부터 선택되는데, 단, R^{100} , R^{101} 및 R^{102} 중 적어도 1개는 하이드로카르빌 그룹 Q이다. 여기서, 하이드로카르빌 그룹 Q는 화학식 1b에 따른다:

[0251] [화학식 1b]



[0252] 상기 식에서:

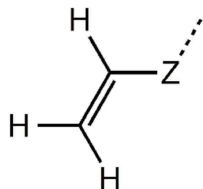
[0253] Z는 M에 결합되어 있고 C1-C18 하이드로카르빌 그룹이며;

[0254] R^{105} 는 선택적으로 Z와 사이클릭 그룹을 형성하고;

[0256] R^{103} 및 R^{104} 및 R^{105} 는 서로 독립적으로 수소 또는 하이드로카르빌로부터 선택된다.

[0257] 하나의 실시양태로, 하이드로카르빌 그룹 Q가 α -올레핀이고 여기서 Z는 주족 금속에 결합되어 있으며, Z는 C1-C18 하이드로카르빌 스페이서 그룹이고, R^{103} , R^{104} 및 R^{105} 는 서로 독립적으로 수소이며, 상기 하이드로카르빌 그룹 Q는 화학식 (1c)에 따른다:

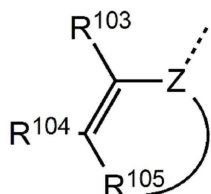
[0258] [화학식 1c]



[0259]

[0260] 하나의 실시양태로, 하이드로카르빌 그룹 Q가 알켄이고 여기서 Z는 주족 금속에 결합되어 있으며, Z는 C1-C18 하이드로카르빌 스페이서 그룹이고, R^{103} 및 R^{104} 는 서로 독립적으로 수소 또는 하이드로카르빌이고 R^{105} 는 C1-18 하이드로카르빌이며, 상기 R^{105} 그룹은 Z와 함께 사이클릭 구조를 형성하고, 상기 하이드로카르빌 그룹 Q는 화학식 (1d)에 따른다:

[0261] [화학식 1d]



[0262]

[0263] 하나의 실시양태로, 상기 하이드로카르빌 그룹 Q가 화학식 (1c)에 따르는 α -올레핀 또는 화학식 (1d)에 따르는 불포화 사이클릭 하이드로카르빌 그룹이다. 바람직하게는, 하이드로카르빌 그룹 Q가 α -올레핀 또는 불포화 사이클릭 하이드로카르빌 그룹이다.

[0264] Z는 1 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 8개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 4 내지 7개의 탄소 원자, 더욱더 바람직하게는 5 또는 6개의 탄소 원자로 이루어진, 분지형 또는 비분지형 하이드로카르빌 스페이서 그룹이다. Z는 선택적으로 수소, 탄소, 헤테로원자 또는 할라이드로 치환된다.

[0265] 하나의 실시양태로, 하이드로카르빌 그룹 Q가 화학식 (1c)에 따르는 α -올레핀이다. 상기 α -올레핀은 30개 이하의 탄소 원자, 예컨대 20개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 10개 이하의 탄소 원자를 가지며, 예로서 에틸렌, 프로펜, 부텐, 헵텐, 헥센, 섉텐, 옥텐, 노넨 또는 데세닐이 있으며 비분지형 또는 분지형일 수 있다.

[0266] 바람직한 실시양태로, 상기 α -올레핀이 화학식 (1e)에 따르는 비분지형 α -올레핀이다. 다시 말해서, 알루미늄 하이드로카르빌 연쇄이동제가 α -올레핀을 품고 있는 하이드로카르빌 쇠 (즉, 하이드로카르빌 그룹 Q)를 적어도 1개 포함한다. 상기 하이드로카르빌 그룹 Q는 주족 금속을 포함하는 α -올레핀이다.

[0267] [화학식 1e]



[0268]

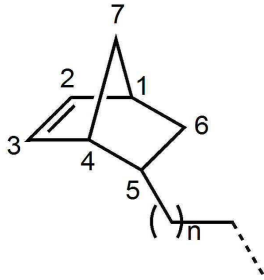
[0269] 바람직한 실시양태로, 하이드로카르빌 그룹 Q가 화학식 (1e)에 따르는 α -올레핀으로 여기서 n은 1 내지 5이다. 다시 말해서, 상기 하이드로카르빌 그룹 Q는 3-부텐-1-일, 4-펜텐-1-일, 5-헥센-1-일, 6-헵텐-1-일 또는 7-옥텐-1-일이다.

[0270] 하나의 실시양태로, 상기 하이드로카르빌 그룹 Q가 화학식 (1d)에 따르는 불포화 사이클릭 하이드로카르빌 그룹이다. 상기 사이클릭 올레핀에서 상기 알켄은 치환체 R^{105} 와 Z 사이에 위치하며 R^{105} 는 Z와 함께 적어도 1개의 고

리를 형성한다. R^{105} 는 C1-C18 하이드로카르빌일 수 있으며, 이는 Z와 1개 이상의 결합을 형성하여 사이클릭 그룹을 형성한다.

[0271] 바람직한 실시양태로, 하이드로카르빌 그룹 Q가 노르보르넨 그룹을 포함한다. 노르보르넨 그룹 (화학식 1f)의 IUPAC 번호매김에 따르면, R^{105} 는 1, 6 및 7번 위치에 탄소를 제공하고, Z는 4 및 5번 위치에 탄소, 및 5번 탄소에 치환체를 제공한다. 본 발명에 사용될 수 있는 적합한 노르보르넨 그룹은 예를 들어, 5-에틸렌비사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-프로필렌비사이클로[2.2.1]헵트-2-엔일 수 있지만, 이로 제한되는 것은 아니다.

[0272] [화학식 1f]



[0273]

[0274] 주족 금속 주변의 R 그룹의 번호는 금속의 산화 상태에 따른다. 예를 들어, 주족 금속이 아연 또는 마그네슘 또는 칼슘일 경우, 산화 상태는 +2이고, 상기 화학식은 $R^{100}MR^{101}$ 이 된다.

[0275] 예를 들어, 상기 주족 금속이 알루미늄 또는 붕소 또는 갈륨일 경우, 산화 상태는 +3이고, 상기 화학식은 $R^{100}R^{101}MR^{102}$ 가 된다.

[0276] 바람직한 실시양태로, 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제를 포함하는 올레핀 중 적어도 1개는 예를 들어, 에틸(5-에틸렌-2-노르보르넨) 아연, 에틸(7-옥텐-1-일) 아연, 비스(5-에틸렌-2-노르보르넨) 아연, 또는 비스(7-옥텐-1-일) 아연일 수 있다.

[0277] 바람직한 실시양태로, 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제를 포함하는 올레핀이 예를 들어, 비스(이소부틸)(5-에틸렌-일-2-노르보르넨) 알루미늄, 디(이소부틸)(7-옥텐-1-일) 알루미늄, 디(이소부틸)(5-헥센-1-일) 알루미늄, 디(이소부틸)(3-부텐-1-일) 알루미늄, 트리스(5-에틸렌-일-2-노르보르넨) 알루미늄, 트리스(7-옥텐-1-일) 알루미늄, 트리스(5-헥센-1-일) 알루미늄, 또는 트리스(3-부텐-1-일) 알루미늄일 수 있다.

[0278] 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제를 포함하는 올레핀 적어도 1개와 α -올레핀 모노머의 공중합반응은 추가의 및/또는 다른 연쇄이동제의 존재하에서 수행될 수 있다. 선행 기술로부터 수개의 상이한 연쇄이동제를 사용하는 연쇄이동 반응이 공지되어 있다.

[0279] 보고된 바와 같이 쇠가 알루미늄 알킬, 아연 알킬, 및 붕소 알킬 및 수소화 붕소로 이동한다. 본 발명은 연쇄이동제로서 예를 들어 주족 금속 하이드로카르빌 및/또는 주족 금속 하이드라이드를 사용할 수 있다.

[0280] 주족 금속 하이드로카르빌 또는 하이드라이드의 비-제한적 예로서, 예를 들어 다음과 같은 것이 사용될 수 있다: 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 아연, 갈륨 또는 붕소로부터 선택되는 주족 금속에 부착되어 있는 하이드로카르빌 또는 하이드라이드 그룹 중 1개 이상. 이들 수개의 특정 실시예 중 몇몇이 하기에 명시된다.

[0281] 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제를 포함하는 올레핀 모노머 적어도 1개와 함께 사용될 수 있는, 추가의 연쇄이동제는 하기 화학식을 가지는, 상기 명시된 그룹으로부터 선택될 수 있다:

[0282] $R_p-qM(p)X_q$

[0283] 상기 식에서, M은 주족 금속이고, R은 하이드라이드 또는 하이드로카르빌 그룹이며, p는 금속의 산화 상태이고, X는 헤테로원자 또는 헤테로원자-결합된 리간드이며, q는 0 내지 p-1의 정수이다. 하이드로카르빌 또는 하이드라이드 그룹 중 적어도 1개가 반드시 존재하여야 한다. 바람직하게는 R 그룹 중 적어도 1개가 알킬이다.

[0284] R이 알킬일 때 이 그룹은 30개 이하의 탄소 원자, 예컨대 20개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 10개 이하의 탄소 원자를 가지며, 예로서 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헵틸, 헥실, 섉틸, 옥틸, 노닐 또는 데실이 있으며 비분지형 또는 분지형일 수 있다.

- [0285] R이 알케닐일 때 이 그룹은 30개 이하의 탄소 원자, 예컨대 20개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 10개 이하의 탄소 원자를 가지며, 예로서 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 헵테닐, 헥세닐, 셉테닐, 옥테닐, 노네닐 또는 데세닐이 있으며 비분지형 또는 분지형일 수 있다.
- [0286] R이 알킬닐일 때 이 그룹은 30개 이하의 탄소 원자, 예컨대 20개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 10개 이하의 탄소 원자를 가지며, 예로서 비닐, 프로피닐, 부티닐, 헵티닐, 헥시닐, 셉티닐, 옥티닐, 노니닐 또는 데시닐이 있으며 비분지형 또는 분지형일 수 있다.
- [0287] R이 아릴일 때 이는 모노사이클릭 또는 비사이클릭 그룹 또는 고리를 2개 이상 가지는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 이들 고리는 함께 융합될 수 있거나 스페이서에 의해 연결될 수 있다. 상기 아릴 그룹은 임의의 고리 위치에서 하이드로카르빌 또는 헤테로원자-함유 그룹으로 치환될 수 있다. 아릴 모이어티 R의 예로는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 디하이드로나프틸, 테트라하이드로나프틸, 비페닐, 안트릴, 페난트릴, 비페닐레닐, 아세나프테닐, 아세나프틸레닐, 톨릴, 크실릴, 메시틸, 2-메톡시-페닐, 2,6-디메톡시-페닐, 2-*N,N*-디메틸아미노메틸-페닐, 2-*N,N*-디메틸아미노-페닐이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [0288] R이 아릴-치환된 알킬일 때 상기 그룹은 임의의 고리 위치에서 하이드로카르빌로 치환될 수 있는 아릴을 포함하는 알킬로 이루어져 있다. 비제한적 예는 다음과 같다: 벤질, 1-페닐에틸, 2-페닐에틸, 디페닐메틸, 3-페닐프로필, 및 2-페닐프로필, *o*-메톡시-페닐-메틸, *o*-*N,N*-디메틸아미노-페닐-메틸.
- [0289] 하나의 실시양태로, 하이드로카르빌디일 그룹을 함유하는 주족 금속 하이드로카르빌, 예를 들면, 사이클릭 또는 올리고머성 주족 금속 하이드로카르빌 또는 알콕시하이드로카르빌 또는 아미도하이드로카르빌 그룹을 사용하여 텔레켈릭(telechelic) 폴리머 블록을 수득할 수 있으며, 텔레켈릭 폴리머 블록은 트리블록 코폴리머를 제조하는데 사용될 수 있다. 그러한 사이클릭 또는 올리고머성 연쇄전달제의 예로 $\text{EtZn}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{Zn}]_n\text{Et}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), $\text{iBu}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_6\text{OAl iBu}_2$, $\text{iBu}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_{20}\text{OAl iBu}_2$, $\text{Al}[(\text{CH}_2)_{20}\text{OAl iBu}_2]_3$, $\text{iBu}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_{20}\text{N}(\text{Me})\text{Al iBu}_2$, $\text{iBu}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{Me})\text{Al iBu}_2$, $\text{Al}[(\text{CH}_2)_{20}\text{N}(\text{Me})\text{Al iBu}_2]_3$ 이 있으며, 이들은 문헌: Makio et al. J. Am. Chem. SOC. 2013, (135), 8177-8180 및 WO 2011/014533에 예시된 바와 같다.
- [0290] $\text{R}_p\text{-qM(p)X}_q$ 의 헤테로원자-함유 리간드 X는 예를 들면, 할라이드, 옥사이드 ($-\text{O}-$), 카르복실레이트 ($-\text{O}_2\text{C}^{40}$), 알콕사이드 ($-\text{OR}^{40}$; 즉, *O*-알킬), 아릴옥사이드 ($-\text{OAr}$), 티올레이트 ($-\text{SR}^{40}$), 아마이드 ($-\text{NR}^{40}\text{R}^{41}$), 포스파이드 ($-\text{PR}^{40}\text{R}^{41}$), 머캅타네이트 ($-\text{SAr}$), 실록사이드 ($-\text{OSiR}^{40}\text{R}^{41}\text{R}^{42}$), 스테네이트 ($-\text{OSnR}^{40}\text{R}^{41}\text{R}^{42}$)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 여기서 R^{40} , R^{41} , R^{42} 는 서로 독립적으로 하이드로카르빌이다.
- [0291] 하나의 실시양태로, 추가의 주족 금속 연쇄이동제가 예를 들면, 트리아킬 붕소, 디알킬 붕소 할라이드, 디알킬 붕소 하이드라이드, 디아릴 붕소 하이드라이드, 디알킬 붕소 알콕사이드, 디알킬 붕소 아릴옥사이드, 디알킬 붕소 아마이드, 디알킬붕소 티올레이트, 디알킬 붕소 카르복실레이트, 디알킬 붕소 포스파이드, 디알킬 붕소 머캅타네이트, 디알킬 붕소 실록사이드, 디알킬 붕소 스테네이트, 알킬 붕소 디알콕사이드, 알킬 붕소 디아릴옥사이드, 알킬 붕소 디카르복실레이트, 알킬 붕소 디포스파이드, 알킬 붕소 디머캅타네이트, 알킬 붕소 디실록사이드, 알킬 붕소 디스테네이트, 붕소 하이드라이드 디알콕사이드, 붕소 하이드라이드 디아릴옥사이드, 붕소 하이드라이드 디아미드, 붕소 하이드라이드 디카르복실레이트, 붕소 하이드라이드 디포스파이드, 붕소 하이드라이드 디머캅타네이트, 붕소 하이드라이드 디실록사이드, 붕소 하이드라이드 디스테네이트, 트리아킬 알루미늄, 디알킬 알루미늄 할라이드, 디알킬 알루미늄 하이드라이드, 디알킬 알루미늄 알콕사이드, 디알킬 알루미늄 아릴옥사이드, 디알킬 알루미늄 아마이드, 디알킬 알루미늄 티올레이트, 디알킬 알루미늄 카르복실레이트, 디알킬 알루미늄 포스파이드, 디알킬 알루미늄 머캅타네이트, 디알킬 알루미늄 실록사이드, 디알킬 알루미늄 스테네이트, 알킬 알루미늄 디알콕사이드, 알킬 알루미늄 디아릴옥사이드, 알킬 알루미늄 디카르복실레이트, 알킬 알루미늄 디포스파이드, 알킬 알루미늄 디머캅타네이트, 알킬 알루미늄 디실록사이드, 알킬 알루미늄 디스테네이트, 알루미늄 하이드라이드 디알콕사이드, 알루미늄 하이드라이드 디아릴옥사이드, 알루미늄 하이드라이드 디아미드, 알루미늄 하이드라이드 디카르복실레이트, 알루미늄 하이드라이드 디포스파이드, 알루미늄 하이드라이드 디머캅타네이트, 알루미늄 하이드라이드 디실록사이드, 알루미늄 하이드라이드 디스테네이트, 트리아킬 갈륨, 디알킬 갈륨 할라이드, 디알킬 갈륨 하이드라이드, 디알킬 갈륨 알콕사이드, 디알킬 갈륨 아릴옥사이드, 디알킬 갈륨 아마이드, 디알킬 갈륨 티올레이트, 디알킬 갈륨 카르복실레이트, 디알킬 갈륨 포스파이드, 디알킬 갈륨 머캅타네이트, 디알킬 갈륨 실록사이드, 디알킬 갈륨 스테네이트, 디알킬 마그네슘, 디아릴 마그네슘, 알킬 마그네슘 할라이드, 알킬 마그네슘 하이드라이드, 알킬 마그네슘 알콕사이드, 알킬 마그네슘 아릴옥사이드,

알킬 마그네슘 아마이드, 알킬 마그네슘 티올레이트, 알킬 마그네슘 카르복실레이트, 알킬 마그네슘 포스파이드, 알킬 마그네슘 머캅타네이트, 알킬 마그네슘 실록사이드, 알킬 마그네슘 스테네이트, 디알킬 칼슘, 알킬 칼슘 할라이드, 알킬 칼슘 하이드라이드, 알킬 칼슘 알콕사이드, 알킬 칼슘 아릴옥사이드, 알킬 칼슘 아마이드, 알킬 칼슘 티올레이트, 알킬 칼슘 카르복실레이트, 알킬 칼슘 포스파이드, 알킬 칼슘 머캅타네이트, 알킬 칼슘 실록사이드, 알킬 칼슘 스테네이트, 디알킬 아연, 알킬 아연 할라이드, 알킬 아연 하이드라이드, 알킬 아연 알콕사이드, 알킬 아연 아릴옥사이드, 알킬 아연 아마이드, 알킬 아연 티올레이트, 알킬 아연 카르복실레이트, 알킬 아연 포스파이드, 알킬 아연 머캅타네이트, 알킬 아연 실록사이드, 알킬 아연 스테네이트, 및 이들의 1개 이상의 조합, 바람직하게는 트리메틸 알루미늄 (TMA), 트리에틸 알루미늄 (TEA), 트리-이소부틸 알루미늄 (TIBA), 디(이소부틸) 알루미늄 하이드라이드 (DIBALH), 디(n-부틸) 마그네슘 (DBM), n-부틸(에틸)마그네슘, 벤질 칼슘 2,6-디(t-부틸)-4-메틸-페녹사이드, 디메틸 아연, 디에틸 아연 (DEZ), 트리메틸 갈륨, 트리에틸 갈륨, 트리-이소부틸 갈륨, 트리에틸붕소, 9-보라비사이클로(3.3.1)노난, 카테콜보란, 및 디보란 및 이들 1개 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0292] 주족 금속, 특히, 예를 들면 알루미늄, 하이드로카르빌은 주족 금속 하이드로카르빌 연쇄이동제 기능성 또는 다른 주족 금속, 특히, 예를 들면 아연, 하이드로카르빌 연쇄이동제를 적어도 1개 포함하는, 적어도 1개의 올레핀과 함께 추가의 연쇄이동제 및/또는 연쇄전달제로 사용될 수 있다. 연쇄이동제로서 예를 들어, 마그네슘 하이드로카르빌과 알루미늄 하이드로카르빌의 조합을 사용함으로써, 3원(ternary) 시스템 (TM + Al + Zn, 여기서 TM은 촉매의 전이금속이다)이 형성된다. 그렇게 함으로써 가역적 이동 반응이 될 수 있다.

[0293] 예를 들어, 하이드로카르빌 아연, 하이드로카르빌 갈륨, 하이드로카르빌 붕소 또는 하이드로카르빌 칼슘이 사용될 수 있다.

[0294] 단계 A)에 사용하기에 적합한 촉매 시스템

[0295] 단계 a)에 사용하기 위한 촉매 시스템은 다음과 같은 성분을 포함한다:

[0296] i) IUPAC 원소주기율표의 그룹 3-10으로부터의 금속을 포함하는 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체; 및

[0297] ii) 선택적으로, 보조-촉매; 및

[0298] iii) 선택적으로, 추가의 연쇄이동제 및/또는 연쇄전달제.

[0299] 적합한 연쇄이동제는 상기에서 논의된 바 있다. 적합한 촉매 및/또는 촉매 전구체, 뿐만 아니라 적합한 보조-촉매가 이 섹션에서 논의되며, 보조-촉매는 선택적이다. 단계 A)에 대한 촉매는 바람직하게는, 예를 들면 보조-촉매없이 사용될 수 있다. 한편, 단계 A)에 대한 촉매 전구체는 보조-촉매와 함께 바람직하게 사용되어 실제적인 활성 촉매를 수득할 수 있다.

[0300] 단계 A)용 촉매는 보조-촉매없이 사용될 수 있으며, 단계 A)용 촉매 전구체는 실제적인 활성 촉매를 얻기 위하여 보조-촉매를 필요로 한다.

[0301] 단계 A)에 적합한 금속 촉매 및/또는 촉매 전구체

[0302] 본 섹션에서는, 본 발명에 따르는 금속 촉매를 제조하는데 사용될 수 있는 몇몇 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체가 하기에 명시된다. 본 발명의 단계 A)에서 사용하기에 적합한 금속 촉매는 단계 A)에서 사용하기 전에 금속 촉매 전구체를 보조-촉매와 반응시킴으로써 또는 동일계(in situ) 반응에 의해 수득할 수 있다.

[0303] 본 발명에 따르면, 금속 촉매는 그룹 3의 금속, 그룹 4의 금속, 그룹 5의 금속, 그룹 6의 금속, 그룹 7의 금속, 그룹 8의 금속, 그룹 9의 금속 또는 그룹 10의 금속, 바람직하게는, Y, Sm, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Fe, Co, Ni, Pd로부터 선택되는 금속 중심을 가진다.

[0304] 본 발명에 따르는 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체는 예를 들면, 단일-활성점 촉매 또는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매일 수 있다.

[0305] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 지글러-나타 촉매는 다음을 의미한다: 전이금속-함유 고체 촉매 화합물이 금속 또는 메탈로이드 화합물 (예, 마그네슘 화합물 또는 실리카 화합물) 상에 지지된, 티탄 할라이드, 크롬 할라이드, 하프늄 할라이드, 지르코늄 할라이드, 및 바나듐 할라이드로부터 선택된 전이금속 할라이드를 포함한다. 그러한 촉매 타입에 대한 개요는 예를 들면, 문헌: T. Pullukat and R. Hoff in Catal. Rev. - Sci. Eng. 41, vol. 3 and 4, 389-438, 1999에 제공되어 있다. 그러한 전구촉매(procatalyst)의 제조는 예를 들면, 문헌: WO96/32427 A1에 개시되어 있다. US2009/0048399, US2014/0350200, WO96/32427, WO01/23441, WO2007/134851,

US4978648, EP1283 222A1, US5556820; US4414132; US5106806 및 US5077357에 보고된 바와 같은 지글러-나타 촉매가 또한 본 발명에서 금속 촉매 전구체로서 사용하기에 적합할 수 있다.

[0306] 상기 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체는 예를 들면, C_8 -, C_1 - 또는 C_2 -대칭형 지르코늄 또는 하프늄 메탈로센, 바람직하게는 인데닐 치환된 지르코늄 또는 하프늄 디할라이드, 더욱 바람직하게는 가교된 비스-인데닐 지르코늄 또는 하프늄 디할라이드, 더더욱 바람직하게는 *rac*-디메틸실릴 비스-인데닐 지르코늄 또는 하프늄 디클로라이드 (각각, *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 및 *rac*-Me₂Si(Ind)₂HfCl₂), 또는 *rac*-디메틸실릴 비스-(2-메틸-4-페닐-인데닐) 지르코늄 또는 하프늄 디클로라이드 (각각, *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂ 및 *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂HfCl₂)일 수 있다.

[0307] 본 발명에 따르면, 상기 촉매 전구체는 예를 들면, 소위 하프(half)-메탈로센, 또는 구속된 형태(constrained geometry) 촉매, 더더욱 바람직하게는, C₅Me₅[(C₆H₁₁)₃P=N]TiCl₂, [Me₂Si(C₅Me₄)N(tBu)]TiCl₂, [C₅Me₄(CH₂CH₂NMe₂)]TiCl₂일 수 있다. 본 발명에 따르면, 상기 촉매가 소위 포스트(post)-메탈로센, 바람직하게는, [Et₂NC(N(2,6-iPr₂-C₆H₃))]TiCl₃ 또는 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸일 수 있다.

[0308] 상기 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체는 또한 예를 들어, 바람직하게는 화학식 (C₅R⁸₄)R⁹(C₁₃R⁸₈)ML¹_n에 따르는 C_s 또는 C₁ 대칭형 화합물일 수 있으며, 상기 식에서 C₅R⁸₄는 비치환되거나 치환된 사이클로펜타디에닐이고, C₁₃R¹¹₈는 비치환된 플루오레닐 그룹 또는 치환된 플루오레닐 그룹이며; 가교하는 R⁹ 그룹은 -Si(Me)₂-, -Si(Ph)₂-, -C(Me)₂- 또는 -C(Ph)₂-로 이루어진 그룹으로부터 선택되어, C₁- 및 C_s-대칭형 메탈로센이 생산된다.

[0309] 본 발명에서 사용하기에 적합한 지르코노센 디클로라이드 금속 촉매 전구체의 비-제한적 예로 다음이 포함된다: 비스(사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(메틸-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(n-프로필-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(n-부틸-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(1,3-디메틸-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(1,3-디-t-부틸-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(1,3-디트리메틸실릴-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(1,2,4-트리메틸-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(1,2,3,4-테트라메틸-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(인데닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(2-페닐-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(테트라하이드로플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴-비스(사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴-비스(3-t-부틸-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴-비스(3-트리메틸실릴-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴-비스(테트라하이드로플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴-(1-인데닐)(사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴-(1-인데닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴-(1-인데닐)(옥타하이드로플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-디메틸실릴-비스(2-메틸-3-t-부틸-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-디메틸실릴-비스(1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-디메틸실릴-비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-디메틸실릴-비스(2-메틸-1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-디메틸실릴-비스(4-페닐-1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-디메틸실릴-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-에틸렌-비스(1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-에틸렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-1,1,2,2-테트라메틸실라닐렌-비스(1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-1,1,2,2-테트라메틸실라닐렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-에틸리렌(1-인데닐)(2,3,4,5-테트라메틸-1-사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, *rac*-[1-(9-플루오레닐)-2-(2-메틸벤조[b]인덴노[4,5-d]티오펜-1-일)에탄] 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴 비스(사이클로펜타-페난트렌-3-일리렌) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴 비스(사이클로펜타-페난트렌-1-일리렌) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴 비스(2-메틸-사이클로펜타-페난트렌-1-일리렌) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴 비스(2-메틸-3-벤즈-인덴-3-일리렌) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴-비스[(3a,4,5,6,6a)-2,5-디메틸-3-(2-메틸페닐)-6H-사이클로펜타티엔-6-일리렌] 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴-(2,5-디메틸-1-페닐사이클로펜타[b]피롤-4(1H)-일리렌)(2-메틸-4-페닐-1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드, 비스(2-메틸-1-사이클로펜타-페난트렌-1-일) 지르코늄 디클로라이드, [오르토-비스(4-페닐-2-인데닐)벤젠] 지르코늄 디클로라이드, [오르토-비스(5-페닐-2-인데닐)벤젠] 지르코늄 디클로라이드, [오르

토-비스(2-인테닐)벤젠] 지르코늄 디클로라이드, [오르토-비스(1-메틸-2-인테닐)벤젠] 지르코늄 디클로라이드, [2,2'-(1,2-페닐디일)-1,1'-디메틸실릴-비스(인테닐)] 지르코늄 디클로라이드, [2,2'-(1,2-페닐디일)-1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(인테닐)] 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴-(사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐실릴-(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-메틸-1-사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-메틸-1-사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-사이클로헥실-1-사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-사이클로헥실-1-사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-t-부틸-1-사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-t-부틸-1-사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-아데만틸-1-사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-아데만틸-1-사이클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-메틸-1-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-메틸-1-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-사이클로헥실-1-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-사이클로헥실-1-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-t-부틸-1-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-t-부틸-1-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-메틸-1-사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로-옥타메틸-디벤조-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-메틸-1-사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로-옥타메틸-디벤조-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-사이클로헥실-1-사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로-옥타메틸-디벤조-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-사이클로헥실-1-사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로-옥타메틸-디벤조-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-t-부틸-1-사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로-옥타메틸-디벤조-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-t-부틸-1-사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로-옥타메틸-디벤조-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-아데만틸-1-사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로-옥타메틸-디벤조-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸렌-(3-아데만틸-1-사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로-옥타메틸-디벤조-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸렌-(3-아데만틸-1-사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로-옥타메틸-디벤조-플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드.

- [0310] 바람직한 실시양태로, 상기 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체가 예를 들어: [[2,2'-[[[2-(디메틸아미노-κN)에틸]이미노-κN]비스(메틸렌)]비스[4,6-비스(1,1-디메틸에틸)페놀레이토-κO]] 지르코늄 디벤질, (페닐메틸)[[2,2'-[(프로필이미노-κN)비스(메틸렌)]비스[4,6-비스(1,1-디메틸에틸)페놀레이토-κO]] 지르코늄 디벤질 또는 (페닐메틸)[[2,2'-[[[2-피리디닐-κN)메틸]이미노-κN]비스(메틸렌)]비스[4,6-비스(1,1-디메틸에틸)페놀레이토-κO]] 지르코늄 디벤질일 수 있다.
- [0311] 바람직한 실시양태로, WO 00/43426, WO 2004/081064, US 2014/0039138 A1, US 2014/0039139 A1 및 US 2014/0039140 A1에 보고된 바와 같은 복합체가 본 발명의 방법에 대한 금속 촉매 전구체로 사용하기에 적합하다.
- [0312] 상기 게시된 것들과 유사하지만 Zr가 Hf로 대체된 화합물, 소위 하프노센(hafnocene)이 또한 촉매 전구체로서 본 발명에 따라서 사용될 수 있다.
- [0313] 본 발명에서 사용하기 위한 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체는 또한 포스트-메탈로센 촉매 또는 촉매 전구체로부터 선택될 수 있다.
- [0314] 바람직한 실시양태로, 상기 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체가 [HN(CH₂CH₂N-2,4,6-Me₃-C₆H₂)₂]Hf(CH₂Ph)₂ 또는 비스[N,N'-(2,4,6-트리메틸페닐)아미도]에틸렌디아민]하프늄 디벤질 일 수 있다.
- [0315] 다른 바람직한 실시양태로, 상기 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체가 2,6-디이소프로필페닐-N-(2-메틸-3-(옥틸이미노)부탄-2) 하프늄 트리메틸, 2,4,6-트리메틸페닐-N-(2-메틸-3-(옥틸이미노)부탄-2) 하프늄 트리메틸 일 수 있다.
- [0316] 바람직한 실시양태로, 상기 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체가 [2,6-iPr₂C₆H₃NC(2-iPr-C₆H₄)-2-(6-

C5H6)]HfMe₂ - [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)(-나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸 일 수 있다.

[0317]

본 발명에 따르는 금속 촉매 전구체의 다른 비-제한적 예는 다음과 같다: [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(o-톨릴)(α , α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)] 하프늄 디메틸, [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(o-톨릴)(α , α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)] 하프늄 디(N,N-디메틸아미도), [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(o-톨릴)(α , α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)] 하프늄 디클로라이드, [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(페난트렌-5-일)(α , α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)] 하프늄 디메틸, [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(페난트렌-5-일)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)] 하프늄 디(N,N-디메틸아미도), [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(페난트렌-5-일)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)] 하프늄 디클로라이드. 다른 비-제한 예로 하기와 같은 피리딜 디아미드 금속 디클로라이드 복합체 족이 있다: [N-[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]-6-[2-[페닐(페닐아미노- κ N)메틸]페닐]-2-피리딘메탄아미네이트(2)- κ N1, κ N2] 하프늄 디클로라이드, [N-[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]-6-[2-[페닐아미노- κ N)메틸]-1-나프탈레닐]-2-피리딘메탄아미네이트(2)- κ N1, κ N2] 하프늄 디클로라이드, [N-[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]- α -[2-(1-메틸에틸)페닐]-6-[2-[페닐아미노- κ N)메틸]페닐]-2-피리딘메탄아미네이트(2)- κ N1, κ N2] 하프늄 디클로라이드, [N-(2,6-디에틸페닐)-6-[2-[페닐(페닐아미노- κ N)메틸]-1-나프탈레닐]-2-피리딘메탄아미네이트(2)- κ N1, κ N2] 지르코늄 디클로라이드, [4-메틸-2-[2-페닐-1-(2-피리디닐- κ N)에틸]아미노- κ N]페놀레이토(2)- κ O]비스(페닐메틸) 하프늄 비스(페닐메틸), [2-(1,1-디메틸에틸)-4-메틸-6-[2-페닐-1-(2-피리디닐- κ N)에틸]아미노- κ N]페놀레이토(2)- κ O] 하프늄 비스(페닐메틸), [2-(1,1-디메틸에틸)-4-메틸-6-[2-페닐(2-피리디닐- κ N)메틸]아미노- κ N]페놀레이토(2)- κ O] 하프늄 비스(페닐메틸).

[0318]

본 발명에서 사용하기에 적합한 티탄 디클로라이드 금속 촉매 전구체의 비-제한 예로 다음과 같은 것들이 있다: 사이클로펜타디에닐(P,P,P-트리-t-부틸포스핀 이미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타플루오로페닐사이클로펜타디에닐(P,P,P-트리-t-부틸포스핀 이미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(P,P,P-트리-t-부틸포스핀 이미데이토) 티탄 디클로라이드, 1,2,3,4-테트라페닐-사이클로펜타디에닐(P,P,P-트리-t-부틸포스핀 이미데이토) 티탄 디클로라이드, 사이클로펜타디에닐(P,P,P-트리아이클로헥실포스핀 이미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타플루오로페닐 사이클로펜타디에닐(P,P,P-트리아이클로헥실포스핀 이미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(P,P,P-트리아이클로헥실포스핀 이미데이토) 티탄 디클로라이드, 1,2,3,4-테트라페닐-사이클로펜타디에닐(P,P,P-트리아이클로헥실포스핀 이미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(P,P-디사이클로헥실-P-(페닐메틸)포스핀 이미데이토) 티탄 디클로라이드, 사이클로펜타디에닐(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시) 티탄 디클로라이드, 펜타플루오로페닐사이클로펜타디에닐(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시) 티탄 디클로라이드, 1,2,3-트리메틸-사이클로펜타디에닐(2,6-비스(1-메틸에틸)페놀레이토) 티탄 디클로라이드, [(3a,4,5,6,6a- η)-2,3,4,5,6-펜타메틸-3aH-사이클로펜타[b]티엔-3a-일](2,6-비스(1-메틸에틸)페놀레이토) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(N,N'-비스(1-메틸에틸)에탄이미드아미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(N,N'-디사이클로헥실벤젠카르복스이미드아미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(N,N'-비스(1-메틸에틸)벤젠카르복스이미드아미데이토) 티탄 디클로라이드, 사이클로펜타디에닐(1,3-비스(1,1-디메틸에틸)-2-이미다졸리딘이미네이트) 티탄 디클로라이드, 사이클로펜타디에닐(1,3-디사이클로헥실-2-이미다졸리딘이미네이트) 티탄 디클로라이드, 사이클로펜타디에닐(1,3-비스[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]-2-이미다졸리딘이미네이트) 티탄 디클로라이드, 펜타플루오로페닐사이클로펜타디에닐(1,3-비스(1,1-디메틸에틸)-2-이미다졸리딘이미네이트) 티탄 디클로라이드, 펜타플루오로페닐사이클로펜타디에닐(1,3-디사이클로헥실-2-이미다졸리딘이미네이트) 티탄 디클로라이드, 펜타플루오로페닐사이클로펜타디에닐(1,3-비스[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]-2-이미다졸리딘이미네이트) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(디-t-부틸케트이미노) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(2,2,4,4-테트라메틸-3-펜탄이미네이트) 티탄 디클로라이드, [(3a,4,5,6,6a- η)-2,4,5,6-테트라메틸-3aH-사이클로펜타[b]티엔-3a-일](2,2,4,4-테트라메틸-3-펜탄이미네이트) 티탄 디클로라이드, 사이클로펜타디에닐(N,N-비스(1-메틸에틸)벤젠카르복스이미드아미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타플루오로페닐사이클로펜타디에닐(N,N-비스(1-메틸에틸)벤젠카르복스이미드아미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(N,N-비스(1-메틸에틸)벤젠카르복스이미드아미데이토) 티탄 디클로라이드, 사이클로펜타디에닐(2,6-디플루오로-N,N-비스(1-메틸에틸)벤젠카르복스이미드아미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타플루오로페닐사이클로펜타디에닐(2,6-디플루오로-N,N-비스(1-메틸에틸)벤젠카르복스이미드아미데이토) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(2,6-디플루오로-

N,N-비스(1-메틸에틸)벤젠카르복시이미드아미데이트) 티탄 디클로라이드, 사이클로펜타디에닐(N,N-디사이클로헥실-2,6-디플루오로벤젠카르복시이미드아미데이트) 티탄 디클로라이드, 펜타플루오로페닐사이클로펜타디에닐(N,N-디사이클로헥실-2,6-디플루오로벤젠카르복시이미드아미데이트) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(N,N-디사이클로헥실-2,6-디플루오로벤젠카르복시이미드아미데이트) 티탄 디클로라이드, 사이클로펜타디에닐(N,N,N',N'-테트라메틸구아니디네이트) 티탄 디클로라이드, 펜타플루오로페닐사이클로펜타디에닐(N,N,N',N'-테트라메틸구아니디네이트) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(N,N,N',N'-테트라메틸구아니디네이트) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐(1-(이미노)페닐메틸)피페리디네이트) 티탄 디클로라이드, 펜타메틸사이클로펜타디에닐 크롬 디클로라이드 테트라하이드로푸란 복합체.

[0319] 본 발명에서 사용하기에 적합한 티탄(IV) 디클로라이드 금속 촉매의 비-제한 예로 다음과 같은 것들이 있다: (N-t-부틸아미도)(디메틸)(테트라메틸사이클로펜타디에닐)실란 티탄 디클로라이드, (N 페닐아미도)(디메틸)(테트라메틸사이클로펜타디에닐)실란 티탄 디클로라이드, (N sec-부틸아미도)(디메틸)(테트라메틸사이클로펜타디에닐)실란 티탄 디클로라이드, (N sec-도데실아미도)(디메틸)(플루오레닐)실란 티탄 디클로라이드, (3 페닐사이클로펜타디엔-1-일) 디메틸(t-부틸아미도) 실란 티탄 디클로라이드, (3 (피롤-1-일)사이클로펜타디엔-1-일) 디메틸(t-부틸아미도) 실란 티탄 디클로라이드, (3,4-디페닐사이클로펜타디엔-1-일) 디메틸(t-부틸아미도) 실란 티탄 디클로라이드, 3 (3-N,N-디메틸아미노)페닐 사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도) 실란 티탄 디클로라이드, (P-t-부틸포스포)(디메틸)(테트라메틸사이클로펜타디에닐) 실란 티탄 디클로라이드. 다른 예로 바로 위의 목록에 인용된 금속 촉매 전구체로, Ln이 디메틸, 디벤질, 디페닐, 1,4-디페닐-2-부텐-1,4-디일, 1,4-디메틸-2-부텐-1,4-디일 또는 2,3-디메틸-2-부텐-1,4-디일 인 것이 있다.

[0320] 적합한 금속 촉매 전구체는 또한 WO 9319104 (예를 들면, 특히, 실시예 1, 13면, 15라인을 참조)에 기재된 것들과 같은 3가 전이금속일 수 있다.

[0321] 적합한 금속 촉매 전구체는 또한 WO 9613529 (예를 들면, 특히, 실시예 III, 20면, 10-13 라인 참조)에 기재된 [C5Me4CH2CH2N(n-Bu)2]TiCl2 또는 WO 97142232 및 WO 9742236 (예를 들면, 특히, 실시예 1, 26면, 14라인 참조)에 기재된 [C5H(iPr)3CH2CH2NMe2]TiCl2와 같은 3가 전이금속일 수 있다.

[0322] 하나의 실시양태로, 상기 금속 촉매 전구체가 [C5H4CH2CH2NMe2]TiCl2 이다.

[0323] 하나의 실시양태로, 상기 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체는 또한 [C5Me4CH2CH2NMe2]TiCl2, [C5H4CH2CH2NiPr2]TiCl2, [C5Me4CH2CH2NiPr2]TiCl2, [C5H4C9H6N]TiCl2, [C5H4CH2CH2NMe2]CrCl2, [C5Me4CH2CH2NMe2]CrCl2; [C5H4CH2CH2NiPr2]CrCl2, [C5Me4CH2CH2NiPr2]CrCl2 또는 [C5H4C9H6N]CrCl2 일 수 있다.

[0324] 본 발명에 따라서 적합한 금속 촉매 전구체의 예의 비-제한 목록은 다음과 같다: (N,N 디메틸아미노)메틸-테트라메틸사이클로펜타디에닐 티탄 디클로라이드, (N,N 디메틸아미노)에틸-테트라메틸사이클로펜타디에닐 티탄 디클로라이드, (N,N 디메틸아미노)프로필-테트라메틸사이클로펜타디에닐 티탄 디클로라이드, (N,N 디부틸아미노)에틸-테트라메틸사이클로펜타디에닐 티탄 디클로라이드, (피롤리딘)에틸-테트라메틸사이클로펜타디에닐 티탄 디클로라이드, (N,N-디메틸아미노)에틸-플루오레닐 티탄 디클로라이드, (비스(1-메틸-에틸)포스포노)에틸-테트라메틸사이클로펜타디에닐 티탄 디클로라이드, (비스(2-메틸-프로필)포스포노)에틸-테트라메틸사이클로펜타디에닐 티탄 디클로라이드, (디페닐포스포노)에틸-테트라메틸사이클로펜타디에닐 티탄 디클로라이드, (디페닐포스포노)메틸디메틸실릴-테트라메틸사이클로펜타디에닐 티탄 디클로라이드. 다른 예로 바로 위의 목록에 인용된 촉매로, 클로라이드가 브로마이드, 하이드라이드, 메틸, 벤질, 페닐, 알릴, (2-N,N-디메틸아미노메틸)페닐, (2-N,N-디메틸아미노)벤질, 2,6-디메톡시페닐, 펜타플루오로페닐로 대체될 수 있으며/있거나 금속이 3가 티탄 또는 3가 크롬인 것들이 있다.

[0325] 바람직한 실시양태로, 상기 촉매 전구체가 [2-(2,4,6-iPr3-C6H2)-6-(2,4,6-iPr3-C6H2)-C5H3N]Ti(CH2Ph)3 또는 [Et2NC(N-2,6-iPr2-C6H3)2]TiCl3 이다.

[0326] 본 발명에 따르는 금속 촉매 전구체의 다른 비-제한적 예는 다음과 같다: {N',N"-비스[2,6-디(1-메틸에틸)페닐]-N,N-디에틸구아니디네이트} 티탄 트리클로라이드, {N',N" 비스[2,6-디(1-메틸에틸)페닐]-N-메틸-N-사이클로헥실구아니디네이트} 티탄 트리클로라이드, {N',N"-비스[2,6-디(1-메틸에틸)페닐]-N,N-펜타메틸구아니디네이트} 티탄 트리클로라이드, {N',N"-비스[2,6-디(메틸)페닐]-sec-부틸-아미니디네이트} 티탄 트리클로라이드, {N-트리메틸실릴,N'-(N",N"-디메틸아미노메틸)벤즈아미디네이트} 티탄 디클로라이드 THF 복합체, {N-트리메틸실릴,N'-(N",N"-디메틸아미노메틸)벤즈아미디네이트} 바나듐 디클로라이드 THF 복합체, {N,N'-비스(트리메틸실

릴)벤즈아미디네이트} 티탄 디클로라이드 THF 복합체, {N,N'-비스(트리메틸실릴)벤즈아미디네이트} 바나듐 디클로라이드 THF 복합체.

[0327] 바람직한 실시양태로, 상기 촉매 전구체의 예로 다음과 같은 것들일 수 있다: $[C_5H_3N\{CMe=N(2,6-iPr_2C_6H_3)\}_2]FeCl_2$, $[2,4-(t-Bu)_2, -6-(CH=NC_6F_5)C_6H_2O]_2TiCl_2$ 또는 비스[2-(1,1-디메틸에틸)-6-[(펜타플루오로페닐이미노)메틸]페놀레이트]티탄 디클로라이드. 본 발명에 따르는 금속 촉매 전구체의 다른 비-제한 예가 예를 들어, 다음과 같은 것일 수 있다: 비스[2-[(2-피리디닐이미노)메틸]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2-(1,1-디메틸에틸)-6-[(페닐이미노)메틸]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2-(1,1-디메틸에틸)-6-[(1-나프탈레닐이미노)메틸]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[3-[(페닐이미노)메틸][1,1'-비페닐]-2-페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2-(1,1-디메틸에틸)-4-메톡시-6-[(페닐이미노)메틸]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2,4-비스(1-메틸-1-페닐에틸)-6-[(페닐이미노)메틸]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2,4-비스(1,1-디메틸프로필)-6-[(페닐이미노)메틸]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[3-(1,1-디메틸에틸)-5-[(페닐이미노)메틸][1,1'-비페닐]-4-페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2-[(사이클로헥실이미노)메틸]-6-(1,1-디메틸에틸)페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2-(1,1-디메틸에틸)-6-[[[2-(1-메틸에틸)페닐]이미노]메틸]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2-(1,1-디메틸에틸)-6-[(펜타플루오로페닐이미노)에틸]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2-(1,1-디메틸에틸)-6-[(펜타플루오로페닐이미노)프로필]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-[[1-(페닐이미노)에틸]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-[[1-(페닐이미노)프로필]페놀레이트] 티탄 디클로라이드, 비스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-[(페닐(페닐이미노)메틸]페놀레이트] 티탄 디클로라이드. 다른 예로 바로 위의 목록에 인용된 금속 촉매 전구체로, 디클로라이드가 디메틸, 디벤질, 디페닐, 1,4-디페닐-2-부텐-1,4-디일, 1,4-디메틸-2-부텐-1,4-디일 또는 2,3-디메틸-2-부텐-1,4-디일로 대체될 수 있고/있거나 금속이 지르코늄 또는 하프늄일 수 있는 것들일 수 있다.

[0328] 바람직한 실시양태로, 상기 촉매 전구체가 $[2-[[[2-[[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-2-(하이드록시-κO)페닐]메틸]아미노-κN]에틸]메틸아미노-κN]메틸]-4,6-비스(1,1-디메틸에틸)페놀레이트(2-)-κO]$ 티탄 비스(페닐메틸), $[2,4-디클로로-6-[[[2-[[[3,5-디클로로-2-(하이드록시-κO)페닐]메틸]아미노-κN]에틸]메틸아미노-κN]메틸]페놀레이트(2-)-κO]$ 티탄 비스(페닐메틸), $[2-[[[1-[[2-(하이드록시-κO)-3,5-디요오도페닐]메틸]-2-피롤리딘-κN]메틸]아미노-κN]메틸]-4-메틸-6-트리사이클로[3.3.1.1^{3,7}]데크-1-일페놀레이트(2-)-κO]$ 티탄 비스(페닐메틸), $[2-[[[2-[[[2-(하이드록시-κO)-3,5-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페닐]메틸]메틸아미노-κN]메틸]페닐]메틸아미노-κN]메틸]-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀레이트(2-)-κO]$ 티탄 비스(페닐메틸), $[2,4-디클로로-6-[[[2-[[[3,5-디클로로-2-(하이드록시-κO)페닐]메틸]아미노-κN]메틸]페닐]아미노-κN]메틸]페놀레이트(2-)-κO]$ 티탄 비스(페닐메틸) 일 수 있다. 다른 예로 바로 위의 목록에 인용된 금속 촉매 전구체로, 비스(페닐메틸)이 디클로라이드, 디메틸, 디페닐, 1,4-디페닐-2-부텐-1,4-디일, 1,4-디메틸-2-부텐-1,4-디일 또는 2,3-디메틸-2-부텐-1,4-디일로 대체될 수 있고/있거나 상기 금속이 지르코늄 또는 하프늄일 수 있는 것들일 수 있다.

[0329] 본 발명에서 사용하기에 적합할 수 있는 크롬 촉매의 비-제한적 목록의 예로 다음과 같은 것이 있다: (N-t-부틸아미도)(디메틸)(테트라메틸사이클로펜타디에닐) 실란 크롬 비스(트리메틸실릴)메틸, (N-페닐아미도)(디메틸)(테트라메틸사이클로펜타디에닐) 실란 크롬 비스(트리메틸실릴)메틸, (N-sec-부틸아미도)(디메틸)(테트라메틸사이클로펜타디에닐) 실란 크롬 비스(트리메틸실릴)메틸, (N-sec-도데실아미도)(디메틸)(플루오레닐) 실란 크롬 하이드라이드 트리페닐포스핀, (P-t-부틸포스포)(디메틸)(테트라메틸사이클로펜타디에닐) 실란 크롬 비스(트리메틸실릴)메틸. 다른 예로 바로 위의 목록에 인용된 촉매로, L1이 하이드라이드, 메틸, 벤질, 페닐, 알릴, (2-N,N-디메틸아미노메틸)페닐, (2-N,N-디메틸아미노)벤질인 것들; 다시 말해서, 크롬 메틸, 크롬 벤질, 크롬 알릴, 크롬 (2-N,N-디메틸아미노)벤질이고/있거나; 금속이 3가이트륨 또는 사마륨인 것들이며; 다른 예로는 바로 위의 목록에 인용된 금속 촉매 전구체로, Ln이 클로라이드, 브로마이드, 하이드라이드, 메틸, 벤질, 페닐, 알릴, (2-N,N-디메틸아미노메틸)페닐, (2-N,N-디메틸아미노)벤질이고/있거나 금속이 3가 티탄 또는 3가 크롬인 것들이다.

[0330] 본 발명에 따르는 금속 촉매 전구체의 비-제한 예로 다음과 같은 것들이 있다: N,N'-1,2-아세나프틸렌디일리덴 비스(2,6-비스(1-메틸에틸)벤젠아민) 니켈 디브로마이드, N,N'-1,2-에탄디일리덴비스(2,6-디메틸벤젠아민) 니켈 디브로마이드, N,N'-1,2-에탄디일리덴비스(2,6-비스(1-메틸-에틸)벤젠아민) 니켈 디브로마이드, N,N'-1,2-아세나프틸렌디일리덴비스(2,6-디메틸벤젠아민) 니켈 디브로마이드, N,N'-1,2-아세나프틸렌디일리덴비스(2,6-비스(1-메틸에틸)벤젠아민) 니켈 디브로마이드, N,N'-1,2-아세나프틸렌디일리덴비스(1,1'-비페닐)-2-아민) 니켈 디브로마이드. 다른 예로는 바로 위의 목록에 인용된 촉매로, 브로마이드가 클로라이드, 하이드라이드, 메틸, 벤질로 대체될 수 있고/있거나 금속이 팔라듐일 수 있는 것들이 있다.

- [0331] 본 발명에 따르는 금속 촉매 전구체의 추가적인 비-제한적 예로 다음과 같은 것들이 있다: [2-[[[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]이미노-κN]메틸]-6-(1,1-디메틸에틸)페놀레이토-κO] 니켈 페닐(트리페닐포스핀), [2-[[[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]이미노-κN]메틸]-6-(1,1-디메틸에틸)페놀레이토-κO] 니켈 페닐(트리페닐포스핀), [2-[[[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]이미노-κN]메틸] 페놀레이토-κO] 니켈 페닐(트리페닐포스핀)-, [3-[[[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]이미노-κN]메틸][1,1'-비페닐]-2-올레이토-κO] 니켈 페닐(트리페닐포스핀)-, [2-[[[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]이미노-κN]메틸]-4-메톡시페놀레이토-κO] 니켈 페닐(트리페닐포스핀), [2-[[[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]이미노-κN]메틸]-4-니트로페놀레이토-κO] 니켈 페닐(트리페닐포스핀), [2,4-디요오도-6-[[[3,3',5,5'-테트라키스(트리플루오로메틸)[1,1':3',1''-테르페닐]-2'-일]이미노]-κN]메틸]페놀레이토-κO] 니켈 메틸[[3,3',3''-(포스피니딘-κP)트리스[벤젠술포네이트]]] 삼(tri)나트륨; [2,4-디요오도-6-[[[3,3',5,5'-테트라키스(트리플루오로메틸)[1,1':3',1''-테르페닐]-2'-일]이미노]-κN]메틸]페놀레이토-κO] 니켈 메틸[[3,3'-(페닐포스피니덴-κP)비스[벤젠술포네이트]]]-이(di)나트륨.
- [0332] 단계 A)에 적합한 보조-촉매
- [0333] 금속 촉매 전구체가 적용될 때 보조-촉매가 사용될 수 있다. 이런 보조-촉매의 기능은 금속 촉매 전구체를 활성화시키는 것이다. 보조-촉매는 예를 들면, 트리에틸 알루미늄 (TEA) 또는 디에틸 알루미늄 클로라이드 (DEAC), MAO, DMAO, MMAO, SMAO와 같은 알루미늄 알킬 및 알루미늄 알킬 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 가능하게는 알루미늄 알킬, 예를 들면, 트리아소부틸 알루미늄과 함께 및/또는 알루미늄 알킬, 예를 들면, 트리아소부틸 알루미늄과 불소화된 아릴 보란 또는 불소화된 아릴 보레이트 (즉, B(R')_y) (여기에서 각각, R'는 불소화된 아릴이고 y는 3 또는 4이다)와 함께 사용될 수 있다. 불소화된 보란의 예로 B(C₆F₅)₃가 있으며 불소화된 보레이트의 예로 [X]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (예를 들면, X = Ph₃C, C₆H₅N(H)Me₂)가 있다.
- [0334] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 메틸알루미늄옥산 또는 MAO는 촉매적 올레핀 중합반응용 보조-촉매로서 제공되는 트리메틸 알루미늄의 부분적인 가수분해로부터 유도되는 화합물을 의미할 수 있다.
- [0335] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 지지된 메틸알루미늄옥산 또는 SMAO는 고체 지지체에 결합된 메틸알루미늄옥산을 의미할 수 있다.
- [0336] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 고갈된(depleted) 메틸알루미늄옥산 또는 DMAO는 유리 트리메틸 알루미늄이 제거된 메틸알루미늄옥산을 의미할 수 있다.
- [0337] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 개질된 메틸알루미늄옥산 또는 MMAO는 개질된 메틸알루미늄옥산, 즉, 트리메틸 알루미늄 + 다른 트리알킬 알루미늄, 예컨대 트리(이소부틸) 알루미늄 또는 트리-n-옥틸 알루미늄의 부분적인 가수분해 후 수득되는 생성물을 의미할 수 있다.
- [0338] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 불소화된 아릴 보레이트 또는 불소화된 아릴 보란은 3개 또는 4개의 불소화된 (바람직하게는 과불소화된) 아릴 리간드를 가지는 보레이트 화합물 또는 3개의 불소화된 (바람직하게는 과불소화된) 아릴 리간드를 가지는 보란 화합물을 의미한다.
- [0339] 예를 들어, 상기 보조-촉매가 유기금속 화합물일 수 있다. 이런 유기금속 화합물의 금속은 IUPAC 원소주기율표의 그룹 1, 2, 12 또는 13으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기 보조-촉매가 유기알루미늄 화합물, 더욱 바람직하게는 알루미늄옥산이며, 상기 알루미늄옥산은 트리알킬 알루미늄 화합물을 물과 반응시켜 부분적으로 상기 알루미늄옥산을 가수분해시킴으로써 생성된다. 예를 들면, 트리메틸 알루미늄을 물과 반응시켜 (부분적 가수분해) 메틸알루미늄옥산 (MAO)을 형성시킬 수 있다. MAO는 알루미늄 원자에 메틸 그룹이 있는 산화알루미늄 프레임워크를 가지는, 화학식 (Al(CH₃)_{3-n}O_{0.5n})_x · (AlMe₃)_y 을 갖는다.
- [0340] MAO는 일반적으로 현저한 양의 유리(free) 트리메틸 알루미늄(TMA)을 포함하며, 상기 유리 TMA는 MAO를 건조시킴으로써 제거될 수 있으며 이에 의해 소위 고갈된 MAO 또는 DMAO가 수득된다. 지지된 MAO (SMAO)가 또한 사용될 수 있으며 무기 지지체 물질, 전형적으로 실리카를 MAO로 처리함으로써 생성될 수 있다.
- [0341] MAO를 건조시키는 것과는 별법으로, 유리 트리메틸 알루미늄을 제거하는 것을 목적으로 할 경우, 부틸하이드록시톨루엔 (BHT, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀)과 같은 벌키(bulky)한 페놀을 첨가할 수 있는데 이는 상기 유리 트리메틸 알루미늄과 반응한다.
- [0342] C1-30 하이드로카르빌 치환된 그룹 13 화합물, 특히 각각의 하이드로카르빌 또는 할로겐화된 하이드로카르빌 그룹에 1 내지 10개의 탄소를 갖는, 트리(하이드로카르빌) 알루미늄- 또는 트리(하이드로카르빌) 붕소 화합물, 또

는 이들의 할로겐화된 (과할로겐화된 것 포함) 유도체, 더욱 특히 트리알킬 알루미늄 화합물을 첨가함으로써 개질된 알킬알루미늄옥산과 같은 중성 루이스산 개질된 폴리머성 또는 올리고머성 알루미늄옥산이 또한 사용될 수 있다.

[0343] 폴리머성 또는 올리고머성 알루미늄옥산의 다른 예로 일반적으로 개질된 메틸알루미늄옥산, 또는 MMAO로 불리우는, 트리(이소부틸) 알루미늄- 또는 트리(n-옥틸) 알루미늄-개질된 메틸알루미늄옥산이 있다. 본 발명에서, MAO, DMAO, SMAO 및 MMAO는 모두 보조-촉매로 사용될 수 있다.

[0344] 또한, 특정의 실시양태의 경우, 알킬화제와 양이온 형성제의 조합 (이는 함께 보조-촉매를 형성한다), 또는 문헌: T. J. Marks et al., Chem. Rev. 2000, (100), 1391에 예시된 바와 같이, 촉매 전구체가 이미 알킬화된 경우에는 양이온 형성제 만으로 상기 금속 촉매 전구체가 또한 촉매적으로 활성화된 것으로 될 수 있다. 적합한 알킬화제는 트리알킬 알루미늄 화합물, 바람직하게는 TIBA이다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 양이온 형성제로는 (i) 중성 루이스산, 예컨대 C1-30 하이드로카르빌 치환된 그룹 13 화합물, 바람직하게는 각각의 하이드로카르빌 또는 할로겐화된 하이드로카르빌 그룹에 1 내지 10개의 탄소를 갖는, 트리(하이드로카르빌) 붕소 화합물 및 이들의 할로겐화된 (과할로겐화된 것 포함) 유도체, 더욱 바람직하게는 과불소화된 트리(아릴) 붕소 화합물, 및 가장 바람직하게는 트리스(펜타플루오로페닐) 보란, (ii) 타입 $[C]^+[A]^-$ (여기서 "C"는 양이온성 그룹, 예컨대 암모늄, 포스포늄, 옥소늄, 실릴륨 또는 술포늄 그룹이고 $[A]^-$ 는 음이온이다)의 비 폴리머성, 화합성, 비-배위(coordinating), 이온 형성 화합물, 특히 예를 들면 보레이트가 있다.

[0345] 상기 음이온성 $[A]^-$ 의 비-제한 예로 보레이트 화합물, 예컨대 C1-30 하이드로카르빌 치환된 보레이트 화합물, 바람직하게는, 각각의 하이드로카르빌 또는 할로겐화된 하이드로카르빌 그룹에 1 내지 10개의 탄소를 갖는, 테트라(하이드로카르빌) 붕소 화합물 및 이들의 할로겐화된 (과할로겐화된 것 포함) 유도체, 더욱 바람직하게는 과불소화된 테트라(아릴) 붕소 화합물, 가장 바람직하게는 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트가 있다.

[0346] 예를 들어, 보조-촉매로서 SMAO를 사용함으로써 지지된 촉매가 또한 사용될 수 있다. 상기 지지체 물질은 무기 물질일 수 있다. 적합한 지지체로는 고체 및 입자화된 높은 표면적, 금속 산화물, 메탈로이드 산화물, 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 예로는 탈크, 실리카, 알루미늄, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 산화주석, 알루미늄실리케이트, 보로실리케이트, 클레이, 및 이들의 혼합물이 있다.

[0347] 지지된 촉매의 제조는 당해 분야에 공지된 방법을 사용하여, 예를 들면, i) 금속 촉매 전구체를 지지된 MAO와 반응시켜 지지된 촉매를 생산할 수 있는 방법; ii) MAO를 금속 촉매 전구체와 반응시키고 생성된 혼합물을 실리카에 첨가하여 지지된 촉매를 형성시킬 수 있는 방법; iii) 지지체에 고정화된 금속 촉매 전구체를 가용성 MAO와 반응시킬 수 있는 방법을 사용하여 수행될 수 있다.

[0348] 단계 A)용으로 적합한 스캐빈저(scavenger)

[0349] 촉매 시스템에 스캐빈저를 선택적으로 첨가하여 중합반응 반응기 및/또는 용매 및/또는 모노머 공급물에 존재하는 불순물과 반응시킬 수 있다. 상기 스캐빈저는 올레핀 중합반응 공정 중에 촉매의 독성화를 방지한다. 상기 스캐빈저는 보조-촉매와 동일할 수 있지만, 또한, 예를 들면, 알루미늄 하이드로카르빌 (예, 트리이소부틸 알루미늄, 트리옥틸 알루미늄, 트리메틸 알루미늄, MAO, MMAO, SMAO), 아연 하이드로카르빌 (예, 디에틸 아연) 또는 마그네슘 하이드로카르빌 (예, 디부틸 마그네슘)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

[0350] 단계 A)는 불활성 대기 중에서 바람직하게 수행된다. 단계 A)는 예를 들면, 연쇄 이동 중합반응법을 사용하여 바람직하게 수행될 수 있다.

[0351] 올레핀과 연쇄이동제 기능성을 포함하는 올레핀의 공중합반응

[0352] 단계 A)는 불활성 대기 중에서 바람직하게 수행된다. 단계 A)는 예를 들면, 연쇄 이동 중합반응법을 사용하여 바람직하게 수행될 수 있다.

[0353] 상기 올레핀들의 공중합반응은 예를 들면, 폴리머의 용점보다 낮은 온도에서 가스상으로 수행할 수 있다. 공중합반응은 또한 폴리머의 용점보다 낮은 온도에서 슬러리상으로 수행할 수 있다. 또한, 공중합반응을 폴리머 생성물의 용점보다 높은 온도에서 용액으로 수행할 수 있다.

[0354] 에틸렌 또는 프로필렌과 같은 올레핀 1개 이상을, 용액 또는 슬러리로, 예를 들면, 연속식 (다중) CSTR 또는 (다중) 루프 반응기에서, 유동식 또는 기계적으로 교반되는 베드(bed)가 있는 반응기에서 가스-상으로 또는 이들 상이한 반응기의 조합에서, 원소주기율표의 그룹 3 내지 10에 속하는 전이금속의 화합물을 기반으로 하는 촉

매의 존재하에서 연속적으로 중합시키는 것이 공지되어 있다.

- [0355] 가스상 공법의 경우, 폴리머 입자가 올레핀(들)을 포함하는 가스상의 반응 혼합물에 유동 및/또는 교반 상태로 유지된다. 촉매는 연속적으로 또는 간헐적으로 반응기로 도입되며 이때 유동식 또는 기계적으로 교반되는 베드를 구성하는 폴리머도 또한 연속적으로 또는 간헐적으로 반응기로부터 배출된다. 중합반응의 열은 가스상 반응 혼합물에 의해 필수적으로 제거되며, 이는 반응기로 재순환되기 전에 열전달 수단을 통과한다. 또한, 액체 스트림을 가스-상 반응기에 도입시켜 열 제거를 증진시킬 수 있다.
- [0356] 올레핀의 슬러리상 중합반응은 매우 잘 공지되어 있으며, 여기서 올레핀 모노머와 선택적으로 올레핀 코모노머가 촉매의 존재하에 희석제 (여기에 고체 폴리머 생성물이 현탁되고 운반된다)중에서 중합된다. 멀티모달(multimodal) 생성물을 생산하는 것을 목적으로 하는 경우 그러한 중합반응에는 전형적으로 2개 이상의 반응기가 사용되며, 이때 제1 반응기에서 제조된 폴리머는 제2 반응기로 전달되며, 여기서 제1 폴리머와 다른 특성을 갖는 제2 폴리머는 상기 제1 폴리머의 존재하에서 제조된다. 그러나, 스윙 모노모달(monomodal)/멀티모달 플랜트를 생성시키거나 개별적으로는 경제적으로 실현가능할 정도의 규모(scale)가 결여될 수 있는 2개의 작은 반응기의 유연성을 증가시키기 위하여 모노모달 폴리머를 제조하는 2개의 반응기를 연결하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 슬러리 반응기를 또한 가스상 반응기와 조합할 수 있다.
- [0357] 슬러리상 중합반응은 전형적으로 50-125℃ 범위의 온도 및 1-40 bar 범위의 압력에서 수행된다. 사용되는 촉매는 본 발명에 따르는 것들과 같은 올레핀 중합반응용으로 전형적으로 사용되는 임의의 촉매일 수 있다. 폴리머와 희석제 및 대부분의 경우에 또한 촉매 시스템의 성분, 올레핀 모노머 및 코모노머를 포함하는 생성물 슬러리는 각 반응기로부터 간헐적으로 또는 연속적으로 배출될 수 있으며, 선택적으로는 폴리머와 함께 배출되는 유체의 양을 최소화하기 위하여 하이드로사이클론(hydrocyclone) 또는 침강 다리(settling leg)와 같은 농축 장치를 사용한다.
- [0358] 본 발명은 또한 용액 중합반응 공법으로 수행될 수 있다. 전형적으로, 용액 공법에서는, 모노머와 폴리머가 불활성 용매에 용해된다.
- [0359] 용액 중합반응은 슬러리 공법보다 일부 이점을 갖는다. 중합반응이 균질한 단일 활성점 촉매를 사용하여 균질한 상으로 일어나기 때문에 분자량 분포와 공정 변수가 조금 더 용이하게 제어된다. 또한, 전형적으로 150℃보다 더 높은 중합반응 온도는 반응 속도를 높인다. 용액 공법은 주로 상대적으로 낮은 분자량 및/또는 저밀도 수지를 생산하는데 사용되는데, 이러한 수지는 액체 슬러리 또는 가스상 공법으로 생산하기 어렵다. 저밀도 생성물을 생산하는데 용액 공법이 매우 잘 맞지만, 그럼에도, 문헌: Choi and Ray, JMS Review Macromolecular Chemical Physics C25(1), 1-55, pg. 10 (1985)에 논의된 바와 같이 반응기에서의 과도한 점성 때문에 분자량이 더 높은 수지에 대해서는 훨씬 덜 만족스럽다.
- [0360] 가스상 또는 슬러리 공법에서와는 달리, 용액 공법에서는 통상적으로 형성되는 폴리머 고체 또는 분말이 없다. 전형적으로, 반응 온도와 반응 압력이 가스상 또는 슬러리 공법에서보다 더 높아 폴리머가 용액중에 유지된다. 용액 공법은 폴리머를 용해시키는 불활성 용매를 사용하는 경향이 있으며, 폴리머가 형성됨에 따라, 이어서 용매를 분리시키고 폴리머를 펠릿화한다. 용액 공법은 사용되는 촉매 조성, 압력, 온도 및 코모노머를 변화시킴으로써 넓은 스펙트럼의 생성물 특성을 취득할 수 있는 다목적용인 것으로 생각된다.
- [0361] 용액 공법에 대해 상대적으로 작은 반응기가 사용되기 때문에, 체류 시간이 짧고 시간 경과에 따른 등급 변화가 신속할 수 있다. 예를 들어, 반응기내 50 bar 이하의 압력 및 250℃ 이하의 온도에서 연속해서 작동되는 2개의 반응기가 사용될 수 있다. 신선하고 재순환되는 올레핀 모노머를 55 bar 이하로 압축시키고 공급 펌프로 중합반응 반응기에 펌핑시킨다. 이 반응은 단열식이고 약 250℃의 최대 반응기 배출구 온도에서 유지된다. 단일 반응기가 사용될 수 있지만, 다중 반응기가 더 짧은 체류시간 분포를 제공하며 따라서 분자량 분포의 제어가 더 잘 된다.
- [0362] 단계 B) 산화
- [0363] 본 발명에 따르는 공법의 제2 단계는 단계 A)에서 취득한 주족 금속 하이드로카르빌 분지형 성장 생성물 (1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀이다)을 산화제와 접촉시켜 말단-기능성화된 분지를 갖는 분지형 폴리올레핀 (1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀이다)을 취득하는 단계 B)이다.
- [0364] 상기 기능성화 (즉, 산화) 단계에서, 본 발명에 따르는 중간체 생성물, 즉, 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀은 적합한 화합물을 사용하여 동일계(in-situ) 기능성화에 의해, 1개 또는

다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 상응하는 폴리올레핀으로 전환될 수 있다.

- [0365] 전형적으로, 상기 기능성화는 산화 단계 (예를 들면, O_2 또는 CO_2)에 이어서 후속되는, 상기 산화된 폴리올레핀 쇠로부터 주족 금속을 방출시키기 위한 키텡 단계 (이는 예를 들면, 물에 의한 가수분해 단계일 수 있다)로 이루어져 있다. 이 방식에서, 카르복실산 기능과 같은 분지 말단-그룹 기능을 포함하는 분지형 폴리올레핀 (Pol-OH, Pol-COOH)이 수득될 수 있다.
- [0366] 따라서, 본 발명에서 목적하는 최종 생성물이 1개 또는 다수개의 분지 말단에 표 2에 나타난 바와 같은 말단 그룹 중 임의의 1개를 갖는 분지형 폴리올레핀이라고 말할 수 있다.
- [0367] 본 발명에 따르는 촉매 시스템을 사용하여, 적어도 1개의 말단 기능성화를 가지며, 기능성화도가 적어도 10%, 적어도 20%, 적어도 30%이고, 바람직하게는 적어도 40%, 또는 심지어 적어도 50%, 또는 적어도 60%, 또는 적어도 70%, 더욱 바람직하게는 적어도 80%, 더더욱 바람직하게는 적어도 90%, 가장 바람직하게는 적어도 95%인 폴리올레핀이 수득될 수 있다.
- [0368] 상기 산화제는 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지 (즉, 폴리메틸 그룹)를 갖는 폴리올레핀의 주족 금속 탄소 결합과 반응한다.
- [0369] 반응 조건에 따라서 다른 산화제가 바람직할 수 있다는 것을 알아야 한다.
- [0370] 상기 산화 단계에서, 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀이 상응하는 산화된 화합물로 전환되는데, 이는 화학식 $XY_aZ^1_bZ^2_c$ 의 산화제를 사용함으로써 1개 또는 다수개의 주족 금속 말단-기능성화된 산화된 분지를 갖는 폴리올레핀 (예: Pol-X-M 또는 Pol- $XY_aZ^1_b$ -M 또는 Pol- $XY_aZ^1_bZ^2_c$ -M)으로 전환된다. 상기에서 수득된 생성물은 추가적인 후속 단계에서 가수분해되거나 키텡제로 처리함으로써 말단-기능성화된 분지를 갖는, 상응하는 금속이 없는 폴리올레핀을 생산하는데, 이는 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀, 예를 들면, Pol-X, Pol- XR^1 , Pol- XYZ^1R^1 , Pol- $XYZ^1Z^2R^1$ (표 2 참조)이다.
- [0371] 상기 언급한 바와 같이, 산화제로서 화학식 I: $XY_aZ^1_bZ^2_c$ 에 따르는 화합물이 사용될 수 있으며, 여기서 a, b, 및 c는 0 또는 1일 수 있다. 표 1에는 본 발명에 따르는 가능한 산화제의 개요가 제시되며 상기 표에 개시된 수개의 실시양태가 이후 논의된다.
- [0372] 단계 B)에서의 산화제로서 다음과 같은 것들이 예를 들면 사용될 수 있다: 불소, 염소, 요오드, 브롬, O_2 , CO , O_3 , CO_2 , CS_2 , COS, R^2NCO , R^2NCS , R^2NCNR^3 , $CH_2=C(R^2)C(=O)OR^3$, $CH_2=C(R^2)(C=O)N(R^3)R^4$, $CH_2=C(R^2)P(=O)(OR^3)OR^4$, N_2O , R^2CN , R^2NC , 에폭사이드, 아지리딘(aziridine), 사이클릭 무수물, $R^3R^4C=NR^2$, $R^2C(=O)R^3$, $ClC(=O)OR^2$ 및 SO_3 , 바람직하게는 O_2 , O_3 , N_2O , CO_2 및 SO_3 , 더더욱 바람직하게는 O_2 및 CO_2 .
- [0373] 하나의 실시양태로, 상기 $XY_aZ^1_bZ^2_c$ 산화제에서 a가 1이고 b와 c가 제로(zero)일 때, 상기 산화제는 XY가 되고 여기서 Y는 단일 결합을 통하여 (화학식 I-H, 도 1에서), 이중 결합을 통하여 (화학식 I-A, 도 1에서) 또는 삼중 결합을 통하여 (화학식 I-B, 도 1에서) X에 결합한다. 이런 타입의 산화제의 예로 각각 F_2 , Cl_2 , Br_2 , 및 I_2 , O_2 , 및 CO 가 있다.
- [0374] 하나의 실시양태로, 상기 $XY_aZ^1_bZ^2_c$ 산화제에서 a와 b가 1이고 c가 제로(zero)일 때, 상기 산화제는 XYZ^1 이 되고 여기서 Y와 Z^1 은 둘 다 이중 결합을 통하여 X에 결합하거나 X가 Y에 결합하고 Z^1 이 이중 결합에 의해 Y에 결합하거나 (화학식 I-C, 도 1에서), Y가 X에 단일 결합에 의해 결합하고 Z^1 이 X에 삼중 결합에 의해 결합하거나 (화학식 I-D, 도 1에서), X와 Y 및 Z^1 이 X와 Y와 Z 사이에 단일 결합에 의해 사이클릭 구조 (화학식 I-E, 도 1에서)를 형성한다. 이러한 산화제의 예가 CS_2 , COS, R^2NCO , R^2NCNR^3 , R^2NCS , $CH_2=C(R^2)C(=O)OR^3$, N_2O , R^2CN , R^2NC , 에폭사이드, 아지리딘, 및 사이클릭 무수물이다.

[0375] 하나의 실시양태로, a, b 및 c가 1일 때, 상기 산화제는 XYZ^1Z^2 이며, 여기서 Y, Z^1 및 Z^2 는 각각 X에 이중 결합을 통하여 결합하거나 (화학식 I-G, 도 1에서) Y가 X에 이중 결합을 통하여 결합하고 Z^1 과 Z^2 가 독립적으로 X에 단일 결합을 통하여 결합한다 (화학식 I-F, 도 1에서). 이런 산화제의 예가 $R^3R^4C=NR^2$, $R^2C(=O)R^3$, 및 SO_3 이다.

[0376] 하나의 실시양태로, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀에서, X, Y, Z^1 또는 Z^2 가 상기 분지에 결합하고, 바람직하게는 X 또는 Y가 상기 분지에 결합하며, 더더욱 바람직하게는 X가 상기 분지에 결합한다.

[0377] 표 1. 산화제

XY Z ¹ Z ²	Pol-XY _a Z _b ¹ Z _c ² M							
산화제 화학식	a	b	c	X	Y	Z ¹	Z ²	산화제
I-A	1	0	0	O	O	-	-	O ₂
I-B	1	0	0	C	NR ²	-	-	R ² NC
I-B	1	0	0	C	O	-	-	CO
I-C	1	1	0	O	O	O	-	O ₃
I-C	1	1	0	O	N	N	-	N ₂ O
I-C	1	1	0	C	O	O	-	CO ₂
I-C	1	1	0	C	S	S	-	CS ₂
I-C	1	1	0	C	O	S	-	COS
I-C	1	1	0	C	NR ²	O	-	R ² NCO
I-C	1	1	0	C	NR ²	S	-	R ² NCS
I-C	1	1	0	CH ₂	CR ²	COOR ²	-	CH ₂ =C(R ²)C(=O)OR ²
I-C	1	1	0	CH ₂	CR ²	C(=O)NR ² R ⁴	-	CH ₂ =C(R ²)C(=O)NR ² R ⁴
I-C	1	1	0	CH ₂	CR ²	P(=O)(OR ²)OR ⁴	-	CH ₂ =C(R ²)P(=O)(OR ²)OR ⁴
I-C	1	1	0	C	NR ²	NR ²	-	R ² N=C=NR ²
I-	1	1	0	C	R ²	N	-	R ² CN

[0378]

D									
I-E	1	1	0	C(R ²)R ³	C(R ⁴)R ⁵	O	-	에폭사이드	Pol-C(R ²)R ³ C(R ⁴)R ⁵ O-M
I-E	1	1	0	C(R ²)R ³	C(R ⁴)R ⁵	NR ⁶	-	아지리딘	Pol-C(R ²)R ³ C(R ⁴)R ⁵ NR ⁶ -M
I-E	1	1	0	C=O	R ²	C(=O)O	-	사이클릭 무수물: C(=O)R ² C(=O)O-	Pol-C(=O)-R ² -C(=O)O-M
I-F	1	1	1	C	NR ²	R ³	R ⁴	R ³ R ⁴ C=NR ²	Pol-C(R ³ R ⁴)-N(R ²)-M
I-F	1	1	1	C	O	R ²	R ³	R ² C(=O)R ³	Pol-C(R ²)(R ³)O-M
I-F	1	1	1	C	O	OR ²	Cl	ClC(=O)OR ²	Pol-C(=O)OR ² +M-Cl
I-G	1	1	1	S	O	O	O	SO ₃	Pol-S(=O) ₂ O-M
I-H	1	0	0	F/Cl/Br/I	F/Cl/Br/I	-	-	F ₂ /Cl ₂ /Br ₂ /I ₂	Pol-F/Cl/Br/I+M-F/Cl/Br/I

[0379]

[0380]

표 2: 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀

XY ₂ Z ₂ Z ₂	Pol-XY ₂ Z ₂ Z ₂ R ¹	a	b	c	d	생성물에 포함된 것 (X/Y/Z)
산화제 화학식	말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀					
I-A	Pol-OR ¹	0	0	0	1	X
I-B	Pol-C(=NR ²)R ¹	1	1	0	1	XY
I-B	Pol-C(=O)R ¹	1	0	0	1	X&Y
I-C (O ₂)	Pol-OR ¹	0	0	0	1	X
I-C (N ₂ O)	Pol-OR ¹	0	0	0	1	X
I-C	Pol-C(=O)OR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	Pol-C(=S)SR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	Pol-C(=S)OR ¹ 또는 Pol-C(=O)SR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	Pol-C(=O)N(R ²)R ¹ 또는 Pol-C(=NR ²)OR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	Pol-C(=S)N(R ²)R ¹ 또는 Pol-C(=NR ²)SR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	Pol-CH ₂ -C(R ²)=C(OR ³)OR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	Pol-CH ₂ -C(R ²)=C(NR ³ R ⁴)OR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	Pol-CH ₂ -C(R ²)=P(OR ³)(OR ⁴)OR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	Pol-C(=NR ²)NR ³ R ¹ 또는 Pol-C(=NR ²)NR ³ R ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-D	Pol-C(R ²)=NR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-E	Pol-C(R ²)R ³ C(R ⁴)R ⁵ OR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-E	Pol-C(R ²)R ³ C(R ⁴)R ⁵ NR ⁶ R ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-E	Pol-C(=O)-R ² -C(=O)OR ¹	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-F	Pol-C(R ³ R ⁴)-N(R ²)R ¹	1	1	1	1	X&Y&Z ¹ Z ²
I-G	Pol-S(=O) ₂ OR ¹	1	1	1	1	X&Y&Z ¹ Z ²
I-F	Pol-C(R ³)(R ⁴)OR ¹	1	1	1	1	X&Y&Z ¹ Z ²
I-F	Pol-C(=O)OR ²	1	1	0	0	X&Y&Z ¹
I-H	Pol-F/Cl/Br/I	0	0	0	0	X

[0381]

[0382]

표 1에 명시된 바와 같은 산화제가 여기에서 더욱 상세하게 논의될 것이다.

[0383]

예를 들어, Cl₂ 또는 다른 할로겐의 경우, 산화 단계 중에 M-Pol 화합물 중 금속 탄소 결합이 분해되고 Pol-

Cl과 M-Cl 결합이 직접 형성된다. 생성되는 생성물은 화학식 Pol-X를 가지며 여기서 X는 I, Br, F 또는 Cl이다. 이론에 얽매이는 것을 바라지 않으면서, 할로젠 (예를 들면, Cl₂)이 사용될 때, 산화된 분지가 형성되지 않는다. 대신, 금속이 폴리머 쇠로부터 떨어지고 말단 생성물이 직접 형성된다.

[0384] O₂의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 O₂가 삽입되어 과산화물(peroxide)이 형성된다. 상기 초기에 형성된 과산화물은 금속 알콕사이드로 분해된다: M-Pol → M-O-O-Pol → M-O-Pol. 알코올 후처리 후, 켄칭 공법에 따라 에테르 또는 에스테르 기능성화된 분지형 폴리올레핀 (Pol-OH, Pol-OR¹ 또는 Pol-OC(=O)R¹)이 수득된다.

[0385] CO의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 CO가 삽입되어 Pol-C(=O)-M이 형성된다. 후처리 후, 켄칭 공법에 따라 알데히드 또는 케톤 기능성화된 분지형 폴리올레핀 (Pol-C(=O)H 또는 Pol-C(=O)R¹)이 수득된다.

[0386] R²NC의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 R²NC가 삽입되어 Pol-C(=NR²)-M이 형성된다. 후처리 후, 켄칭 공법에 따라 (Pol-C(=NR²)H 또는 Pol-C(=NR²)R¹)이 수득된다. O₃의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 O가 삽입되어 M-O-Pol이 형성된다. 후처리 후, 켄칭 공법에 따라 알코올, 에테르 또는 에스테르 기능성화된 분지형 폴리올레핀 (Pol-OH, Pol-OR¹ 또는 Pol-OC(=O)R¹)이 수득된다.

[0387] CO₂의 경우, 산화제가 M-Pol의 금속-탄소 결합에 삽입되어 상응하는 Pol-C(=O)O-M 기능을 생산한다. 후처리 후 켄칭 공법에 따라 산 또는 에스테르 기능성화된 분지형 폴리올레핀 (Pol-C(=O)OH 또는 Pol-C(=O)OR¹)이 수득된다.

[0388] CS₂의 경우, 산화제가 M-Pol의 금속-탄소 결합에 삽입되어 상응하는 Pol-C(=S)S-M 기능을 생산한다. 후처리 후 켄칭 공법에 따라 티오에스테르 기능성화된 분지형 폴리올레핀 (Pol-C(=S)SH 또는 Pol-C(=S)SR¹)이 수득된다.

[0389] COS의 경우, 산화제가 M-Pol의 금속-탄소 결합에 삽입되어 상응하는 Pol-C(=S)O-M 또는 Pol-C(=O)S-M 기능을 생산한다. 후처리 후 후처리 공법에 따라 티올/산소-산 또는 티올/산소-에스테르 기능성화된 분지형 폴리올레핀 (Pol-C(=O)SH 과 Pol-C(=S)OH 또는 Pol-C(=O)SR¹ 과 Pol-C(=S)OR¹)이 수득된다.

[0390] R²NCO의 경우, 산화제가 M-Pol의 금속-탄소 결합에 삽입되어 상응하는 Pol-C(=NR²)O-M 또는 Pol-C(=O)NR²-M 기능을 생산한다. 켄칭 후 후처리 공법에 따라 아미드 또는 이미노 기능성화된 분지형 폴리올레핀 (Pol-C(=O)NR²H, Pol-C(=NR²)OH, Pol-C(=O)NR²R¹ 및 Pol-C(=NR²)OR¹)이 수득된다.

[0391] R²NCS의 경우, 산화제가 M-Pol의 금속-탄소 결합에 삽입되어 상응하는 Pol-C(=NR²)S-M 또는 Pol-C(=S)NR²-M 기능을 생산한다. 티오미드산으로 후처리 후 후처리공법에 따라 티오아미드 또는 티오아미데이트(에스테르) 기능성화된 분지형 폴리올레핀, 예를 들면 (Pol-C(=S)NR²H, Pol-C(=NR²)SH, Pol-C(=S)NR²R¹ 및 Pol-C(=NR²)SR¹)이 수득된다.

[0392] R²NCNR³의 경우, 산화제가 M-Pol의 금속-탄소 결합에 삽입되어 상응하는 Pol-C(=NR²)NR³-M 또는 Pol-C(=NR³)NR²-M 기능을 생산한다. 후처리 후 아미드 기능성화된 분지형 폴리올레핀 (Pol-C(=NR²)NR³R¹ 이 수득된다.

[0393] CH₂=CR²COOR³의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 Pol-CH₂CR²=C(OR³)O-M이 형성된다. 켄칭 후, 켄칭 공법에 따라 헤미아세탈 또는 아세탈 기능성화된 분지형 폴리올레핀 (Pol-CH₂CR²=C(OR³)OH 또는 Pol-CH₂CR²=C(OR³)OR¹)이 수득된다.

[0394] CH₂=C(R²)C(=O)NR³R⁴의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 Pol-CH₂-C(R²)=C(NR³R⁴)O-M을 형성한다. 켄칭 후, 화학식 Pol-CH₂-C(R²)=C(NR³R⁴)OR¹의 기능성화된 분지형 폴리올레핀이 수득된다.

- [0395] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^3)\text{OR}^4$ 의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 $\text{PoI}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^2)=\text{P}(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)\text{O}-\text{M}$ 을 형성한다. 켄칭 후, 화학식 $\text{PoI}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^2)=\text{P}(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)\text{OR}^1$ 의 기능성화된 분지형 폴리올레핀이 수득된다.
- [0396] N_2O 의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 $\text{PoI}-\text{O}-\text{M}$ 이 형성된다. 켄칭 후 켄칭 공법에 따라 알코올 또는 에테르 기능성화된 분지형 폴리올레핀($\text{PoI}-\text{OH}$ or $\text{PoI}-\text{OR}^1$)이 수득된다.
- [0397] R^2CN 의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 $\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)=\text{N}-\text{M}$ 이 형성된다. 켄칭 후 켄칭 공법에 따라 치환되거나 비치환된 이민 기능성화된 분지형 폴리올레핀 ($\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)=\text{NR}^1$ 또는 $\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)=\text{NH}$)이 수득된다.
- [0398] 에폭사이드의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 $\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3\text{C}(\text{R}^4)\text{R}^5\text{O}-\text{M}$ 이 형성된다. 켄칭 후 켄칭 공법에 따라 알코올, 에테르 또는 에스테르 기능성화된 분지형 폴리올레핀 ($\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3\text{C}(\text{R}^4)\text{R}^5\text{OH}$, $\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3\text{C}(\text{R}^4)\text{R}^5\text{OR}^1$ 또는 $\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3\text{C}(\text{R}^4)\text{R}^5\text{OC}(=\text{O})\text{R}^1$)이 수득된다.
- [0399] 아지리딘의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 $\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3\text{C}(\text{R}^4)\text{R}^5\text{NR}^6-\text{M}$ 이 형성된다. 켄칭 후 켄칭 공법에 따라 아민 또는 아마이드 기능성화된 분지형 폴리올레핀 ($\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3\text{C}(\text{R}^4)\text{R}^5\text{NR}^6\text{H}$, $\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3\text{C}(\text{R}^4)\text{R}^5\text{NR}^6\text{R}^1$ 또는 $\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3\text{C}(\text{R}^4)\text{R}^5\text{NR}^6\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$)이 수득된다.
- [0400] 사이클릭 무수물의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 $\text{PoI}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{M}$ 이 형성된다. 켄칭 후 켄칭 공법에 따라 무수물-산 또는 무수물-에스테르 기능성화된 분지형 폴리올레핀 ($\text{PoI}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 또는 $\text{PoI}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^1$)이 수득된다.
- [0401] 이민의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 $\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{N}(\text{R}^2)-\text{M}$ 이 형성된다. 후처리 후 후처리 공법에 따라 아민 기능성화된 분지형 폴리올레핀 ($\text{PoI}-\text{CR}^3\text{R}^4\text{NR}^2\text{H}$ 또는 $\text{PoI}-\text{CR}^3\text{R}^4\text{NR}^2\text{R}^1$)이 수득된다.
- [0402] SO_3 의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 $\text{PoI}-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-\text{M}$ 이 형성된다. 켄칭 후 켄칭 공법에 따라 술폰산 또는 술폰산 에스테르 기능성화된 분지형 폴리올레핀 ($\text{PoI}-\text{S}(=\text{O})_2\text{OH}$ 또는 $\text{PoI}-\text{S}(=\text{O})_2\text{OR}^1$)이 수득된다.
- [0403] 케톤 또는 알데히드의 경우, 금속 탄소 결합이 분해되고 산화제가 삽입되어 $\text{PoI}-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)\text{O}-\text{M}$ 이 형성된다. 켄칭 후 켄칭 공법에 따라 알코올, 에테르 또는 에스테르 기능성화된 분지형 폴리올레핀 ($\text{PoI}-\text{CR}^2\text{R}^3\text{OH}$, $\text{PoI}-\text{CR}^2\text{R}^3\text{OR}^1$ 또는 $\text{PoI}-\text{CR}^2\text{R}^3\text{OC}(=\text{O})\text{R}^1$)이 수득된다.
- [0404] 할로젠 함유 유기체의 경우, 예를 들면, 금속 탄소 결합이 분해되고 $\text{PoI}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^2$ 및 $\text{M}-\text{Hal}$ 이 형성된다. 이론에 얽매이는 것을 바라지 않으면서, 할로젠 함유 유기체, 예컨대 $\text{ClC}(=\text{O})\text{OR}$ 이 사용될 때, 산화된 분지가 형성되지 않는다. 대신, 산화 과정 중에 금속이 폴리머 쇄로부터 떨어지고 최종 생성물이 직접 형성된다.
- [0405] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 H , SiR_3^7 , SnR_3^7 또는 C1-C16 하이드로카르빌, 바람직하게는 C1-C4 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 R^7 은 C1-C16 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0406] 상기 산화 단계 B)에 대한 반응 조건은 예를 들면, 사용되는 폴리올레핀의 타입과 사용되는 산화제의 타입에 따라 숙련가에 의해 결정될 수 있다.
- [0407] 하나의 실시양태로, 상기 산화 단계가 1 내지 80 bar의 압력에서 수행된다.
- [0408] 하나의 실시양태로, 상기 산화 단계가 0℃ 내지 250℃의 온도에서 수행된다.
- [0409] 하나의 실시양태로, 상기 산화 단계가 반응 온도 및 산화제에 따라서 0.5분 내지 150분, 더욱 바람직하게는 1분 내지 120분의 시간동안 수행된다.

- [0410] 반응 조건에 따라서 다른 산화제가 바람직할 수 있음을 알아야 한다.
- [0411] 단계 C) 중에 키텡제(quenching agent)를 사용하여 산화된 분지 말단으로부터 주축 금속을 제거하여 분지형 폴리머를 수득한다. 상기 키텡 단계는 바람직하게는 가수분해제 또는 다른 비-양성자성 금속-치환제 (이는 예를 들면 금속을 제거하여 극성 기능성을 획득하도록 할 수 있다)를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0412] 하나의 실시양태로, 상기 키텡제가 가수분해제로, 이는 양성자성 분자, 예를 들면, 물 또는 알코올, 특히 예를 들면, (산성화된) 메탄올 또는 에탄올, 바람직하게는 물이다.
- [0413] 하나의 실시양태로, 상기 키텡제가 전형적으로 금속-할라이드를 방출시키는 할로젠-함유 시약 또는 금속-카르복실레이트를 방출시키는 무수물이다. 전형적인 예로 알킬 할라이드 및 무수물이 있다.
- [0414] 이는 폴리올레핀들 (Pol)s, 예컨대 폴리에틸렌 (PE, HDPE, LDPE, LLPDE), 폴리프로필렌 (PP) 및 비제한적으로, 할로젠 기능(예, Pol-Cl), 케톤 기능 (Pol-C(=O)R), 케타민 기능 (Pol-C(=NR²)R¹), 카르복실산 기능 (Pol-COOH), 티올산 기능 (Pol-C(=O)SH), 티온산 기능 (Pol-C(=S)OH), 디티오산 기능 (Pol-C(=S)SH), 알코올 기능 (Pol-OH), 에테르 기능 (Pol-OR¹), 아민 기능 (Pol-N(R²)R¹), 티올 기능 (Pol-SH), 아미드 기능 (Pol-C(=NR²)N(R³)R¹), 아미드 기능 (Pol-C(=O)N(R²)R¹), 에스테르 기능 (Pol-C(=O)OR¹), 티오에스테르 기능 (Pol-C(=O)SR¹), 디티오에스테르 기능 (Pol-C(=S)SR¹), 헤미아세탈 (Pol-CH₂CR²=C(OR³)-OH) 또는 아세탈 기능 (Pol-CH₂CR²=C(OR³)-OR¹)을 포함한, 다양한 말단-그룹 기능을 포함하는 수많은 다른 것들의 제조 방법을 끌어낸다.
- [0415] 본 발명에 따르는 촉매 시스템을 사용하여, 상기 폴리올레핀의 적어도 30%, 바람직하게는 적어도 40%, 또는 심지어 적어도 50%, 또는 적어도 60%, 또는 적어도 70%, 더욱 바람직하게는 적어도 80%, 더더욱 바람직하게는 적어도 90%, 가장 바람직하게는 적어도 95%의 기능성화도가 수득될 수 있다.
- [0416] 하나의 실시양태로, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 분지형 폴리올레핀의 수평균 분자량 (M_n)이 500 내지 1,000,000 g/mol, 바람직하게는 1000 내지 200,000 g/mol이다.
- [0417] 본 발명에 따르는 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀의 다분산지수 (D)가 바람직하게는 1.1 내지 10.0, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 5.0, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 4.0, 더더욱 바람직하게는 1.5 내지 2.5이다.
- [0418] 본 발명에 따르는 방법을 사용하여, 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀을 수득할 수 있다.
- [0419] 본 발명에 따르는 1개 또는 다수개의 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀은 화학식 (1.1)에 따른다:
- [0420] [화학식 1.1]
- [0421]
$$\text{Pol-XY}_a\text{Z}_b^1\text{Z}_c^2\text{R}_d^1$$
- [0422] 하나의 실시양태로, a가 0이고, b가 0이며, c가 0이고 d가 1일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 Pol-XR¹을 가지며, X는 0 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0423] 하나의 실시양태로, a가 1이고, b가 0이며, c가 0이고 d가 1일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 Pol-XYR¹을 가지며 X가 C일 때, Y는 NR² 및 0로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0424] 하나의 실시양태로, a가 1이고, b가 1이며, c가 0이고 d가 1일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 Pol-XYZ¹R¹을 가지며, X가 C일 때, Y는 0, S, NR²로 이루어진 군으로부터 선택되고 Z¹은 0 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0425] 하나의 실시양태로, a가 1이고, b가 1이며, c가 0이고 d가 1일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 Pol-XYZ¹R¹에 따르며, X가 C일 때, Y는 R²이고 Z¹은 N이다.
- [0426] 하나의 실시양태로, a가 1이고, b가 1이며, c가 0이고 d가 1일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 Pol-XYZ¹R¹에 따

르며, X가 $C(R^2)(R^3)$ 일 때, Y는 $C(R^4)(R^5)$ 이고 Z^1 은 0 및 NR^6 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0427] 하나의 실시양태로, a가 1이고, b가 1이며, c가 0이고 d가 1일 때, 상기 폴리올레핀은 화학식 $Pol-XYZ^1R^1$ 에 따르며, X가 CH_2 일 때, Y는 $C(R^2)$ 이고 Z^1 은 $C(OR^3)O$, $C(NR^3R^4)O$ 및 $P(OR^3)(OR^4)O$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0428] 하나의 실시양태로, a가 1이고 b가 1이며 c가 0이고 d가 1일 때, 상기 화학식은 $Pol-XYZ^1R^1$ 이며 X가 $C=O$ 일 때, Y는 R^2 이고 Z^1 은 COO 이다.

[0429] 하나의 실시양태로, a가 1이고 b가 1이며 c가 0이고 d가 1일 때, 상기 화학식은 $Pol-XYZ^1R^1$ 이며 X가 C일 때, Y는 $(=NR^2)$ 이고, Z^1 은 NR^3 이다.

[0430] 하나의 실시양태로, a가 1이고 b가 1이며 c가 1이고 d가 1일 때, 상기 화학식은 $Pol-XYZ^1Z^2R^1$ 이고, X가 S로 이루어진 군으로부터 선택될 때 Y는 0이고 Z^1 과 Z^2 는 0이다.

[0431] 하나의 실시양태로, a가 1이고 b가 1이며 c가 1이고 d가 1일 때, 상기 화학식은 $Pol-XYZ^1Z^2R^1$ 이고, X가 C일 때, Y는 0이고 Z^1 은 R^2 이고 Z^2 는 R^3 이다.

[0432] 하나의 실시양태로, a가 1이고 b가 1이며 c가 1이고 d가 1일 때, 상기 화학식은 $Pol-XYZ^1Z^2R^1$ 이고, X가 C일 때, Y는 NR^2 이고 Z^1 은 R^3 이고 Z^2 는 R^4 이다.

[0433] 하나의 실시양태로, a가 1이고 b가 1이며 c가 0이고 d가 0일 때, 상기 화학식은 $Pol-XYZ^1$ 이고, X가 C일 때, Y는 0이고 Z^1 은 OR^2 이다.

[0434] 하나의 실시양태로, a가 0이고 b가 0이며 c가 0이고 d가 0일 때, 상기 화학식은 $Pol-X$ 이며, X는 Cl, Br, F 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0435] 말단-기능성화된 분지를 갖는 폴리올레핀은 올레핀 블록으로 구성될 수 있으며, 상기 블록은 선형 또는 분지형 (분지형 및 단쇄 분지형 둘 다), 어택틱(atactic) 또는 이소택틱(isotactic), 바람직하게는 이소택틱 폴리올레핀일 수 있으며, 폴리- α -올레핀의 경우, 여기서 이소택틱 폴리올레핀이 바람직하게는 이소택틱 폴리프로필렌이다.

[0436] 본 발명의 이점은 예를 들면 1개의 단일 일련의 연결된 반응기에서 연속 방식으로 단순한 방법에 의해 말단-기능성화된 분지를 갖는 분지형 폴리올레핀을 수득할 수 있다는 것이다.

[0437] 본 발명에 따라서 제조되는 말단-기능성화된 분지를 갖는 분지형 폴리올레핀은 예를 들면, 극성 특성을 도입하여 극성 폴리머와의 폴리올레핀 블렌드 또는 PE와 상이한 폴리올레핀과의 블렌드에서의 계면 상호작용(interfacial interaction)을 향상시키는데 사용될 수 있다. 이들은 접착성과 같은 특성을 개선하기 위한 화합제(compatibilizer)로서 사용될 수 있다. 이들을 사용하여 폴리올레핀 필름에 대한 장벽 특성 (특히 산소에 대해)을 개선할 수 있다. 이들은 예를 들어 전분과 같은 고도 극성 폴리머에 대해 또는 유리 또는 탈륨과 같은 무기 필러가 있는 폴리올레핀-기재 복합체에 대한 화합제로서 사용될 수 있다. 이들은 약물 전달 장치 또는 비다공성 소재/막에 사용될 수 있다.

[0438] 본 발명의 다른 이점은 올레핀 중합반응 공정의 단계 A) 중에 β -H 전달 또는 제거가 쇠 전달 반응을 사용함으로써 효과적으로 차단되는 것이다. 베타-하이드라이드 (또는 β -H) 제거는 금속 중심에 결합되어 있는 β -수소를 포함하는 폴리메틸 그룹이 상응하는 거대분자 알켄과 상응하는 금속-결합된 하이드라이드로 전환되는 반응이다. 베타-하이드라이드 (또는 β -H)가 모노머로 전달되는 것은 금속 중심에 결합되어 있는 β -수소를 포함하는 폴리메틸 그룹이 거대분자 알켄으로 전환되고 상기 하이드라이드는 금속에 배위결합되어 있는 올레핀으로 전달되어 상기 금속 중심에 결합되어 있는 다른 알킬 그룹을 형성하는 반응이다. 달리, β -알킬 전달 또는 제거는 또한 공지되어 있다. 이 경우, 상기 폴리메틸은 β -탄소 상에 알킬 그룹 (전형적으로는 메틸)을 가져야 한다. β -알킬 전달 또는 제거로 전형적으로, 알릴 쇠 말단, 및 새로운 금속 알킬을 포함하는, 불포화 거대분자가 생성된다. 이들은 비-말단-기능성화된 폴리올레핀이 되기 때문에 바람직하지 못한 방법이다.

- [0439] 실시에
- [0440] 본 발명은 단지 본 발명의 특징의 실시양태를 추가로 설명하기 위하여 사용되는 하기 비제한적 실시예에 의해 추가로 설명된다.
- [0441] 일반적인 고려사항
- [0442] 모든 조작은 표준 쉘렌크(Schlenk) 또는 글로브 박스(glove box) 기법을 사용하여 불활성 무수 질소 대기하에서 수행하였다. 모든 중합반응에 대해 용매로서 무수, 산소-유리 톨루엔을 사용하였다. *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (지르코노센 착화합물)은 MCAT GmbH, Konstanz, Germany로부터 구입하였다. 메틸알루미늄옥산 (MAO, 톨루엔 중 30 wt.% 용액)은 Chemtura로부터 구입하였다. 디에틸 아연 (헥산 중 1.0 M 용액), 트리(이소부틸)알루미늄 (헥산 중 1.0 M 용액), 테트라클로로에탄-d₂는 Sigma Aldrich로부터 구입하였다. ODIBA는 디(이소부틸)(7-옥텐-1-일)알루미늄이고, NDIBA는 비스(이소부틸)(5-에틸렌-일-2-노르보르넨)알루미늄이며, DEZ: 디에틸 아연 (추가적인 연쇄전달제)이고, TIBA는 트리(이소부틸)알루미늄 (추가적인 연쇄이동제)이다.
- [0443] 생성물을 분석하는 방법
- [0444] 반응이 종결된 후, 생성물을 반응기로부터 회수하여 산성 에탄올 (농축 염산 5-10% 함유)로 반복해서 세척함으로써 정제하고 60℃의 진공하에서 18시간 동안 건조시켰다.
- [0445] 생성물에 대해 분석을 수회 수행하여 수율, 기능성화 퍼센트, 분자량 및 다분산지수(*D*)를 측정하였다. 수율은 수득한 분말을 칭량(weighing)함으로써 결정되었다. 기능성화 퍼센트는 용매로서 중수소화된 테트라클로로에탄 (TCE-d₂)을 사용하여 130℃에서 수행되는 ¹H NMR에 의해 결정되었다. 몰 당 킬로그램으로 표시되는 분자량(*M_n* 및 *M_w*)과 *D*는 둘 다 HT-SEC를 사용하여 결정하였다. 고온 크기 배제 크로마토그래피는 160℃에서 고속 GPC (Freeslate, Sunnyvale, USA)를 사용하여 수행하였다. 검출: IR4 (PolymerChar, Valencia, Spain). 칼럼 세트: three Polymer Laboratories 13 μm PLgel Olexis, 300 × 7.5 mm. 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB)을 용출제로서 1 mL/분의 유속으로 사용하였다. TCB는 사용 전에 바로 증류시켰다. 분자량과 대응하는 *D*는 좁은 폴리에틸렌 표준물질 (*D* ≤ 1.5 by PSS, Mainz, Germany)에 대한 HT SEC 분석으로부터 계산하였다.
- [0446] ¹H NMR 특성화
- [0447] ¹H NMR 분석은 120-130℃에서 용매로서 중수화된 테트라클로로에탄 (TCE-d₂)을 사용하여 수행하였으며 400 MHz의 주파수에서 작동하는 Varian Mercury 분광계 상에서 5 mm 튜브로 기록하였다. 화학적 이동치는 ppm 대 테트라메틸실란으로 기록하였으며 잔류하는 용매를 참고하여 결정하였다.
- [0448] 이중핵 다중-결합 상관 스펙트럼 (HMBC)은 펄스 필드 구배(pulse field gradient)로 기록하였다. ¹H 및 ¹³C 축에 대한 스펙트럼 윈도우는 각각 6075.3 및 21367.4 Hz였다. 데이터는 2560 × 210 매트릭스에서 수집하여 1K × 1K 매트릭스에서 가공하였다. 스펙트럼은 습득 시간 0.211 s, 이완 지연 1.4 s 및 144 × 210 증분에 대등한 스캔 수로 기록하였다.
- [0449] 고체-상태 ¹³C{¹H} Cross-Polarization/Magic-Angle Spinning (CP/MAS) NMR 및 ¹³C{¹H} Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer (INEPT) 실험을 외경이 2.5 mm인 로터의 경우 이중-공명 H-X 프로브를 사용하여 Bruker AVANCE-III 500 분광계에서 수행하였다. 이들 실험은 25.0 kHz의 MAS 주파수, ¹H 및 ¹³C의 경우 2.5 μs/2 펄스, 2.0 ms의 CP 접촉 시간 및 습득하는 동안 TPPM 탈커플링을 이용하였다. CP 상태는 L-알라닌을 사용하여 미리-최적화시켰다. ¹³C{¹H} INEPT 스펙트럼은 150 Hz의 ¹J_{CH}로 추정하는 1/3 J_{CH} 또는 1/6 J_{CH}의 J-발달기로 초점을 다시 맞춘(refocused)-INEPT 순서를 사용하여 기록하였는데, 즉, 1/3 J_{CH}의 J-발달기의 경우, CH 및 CH₃ 그룹으로부터의 시그널이 포지티브인 반면, CH₂의 시그널은 네가티브이다. 2D ¹H-¹H 이중 양자-단일 양자 (DQ-SQ) 상관 실험 및 DQ 빌드-업(build-up) 실험을 Bruker AVANCE-III 700 분광계에서 2.5 mm 고체-상태 MAS 이중-공명 프로브를 사용하여 수행하였다. 이들 실험들은 25.0 kHz의 스피닝 주파수를 사용하였다. DQ 여기(excitation) 및 복귀(reconversion)는 브로드밴드 백투백(broadband back-to-back: BaBa) 순서를 사용하여 수행하였다. ¹H 및 ¹³C에 대한 화학적 이동치는 외부 물질로서 고체 아다만탄을 사용하여 TMS에 대해 보고된다.

[0450] 크기 배제 크로마토그래피 (SEC)

[0451] g/mol로 표시되는 분자량(M_n 및 M_w) 및 D 는 고온 크기 배제 크로마토그래피를 사용하여 측정하였으며, 이는 160 °C에서 고속 GPC (Freeslate, Sunnyvale, USA)를 사용하여 수행하였다. 검출: IR4 (PolymerChar, Valencia, Spain). 칼럼 세트: three Polymer Laboratories 13 μ m PLgel Olexis, 300 \times 7.5 mm. 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB)을 용출제로서 1 mL/분의 유속으로 사용하였다. TCB는 사용 전에 바로 증류시켰다. 분자량과 대응하는 D 는 좁은 폴리에틸렌 표준물질 (PSS, Mainz, Germany)에 대한 HT SEC 분석으로부터 계산하였다. 코폴리머의 HT SEC 는 160°C에서 Polymer Laboratories PLXT-20 Rapid GPC Polymer Analysis System (굴절율 검출기 및 점도 검출기) 상에서 일련의 3 PLgel Olexis (300 \times 7.5 mm, Polymer Laboratories) 칼럼을 사용하여 수행하였다. TCB 를 용출제로서 1 mL/분의 유속으로 사용하였다. 분자량(M_n 및 M_w)은 폴리에틸렌 표준물질 (Polymer Laboratories)에 대해 계산하였다. Polymer Laboratories PL XT-220 로봇틱 샘플 조작 시스템을 자동샘플러 (autosampler)로 사용하였다.

[0452] 시차주사 열량측정법 (DSC)

[0453] 용융 온도 (T_m)와 결정화 온도 (T_c) 뿐만 아니라 전이 엔탈피를 시차주사 열량측정법 (DSC)으로 TA Instruments 로부터의 DSC Q100을 사용하여 측정하였다. 측정은 10°C/분의 가열 및 냉각 속도로 -60°C에서부터 160°C까지 수행하였다. 2차 가열 및 냉각 곡선으로부터 전이를 추론하였다.

[0454] 모든 조작은 표준 쉘랭크(Schlenk) 또는 글로브 박스(glove box) 기법을 사용하여 불활성 무수 질소 대기하에서 수행하였다. 모든 중합반응에 대해 용매로서 무수, 산소-유리 톨루엔을 사용하였다. 트리페닐카르베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) 및 디(이소부틸)알루미늄 하이드라이드는 Sigma Aldrich로부터 구입하였다. 1,7-옥타디엔 및 5-비닐-2-노르보르넨은 Sigma Aldrich로부터 구입하였으며 불활성 대기 하에서 4-Å 분자체로 건조시켰다. 메틸알루미늄옥산 (MAO, 톨루엔 중 30 wt.% 용액)은 Chemtura로부터 구입하였다. 트리(이소부틸)알루미늄 (헥산 중 1.0 M 용액)은 Aldrich로부터 구입하였다. *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂는 MCAT GmbH, Konstanz, Germany로부터 구입하였다.

[0455] 디(이소부틸)(옥트-7-엔-1-일)알루미늄 및 비스(이소부틸)(5-에틸렌-일-2-노르보르넨)알루미늄의 합성

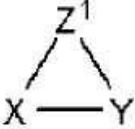
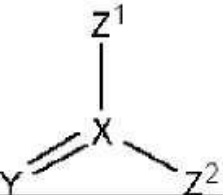
[0456] 디(이소부틸)(옥트-7-엔-1-일)알루미늄과 비스(이소부틸)(5-에틸렌-일-2-노르보르넨)알루미늄 ((2-(비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)에틸)디(이소부틸)알루미늄)을 자기 교반기가 장착되어있는 200 mL Schlenk 플라스크에서 6시간 동안 60°C에서 디(이소부틸)알루미늄 하이드라이드를 사용하여 과량의 1,7-옥타디엔과 5-비닐-2-노르보르넨을 수소화알루미늄 첨가반응에 의해 합성하였다. 수소화알루미늄 첨가 반응 후 남아있는 시약들 (1,7-옥타디엔 및 5-비닐-2-노르보르넨)은 배출(evacuation)에 의해 제거하였다.

[0457] 공중합반응 공정

[0458] 공중합반응은 스테인리스 스틸 Buchi 반응기 (300 mL)에서 수행하였다. 중합반응 전에, 반응기를 40°C의 진공에서 건조시키고 이질소(dinitrogen)로 플러쉬시켰다. 톨루엔 (70 mL)과 톨루엔 중 ODIBA 또는 NDIBA (연쇄이동제 기능성을 포함하는 제2 타입의 올레핀 모노머) 용액 (20 mL, Al/Zr \approx 285)을 첨가하고 50 rpm에서 30분간 교반시켰다. 중합반응은 DEZ (1.0 mL, 헥산 중 1.0 M 용액, Al/Zr \approx 50 당량), 지르코노센 착화합물 및 선택적으로 MAO 또는 TIBA의 첨가반응이다. 상기 용액을 미리 정한 양의 에틸렌 (제1 타입의 올레핀 모노머)으로 포화시켰다. 이후, 에틸렌을 사용하여 반응기를 목적하는 압력 (2 bar)으로 가압하고 상기 압력을 미리 정한 시간 (5분) 동안 유지시켰다. 반응 말기에, 에틸렌 공급을 중단하고 잔류하는 에틸렌을 배기시켜 제거하였다. 혼합물은 산성화된 메탄올로 퀀칭시키기 전에 합성 공기와 60°C에서 2.0시간 동안 접촉시켰다. 침전된 분말을 여과하여 진공하에 60°C에서 18시간 동안 건조시켰다.

도면

도면1

화학식	구조
I-A	$X=Y$
I-B	$X\equiv Y$
I-C	$Y=X=Z^1$
I-D	$Y-X\equiv Z^1$
I-E	
I-F	
I-G	