



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월26일
(11) 등록번호 10-1160556
(24) 등록일자 2012년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/74 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)
B01J 23/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0050317
(22) 출원일자 2005년06월13일
심사청구일자 2010년01월07일
(65) 공개번호 10-2006-0049580
(43) 공개일자 2006년05월19일
(30) 우선권주장
60/579,360 2004년06월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20040063574 A1

(73) 특허권자
롬 앤드 하아스 컴패니
미국 펜실베이니아 19106-2399 필라델피아 인디펜
던스 몰 웨스트 100
(72) 발명자
구덜 브라이언 레슬리
미국 펜실베이니아 19002 앰블러 아팔라치안 로드
1259
페토프 제니퍼 린
미국 펜실베이니아 19067 야들리 신나바 레인 282
센 한
미국 펜실베이니아 19446 랜스데일 아파트먼트 에
이치301 이스트메인 스트리트 757
(74) 대리인
이은선, 최규팔

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 촉매 조성물, 그의 제조 방법 및 에틸렌계 불포화단량체로부터 중합체를 제조하기 위한 그
의 용도

(57) 요약

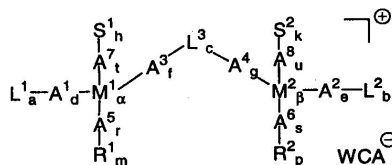
양이온성 금속-쌍 복합체를 포함하는 촉매 조성물이 그의 제조 방법과 함께 개시된다. 촉매 조성물을 이용하여 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하는 방법 및 이에 따라 제조된 부가 중합체가 또한 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

공간-통과(through-space) 핵간 거리가 1.5 옹스트롬 내지 20 옹스트롬인 제 1 금속 원자 M^1 및 제 2 금속 원자 M^2 를 함유하는 적어도 하나의 금속 원자쌍을 가지는 화학식 (1)의 양이온성 금속-쌍 복합체를 적어도 하나 포함하는 촉매 조성물:

화학식 1



상기 식에서,

M^1 은 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

L^1 및 L^2 는 독립적으로 아민, 피리딘, 유기인 함유 화합물, 아르신, 스티빈, 및 주기율표 14, 15, 16 및 17족에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유한 반-불안정한 리간드(hemi-labile ligand)로부터 선택되는 리간드이며;

L^3 은 아민, 피리딘, 유기인 함유 화합물, 아르신, 스티빈, 주기율표 14, 15, 16 및 17족에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유한 반-불안정한 리간드, 및 C_1 - C_{24} 알킬렌, 및 그 할라이드 또는 유사 할라이드로부터 선택되는 멀티텐테이트 리간드이고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_{20} 알킬, C_5 - C_{10} 사이클로알킬, 선형 또는 측쇄 C_2 - C_{20} 알케닐, C_6 - C_{15} 사이클로알케닐, 알릴 또는 메탈릴 리간드, 크로틸 리간드, 또는 이들의 정준형(canonical form), C_6 - C_{30} 아릴, C_6 - C_{30} 헤테로 원자 함유 아릴, C_7 - C_{30} 아르알킬, 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)], 폴리(비극성 올레핀) 및 폴리(극성 올레핀)으로부터 선택되는 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼[여기서 이들 각각은 비치환되거나, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 할로알킬, 선형 또는 측쇄 C_2 - C_5 알케닐 또는 할로알케닐, 할로겐, 황, 산소, 질소, 인, 및 비치환되거나 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 할로알킬 또는 할로겐으로 치환된 페닐중에서 선택된 하이드로카빌 함유 또는 헤테로 원자 치환체에 의해 치환됨]이며;

S^1 및 S^2 는 독립적으로 메틸렌 클로라이드, $CHCl_3$, $ClCH_2CH_2Cl$, 아크릴로니트릴, 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 벤젠, 클로로벤젠, 극성 단량체, 디옥산, 크라운 에테르, 폴리에테르 및 사이클로텍스트린으로부터 선택된 불안정(labile) 리간드이고;

A^1 - A^8 은 각각 배위결합 세트를 나타내고;

WCA는 약배위 음이온을 나타내며;

a, b, h, k, m 및 p는 각각 0 및 1 중에서 선택되고;

α , β 및 c는 각각 1이며;

d, r 및 t는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

f는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되며;

$1 \leq m+p \leq 2$ 이고;

$d + f + r + t$ 의 합은 6이며;

$e + g + s + u$ 의 합은 4 또는 6이나;

단,

$e + g + s + u$ 의 합이 4인 경우,

M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

e, s 및 u 는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되며;

g 는 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되고;

$0 \leq d+e \leq 7$ 이며; $1 \leq r+s \leq 7$ 이고; $0 \leq t+u \leq 7$ 이며; $2 \leq f+g \leq 9$ 이거나;

$e + g + s + u$ 의 합이 6인 경우,

M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

e, s 및 u 는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;

g 는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되고;

$0 \leq d+e \leq 9$ 이고; $1 \leq r+s \leq 9$ 이며; $0 \leq t+u \leq 9$ 이고; $2 \leq f+g \leq 11$ 이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, M^1 및 M^2 가 2.0 옴스트롬 내지 10 옴스트롬의 공간-통과 핵간 거리를 갖는 촉매 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

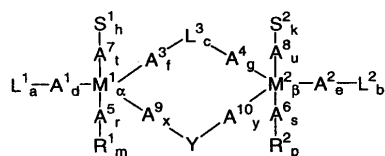
(i) 화학식 (2)의 완전-(금속쌍) 전구체 복합체를 제공하고;

(ii) 알루미늄 알킬, $AlCl_3$, 알루미늄옥산, 알루미늄옥산 염, 유기 보란 화합물, 무기 보란 화합물, 보레이트 음이온 및 이들의 조합물로부터 선택된 활성제 성분과 상기 완전-(금속쌍) 전구체 복합체를 배합한 후;

(iii) 할라이드 및 유사 할라이드로부터 선택된 이탈기 Y 를 상기 완전-(금속쌍) 전구체 복합체로부터 제거하며;

(iv) 하기 L^1 , L^2 , L^3 , R^1 , R^2 , S^1 또는 S^2 가 될 수 있는 치환 부분으로 상기 이탈기 Y 를 치환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하여, 촉매 조성물을 제조하는 방법:

화학식 2



상기 식에서,

M^1 은 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

L^1 및 L^2 는 독립적으로 아민, 피리딘, 유기인 함유 화합물, 아르신, 스티빈, 및 주기율표 14, 15, 16 및 17족에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유한 반-불안정한 리간드(hemi-labile ligand)로부터 선택되는 리간드이며;

L^3 은 아민, 피리딘, 유기인 함유 화합물, 아르신, 스티빈, 주기율표 14, 15, 16 및 17족에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유한 반-불안정한 리간드, 및 C_1 - C_{24} 알킬렌, 및 그 할라이드 또는 유사 할라이드로부터 선택되

는 멀티텐테이트 리간드이고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로, 선형 또는 측쇄 C_1-C_{20} 알킬, C_5-C_{10} 사이클로알킬, 선형 또는 측쇄 C_2-C_{20} 알케닐, C_6-C_{15} 사이클로알케닐, 알릴 또는 메탈릴 리간드, 크로틸 리간드, 또는 이들의 정준형(canonical form), C_6-C_{30} 아릴, C_6-C_{30} 헤테로 원자 함유 아릴, C_7-C_{30} 아르알킬, 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)], 폴리(비극성 올레핀) 및 폴리(극성 올레핀)으로부터 선택되는 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼[여기서 이들 각각은 비치환되거나, 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 할로알킬, 선형 또는 측쇄 C_2-C_5 알케닐 또는 할로알케닐, 할로젠, 황, 산소, 질소, 인, 및 비치환되거나 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 할로알킬 또는 할로젠으로 치환된 페닐중에서 선택된 하이드로카빌 함유 또는 헤테로 원자 치환체에 의해 치환됨]이며;

S^1 및 S^2 는 독립적으로 메틸렌 클로라이드, $CHCl_3$, $ClCH_2CH_2Cl$, 아크릴로니트릴, 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 벤젠, 클로로벤젠, 극성 단량체, 디옥산, 크라운 에테르, 폴리에테르 및 사이클로텍스트린으로부터 선택된 불안정(labile) 리간드이고;

A^1-A^{10} 은 각각 배위결합 세트를 나타내고;

Y는 할라이드 및 유사 할라이드로부터 선택된 이탈기를 나타내며;

$d + f + r + t + x = 6$ 이고;

$e + g + s + u + y$ 의 합은 4 또는 6이며;

α , β 및 c 는 각각 1이고;

a, b, h, k, m, p, x 및 y 는 각각 0 및 1 중에서 선택되며;

d, r 및 t 는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

f 는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되며;

$1 \leq m+p \leq 2$ 이고;

$1 \leq x+y \leq 2$ 이나;

단,

$e + g + s + u + y$ 의 합이 4인 경우,

M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

e, s 및 u 는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되며;

g 는 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되고;

$0 \leq d+e \leq 6$ 이며; $1 \leq r+s \leq 7$ 이고; $0 \leq t+u \leq 6$ 이며; $2 \leq f+g \leq 8$ 이거나;

$e + g + s + u + y$ 의 합이 6인 경우,

M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

e, s 및 u 는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;

g 는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되고;

$0 \leq d+e \leq 8$ 이고; $1 \leq r+s \leq 9$ 이며; $0 \leq t+u \leq 8$ 이고; $2 \leq f+g \leq 10$ 이다.

청구항 5

(i) 각각 화학식 (2)의 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체 및 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 제공하고;

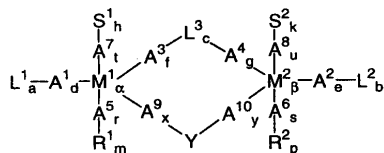
(ii) 알루미늄 알킬, $AlCl_3$, 알루미늄산, 알루미늄산 염, 유기 보란 화합물, 무기 보란 화합물, 보레이트 음

이온 및 이들의 조합물로부터 선택된 활성제 성분과상기 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 배합한 후;

(iii) 할라이드 및 유사 할라이드로부터 선택된 이탈기 Y를 상기 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체로부터 제거하며;

(iv) 상기 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체로 상기 이탈기 Y를 치환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하여, 촉매 조성물을 제조하는 방법:

화학식 2



상기 식에서,

M^1 은 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

L^1 및 L^2 는 독립적으로 아민, 피리딘, 유기인 함유 화합물, 아르신, 스티빈, 및 주기율표 14, 15, 16 및 17족에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유한 반-불안정한 리간드(hemi-labile ligand)로부터 선택되는 리간드이며;

L^3 은 아민, 피리딘, 유기인 함유 화합물, 아르신, 스티빈, 주기율표 14, 15, 16 및 17족에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유한 반-불안정한 리간드, 및 C_1 - C_{24} 알킬렌, 및 그 할라이드 또는 유사 할라이드로부터 선택되는 멀티텐테이트 리간드이고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_{20} 알킬, C_5 - C_{10} 사이클로알킬, 선형 또는 측쇄 C_2 - C_{20} 알케닐, C_6 - C_{15} 사이클로알케닐, 알릴 또는 메탈릴 리간드, 크로틸 리간드, 또는 이들의 정준형(canonical form), C_6 - C_{30} 아릴, C_6 - C_{30} 헤테로 원자 함유 아릴, C_7 - C_{30} 아르알킬, 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)], 폴리(비극성 올레핀) 및 폴리(극성 올레핀)으로부터 선택되는 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼[여기서 이들 각각은 비치환되거나, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 할로알킬, 선형 또는 측쇄 C_2 - C_5 알케닐 또는 할로알케닐, 할로젠, 황, 산소, 질소, 인, 및 비치환되거나 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 할로알킬 또는 할로젠으로 치환된 페닐중에서 선택된 하이드로카빌 함유 또는 헤테로 원자 치환체에 의해 치환됨]이며;

S^1 및 S^2 는 독립적으로 메틸렌 클로라이드, $CHCl_3$, $ClCH_2CH_2Cl$, 아크릴로니트릴, 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 벤젠, 클로로벤젠, 극성 단량체, 디옥산, 크라운 에테르, 폴리에테르 및 사이클로텍스트린으로부터 선택된 불안정(labile) 리간드이고;

A^1 - A^{10} 은 각각 배위결합 세트를 나타내고;

Y는 할라이드 및 유사 할라이드로부터 선택된 이탈기를 나타내고;

제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체에서,

a 및 x는 각각 1이며;

β , b, c, k, p, e, f, g, s, u 및 y는 각각 0이고;

a, h 및 m은 각각 0 및 1 중에서 선택되며;

d, r 및 t는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

$d + f + r + t + x$ 의 합은 6이며;

제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체에서,

β 는 1이고;

$a, a, c, h, m, d, f, g, r, t, x$ 및 y 는 각각 0이며;

b, k 및 p 는 각각 0 및 1 중에서 선택되고;

$e + g + s + u + y$ 의 합은 4 또는 6이나;

단,

$e + g + s + u + y$ 의 합이 4인 경우,

M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

e 는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되며;

s 및 u 는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되거나;

$e + g + s + u + y$ 의 합이 6인 경우,

M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

e 는 0, 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되며;

s 및 u 는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체의 m + 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체의 p 의 합은 1 및 2 중에서 선택된다.

청구항 6

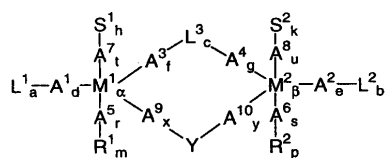
(i) 각각 화학식 (2)의 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체 및 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 제공하고;

(ii) 알루미늄 알킬, $AlCl_3$, 알루미늄산, 알루미늄산 염, 유기 보란 화합물, 무기 보란 화합물, 보레이트 음이온 및 이들의 조합물로부터 선택된 활성제 성분과 상기 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 배합한 후;

(iii) 할라이드 및 유사 할라이드로부터 선택된 이탈기 Y 를 상기 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체로부터 제거하며;

(iv) 상기 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체로 상기 이탈기 Y 를 치환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하여, 촉매 조성물을 제조하는 방법:

화학식 2



상기 식에서,

M^1 은 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

L^1 및 L^2 는 독립적으로 아민, 피리딘, 유기인 함유 화합물, 아르신, 스티빈, 및 주기율표 14, 15, 16 및 17족에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유한 반-불안정한 리간드(hemi-labile ligand)로부터 선택되는 리간드이며;

L^3 은 아민, 피리딘, 유기인 함유 화합물, 아르신, 스티빈, 주기율표 14, 15, 16 및 17족에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유한 반-불안정한 리간드, 및 C_1 - C_{24} 알킬렌, 및 그 할라이드 또는 유사 할라이드로부터 선택되는 멀티텐테이트 리간드이고;

R^1 및 R^2 는 독립적으로, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_{20} 알킬, C_5 - C_{10} 사이클로알킬, 선형 또는 측쇄 C_2 - C_{20} 알케닐, C_6 - C_{15} 사이클로알케닐, 알릴 또는 메탈릴 리간드, 크로틸 리간드, 또는 이들의 정준형(canonical form), C_6 - C_{30}

아릴, C₆-C₃₀ 헤테로 원자 함유 아릴, C₇-C₃₀ 아르알킬, 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)], 폴리(비극성 올레핀) 및 폴리(극성 올레핀)으로부터 선택되는 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼[여기서 이들 각각은 비치환되거나, 선형 또는 측쇄 C₁-C₅ 알킬, 선형 또는 측쇄 C₁-C₅ 할로알킬, 선형 또는 측쇄 C₂-C₅ 알케닐 또는 할로알케닐, 할로겐, 황, 산소, 질소, 인, 및 비치환되거나 선형 또는 측쇄 C₁-C₅ 알킬, 선형 또는 측쇄 C₁-C₅ 할로알킬 또는 할로겐으로 치환된 페닐중에서 선택된 하이드로카빌 함유 또는 헤테로 원자 치환체에 의해 치환됨]이며;

S¹ 및 S²는 독립적으로 메틸렌 클로라이드, CHCl₃, ClCH₂CH₂Cl, 아크릴로니트릴, 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 벤젠, 클로로벤젠, 극성 단량체, 디옥산, 크라운 에테르, 폴리에테르 및 사이클로텍스트린으로부터 선택된 불안정(labile) 리간드이고;

A¹-A¹⁰은 각각 배위결합 세트를 나타내고;

Y는 할라이드 및 유사 할라이드로부터 선택된 이탈기를 나타내고;

제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체에서,

β 및 γ는 각각 1이며;

a, a, c, h, m, d, f, g, r, t 및 x는 각각 0이고;

b, k 및 p는 각각 0 및 1 중에서 선택되며;

e + g + s + u + γ의 합은 4 또는 6이나;

단,

e + g + s + u + γ의 합이 4인 경우,

M²는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

e, s 및 u는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되거나;

e + g + s + u + γ의 합이 6인 경우,

M²는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로부터 선택된 금속 원자이고;

e, s 및 u는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;

제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체에서,

α는 1이고;

β, b, c, k, p, e, f, g, s, u, x 및 γ는 각각 0이며;

a, h 및 m은 각각 0 및 1 중에서 선택되고;

d는 0, 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되며;

r 및 t는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

d + f + r + t + x의 합은 6이며;

제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체의 m + 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체의 p의 합은 1 및 2 중에서 선택된다.

청구항 7

(a) (i) 제 1 항에 따른 촉매 조성물; 및

(ii) 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 배합하고;

(b) 상기 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 촉매 조성물의 존재하에 중합하여, 폴리(비극성 올레핀), 폴리(극성 올레핀), 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)] 및 이들의 배합물로부터 선택되는 부가 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하여, 적어도 하나의 부가 중합체를 제조하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체가 적어도 하나의 극성 올레핀 단량체, 적어도 하나의 비극성 올레핀 단량체 및 이들의 배합물중에서 선택되는 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]에서 중합 단위로 존재하는 극성 올레핀 단량체 및 비극성 올레핀 단량체의 합한 몰 퍼센트가, 상기 적어도 하나의 부가 중합체중에 중합 단위로 존재하는 모든 극성 올레핀 단량체 및 비극성 올레핀 단량체의 총 몰을 기준으로 적어도 70 몰% 내지 100 몰%인 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 부가 중합체가 중합 단위로 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하며, (메트)아크릴레이트 단량체 대 중합 단위로 존재하는 모든 에틸렌계 불포화 단량체의 몰비가 적어도 0.05:99.95 내지 100:0인 방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서, 부가 중합체가 중합 단위로 적어도 하나의 사이클릭 올레핀 단량체를 포함하며, 사이클릭 올레핀 단량체 대 중합 단위로 존재하는 모든 에틸렌계 불포화 단량체의 몰비가 적어도 0.05:99.95 내지 100:0인 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 1 항에 있어서, R^1 및 R^2 중 적어도 하나가, 폴리(비극성 올레핀), 폴리(극성 올레핀), 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)] 및 이들의 배합물로부터 선택되는 부가 중합체인 촉매 조성물.

명 세 서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

[0001] 본 발명은 촉매 조성물 및 촉매 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 비극성 올레핀 단량체, 극성 올레핀 단량체 및 이들의 배합물을 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체를 촉매 조성물의 존재하에서 중합하는 방법 및 이에 따라 제조된 중합체에 관한 것이다.

[0002] 폴리올레핀 및 폴리아크릴레이트는 둘다 1930 년대에 최초로 발견되었다. 초기에, 두 중합체 계통은 모두 자유 라디칼 화학 방법을 이용하여 제조되었으며, 그후 아크릴 중합체는 70 년에 걸쳐 계속해서 주로 배치식으로 수행되는 자유 라디칼 화학 방법을 이용하여 제조되어 왔다. 반면, 에틸렌 중합에는 많은 발전이 있었으며, 오늘날 대부분의 폴리에틸렌은 전이 금속 촉매를 이용하여 연속 공정으로 제조되고 있다(>80%). 전이 금속 촉매의 사용으로 경제성에 있어서 상당한 개선이 있었을 뿐만 아니라(저 에너지, 저압 공정), 생산성에 있어서도 상당한 개선이 이루어져(예를 들어, 초박 플라스틱 백의 강도), 이들 촉매에 의해 부여된 중합체 구조의 분자수준 제어로 새로운 생성물(새로운 등급의 폴리에틸렌, 엘라스토머, 의료용 포장) 및 심지어 새로운 종류의 중합체(예를 들어, 폴리프로필렌)가 가능하게 되었다.

[0003] 1953년 Karl Ziegler가 에틸렌을 전이 금속 촉매 중합하여 노벨상을 수상한 이래 올레핀 중합 촉매 작용의 발전에 따라 중합체 과학과 유기금속 화학을 다양하게 결합하기에 이르렀다. 성공한 예에는 효소 활성화와 경쟁하는 촉매, 및 분자량과 입체규칙성(tacticity)이 제어된 폴리올레핀을 제공하는 시스템의 개발이 포함된다. 그러나, 거의 50년에 걸쳐 이용가능한 새로운 상업적 제품과 관련하여 예상되는 상당한 이득으로 박차가 가해진 집중적인 연구 및 진보에도 불구하고, 아크릴레이트 중합 또는 단순 올레핀과 극성 작용성 단량체의 제어

된 공중합에 대한 상업적으로 실용적인 촉매가 개발되지 않았다.

[0004] 현재, 에틸렌과 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트와 같은 극성 단량체를 공중합하는 상업적인 방법은 극성 작용기가 비교적 랜덤하게 도입되는 자유 래디칼 공정을 이용한다. 전반적인 아크릴 중합체 시장에서 자유 래디칼 개시제 사용은 중합체 구조(입체규칙도 또는 결정성, 차단성(blockiness), 분자량 및 분자량 분포)를 거의 제어하지 못하거나 전혀 제어하지 못하고 있으며, 따라서 물질 성능의 수용 범위에 제한이 따른다. 이러한 자유 래디칼 공정은 극도의 압력을 필요로 하기 때문에, 고도의 자본 투자 및 제조 비용을 수반함은 물론 안전성에 대한 우려도 증가시킨다.

[0005] 산업 전반에 걸쳐, 제어된 방식으로 극성 단량체를 중합할 수 있는 새로운 분자 촉매 및 동일한 단량체를 온화한 반응 조건하에서 올레핀(예: 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, 옥텐, 노보넨)과 입체규칙적인(stereoregular)("입체규칙성(tactic)") 방식으로 공중합시키는 것을 필요로 한다. 이용가능한 중합체의 특성을 개질하기 위한 많은 시도중에서, 작용기를 다른 비극성 물질에 도입하는 것이 가장 중요하다. 극성 그룹은 강도, 접착성, 차단성 및 표면특성과 같은 중요한 중합체 성질을 조절한다. 이들 중합체 성질은 중합체에 혼입되는 물질의 내용매성, 다른 중합체와의 혼화성 및 유동성과 같은 물질의 특성을 그대로 발현하여 제품에 도료성, 인쇄성, 광택, 경도(hardness) 및 내흡집성과 같은 성능을 제공한다. 극성기를 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리스티렌과 같은 탄화수소 중합체에 도입함으로써, 결정성(모듈러스, 강도, 내용매성 등)에 관한 중요한 특성이 유지될 뿐만 아니라, 새로운 특성이 또한 발현될 수 있다.

[0006] 근래들어, 최근의 전이 금속 촉매가 α -올레핀의 중합뿐만 아니라 탄화수소 단량체와 아크릴레이트 및 비닐 아세테이트와 같은 용이하게 사용할 수 있는 극성 단량체의 공중합에 대한 중요성으로 인하여 관심의 대상이 되어 왔다. 아주 최근들어, 이러한 단일 금속 중심 촉매가 선형 폴리에틸렌에 아크릴 단량체를 전이-금속 촉매 반응으로 도입하는 최초의 예로서 입증되었다. 불행히도, 상기 모든 보고는 성능이 저조하고; 생산성이 낮으며; 공중합체의 분자량이 작고; 극성 단량체의 도입 수준이 낮은 촉매만을 개시하고 있다.

[0007] 단일 금속 중심 촉매에 대한 절대적인 주안점은 이 분야의 많은 논문 및 평론 잡지로부터 확인이 가능하다. 예를 들어, Rolf Muelhaupt는 "Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts", *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 289-327에서 50년간의 개발에 대하여 면밀히 포괄적으로 검토하였으며, 발명자들은 촉매가 티탄 또는 지르콘과 같은 초기 전이 금속 또는 니켈 및 팔라듐과 같은 최근 전이 금속을 기초로 하였는지에 상관없이, 또는 촉매가 1950년대, 1960년대, 1970년대, 1980년대, 1990년대 또는 현재 연구되었는지에 상관없이, 단일 금속 또는 단일 금속성(monometallic) 촉매에 대하여 심층적으로 제재명하였다. 상기 Muelhaupt 참조 문헌의 298쪽에 있는 도 12 및 13은 명백히 본 발명의 금속 원자쌍 함유 복합체 보다는 단일 금속 중심에 대하여 집중적으로 요약하고 있다.

[0008] 미국 특허 제 6303724호는 노보넨과 아크릴레이트 단량체의 혼합물을 중합하여 노보넨/아크릴레이트 조성물을 제조하기 위한 특징의 단일 금속성 양이온 Pd 복합체의 용도를 개시하였다. 불행하게도, 미국 특허 제 6303724호의 방법은 공중합체 함량이 작고(본 원의 비교예 참조), 실제로 너무 작아서, 순수한 공중합체를 유리하게 사용할 수 있도록 하기에 효과적이지 않은 폴리머 혼합물을 생성한다. 실제로, 노보넨과 아크릴레이트 단량체 둘다의 존재하에서, 상기 단일 금속성 양이온 Pd 복합체는 단지 아크릴레이트가 도입되지 않은 노보넨의 단일중합체 또는 기껏해야 단일 아크릴레이트 단량체가 말단기로 도입된 단일 중합체만을 형성한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

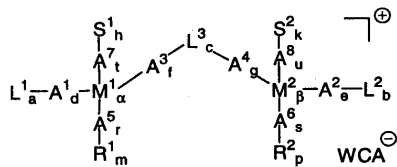
[0009] 본 발명자들은 놀랍게도, 에틸렌계 불포화 단량체의 단일- 및 공-중합에 매우 활성적인 새로운 계통의 양이온성 금속-쌍 복합체를 포함하는 촉매 조성물을 발견하였다. 본 발명의 촉매 조성물을 사용하여 촉매작용(catalysis)에 의해 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체에는 비극성 올레핀 단량체, 극성 올레핀 단량체 및 이들의 배합물이 포함된다. 이들 새로운 계통의 촉매 조성물은 적어도 하나의 금속 원자쌍을 가지는 양이온성 금속-쌍 복합체를 포함하며, 금속 원자쌍중 하나의 금속은 다섯개(5)의 점유 배위자리를 가지며, 금속 원자쌍의 나머지 금속은 네개(4), 다섯개(5) 또는 여섯개(6)의 점유 배위자리를 갖는다.

발명의 구성 및 작용

[0010] 본 발명의 한 측면은 공간-통과(through-space) 핵간 거리가 각각 적어도 1.5 앙스트롬이지만 20 앙스트롬을

초과하지 않는 제 1 금속 원자 M^1 및 제 2 금속 원자 M^2 를 함유하는 적어도 하나의 금속 원자쌍을 포함하는 화학식 (1)의 양이온성 금속-쌍 복합체를 적어도 하나 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다:

화학식 1



상기 식에서,

M^1 은 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 1 금속 원자를 나타내고;

L^1 은 제 1 리간드 세트를 나타내며;

L^2 는 제 2 리간드 세트를 나타내고;

L^3 은 제 3 리간드 세트를 나타내며;

R^1 은 제 1 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트를 나타내고;

R^2 는 제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트를 나타내며;

S^1 은 제 1 불안정(labile) 리간드 세트를 나타내고;

S^2 는 제 2 불안정 리간드 세트를 나타내며;

A^1-A^8 은 각각 배위결합 세트를 나타내고;

WCA는 약배위 음이온을 나타내며;

a, b, h, k, m 및 p는 각각 0 및 1 중에서 선택되고;

α , β 및 c는 각각 1이며;

d, r 및 t는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

f는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되며;

$1 \leq m+p \leq 2$ 이고;

$d + f + r + t$ 의 합은 6이며;

$e + g + s + u$ 의 합은 4, 5 또는 6이나;

단,

$e + g + s + u$ 의 합이 4인 경우,

M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;

e, s 및 u는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되며;

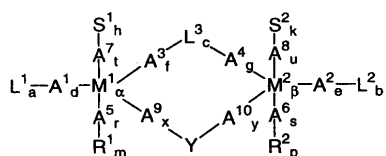
g는 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되고;

$0 \leq d+e \leq 7$ 이며;

$1 \leq r+s \leq 7$ 이고;

- [0037] $0 \leq t+u \leq 7$ 이며;
- [0038] $2 \leq f+g \leq 9$ 이고;
- [0039] $e + g + s + u$ 의 합이 5인 경우,
- [0040] M^2 는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0041] e, s 및 u 는 각각 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되며;
- [0042] g 는 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;
- [0043] $0 \leq d+e \leq 8$ 이고;
- [0044] $1 \leq r+s \leq 8$ 이며;
- [0045] $0 \leq t+u \leq 8$ 이고;
- [0046] $2 \leq f+g \leq 10$ 이거나;
- [0047] $e + g + s + u$ 의 합이 6인 경우,
- [0048] M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0049] e, s 및 u 는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;
- [0050] g 는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되고;
- [0051] $0 \leq d+e \leq 9$ 이고;
- [0052] $1 \leq r+s \leq 9$ 이며;
- [0053] $0 \leq t+u \leq 9$ 이고;
- [0054] $2 \leq f+g \leq 11$ 이다.
- [0055] 본 발명의 제 2 측면은
- [0056] (i) 화학식 (2)의 완전-(금속쌍) 전구체 복합체를 제공하고;
- [0057] (ii) 완전-(금속쌍) 전구체 복합체를 적어도 하나의 활성제 성분과 배합한 후;
- [0058] (iii) 완전-(금속쌍) 전구체 복합체로부터 이탈기 Y를 제거하며;
- [0059] (iv) 이탈기 Y를 적어도 하나의 치환 부분으로 치환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하여, 촉매 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다:

화학식 2



- [0060]
- [0061] 상기 식에서,
- [0062] M^1 은 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 1 금속 원자를 나타내고;
- [0063] L^1 은 제 1 리간드 세트를 나타내며;
- [0064] L^2 는 제 2 리간드 세트를 나타내고;
- [0065] L^3 은 제 3 리간드 세트를 나타내며;

- [0066] R^1 은 제 1 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트를 나타내고;
- [0067] R^2 는 제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트를 나타내며;
- [0068] S^1 은 제 1 불안정 리간드 세트를 나타내고;
- [0069] S^2 는 제 2 불안정 리간드 세트를 나타내며;
- [0070] A^1-A^{10} 은 각각 배위결합 세트를 나타내고;
- [0071] WCA는 약배위 음이온을 나타내며;
- [0072] Y는 이탈기를 나타내고;
- [0073] $d + f + r + t + x = 6$ 이며;
- [0074] $e + g + s + u + y$ 의 합은 4, 5 또는 6이고;
- [0075] α , β 및 c 는 각각 1이며;
- [0076] a , b , h , k , m , p , x 및 y 는 각각 0 및 1 중에서 선택되고;
- [0077] d , r 및 t 는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;
- [0078] f 는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되고;
- [0079] $1 \leq m+p \leq 2$ 이며;
- [0080] $1 \leq x+y \leq 2$ 이나;
- [0081] 단,
- [0082] $e + g + s + u + y$ 의 합이 4인 경우,
- [0083] M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0084] e , s 및 u 는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되며;
- [0085] g 는 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되고;
- [0086] $0 \leq d+e \leq 6$ 이며;
- [0087] $1 \leq r+s \leq 7$ 이고;
- [0088] $0 \leq t+u \leq 6$ 이며;
- [0089] $2 \leq f+g \leq 8$ 이고;
- [0090] $e + g + s + u + y$ 의 합이 5인 경우,
- [0091] M^2 는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0092] e , s 및 u 는 각각 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되며;
- [0093] g 는 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;
- [0094] $0 \leq d+e \leq 7$ 이고;
- [0095] $1 \leq r+s \leq 8$ 이며;
- [0096] $0 \leq t+u \leq 7$ 이고;
- [0097] $2 \leq f+g \leq 9$ 이거나;
- [0098] $e + g + s + u + y$ 의 합이 6인 경우,

[0099] M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;

[0100] e, s 및 u는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;

[0101] g는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되고;

[0102] $0 \leq d+e \leq 8$ 이고;

[0103] $1 \leq r+s \leq 9$ 이며;

[0104] $0 \leq t+u \leq 8$ 이고;

[0105] $2 \leq f+g \leq 10$ 이다.

[0106] 본 발명의 제 3 측면은

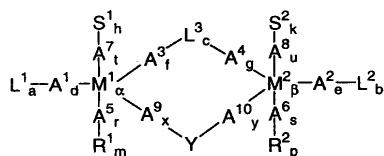
[0107] (i) 각각 화학식 (2)의 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체 및 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 제공하고;

[0108] (ii) 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 적어도 하나의 활성제 성분과 배합한 후;

[0109] (iii) 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체로부터 이탈기 Y를 제거하며;

[0110] (iv) 이탈기 Y를 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체로 치환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하여, 촉매 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다:

[0111] 화학식 2



[0112] 상기 식에서,

[0113] M^1 은 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 1 금속 원자를 나타내고;

[0114] L^1 은 제 1 리간드 세트를 나타내며;

[0115] L^2 는 제 2 리간드 세트를 나타내고;

[0116] L^3 은 제 3 리간드 세트를 나타내며;

[0117] R^1 은 제 1 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트를 나타내고;

[0118] R^2 는 제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트를 나타내며;

[0119] S^1 은 제 1 불안정 리간드 세트를 나타내고;

[0120] S^2 는 제 2 불안정 리간드 세트를 나타내며;

[0121] A^1-A^{10} 은 각각 배위결합 세트를 나타내고;

[0122] WCA는 약배위 음이온을 나타내며;

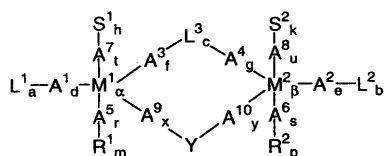
[0123] Y는 이탈기를 나타내고;

[0124] $d + f + r + t + x = 0$ 또는 6이며;

[0125] $e + g + s + u + y$ 의 합은 4, 5 또는 6이고;

[0126] 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체에서,

- [0128] a 및 x 는 각각 1이며;
- [0129] β , b , c , k , p , e , f , g , s , u 및 y 는 각각 0이고;
- [0130] a , h 및 m 은 각각 0 및 1 중에서 선택되며;
- [0131] d , r 및 t 는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;
- [0132] $d + f + r + t + x$ 의 합은 6이며;
- [0133] 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체에서,
- [0134] β 는 1이고;
- [0135] a , a , c , h , m , d , f , g , r , t , x 및 y 는 각각 0이며;
- [0136] b , k 및 p 는 각각 0 및 1 중에서 선택되고;
- [0137] $e + g + s + u + y$ 의 합은 4, 5 또는 6이나;
- [0138] 단,
- [0139] $e + g + s + u + y$ 의 합이 4인 경우,
- [0140] M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0141] e 는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되며;
- [0142] s 및 u 는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되고;
- [0143] $e + g + s + u + y$ 의 합이 5인 경우,
- [0144] M^2 는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0145] e 는 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;
- [0146] s 및 u 는 각각 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되거나;
- [0147] $e + g + s + u + y$ 의 합이 6인 경우,
- [0148] M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0149] e 는 0, 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되며;
- [0150] s 및 u 는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;
- [0151] 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체의 m + 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체의 p 의 합은 1 및 2 중에서 선택된다.
- [0152] 본 발명의 제 4 측면은
- [0153] (i) 각각 화학식 (2)의 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체 및 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 제공하고;
- [0154] (ii) 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 적어도 하나의 활성제 성분과 배합한 후;
- [0155] (iii) 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체로부터 이탈기 Y 를 제거하며;
- [0156] (iv) 이탈기 Y 를 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체로 치환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하여, 촉매 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다:
- [0157] 화학식 2



[0158]

- [0159] 상기 식에서,
- [0160] M^1 은 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 1 금속 원자를 나타내고;
- [0161] L^1 은 제 1 리간드 세트를 나타내며;
- [0162] L^2 는 제 2 리간드 세트를 나타내고;
- [0163] L^3 은 제 3 리간드 세트를 나타내며;
- [0164] R^1 은 제 1 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트를 나타내고;
- [0165] R^2 는 제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트를 나타내며;
- [0166] S^1 은 제 1 불안정 리간드 세트를 나타내고;
- [0167] S^2 는 제 2 불안정 리간드 세트를 나타내며;
- [0168] A^1-A^{10} 은 각각 배위결합 세트를 나타내고;
- [0169] WCA는 약배위 음이온을 나타내며;
- [0170] Y는 이탈기를 나타내고;
- [0171] $d + f + r + t + x = 6$ 이며;
- [0172] $e + g + s + u + y$ 의 합은 4, 5 또는 6이고;
- [0173] 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체에서,
- [0174] β 및 y는 각각 1이며;
- [0175] a, a, c, h, m, d, f, g, r, t 및 x는 각각 0이고;
- [0176] b, k 및 p는 각각 0 및 1 중에서 선택되며;
- [0177] $e + g + s + u + y$ 의 합은 4, 5 또는 6이나;
- [0178] 단,
- [0179] $e + g + s + u + y$ 의 합이 4인 경우,
- [0180] M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0181] e, s 및 u는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되며;
- [0182] $e + g + s + u + y$ 의 합이 5인 경우,
- [0183] M^2 는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0184] e, s 및 u는 각각 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되거나;
- [0185] $e + g + s + u + y$ 의 합이 6인 경우,
- [0186] M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0187] e, s 및 u는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;
- [0188] 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체에서,
- [0189] a는 1이고;

- [0190] β , b, c, k, p, e, f, g, s, u, x 및 y는 각각 0이며;
- [0191] a, h 및 m은 각각 0 및 1 중에서 선택되고;
- [0192] d는 0, 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되며;
- [0193] r 및 t는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;
- [0194] $d + f + r + t + x$ 의 합은 6이며;
- [0195] 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체의 m + 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체의 p의 합은 1 및 2 중에서 선택된다.
- [0196] 본 발명의 또 다른 측면은
- [0197] (a) (i) 본 발명의 제 1 측면에 따른 촉매 조성물; 및
- [0198] (ii) 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 배합하고;
- [0199] (b) 상기 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 촉매 조성물의 존재하에서 중합하여 부가 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하여, 적어도 하나의 부가 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0200] 이후, 본 원에 사용된 용어들에 대해 정의한다:
- [0201] "범위". 본 원에 개시된 범위는 하한치 및 상한치의 형태를 취한다. 하나 또는 그 이상의 하한치 및 독립적으로 하나 또는 그 이상의 상한치가 존재할 수 있다. 주어진 범위는 하나의 하한치 및 하나의 상한치를 선택하여 한정된다. 이어, 선택된 하한치 및 상한치가 상기 특정 범위의 경계를 한정한다. 이러한 방법으로 정의될 수 있는 모든 범위는 포괄적이며, 조합가능하고, 임의의 하한치가 범위가 임의의 상한치와 결합하여 범위를 나타낼 수 있다.
- [0202] "촉매 조성물"은 적어도 하나의 "양이온성 금속-쌍 복합체"를 포함하는 조성물이며, 양이온성 금속-쌍 복합체는 적어도 하나의 "금속 원자쌍"을 포함한다. 각각의 금속 원자쌍은 " M^1 " 부호로 나타내어지는 단일의 "제 1 금속 원자"("금속 원자 M^1 ") 및 " M^2 " 부호로 나타내어지는 단일의 "제 2 금속 원자"("금속 원자 M^2 ")를 포함한다.
- [0203] 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍에 대한 "공간-통과 핵간 금속 원자쌍 거리"(이후, 본 원에서는 "공간-통과 핵간 거리"와 혼용하여 사용된다)는 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자 M^1 핵과 금속 원자쌍의 제 2 금속 원자 M^2 핵간 거리이다. 이들 공간-통과 핵간 거리는 연결 결합 통과 거리인 "공간-통과 핵간 거리"와 같거나 이보다 작다. 예를 들어, 금속-금속 결합이 금속 원자쌍의 M^1 과 M^2 사이에 존재하는 경우, 공간-통과 핵간 거리와 금속-금속 결합-통과 거리는 같다. 금속 원자쌍이 또한 가교 부위로 M^1 과 M^2 사이에 제 3의 리간드를 가지는 경우, 제 3의 리간드 결합을 따른 M^1 에서 M^2 까지의 거리는 공간 통과 거리보다 크다.
- [0204] 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속쌍에 대한 "공간-통과 핵간 금속 원자쌍 거리"는 계산 화학(computational chemistry) 기술분야의 숙련자들에게 알려져 있는 양자화학 계산법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 양자화학 계산법으로는 Jaguar™ 소프트웨어, Version 5.0과 같은 밀도함수법을 포함한다. 주어진 양이온성 금속-쌍 복합체에 대하여, 계산화학 기술분야의 숙련자는 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속쌍에 대한 원자간 금속-금속 거리(즉, 공간-통과 핵간 금속 원자쌍 거리)를 계산하기 위해 화학 연결성(chemical connectivity)의 공인된 규칙, "LACVP 기초 세트" 및 "B3LYP 함수 이론"을 이용할 수 있다. Jaguar™ 소프트웨어, Version 5.0 사용시에, 양이온성 금속-쌍 복합체의 구조는 출발점으로 적절한 원자 연결성을 갖는 구조를 사용함으로써 기하학적으로 최적화된다. 이어서, 기하학적으로 최적화된 구조의 원자 직교좌표로부터 상기 복합체의 금속쌍에 대한 금속-금속 원자간 거리(즉, "공간-통과 핵간 금속쌍 거리")를 측정할 수 있다. Jaguar™ 소프트웨어, Version 5.0 및 Jaguar 5.0 Operating Manual(2003년 1월)은 Schroedinger, L.L.C.(120 West 45th Street, 32nd Floor, New York, NY 10036)로부터 이용가능하다.
- [0205] 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자 및 제 2 금속 원자는 또한 에틸렌계 불포화 단량체의 중합동안 "협동성(cooperativity)"을 나타낼 수 있으며, 이때 협동성은 제 1 금속 원자가 에틸렌계 불포화 단량체가 중합되도록 제 2 금속 원자의 성능에 긍정적인 영향을 미치거나, 제 2 금속 원자가 에틸렌계 불포화 단량체가 중합되도록 제 1 금속 원자의 성능에 긍정적인 영향을 미치거나, 또는 이들 둘다를 나타내는 것을 의미한다. 따라

서, 이들의 구체에는 본 발명의 촉매 조성물 및 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 중합 시스템을 포함하며, 이때, 제 1 금속 원자 및 제 2 금속 원자는 에틸렌계 불포화 단량체의 촉매 중합중에 협동성을 나타낸다. 어떤 특정한 이론으로 제한하려는 의도없이, 금속 원자쌍의 두 금속이 협동성을 나타내는 경우, 이 협동성은 예를 들어, 상기 쌍의 한 금속이 상기 쌍의 다른 금속 또는 삽입되는 에틸렌계 불포화 단량체 또는 성장하는 임의의 중합체 사슬 부분의 전자성, 입체성 또는 다른 공간적인 환경, 또는 금속 원자쌍에 관련된 다른 것을 우호적으로 개질하는 형태를 취하는 것으로 판단된다. 특정 구체예에서, 단일 에틸렌계 불포화 단량체는 중합체에 도입되는 동안 금속 원자쌍에 의해 촉매화되는 삽입 중합에 의해 순차적으로 또는 동시에 금속 원자쌍의 각 멤버에 부착되거나 또는 이들에 연루될 수 있다.

[0206] "배위결합"은 제 1 금속 원자 M^1 의 "배위자리"와 제 1 리간드; 가교 부분(bridging moiety); 제 1 음이온성 하이드로카빌 래디칼; 제 1 불안정 리간드; 또는 금속 원자 M^2 중 임의의 하나와의 사이의 결합일 수 있다.

"배위결합"은 또한 제 2 금속 원자, M^2 의 "배위자리"와 제 2 리간드; 가교 부분; 제 2 음이온성 하이드로카빌 래디칼; 제 2 불안정 리간드; 또는 금속 원자 M^1 중 임의의 하나와의 사이의 결합일 수 있다. 배위결합 세트는 "양이온성 금속-쌍 복합체 식"(하기 참조)에서 결합의 위치를 나타내는 위치자 및 배위결합 수를 나타내는 아래첨자를 갖는 부호 "A"로 표시된다.

[0207] 용어 "리간드"는 유기금속 화학에서의 일반적인 의미를 갖는다. "리간드"는 하나 또는 그 이상의 "도너 사이트(donor site)"를 갖는 부분이며, 여기서 "도너 사이트"는 금속 원자쌍의 비점유(즉, 전자 부족) "배위자리"에 전자 밀도를 부여함으로써 금속 원자와 "배위결합"을 형성할 수 있는 전자가 풍부한 자리(예를 들어, 고립 전자쌍)이다. 리간드는 금속 원자의 "배위자리를 점유"하는 것으로 언급된다. 또한, 리간드는 금속 원자에 "배위결합"되는 것이라고 언급될 수 있다. 리간드와 금속 원자 사이에 하나 또는 그 이상의 배위결합이 존재하는 경우, 그러한 리간드 및 금속 원자는 모두 이들 배위결합의 각각에 "참여(participating)"한다고 언급된다.

[0208] "중성 전자 도너 리간드"는 폐쇄 셸 전자배열에서 금속 원자로부터 제거되는 경우(즉, 하나 또는 그 이상의 배위결합이 파괴되는 경우), 중성 전하를 갖는 임의의 리간드이다. 예를 들어, 트리페닐포스핀은 중성 전자 도너 리간드이다.

[0209] "모노덴테이트(monodentate) 리간드"는 단일의 "도너 사이트"를 갖는 리간드이다. 예를 들어, 트리페닐포스핀은 모노덴테이트 리간드이며, 그의 인 고립 전자쌍은 금속 원자에 배위가능한(즉, 배위자리를 차지하는) 도너 사이트이다.

[0210] "비덴테이트(bidentate) 리간드"는 두개의 도너 사이트를 갖는 리간드이다. 예를 들어, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄은 비덴테이트 리간드이다. 비덴테이트 리간드의 두 도너 사이트는 각각 동일한 금속 원자에 배위결합을 형성할 수 있다. 또한, 비덴테이트 리간드의 한 도너 사이트는 하나의 금속 원자에 배위결합을 형성할 수 있는 반면, 동일한 비덴테이트 리간드의 다른 도너 사이트는 다른 금속 원자에 배위결합을 형성할 수 있다.

[0211] "멀티덴테이트 리간드(multi-dentate ligand)"는 둘 또는 그 이상의 도너 사이트를 가지며, 이들 각각은 금속 원자에 배위결합될 수 있다. 예를 들어, 펜타메틸디에틸렌트리아민은 3개의 도너 사이트를 갖는 멀티덴테이트 리간드이다. 입체적 및 전자적 요소와 같은 대상이 허용하는 한, 멀티덴테이트 리간드의 각 도너 사이트는 동일한 금속 원자에 배위결합을 형성할 수 있다. 또한, 멀티덴테이트 리간드중 적어도 하나의 도너 사이트는 하나의 금속 원자에 배위결합을 형성할 수 있는 반면, 동일 멀티덴테이트 리간드의 적어도 하나의 다른 도너 사이트는 다른 금속 원자에 배위결합을 형성할 수 있고, 이들 2개의 금속 원자는 각각 하나 또는 그 이상의 금속-원자 쌍을 포함하는 복합체의 동일한 금속-원자 쌍 또는 두개의 상이한 금속-원자 쌍에 존재할 수 있다. "비덴테이트 리간드"는 "멀티덴테이트 리간드"의 특별한 경우이다.

[0212] 리간드의 모든 도너 사이트보다 적은 도너 사이트가 배위결합에 실제로 참여할 수 있다. 따라서, 임의의 리간드에 대해, 리간드의 "유효수의 도너 사이트"는 배위결합에 실제 참여하는 도너 사이트의 수와 같다. "유효 모노덴테이트 리간드"는 배위결합에 참여하는 총 하나의 도너 사이트를 갖는 리간드이다. 마찬가지로, 예를 들어, "유효 비덴테이트", "유효 트리덴테이트", "유효 테트라덴테이트", "유효 펜타덴테이트" 및 "유효 헥사덴테이트" 리간드는 각각 둘, 셋, 넷, 다섯 및 여섯개의 도너 사이트가 배위결합에 참여한다. 또 다른 예로, 펜타메틸디에틸렌트리아민은 도너 사이트로서 3개의 아민 고립 전자쌍을 가지며, 따라서 트리덴테이트 리간드이다. 상기 트리아민의 아민 고립 전자쌍중 단지 2개만이 금속 원자쌍중 하나의 금속 또는 2개의 금속

과 배위결합에 참여하는 경우, 트리아민은 금속 원자쌍에 대한 효과적인 비텐테이트일 수 있다. 이들 전자쌍 중 하나만이 금속과의 배위결합에 참여하면, 트리아민은 효과적인 모노텐테이트일 수 있다. 추가의 예로, 알릴 음이온은 그의 n^1 -알릴 형태에서 효과적인 모노텐테이트이며, n^3 -알릴 형태에서 효과적인 비텐테이트이다.

[0213] "제 1 리간드"는 금속 원자쌍의 금속 원자 M^1 과 하나 또는 그 이상의 배위 결합에 참여할 수 있으나, 동일한 금속 원자쌍의 금속 원자 M^2 와의 배위결합에 동시에 참여할 수는 없는 임의의 리간드일 수 있다.

[0214] "제 2 리간드"는 금속 원자쌍의 금속 원자 M^2 와 하나 또는 그 이상의 배위 결합에 참여할 수 있으나, 동일한 금속 원자쌍의 금속 원자 M^1 과의 배위결합에 동시에 참여할 수는 없는 임의의 리간드일 수 있다.

[0215] 본 발명의 "제 3 리간드"는 동일한 금속 원자쌍의 금속 원자 M^1 및 금속 원자 M^2 각각과의 적어도 하나의 배위 결합에 동시에 참여할 수 있는 임의의 리간드일 수 있다.

[0216] "불안정한(labile) 중성 전자 도너 리간드"는 금속 원자(예를 들어, M^1 또는 M^2)에 강하게 결합하지 않아 이로부터 용이하게 치환되는 임의의 중성 전자 도너 리간드이다. 용어 "불안정한 중성 전자 도너 리간드" 및 "불안정한 리간드"는 본원에서 상호 호환적으로 사용된다.

[0217] "제 1 불안정 리간드"는 금속 원자 M^1 과의 배위결합에 참여할 수 있으나 금속 원자 M^2 와의 배위결합에 동시에 참여할 수 없는 불안정한 리간드이다.

[0218] "제 2 불안정 리간드"는 금속 원자 M^2 와의 배위결합에 참여할 수 있으나 금속 원자 M^1 과의 배위결합에 동시에 참여할 수 없는 불안정한 리간드이다.

[0219] 음이온성 리간드는 패쇄 셸 전자 배열의 금속 원자(예를 들어, M^1 또는 M^2)로부터 제거되는 경우, 음전하(negative charge)를 갖는 임의의 리간드이다.

[0220] 본원에서 "쌍-커플링 부분"으로 상호 호환적으로 언급되는 "멀티-(금속쌍) 커플링 부분"은 단일 복합체의 적어도 두개의 금속 원자쌍 각각과 적어도 하나의 배위결합에 동시에 참여할 수 있는 임의의 멀티텐테이트 부분일 수 있다. "쌍-커플링 부분(pair-coupling moiety)"은 하나 또는 그 이상의 도너 사이트가 하나의 금속쌍과 배위결합에 참여하도록 하는 동시에 하나 또는 그 이상의 다른 도너 사이트가 다른 금속쌍과의 배위결합에 참여하도록 구속하는(예를 들어, 입체 구속, 전자 구속 또는 양자 모두) 멀티 도너 사이트를 포함한다. 특정 이론에 결부시킴이 없이, 동일한 쌍-커플링 부분과 하나 또는 그 이상의 배위결합에 동시에 참여할 수 있는 금속쌍의 수는 예를 들어, 쌍-커플링 부분의 입체적 구속(steric constraint); 쌍-커플링 부분의 도너 사이트의 전자적 구속(electronic constraint); 금속 원자쌍 사이의 동일한 복합체에 다수의 금속-원자쌍이 존재하는 경우 금속 원자 M^1 및 M^2 내의 전자 및 공간 특성; 각 금속 원자쌍의 금속 원자 M^1 또는 M^2 중 하나와 동시에 배위결합(들)에 참여하는 임의의 다른 제1 리간드, 제 2 리간드, 가교 부위(bridging moiety), 제 1 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼, 제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼, 제 1 불안정 리간드, 제 2 불안정 리간드 또는 이탈기의 입체 및 전자적 특성; 쌍-커플링 부분 대 금속쌍의 몰비; 및 도너 사이트의 접근 용이성(예를 들어, 쌍-커플링 부분은 일부 도너 사이트가 금속 원자쌍에 접근하지 못하도록 하는 다공성 중합체 구조일 수 있다)과 같은 사항에 의해 제어되는 것으로 판단된다. 또한, 단일 쌍-결합 부분에 배위결합 가능한 금속 원자쌍의 최대수는 쌍-결합 부분상의 도너 사이트 수와 같다. 그러나, 상술된 하나 또는 그 이상의 구속은 단일 쌍-결합 부분에 실제로 결합하는 금속 원자쌍의 수가 최대값보다 작은 값으로 제한되도록 개입할 수 있다. 또한, 단일 쌍-결합 부분은 단일 금속쌍의 금속 원자 M^1 및 M^2 중 하나 또는 둘 다와 다중 배위결합될 수 있다. 쌍-커플링 부분의 크기는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 쌍-커플링 부분은 도너 사이트를 갖는 거대망상 수지(하기 참조), 크라운 에테르 또는 다중 도너 사이트를 갖는 다른 거대-구조일 수 있다.

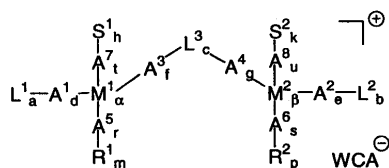
[0221] 복합체가 적어도 두개의 금속 원자쌍을 가지며, 상기한 바와 같은 구속력(constraint)으로 다중 금속 원자쌍에 배위결합이 이루어지면, "쌍-커플링 부분"은 본 발명에 따른 복합체의 둘 또는 그 이상의 금속 원자쌍과 배위결합에 참여할 수 있는 부분이다. 본 발명의 다음 복합체가 하나 또는 그 이상의 쌍-커플링 부분을 포함할 수 있다: 양이온성 금속-쌍 복합체; 및 완전(full)-(금속쌍) 전구체 복합체; 제 1 반(semi)-(금속쌍) 전구체 복합체; 및 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 포함하는 전구체 복합체. 둘 또는 그 이상의 금속 원자쌍

이 본 발명의 복합체에 존재하는 경우, 모든 금속 원자 M^1 은 동일할 수 있고(예를 들어, 모두 Ni일 수 있다.); 모든 금속 원자 M^2 는 동일할 수 있고; 금속 원자 M^1 은 쌍마다 다를 수 있고(예를 들어, 하나는 Ni이고 다른 것은 Pd); 금속 원자 M^2 는 쌍마다 다를 수 있다. 제 1 및 제 2 반-(금속쌍) 복합체의 경우, 금속 원자 M^1 또는 M^2 중 하나(둘 다는 아님)는 반-(금속쌍) 복합체의 각 쌍에 존재할 것이다. "쌍-커플링 부분"은 다음 중 임의의 것일 수 있다: 제 1 리간드, 제 2 리간드, 제 3 리간드, 제 1 불안정 리간드, 제 2 불안정 리간드, 제 1 하이드로카빌 래디칼, 제 2 하이드로카빌 래디칼 또는 이들의 조합.

[0222] "약배위 음이온(weakly coordinating anion: WCA)"은 양이온성 금속-쌍 복합체와 약한 정도로만 연결된 음이온이다. WCA는 중성 루이스 염기, 용매 또는 단량체로 치환되기에 충분히 불안정하다. 보다 구체적으로, WCA는 양이온성 금속-쌍 복합체에 안정화 음이온으로 작용하며, 중성 생성물을 형성하기에 충분한 전자밀도를 양이온성 금속-쌍 복합체에 전달하지 않는다. WCA는 비-산화성, 비-환원성 및 비-친핵성이라는 점에서 비교적 불활성이다.

[0223] "양이온성 금속-쌍 복합체"는 하기 "양이온성 금속-쌍 복합체식"("화학식 1")으로 나타내어지는 복합체이다:

[0224] 화학식 1



[0225]

[0226] 상기 양이온성 금속-쌍 복합체식에서, 부호 및 아래첨자는 다음과 같은 의미를 갖는다:

[0227] 부호 " M^1 " 및 " M^2 "는 각각 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자 및 금속 원자쌍의 제 2 금속 원자를 나타낸다. 양이온성 금속-쌍 화학식의 부호 " M^1_a "에서 아래첨자 " a "는 금속 원자 M^1 이 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍 ($a=1$)에 존재하는지 또는 존재하지 않는지($a=0$)의 여부를 나타낸다. 양이온성 금속-쌍 화학식의 부호 " M^2_β "에서 아래첨자 " β "는 금속 원자 M^2 가 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍 ($\beta=1$)에 존재하는지 또는 존재하지 않는지($\beta=0$)의 여부를 나타낸다. 금속 원자 M^1 및 M^2 는 모두 양이온성 금속-쌍 복합체의 임의의 금속 원자쌍에 존재하여야 하기 때문에, $a=\beta=1$ 의 관계로 존재한다.

[0228] 부호 " L^1 "은 "제 1 리간드 세트"를 나타내며, 여기에서 "제 1 리간드"는 금속 원자 M^1 에 배위결합되나, 금속 원자 M^2 에는 배위결합되지 않는 리간드이다. 상기 제 1 리간드 세트는 "세트 L^1 "이라 하기도 한다. " L^1_a "의 양이온성 금속쌍-복합체 식의 아래첨자 " a "는 정수 0 또는 1과 같다. " a " = 1인 경우, 세트 L^1 은 하나 또는 그 이상의 제 1 리간드를 포함한다. " a "=0인 경우, 세트 L^1 은 "존재하지 않는(empty)"다. 리간드 세트가 존재하지 않는 경우, 리간드 세트는 리간드를 포함하지 않는다. 예를 들어, " a "=0인 경우, 세트 L^1 은 제 1 리간드를 포함하지 않는다.

[0229] 부호 " L^2 "은 "제 2 리간드 세트"를 나타내며, 여기에서 "제 2 리간드"는 금속 원자 M^2 에 배위결합되나, 금속 원자 M^1 에는 배위결합되지 않는 리간드이다. 상기 제 2 리간드 세트는 "세트 L^2 "라 하기도 한다. " L^2_b "의 양이온성 금속쌍-복합체 식의 아래첨자 " b "는 0 또는 1과 같다. " b " = 1인 경우, 세트 L^2 은 하나 또는 그 이상의 제 2 리간드를 포함한다. " b "=0인 경우, 세트 L^2 은 "존재하지 않는다".

[0230] 부호 " L^3 "은 "가교 부분 세트"를 나타낸다. "가교 부분"은 동일한 금속 원자쌍의 금속 원자 M^1 및 금속 원자 M^2 모두에 배위 결합된 부분이다. 금속-금속 결합은 가교 부분의 특별한 경우이며, 여기서, 부분은 결합 자체이며, 금속-금속 결합의 두 금속 원자외의 다른 원자는 포함하지 않는다. 가교 부분 세트는 혼용적으로 "세트 L^3 "로 언급될 수 있다. " L^3_c "의 양이온성 금속쌍-복합체 식의 아래첨자 " c "는 양이온성 금속-쌍 복합체

식에서 1과 같으며, 이는 세트 L^3 가 하나 또는 그 이상의 가교 부분을 포함함을 나타낸다.

[0231] 부호 " R^1 "은 금속 원자 M^1 에 배위결합되나, 금속 원자 M^2 에는 배위결합되지 않는 "제 1 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트"를 나타낸다. "제 1 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트"는 "세트 R^1 "으로도 칭하여진다. 본 원에서, 용어 "제 1 하이드로카빌 래디칼"은 용어 "제 1 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼"과 상호 혼용적으로 사용된다. " R^1 "의 양이온성 금속쌍-복합체 식의 아래첨자 " m "은 0 또는 1이다. " m "=1 인 경우, 세트 R^1 은 하나 또는 그 이상의 제 1 하이드로카빌 래디칼을 포함한다. " m "=0 인 경우, 세트 R^1 은 존재하지 않는다.

[0232] 부호 " R^2 "은 금속 원자 M^2 에 배위결합되나, 금속 원자 M^1 에는 배위결합되지 않는 "제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트"를 나타낸다. "제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트"는 "세트 R^2 "로도 칭하여진다. 본 원에서, 용어 "제 2 하이드로카빌 래디칼"은 용어 "제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼"과 상호 호환적으로 사용된다. " R^2 "의 아래첨자 " p "는 0 또는 1이다. " p "=1 인 경우, 세트 R^2 은 하나 또는 그 이상의 제 2 하이드로카빌 래디칼을 포함한다. " p "=0 인 경우, 세트 R^2 은 존재하지 않는다. R^1 및 R^2 중 하나가 존재하지 않으면, 다른 세트는 $1 \leq m+p \leq 2$ 로 나타내어지는 적어도 하나의 하이드로카빌 래디칼을 반드시 함유하여야 한다.

[0233] 또한, 하이드로카빌 래디칼이 동일한 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자, M^1 및 제 2 금속 원자, M^2 각각의 적어도 하나의 배위결합에 동시에 참여할 수 있다. 본 원에서 이러한 경우를 "제 3 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼" 또는 "제 3 하이드로카빌 래디칼"이라 한다. 본 원에서 "제 3 하이드로카빌 래디칼"은 "가교 부분 (bridging moiety)", L^3 의 특별한 경우이다.

[0234] "음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼"(또는 상호 호환적으로 "하이드로카빌 래디칼")은 그의 폐쇄 셸 전자 배열에서 금속 원자(예를 들어, M^1 또는 M^2)로부터 제거되는 경우 음전하를 갖는 임의의 하이드로카빌 래디칼이다. 본 발명의 임의의 복합체에서, 제 1 하이드로카빌 래디칼 및 제 2 하이드로카빌 래디칼이 둘 다 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. 세트 R^1 이 복수개의 제 1 하이드로카빌 래디칼을 함유하는 경우, 이들 제 1 하이드로카빌 래디칼은 모두 동일하거나, 하나 또는 그 이상이 세트 R^1 의 적어도 하나의 다른 제 1 하이드로카빌 래디칼과 상이할 수 있다. 세트 R^2 가 복수개의 제 2 하이드로카빌 래디칼을 함유하는 경우, 이들 제 2 하이드로카빌 래디칼은 모두 동일하거나, 하나 또는 그 이상이 세트 R^2 의 적어도 하나의 다른 제 2 하이드로카빌 래디칼과 상이할 수 있다.

[0235] 부호 " S^1 "은 "제 1 불안정 리간드 세트"를 나타내며, 여기에서 "제 1 불안정 리간드"는 금속 원자 M^1 에 배위결합하나, 금속 원자 M^2 에는 배위결합하지 않는 불안정한 리간드이다. 제 1 불안정 리간드 세트는 "세트 S^1 "으로도 칭하여질 수 있다. " S^1 "의 양이온성 금속쌍-복합체 식의 아래첨자 " h "는 0 또는 1이다. " h "=1 인 경우, 세트 S^1 은 하나 또는 그 이상의 제 1 불안정 리간드를 포함한다. " h "=0 인 경우, 세트 S^1 은 "존재하지 않는다". 불안정한 리간드 세트가 존재하지 않으면, 불안정한 리간드 세트는 리간드를 포함하지 않는다. 예를 들어, " h "=0인 경우, 세트 S^1 은 존재하지 않는다. 세트 S^1 이 복수개의 제 1 불안정 리간드를 함유하는 경우, 제 1 불안정 리간드는 모두 동일하거나, 하나 또는 그 이상이 세트 S^1 의 적어도 하나의 다른 제 1 불안정 리간드와 상이할 수 있다.

[0236] 부호 " S^2 "은 "제 2 불안정 리간드 세트"를 나타내며, 여기서 "제 2 불안정 리간드"는 금속 원자 M^2 에 배위결합하나, 금속 원자 M^1 에는 배위결합하지 않는 불안정한 리간드이다. 제 2 불안정 리간드 세트는 "세트 S^2 "로도 칭하여질 수 있다. " S^2 "의 양이온성 금속쌍-복합체 식의 아래첨자 " k "는 0 또는 1이다. " k "=1 인 경우, 세트 S^2 은 하나 또는 그 이상의 제 2 불안정 리간드를 포함한다. " k "=0 인 경우, 세트 S^2 은 "존재하지 않는다".

세트 S^2 가 복수개의 제 2 불안정 리간드를 함유하는 경우, 제 2 불안정 리간드는 모두 동일하거나, 하나 또는 그 이상이 세트 S^2 의 적어도 하나의 다른 제 2 불안정 리간드와 상이할 수 있다. 이들이 둘 다 존재하는 본 발명의 임의의 양이온성 금속-쌍 복합체에서, 제 1 불안정 리간드 및 제 2 불안정 리간드는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0237] 불안정한 리간드는 또한 동일한 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자 M^1 및 제 2 금속 원자 M^2 각각과 적어도 하나의 배위결합에 동시에 참여할 수 있다. 이러한 경우를 본 원에서 "제 3 불안정 리간드"라 한다. "제 3 불안정 리간드"는 "가교 부분", L^3 의 특별한 경우이다.

[0238] 부호 " A^1 "은 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자, M^1 과 세트 L^1 의 임의의 제 1 리간드 간의 배위결합 세트를 나타낸다.

[0239] 부호 " A^2 "는 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍의 제 2 금속 원자, M^2 와 세트 L^2 의 임의의 제 2 리간드 간의 배위결합 세트를 나타낸다.

[0240] 부호 " A^3 "은 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자, M^1 과 세트 L^3 의 임의의 가교 부위 간의 배위결합 세트를 나타낸다.

[0241] 부호 " A^4 "은 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍의 제 2 금속 원자, M^2 와 세트 L^3 의 임의의 가교 부위 간의 배위결합 세트를 나타낸다.

[0242] 부호 " A^5 "는 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자, M^1 과 세트 R^1 의 임의의 제 1 하이드로 카빌 래디칼 간의 배위결합 세트를 나타낸다.

[0243] 부호 " A^6 "은 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍의 제 2 금속 원자, M^2 와 세트 R^2 의 임의의 제 2 하이드로 카빌 래디칼 간의 배위결합 세트를 나타낸다.

[0244] 부호 " A^7 "은 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자, M^1 과 세트 S^1 의 임의의 제 1 불안정 리간드 간의 배위결합 세트를 나타낸다.

[0245] 부호 " A^8 "은 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍의 제 2 금속 원자, M^2 와 세트 S^2 의 임의의 제 2 불안정 리간드 간의 배위결합 세트를 나타낸다.

[0246] 부호 "A"로 표시되는 임의의 배위 결합 세트는 "세트 A"로도 칭하여질 수 있다. 예를 들어, 부호 " A^1 "으로 나타내어지는 배위결합 세트는 "세트 A^1 "으로도 칭하여질 수 있다.

[0247] 세트 L^1 , L^2 , R^1 , R^2 , S^1 및 S^2 중 임의의 것이 존재하지 않으면, 이들 세트에 직접 관련된 임의의 배위결합을 나타내는 임의의 부호 "A"의 양이온 식의 아래첨자는 0일 것이다. 예를 들어, 세트 L^1 이 존재하지 않으면, " L_a^1 "의 "a"는 0이며, " A_d^1 "의 "d"도 또한 0이다. 임의의 양이온성 금속쌍-복합체 식의 아래첨자 "a", "b", "h", "k", "m" 및 "p"가 0이면, 상응하는 양이온 금속쌍-복합체 식의 아래첨자 "d", "e", "t", "u", "r" 및 "s"는 각각 0일 것이다. 이러한 관계는 또한 "전구체 복합체 식"(하기 참조)의 전구체 식의 아래첨자에 존재한다.

[0248] 임의의 세트 L^1 , L^2 , L^3 , R^1 , R^2 , S^1 및 S^2 가 점유(occupied)되면, 즉, 그의 세트의 적어도 한 멤버를 포함하면, 세트 멤버와 직접 관련된 임의의 배위결합을 나타내는 임의의 부호 "A"의 양이온성 금속쌍-복합체 식의 아래첨자는 적어도 1일 것이다. 즉, 점유된 임의의 세트 L^1 , L^2 , L^3 , R^1 , R^2 , S^1 및 S^2 에 대하여, 상응하는 양이온 금속쌍-복합체 식의 아래첨자 d, e, f, g, r, s, t 또는 u는 각각 적어도 1일 것이다. 예를 들어, "양이온성 금속-쌍 복합체"의 세트 L^1 이 점유되면, " L_a^1 "의 "a"는 1과 같고 " A_d^1 "의 "d"는 적어도 1이다. 또한, 임의의 세트 L^1 , L^2 , L^3 , R^1 , R^2 , S^1 및 S^2 가 점유되고, 이들 세트의 멤버(들)와 직접 관련되는 배위결합을 나타내는 부호 "A"의 양이온 금속쌍-복합체 식의 아래첨자가 적어도 2인 경우, 아래첨자로 나타내어지는 다수의 배위결합

은 모두 상기 세트의 한 멤버에 기인하거나, 그렇지 않으면 상기 세트의 복수개의 멤버에 기인한다. 예를 들어, " A_e^2 "의 "e"가 정수 3이면, 세트 L^2 는 하나, 둘 또는 세개의 제 2 리간드를 포함할 수 있다. 상기 예에서, 세트 L^2 는 다음과 같은 임의의 조합을 포함할 수 있다: 3개의 효과적인 모노덴테이트 제 2 리간드(상기 참조); 하나의 효과적인 모노덴테이트 제 2 리간드와 하나의 효과적인 비덴테이트 제 2 리간드; 또는 하나의 효과적인 트리덴테이트 제 2 리간드.

- [0249] "금속-금속" 결합이 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자, M^1 과 제 2 금속 원자, M^2 사이에 존재하는 경우, 금속-금속 결합의 존재는 양이온성 금속-쌍 복합체 식에서 아래첨자 "f"와 "g" 모두 1씩 증가하는 것으로 나타내어진다. 금속-금속 결합의 상기 특정 경우에서, 가교 부분에 원자가 존재하지 않기 때문에, 즉, 금속 원자 M^1 과 금속 원자 M^2 간 결합의 전자구름이 가교 부분이기 때문에, A^3 결합과 A^4 결합의 조합은 하나의 단일 결합을 나타낸다. 금속-금속 결합을 나타내는 아래첨자 "f" 및 "g" 모두가 1씩 증가하는 이와 같은 양상은 금속-금속 결합이 본 발명에 따른 "전구체 복합체"의 제 1 금속 원자, M^1 및 제 2 금속 원자, M^2 사이에 존재하는 경우(즉, 전구체 복합체가 완전-(금속쌍)전구체 복합체인 경우) 유지된다.
- [0250] "양이온성 금속쌍-복합체 식의 아래첨자"는 양의 정수 또는 0의 값을 갖는다. M^1 , M^2 및 양이온성 금속쌍-복합체 식에서 아래첨자는 다음과 같이 정의된다: a, b, h, k, m 및 p는 0 및 1중에서 선택되고; α , β 및 c는 각각 1이며; d, r 및 t는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고; f는 1, 2, 3, 4, 5 및 6중에서 선택되며; $1 \leq m+p \leq 2$ 이고; $d + f + r + t$ 의 합은 6이며; $e + g + s + u$ 의 합은 4, 5 또는 6이고;
- [0251] M^1 은 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 1 금속 원자를 나타내나;
- [0252] 단,
- [0253] $e + g + s + u$ 의 합이 4인 경우,
- [0254] M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0255] e, s 및 u는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되며;
- [0256] g는 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되고;
- [0257] $0 \leq d+e \leq 7$ 이며;
- [0258] $1 \leq r+s \leq 7$ 이고;
- [0259] $0 \leq t+u \leq 7$ 이며;
- [0260] $2 \leq f+g \leq 9$ 이고;
- [0261] $e + g + s + u$ 의 합이 5인 경우,
- [0262] M^2 는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0263] e, s 및 u는 각각 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되며;
- [0264] g는 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;
- [0265] $0 \leq d+e \leq 8$ 이고;
- [0266] $1 \leq r+s \leq 8$ 이며;
- [0267] $0 \leq t+u \leq 8$ 이고;
- [0268] $2 \leq f+g \leq 10$ 이거나;
- [0269] $e + g + s + u$ 의 합이 6인 경우,
- [0270] M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내

고;

[0271] e, s 및 u는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;

[0272] g는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되고;

[0273] $0 \leq d+e \leq 9$ 이고;

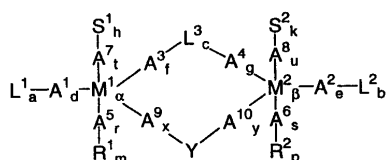
[0274] $1 \leq r+s \leq 9$ 이며;

[0275] $0 \leq t+u \leq 9$ 이고;

[0276] $2 \leq f+g \leq 11$ 이다.

[0277] "전구체 복합체"는 하기 "전구체 복합체 식(화학식 2)"의 복합체이다:

[0278] 화학식 2



[0279]

[0280] 상기 식에서,

[0281] "전구체 복합체 식"의 부호 " M^1 ", " M^2 ", " R^1 ", " R^2 ", " L^1 ", " L^2 ", " L^3 ", " S^1 " 및 " S^2 "는 각각 "양이온성 금속-쌍 복합체식"의 부호 M^1 , M^2 , R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , L^3 , S^1 및 S^2 와 동일한 의미를 갖는다.

[0282] "전구체 복합체 식"의 부호 " A^1 ", " A^2 ", " A^3 ", " A^4 ", " A^5 ", " A^6 ", " A^7 " 및 " A^8 "은 각각 "양이온성 금속-쌍 복합체식"의 부호 A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , A^6 , A^7 및 A^8 와 동일한 의미를 갖는다.

[0283] "양이온성 금속-쌍 복합체"의 적어도 하나의 금속 원자쌍의 M^1 및 M^2 가 둘다 항상 "양이온성 금속-쌍 복합체"에 존재하더라도, 상기 "전구체 복합체"의 적어도 하나의 금속 원자쌍의 한 멤버는 존재하지 않을 수 있다. 이러한 이유로, 전구체식의 아래첨자 " α " 및 " β "는 각각 "전구체 복합체식"에서 " M^1 " 및 " M^2 "에 첨부된다. 부호 " M^1_α "에서 전구체 식의 아래첨자 " α "는 금속 원자 M^1 이 전구체 복합체의 금속 원자쌍 ($\alpha=1$)에 존재하는지 또는 존재하지 않는지($\alpha=0$)의 여부를 나타낸다. 부호 " M^2_β "에서 전구체 식의 아래첨자 " β "는 금속 원자 M^2 가 전구체 복합체의 금속 원자쌍 ($\beta=1$)에 존재하는지 또는 존재하지 않는지($\beta=0$)의 여부를 나타낸다. 금속 원자 M^1 및 M^2 중 하나 또는 둘다가 전구체 복합체의 임의의 금속 원자쌍에 존재하여야 하기 때문에, $1 \leq \alpha + \beta \leq 2$ 인 관계가 성립한다. "전구체 복합체 아래첨자"는 양의 정수 또는 0의 값을 갖는다.

[0284] 부호 "Y"는 전구체 복합체의 이탈기를 나타낸다.

[0285] "이탈기"는 "활성제 성분"의 작용으로 본 발명의 전구체 복합체로부터 제거될 수 있는 부분이다.

[0286] 부호 " A^9 "는 전구체 복합체의 금속 원자쌍의 제 1 금속 원자, M^1 과 이탈기 Y 간의 배위결합 세트를 나타낸다.

[0287] 부호 " A^{10} "는 전구체 복합체의 금속 원자쌍의 제 2 금속 원자, M^2 와 이탈기 Y 간의 배위결합 세트를 나타낸다.

[0288] "활성제 성분"은 전구체 복합체의 금속 원자 M^1 ; 전구체 복합체의 금속 원자 M^2 ; 또는 전구체 복합체의 금속 원자 M^1 및 금속 원자 M^2 각각의 "배위자리"로부터 이탈기 Y를 제거할 수 있는 부분이다.

[0289] "완전-(금속-쌍) 전구체 복합체"는

[0290] M^1 이 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 1 금속 원자를 나타내고;

- [0291] M^2 및 전구체 식의 아래 첨자가 하기 정의를 가지는 전구체 복합체 식(화학식 2)의 전구체 복합체이다:
- [0292] $d + f + r + t + x = 6$ 이며;
- [0293] $e + g + s + u + y$ 의 합은 4, 5 또는 6이고;
- [0294] a , β 및 c 는 각각 1이며;
- [0295] a , b , h , k , m , p , x 및 y 는 각각 0 및 1 중에서 선택되고;
- [0296] d , r 및 t 는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;
- [0297] f 는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되고;
- [0298] $1 \leq m+p \leq 2$ 이며;
- [0299] $1 \leq x+y \leq 2$ 이나;
- [0300] 단,
- [0301] $e + g + s + u + y$ 의 합이 4인 경우,
- [0302] M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0303] e , s 및 u 는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되며;
- [0304] g 는 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되고;
- [0305] $0 \leq d+e \leq 6$ 이며;
- [0306] $1 \leq r+s \leq 7$ 이고;
- [0307] $0 \leq t+u \leq 6$ 이며;
- [0308] $2 \leq f+g \leq 8$ 이고;
- [0309] $e + g + s + u + y$ 의 합이 5인 경우,
- [0310] M^2 는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0311] e , s 및 u 는 각각 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되며;
- [0312] g 는 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;
- [0313] $0 \leq d+e \leq 7$ 이고;
- [0314] $1 \leq r+s \leq 8$ 이며;
- [0315] $0 \leq t+u \leq 7$ 이고;
- [0316] $2 \leq f+g \leq 9$ 이거나;
- [0317] $e + g + s + u + y$ 의 합이 6인 경우,
- [0318] M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0319] e , s 및 u 는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;
- [0320] g 는 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되고;
- [0321] $0 \leq d+e \leq 8$ 이고;
- [0322] $1 \leq r+s \leq 9$ 이며;
- [0323] $0 \leq t+u \leq 8$ 이고;

- [0324] $2 \leq f+g \leq 10$ 이다.
- [0325] "제 1 반-(금속-쌍) 전구체 복합체"는 M^1 , M^2 및 전구체 식의 아래 첨자가 하기 정의를 가지는 전구체 복합체 식(화학식 2)의 전구체 복합체이다:
- [0326] M^1 은 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 1 금속 원자를 나타내고;
- [0327] x는 1이며;
- [0328] β , b, c, k, p, e, f, g, s, u 및 y는 각각 0이고;
- [0329] a, h 및 m은 각각 0 및 1 중에서 선택되며;
- [0330] d, r 및 t는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;
- [0331] $d + f + r + t + x$ 는 6이나;
- [0332] β 가 1인 경우,
- [0333] y는 1이고;
- [0334] a, a, c, h, m, d, f, g, r, t 및 x는 각각 0이고;
- [0335] b, k 및 p는 각각 0 및 1 중에서 선택되며;
- [0336] $e + g + s + u + y$ 의 합은 4, 5 또는 6이나;
- [0337] 단,
- [0338] $e + g + s + u + y$ 의 합이 4인 경우,
- [0339] M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0340] e, s 및 u는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되고;
- [0341] $e + g + s + u + y$ 의 합이 5인 경우,
- [0342] M^2 는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0343] e, s 및 u는 각각 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되거나;
- [0344] $e + g + s + u + y$ 의 합이 6인 경우,
- [0345] M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;
- [0346] e, s 및 u는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택된다.
- [0347] "제 2 반-(금속-쌍) 전구체 복합체"는 M^1 , M^2 및 전구체 식의 아래 첨자가 하기 정의를 가지는 전구체 복합체 식(화학식 2)의 전구체 복합체이다:
- [0348] β 가 1인 경우,
- [0349] a, a, c, h, m, d, f, g, r, t, x 및 y는 각각 0이고;
- [0350] b, k 및 p는 각각 0 및 1 중에서 선택되며;
- [0351] $e + g + s + u + y$ 의 합은 4, 5 또는 6이나;
- [0352] 단,
- [0353] $e + g + s + u + y$ 의 합이 4인 경우,
- [0354] M^2 는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를

나타내고;

[0355] e는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되며;

[0356] s 및 u는 각각 0, 1, 2 및 3 중에서 선택되고;

[0357] e + g + s + u + y의 합이 5인 경우,

[0358] M^2 는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;

[0359] e는 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;

[0360] s 및 u는 각각 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되거나;

[0361] e + g + s + u + y의 합이 6인 경우,

[0362] M^2 는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 2 금속 원자를 나타내고;

[0363] e는 0, 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되며;

[0364] s 및 u는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

[0365] a가 1인 경우,

[0366] M^1 은 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간으로 구성된 그룹중에서 선택된 제 1 금속 원자를 나타내고;

[0367] β , c, k, p, e, f, g, s, u, x 및 y는 각각 0이고;

[0368] a, h 및 m은 각각 0 및 1 중에서 선택되며;

[0369] d는 0, 1, 2, 3, 4, 5 및 6 중에서 선택되고;

[0370] r 및 t는 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되며;

[0371] d + f + r + t + x의 합이 6이다.

[0372] 제 1 반-(금속-쌍) 전구체 복합체 및 제 2 반-(금속-쌍) 전구체 복합체가 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체의 제조 방법에서 양이온성 금속-쌍 복합체를 제조하기 위해 사용되는 경우, 제 1 반-(금속-쌍) 전구체 복합체 및 제 2 반-(금속-쌍) 전구체 복합체는 다음과 같은 방식으로 관련된다:

[0373] 제 1 반-(금속-쌍) 전구체 복합체의 "m"과 제 2 반-(금속-쌍) 전구체 복합체의 "p"의 합은 1 및 2중에서 선택되고;

[0374] 제 1 반-(금속-쌍) 복합체의 제 1 리간드중 적어도 하나 또는 제 2 반-(금속-쌍) 전구체 복합체의 제 2 리간드중 적어도 하나는 제 1 반-(금속-쌍) 전구체 복합체의 이탈기 Y에 의해 비워진(vacated) 금속 배위자리를 채울 수 있는 적어도 하나의 도너 사이트를 갖는다.

[0375] "치환 부분(replacement moiety)"은 다음중 임의의 것이 될 수 있는 어떤 부분이다: 제 1 리간드, 제 2 리간드, 제 1 하이드로카빌-함유 래디칼, 제 2 하이드로카빌-함유 래디칼, 제 1 불안정 리간드, 제 2 불안정 리간드 및 가교 부분. "치환 부분"은 완전-(금속-쌍) 전구체 복합체 또는 제 1 반-(금속-쌍) 전구체 복합체로부터 이탈기를 제거하는 중에 또는 제거후 이탈기를 치환시킬 수 있다.

[0376] 세트 L^3 의 "가교 부분"은 제 3 리간드, 불안정한 가교 리간드, 가교 음이온성 하이드로카빌 래디칼, 가교 반-불안정성(hemi-labile) 리간드 또는 금속-금속 결합일 수 있다.

[0377] 용어 "에틸렌계 불포화 단량체"는 하나 또는 그 이상의 탄소-탄소 이중결합을 가지며, 삽입 부가 중합가능한 분자를 말한다. 용어 "모노에틸렌계 불포화 단량체"는 삽입 부가 중합가능한 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 에틸렌계 불포화 단량체를 말한다. 용어 "다중 에틸렌계 불포화 단량체"는 삽입 부가 중합가능한 둘 또는 그 이상의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 에틸렌계 불포화 단량체를 말한다.

[0378] 용어 "비극성 올레핀 단량체"(또는 "비극성 올레핀")은 수소와 탄소원자만으로 구성되는 에틸렌계 불포화 단량체를 말한다. 본 발명의 비극성 올레핀 단량체는 "폴리(비극성 올레핀)" 또는 "폴리[(극성 올레핀)-co-(비

극성 올레핀)]을 형성하기 위해 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 중합될 수 있는 임의의 비극성 올레핀 단량체이다.

[0379] 용어 "극성 올레핀 단량체"(또는 "극성 올레핀")은 수소 또는 탄소이외의 적어도 하나의 다른 원자를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체를 말한다. 본 발명의 극성 올레핀 단량체는 "폴리(극성 올레핀)" 또는 "폴리[(극성 올레핀)-co-(비극성 올레핀)]을 형성하기 위해 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 중합될 수 있는 임의의 극성 올레핀 단량체이다.

[0380] 용어 "(메트)아크릴"은 "아크릴"과 "메타크릴" 둘다를 의미한다. 예를 들어, "부틸(메트)아크릴레이트"는 "부틸 아크릴레이트"와 "부틸 메타크릴레이트" 모두를 말한다. "(메트)아크릴" 타입의 단량체는 본 발명의 "극성 올레핀 단량체"의 일례이다.

[0381] "부가 중합체"는 부가 중합으로 제조될 수 있는 중합체이며, 폴리(비극성 올레핀), 폴리(극성 올레핀), "폴리[(극성 올레핀)-co-(비극성 올레핀)] 및 이들의 배합물로 구성된 그룹중에서 선택된다.

[0382] "폴리(비극성 올레핀)"은 중합 단위로 하나 또는 그 이상의 비극성 올레핀 단량체를 포함하는 중합체이다. 이와 같은 "폴리(비극성 올레핀)"은 단일중합체 또는 공중합체일 수 있으며, 이들 공중합체는 예를 들어, 랜덤(random), 교대(alternating) 또는 블록(block) 공중합체일 수 있다.

[0383] "폴리(극성 올레핀)"은 중합 단위로 하나 또는 그 이상의 극성 올레핀 단량체를 포함하는 중합체이다. 이와 같은 "폴리(극성 올레핀)"은 단일중합체 또는 공중합체일 수 있으며, 이들 공중합체는 예를 들어, 랜덤, 교대 또는 블록 공중합체일 수 있다.

[0384] "폴리[(극성 올레핀)-co-(비극성 올레핀)]"은 중합 단위로 하나 또는 그 이상의 비극성 올레핀 단량체 및 하나 또는 그 이상의 극성 올레핀 단량체를 포함하는 공중합체이며, 이들 공중합체는 예를 들어, 랜덤, 교대 또는 블록 공중합체일 수 있다. 본 발명의 부가 중합체는 폴리(비극성 올레핀), 폴리(극성 올레핀), 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)] 및 이들의 배합물로 구성된 그룹중에서 선택된다.

[0385] 하기 표현은 중합체 사슬 집단의 분자량, "중량평균 분자량" M_w 및 "수평균분자량" M_n 을 나타낸다. 이들은 다음과 같이 정의되며, 합은 모든 분포 성분에 대한 것이다:

$$M_w = \sum (W_i M_i) / \sum W_i = \sum (N_i M_i^2) / \sum N_i M_i$$

[0386] $M_n = \sum W_i / \sum (W_i / M_i) = \sum (N_i M_i) / \sum N_i$

[0387] 상기 식에서,

[0388] M_i 는 i 번째 분포 성분의 몰 질량이고,

[0389] W_i 는 i 번째 분포 성분의 중량이며;

[0390] N_i 는 i 번째 성분의 사슬 수이다.

[0391] M_w 및 M_n 은 전형적으로 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 MWD로부터 계산된다(실험부분 참조). " M_w/M_n "에 대한 값은 "MWD 다분산도(polydispersity)"로 언급된다.

[0392] 중합체 입자 집단에 대하여 측정되는 "평균입자 크기"는 측정방법(후술한 바와 같이 예를 들어, DCP 또는 BI-90)에 따라 다소 달라지나, 본 원에 또한 후술되는 "중량평균 입자 크기", " d_w "와 거의 비슷하거나 같다.

[0393] 본 원에서 용어 "입자크기 분포" 및 약성어 "PSD"는 상호 호환적으로 사용된다. 본 원에 사용된 "PSD 다분산도"는 본 발명의 다수의 중합체 입자에 대한 입자크기 분포에 대한 설명이다. PSD 다분산도는 다음식에 따라 중량평균 입자 크기, d_w 및 수평균 입자크기, d_n 으로부터 계산된다:

[0394] $PSD \text{ 다분산도} = (d_w/d_n)$

[0395] 상기 식에서,

$$d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$$

[0396] $d_w = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i$

- [0397] n_i 는 입자크기 d_i 를 갖는 입자 수이다.
- [0398] "단순분산(monodisperse)" 분포(본원에서, MWD 또는 PSD)는 정확하게 1의 다분산도를 갖는 분포를 말한다.
- [0399] "초임계 유체"("SCF")는 그의 임계 온도 및 임계 압력(즉, 그의 "임계점")을 초과하는 물질이다. 이산화탄소의 경우, 임계 온도는 31 °C이며, 임계 압력은 1070 psi이다. 임계점을 초과하는 유체는 추가적인 압축으로 액체를 형성하지 않는다(Chem. Rev., 1999, 99, pp. 565-602 참조).
- [0400] 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체의 각 금속 원자쌍은 부호 " M^1 "으로 나타내어지는 단일 "제 1 금속 원자"("금속 원자 M^1 ") 및 부호 " M^2 "로 나타내어지는 단일 "제 2 금속 원자"("금속 원자 M^2 ")를 포함한다. 양이온성 금속-쌍 복합체의 제 1 금속 원자는 다섯개(5)의 점유 배위자리를 가지며, 금속 원자는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간; 또는 철, 코발트 및 크롬으로 구성된 그룹중에서 선택된다. 양이온성 금속-쌍 복합체의 제 2 금속 원자는 또한 네개(4); 다섯개(5); 또는 여섯개(6)의 점유 배위자리를 가진다. 양이온성 금속-쌍 복합체의 제 2 금속 원자가 네개(4)의 점유 배위자리를 가지는 경우, 제 2 금속 원자는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간; 니켈, 팔라듐, 구리, 철 및 코발트; 또는 니켈 및 팔라듐으로 구성된 그룹중에서 선택된다. 양이온성 금속-쌍 복합체의 제 2 금속 원자가 다섯개(5)의 점유 배위자리를 가지는 경우, 제 2 금속 원자는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간; 또는 철, 코발트 및 크롬으로 구성된 그룹중에서 선택된다. 양이온성 금속-쌍 복합체의 제 2 금속 원자가 여섯개(6)의 점유 배위자리를 가지는 경우, 제 2 금속 원자는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간; 또는 구리, 철, 코발트 및 크롬으로 구성된 그룹중에서 선택된다.
- [0401] 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체는 본 발명의 전구체 복합체로부터 제조되기 때문에, 양이온 복합체가 하나 이상의 전구체 복합체로부터 제조되는 경우, 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자 M^1 및 M^2 는 각각 양이온성 금속-쌍 복합체의 금속 원자가 제조되는 전구체 복합체(들)의 임의의 금속 원자 M^1 및 M^2 와 동일할 것이다. 또한, 전구체 복합체가 완전-(금속쌍) 전구체 복합체"로부터 제조되는 경우, M^1 및 M^2 가 모두 전구체 복합체에 존재할 것이다. 전구체 복합체가 "제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체" 또는 "제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체"인 경우, 단일 금속 원자 M^1 또는 M^2 가 존재할 것이다. 따라서, 전구체 복합체의 제 1 금속 원자는 여섯개(6)의 점유 배위 자리를 가지며, 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간; 또는 구리, 철, 코발트 및 크롬으로 구성된 그룹중에서 선택된 금속 원자이다. 전구체 복합체의 제 2 금속 원자는 네개(4), 다섯개(5) 또는 여섯개(6)의 점유 배위 자리를 가질 수 있다. 전구체 복합체의 제 2 금속 원자가 네개(4)의 점유 배위자리를 가지는 경우, 제 2 금속 원자는 니켈, 팔라듐, 구리, 철, 코발트, 로듐, 크롬 및 망간; 니켈, 팔라듐, 구리, 철 및 코발트; 또는 니켈 및 팔라듐으로 구성된 그룹중에서 선택된다. 전구체 복합체의 제 2 금속 원자가 다섯개(5)의 점유 배위자리를 가지는 경우, 제 2 금속 원자는 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간; 또는 철, 코발트 및 크롬으로 구성된 그룹중에서 선택된다. 전구체 복합체의 제 2 금속 원자가 여섯개(6)의 점유 배위자리를 가지는 경우, 제 2 금속 원자는 구리, 철, 코발트, 루테튬, 로듐, 크롬 및 망간; 또는 구리, 철, 코발트 및 크롬으로 구성된 그룹중에서 선택된다.
- [0402] 전구체 복합체는 완전-(금속쌍) 전구체 복합체, 제 1 반-(금속쌍)전구체 복합체 또는 제 2 반-(금속 쌍)전구체 복합체일 수 있다. 제 1 금속 원자, M^1 및 제 2 금속 원자, M^2 는 모두 완전-(금속쌍) 전구체 복합체에 존재한다. 이와 달리, 단지 제 1 금속 원자, M^1 만이 제 1 반-(금속쌍)전구체 복합체에 존재하며, 제 2 금속 원자, M^2 만이 제 2 반-(금속쌍)전구체 복합체에 존재한다.
- [0403] 본 발명에 따른 촉매 조성물의 임의의 촉매 복합체에 존재하는 모든 M^1 -타입 금속 원자 및 M^2 -타입 금속 원자 총계를 기준으로 한 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체에 존재하는 제 1 금속 원자, M^1 및 제 2 금속 원자, M^2 의 합한 몰 퍼센트는 M^1 과 M^2 의 총몰을 기준으로 적어도 25, 적어도 50, 적어도 75, 적어도 90 또는 적어도 95; 및 100 이하; 99 이하; 또는 97 이하이다.
- [0404] 본 발명의 금속 원자쌍에 대한 "공간-통과 핵간 거리"는 적어도 1.5 옹스트롬($1\text{\AA}=0.0001$ 미크론), 적어도 2 \AA , 적어도 3 \AA 또는 적어도 4 \AA 이며; 20 \AA 이하, 15 \AA 이하, 10 \AA 이하 또는 6 \AA 이하이다.

- [0405] 임의의 모노덴테이트 또는 멀티덴테이트 리간드는 본 발명의 제 1 리간드 세트 L^1 또는 제 2 리간드 세트 L^2 일 수 있으나, 단 임의의 주어진 양이온성 금속-쌍 복합체 또는 전구체 복합체에서 리간드에 존재하는 구속(예를 들어, 전자, 입체 및 다른 공간적 구속)이 모노덴테이트 또는 멀티덴테이트 리간드가 금속-원자 쌍의 상응하는 금속 원자(리간드 세트 L^1 에 대해 M^1 ; 및 리간드 세트 L^2 에 대해 M^2)와의 적어도 하나의 배위결합에 참여하도록 하여야 한다.
- [0406] 세트 L^1 및 세트 L^2 모두가 동일한 양이온성 금속-쌍 복합체 또는 동일한 전구체 복합체에 존재하는 경우, 각각 이들 세트의 멤버인 제 1 및 제 2 리간드는 주어진 세트(즉, L^1 , L^2)내에서 동일하거나 상이한 리간드일 수 있으며, 세트 L^1 의 리간드는 세트 L^2 의 리간드와 동일하거나 상이할 수 있다. 제 1 리간드 및 제 2 리간드는 독립적으로, 다음의 비제한적인 리간드 타입중에서 선택되며, 이때 14, 15, 16 및 17족중에서 선택된 적어도 한 원자는 본 발명의 적어도 하나의 배위결합에 참여한다.
- [0407] 임의의 멀티덴테이트 리간드는 또한 본 발명의 제 3 리간드 세트 L^3 일 수 있으나, 단 임의의 특정 양이온성 금속-쌍 복합체 또는 완전-(금속쌍) 전구체 복합체에서 리간드에 대한 구속(예를 들어, 전자, 입체 및 다른 공간적 구속)이 멀티덴테이트 리간드가 복합체의 금속-원자 쌍의 각 금속과 적어도 하나의 배위결합에 동시에 참여하도록 하여야 한다.
- [0408] 마찬가지로, 본 원에 제공된 불안정한 리간드, 반-불안정한 리간드(hemi-labile ligand), 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼, 활성화제, 약배위 음이온, 희석제 및 단량체 타입뿐 아니라 특정 예는 설명하기 위해 주어진 것이며, 한정적이지 않다. 또한, 본 발명의 특정 양이온성 금속-쌍 복합체 또는 전구체 복합체의 금속 원자 쌍의 하나 또는 두개 모두의 금속 원자와 배위결합을 형성하는 주어진 불안정한 리간드, 반-불안정한 리간드 또는 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼의 성능은 불안정한 리간드, 반-불안정한 리간드 또는 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼에 존재하는 구속(예를 들어, 전자, 입체 및 다른 공간적 구속)에 따라 달라질 것이다.
- [0409] 모노- 및 멀티덴테이트 리간드가 본 원에서 구조적으로 또는 화학명으로 나타내어지는 경우, 아래첨자와 함께 또는 아래첨자 없이 대문자 "R"로 표기된 "R-그룹"으로 리간드상의 하나 또는 그 이상의 치환체를 지정하여 나타낼 수 있다. 유기금속 화학 및 일반화학 기술분야에서 통상적인 이와 같은 표기가 본 원에서 리간드의 치환체를 기술하기 위하여 포함된 것이긴 하지만, 이러한 "R-그룹" 표기가 본 발명의 양이온 복합체 또는 전구체 복합체 각각의 세트 R^1 및 세트 R^2 의 제 1 또는 제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼을 칭하는 것으로 이해되어서는 안된다. 마찬가지로, 본 원에서 사용된 임의의 R-그룹 표시는 예를 들어, 불안정한 리간드 치환체, 반-불안정한 리간드 치환체, 활성화제 치환체, 약배위 음이온의 치환체 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 치환체를 기술하기 위해 사용되며, 각각 본 발명의 세트 R^1 및 세트 R^2 의 제 1 또는 제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼 세트 R^1 및 세트 R^2 를 칭하는 것으로 이해되어서는 안된다.
- [0410] 대표적인 중성 전자 도너 리간드에는 아민, 피리딘, 유기인 함유 화합물, 및 식 $E(R_3)_3$ 의 아르신 및 스티빈이 포함되며, 여기에서 E는 아르센 또는 안티몬이고, R_3 는 수소, 선형 및 측쇄 C_1-C_{10} 알킬, C_5-C_{10} 사이클로알킬, 선형 및 측쇄 C_1-C_{10} 알콕시, 알릴, 선형 및 측쇄 C_2-C_{10} 알케닐, C_6-C_{12} 아릴, C_6-C_{12} 아릴옥시, C_6-C_{12} 아릴설퍼이드(예를 들어, PhS), C_7-C_{18} 아르알킬, 사이클릭 에테르 및 티오에테르, 트리(선형 및 측쇄 C_1-C_{10} 알킬)실릴, 트리(C_6-C_{12} 아릴)실릴, 트리(선형 및 측쇄 C_1-C_{10} 알콕시)실릴, 트리아릴옥시실릴, 트리(선형 및 측쇄 C_1-C_{10} 알킬)실록시 및 트리(C_6-C_{12} 아릴)실록시중에서 독립적으로 선택되며, 이들 치환체는 각각 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 할로알킬, C_1-C_5 알콕시, 할로젠 또는 이들 조합에 의해 임의로 치환될 수 있다.
- [0411] 대표적인 피리딘으로는 피리딘, 루티딘(2,3-; 2,4-; 2,5-; 2,6-; 3,4-; 및 3,5-치환), 피콜린(2-, 3- 또는 4-치환), 2,6-디-*t*-부틸피리딘 및 2,4-디-*t*-부틸피리딘이 포함된다.
- [0412] 대표적인 아르신으로는 트리페닐아르신, 트리에틸아르신 및 트리에톡시실릴아르신이 포함된다.
- [0413] 대표적인 스티빈으로는 트리페닐스티빈 및 트리티오페닐스티빈이 포함된다.
- [0414] 적합한 아민 리간드는 식 $N(R^4)_3$ 의 아민중에서 선택될 수 있으며, 여기에서 R^4 는 독립적으로, 수소, 선형 및

측쇄 C₁-C₂₀ 알킬, 선형 및 측쇄 C₁-C₂₀ 할로알킬, 치환 및 비치환된 C₃-C₂₀ 사이클로알킬, 치환 및 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴 및 치환 및 비치환된 C₇-C₁₈ 아르알킬을 나타낸다. 치환된 경우, 상기 사이클로알킬, 아릴 및 아르알 그룹은 일치환되거나 다치환될 수 있으며, 이때 치환체는 수소, 선형 및 측쇄 C₁-C₁₂ 알킬, 선형 및 측쇄 C₁-C₅ 할로알킬, 선형 및 측쇄 C₁-C₅ 알콕시, C₆-C₁₂ 아릴, 및 염소, 브롬 및 불소중에서 선택된 할로겐중에서 선택된다. 대표적인 아민으로는 에틸아민, 트리에틸아민, 디이소프로필아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디메틸-4-t-부틸아닐린, N,N-디메틸-4-t-옥틸아닐린 및 N,N-디메틸-4-헥사데실아닐린이 포함되나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0415] 유기인-함유 리간드로는 포스핀, 포스파이트, 포스포나이트, 포스포나이트 및 식 P(R3)g[X'(R3)h]3-g의 인 함유 화합물이 포함되며, 여기에서 X'는 산소, 질소 또는 실리콘이고, R3는 상기 정의한 바와 같으며, R3 치환체는 각각 서로 독립적이고, g는 0, 1, 2 또는 3이며, h는 1, 2 또는 3이고, X'가 실리콘 원자인 경우 h는 3이며, X'가 산소원자인 경우 h는 1이고, X'가 질소원자인 경우 h는 2이다. g가 0이고 X'가 산소인 경우, R3 중 임의의 2 또는 3개는 이들이 부착된 산소원자와 함께 사이클릭 부분을 형성할 수 있다. g가 3인 경우, R3 중 임의의 2개는 이들이 부착된 인 원자와 함께 포스파사이클(phosphacycle)을 나타낼 수 있다.

[0416] 예시적인 포스핀 리간드로는 트리메틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리(트리플루오로메틸페닐)포스핀, 알릴디페닐포스핀, 트리스(트리메틸실릴)포스핀 및 트리스(펜타플루오로페닐)포스핀이 포함되나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0417] 포스핀 리간드는 또한 수용성이며, 따라서 생성된 양이온성 금속-쌍 복합체를 수성 매질에 가용화시킬 수 있는 포스핀 화합물중에서 선택될 수 있다. 이러한 타입의 예시적인 포스핀으로는 4-(디페닐포스핀)벤조산, 소듐 2-(디사이클로헥실포스피노)에탄설포네이트 및 2-(디사이클로헥실포스피노)-N,N,N-트리메틸에탄아미늄 요오다이드와 같은 이온성 또는 이온화 가능한 치환된 포스핀이 포함되나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0418] 예시적인 포스파이트 리간드로는 트리에틸포스파이트, 디사이클로헥실포스파이트 및 트리(헥사플루오로이소프로필)포스파이트가 포함된다.

[0419] 예시적인 포스포나이트 리간드로는 메틸 디페닐포스포나이트 및 에틸 디페닐포스포나이트가 포함된다.

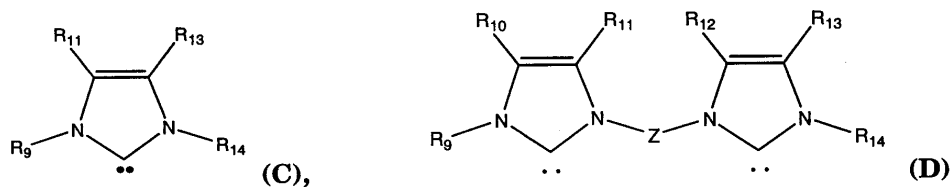
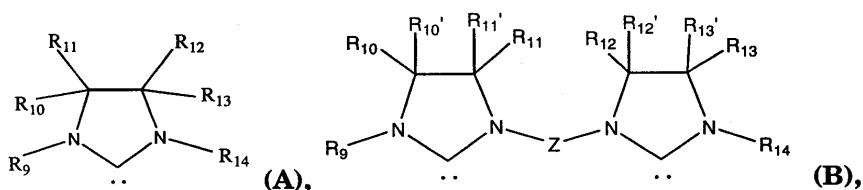
[0420] 예시적인 포스포나이트 리간드로는 디페닐 페닐포스포나이트 및 디에틸 페닐포스포나이트가 포함된다.

[0421] 본 발명의 멀티텐테이트 리간드로는 14, 15, 16 및 17족 원자중에서 선택된 동일하거나 상이한 도너 원자를 포함하는 멀티텐테이트 리간드를 포함한다. 14, 15, 16 및 17족 원자중에서 선택된 상기 도너 원자에 공유결합되는 치환체는 본 발명의 모노텐테이트 리간드의 14, 15, 16 및 17족 원자에 결합되는 임의의 것일 수 있다.

[0422] 본 발명의 예시적인 비텐테이트 포스핀 리간드로는 (R)-(+)-2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸 및 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄이 포함된다.

[0423] 본 발명에 유용한 추가의 중성 전자 리간드는 미국 특허 제 6,455,650에 개시되어 있는 것이다.

[0424] 본 발명에 사용하기에 적합한 N-헤테로사이클릭 카르벤 리간드는 하기 구조(A)-(D)중 하나의 구조를 갖는 포화되거나 불포화된 치환 및 비치환 이미다졸리딘을 포함한다.



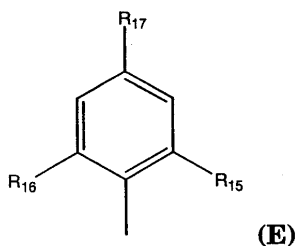
[0425]

- [0426] 상기 식에서,
- [0427] R_9 , R_{10} , $R_{10'}$, R_{11} , $R_{11'}$, R_{12} , $R_{12'}$, R_{13} , $R_{13'}$ 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_{20} 알킬, C_2 - C_{20} 알케닐, C_2 - C_{20} 알키닐, 아릴, C_1 - C_{20} 카복실레이트, C_1 - C_{20} 알콕시, C_2 - C_{20} 알케닐옥시, C_2 - C_{20} 알키닐옥시, 아릴옥시, C_2 - C_{20} 알콕시카보닐, C_1 - C_{20} 알킬티오, C_1 - C_{20} 알킬설포닐, C_1 - C_{20} 알킬설피닐 및 실릴중에서 선택된 치환되거나 비치환된 치환체이고;
- [0428] 연결 그룹 Z는 C_1 - C_{20} 알킬, 아릴, C_1 - C_{20} 카복실레이트, C_1 - C_{20} 알콕시, C_2 - C_{20} 알케닐옥시, C_2 - C_{20} 알키닐옥시, 아릴옥시, C_2 - C_{20} 알콕시카보닐, C_1 - C_{20} 알킬티오, C_1 - C_{20} 알킬설포닐, C_1 - C_{20} 알킬설피닐 및 실릴중에서 선택될 수 있다.
- [0429] 한 측면으로, R_9 , R_{10} , $R_{10'}$, R_{11} , $R_{11'}$, R_{12} , $R_{12'}$, R_{13} , $R_{13'}$ 및 R_{14} 치환체 그룹중 적어도 하나는 C_1 - C_{10} 알킬, C_1 - C_{10} 알콕시 및 아릴중에서 선택된 적어도 하나의 부분으로 치환되며, 이들은 각각 할로젠, C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕시 및 페닐중에서 선택된 적어도 하나의 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있다.
- [0430] 다른 측면으로, R_9 , R_{10} , $R_{10'}$, R_{11} , $R_{11'}$, R_{12} , $R_{12'}$, R_{13} , $R_{13'}$ 및 R_{14} 치환체 그룹중 적어도 하나는 또한 적어도 하나의 작용기를 포함한다. 이들 치환체 그룹에 사용하기에 적합한 작용기에는 예를 들어, 하이드록실, 티올, 알콜, 설포산, 포스핀, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아미드, 이미드, 이미도, 니트로, 카복실산, 디설파이드, 카보네이트, 이소시아네이트, 카보디이미드, 카보알콕시, 카바메이트, 아세탈, 케탈, 보로네이트, 시아노, 시아노히드린, 히드라진, 옥심, 히드라지드, 엔아민, 설포, 설파이드, 설페닐 및 할로젠이 포함된다.
- [0431] 또 다른 측면으로, R_{10} , $R_{10'}$, R_{11} , $R_{11'}$, R_{12} , $R_{12'}$, R_{13} , $R_{13'}$ 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 아르알킬 및 아릴중에서 독립적으로 선택되며, R_9 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬, C_1 - C_{10} 사이클로알킬, C_2 - C_{10} 알케닐, 아르알킬, 아릴중에서 선택된다.
- [0432] 다른 측면으로, R_{10} , $R_{10'}$, R_{11} , $R_{11'}$, R_{12} , $R_{12'}$, R_{13} , $R_{13'}$ 는 각각 독립적으로 수소이고, R_9 및 R_{14} 치환체는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환되며, 페닐, 비닐, 메틸, 이소프로필, t-부틸, 네오펜틸 및 벤질중에서 선택된다.
- [0433] 또 다른 측면으로, R_{10} , $R_{10'}$, R_{11} , $R_{11'}$, R_{12} , $R_{12'}$, R_{13} , $R_{13'}$ 는 각각 독립적으로 수소이고, R_9 및 R_{14} 치환체는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환되며, 페닐, 비닐, 메틸, 이소프로필, t-부틸, 네오펜틸 및 벤질중에서 선택되며; 여기에서 치환체 R_9 및 R_{14} 중 적어도 하나는 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕시, 페닐 및 작용기중에서 선택된 적어도 하나의 부분에 의해 치환된다. 본 발명의 상기 측면에 사용하기에 적합한 작용기로는 예를 들어 하이드록실, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아미드, 니트로, 카복실산, 디설파이드, 카보네이트, 이소시아네이트, 카보디이미드, 카보알콕시, 카바메이트 및 할로젠이 포함된다.
- [0434] 다른 측면으로, R_9 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 아릴이다.
- [0435] 다른 측면으로, R_9 , R_{10} , $R_{10'}$, R_{11} , $R_{11'}$, R_{12} , $R_{12'}$, R_{13} , $R_{13'}$ 및 R_{14} 는 결합하여 치환되거나 비치환된, 포화 또는 불포화 환 구조를 형성한다.
- [0436] 다른 측면으로, R_9 , R_{10} , $R_{10'}$, R_{11} , $R_{11'}$, R_{12} , $R_{12'}$, R_{13} , $R_{13'}$ 및 R_{14} 는 결합하여 치환되거나 비치환된 포화 또는 불포화 환 구조를 형성하며, 이때 환 구조는 수소, 메틸, 치환되거나 비치환된 아릴, 아르알킬, C_2 - C_{10} 알케닐, C_1 - C_{10} 사이클로알킬 및 C_1 - C_{10} 알킬중에서 선택된 치환체를 포함한다.
- [0437] 다른 측면으로, R_9 , R_{10} , $R_{10'}$, R_{11} , $R_{11'}$, R_{12} , $R_{12'}$, R_{13} , $R_{13'}$ 및 R_{14} 는 결합하여 치환되거나 비치환된 포화 또는 불포화 환 구조를 형성하며, 이때 환 구조는 알콕시, 아릴옥시, 하이드록실, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아미드, 니트로, 카복실산, 디설파이드, 카보네이트, 이소시아네이트, 카보디이미드, 카보알콕시, 카바메이트 및 할로젠중에서 선택된 작용기를 포함한다.
- [0438] 다른 측면으로, R_{10} , $R_{10'}$, R_{13} , 및 $R_{13'}$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 페닐이거나, 함께, C_1 - C_{10} 알킬, C_1 - C_{10} 알

콕시, 아릴, 및 하이드록실, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 니트로, 카복실산, 디설파이드, 카보네이트, 이소시아네이트, 카보디이미드, 카보알콕시, 카바메이트 및 할로겐 중에서 선택된 작용기중에서 선택된 적어도 한 부분에 의해 임의로 치환된 사이클로알킬 또는 아릴을 형성하고; R_9 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 알콕시, 아릴 또는 하이드록실, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 니트로, 카복실산, 디설파이드, 카보네이트, 이소시아네이트, 카보디이미드, 카보알콕시, 카바메이트 및 할로겐중에서 선택된 작용기에 의해 임의로 치환된 C_1-C_{10} 알킬 또는 아릴이다.

[0439] 다른 측면으로, R_{10} , $R_{10'}$, R_{14} , 및 $R_{14'}$ 는 모두 수소 또는 페닐이거나, 함께 사이클로알킬 그룹을 형성하며; R_{11} , $R_{11'}$, R_{12} 및 $R_{12'}$ 는 존재하는 경우, 각각 수소이며; R_9 및 R_{14} 는 각각 치환되거나 비치환된 아릴중에서 선택된다.

[0440] 다른 측면으로, R_9 및 R_{14} 는 독립적으로 구조(E)를 갖는다;



[0441]

[0442] 상기 식에서,

[0443] R_{15} , R_{16} 및 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{10} 알킬, C_1-C_{10} 알콕시, 아릴 또는 하이드록실, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 니트로, 카복실산, 디설파이드, 카보네이트, 이소시아네이트, 카보디이미드, 카보알콕시, 카바메이트 및 할로겐중에서 선택된 작용기이다.

[0444] 다른 측면으로, R_9 및 R_{14} 는 독립적으로 구조(E)를 가지며; 이때, R_{15} , R_{16} 및 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 하이드록시 및 할로겐중에서 선택된다.

[0445] 다른 측면으로, R_9 및 R_{14} 는 독립적으로 구조(E)를 가지며; R_{15} , R_{16} 및 R_{17} 은 각각 메틸이다.

[0446] 다른 측면으로, 결합 그룹 Z는 C_1-C_{10} 알킬, C_1-C_{10} 알콕시 및 아릴중에서 선택된 하나 또는 그 이상의 부분으로 치환될 수 있으며; 이들은 각각 할로겐, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 알콕시 및 페닐중에서 선택된 하나 또는 그 이상의 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있다.

[0447] 다른 측면으로, 결합 그룹 Z는 하나 또는 그 이상의 작용기를 추가로 포함할 수 있다. 결합 그룹 Z에 사용하기 적합한 작용기로는 예를 들어, 하이드록실, 티올, 알콜, 설폰산, 포스핀, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 이미드, 이미도, 니트로, 카복실산, 디설파이드, 카보네이트, 이소시아네이트, 카보디이미드, 카보알콕시, 카바메이트, 아세탈, 케탈, 보로네이트, 시아노, 시아노히드린, 히드라진, 옥심, 히드라지드, 엔아민, 설폰, 설파이드, 설페닐 및 할로겐이 포함된다.

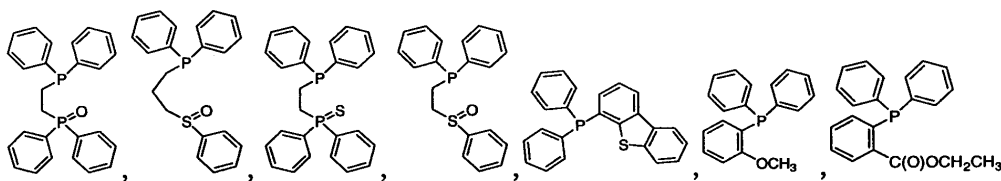
[0448] 가교 리간드로 적합한 추가의 부분으로는 메틸렌, 알킬렌, 할라이드 및 유사 할라이드가 포함된다. 메틸렌(즉, CR_2) 및 알킬렌(즉, $(CR_2)_n$, $n=1-24$)은 R-그룹을 가질 수 있으며, 이들은 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬 또는 측쇄 알킬, 단일 및 다중-환 아릴일 수 있다. 또한, 이들 메틸렌 및 알킬렌의 임의 탄소는 작용기에 의해 추가로 치환될 수 있다. 할라이드 및 유사 할라이드는 제 1 리간드, 제 2 리간드 또는 가교 부분일 수 있다. 적합한 할라이드로는 예를 들어, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드가 포함된다. 적합한 유사 할라이드로는 예를 들어, 시아나이드, 이소시아나이드, 알콕사이드, 티오알콕사이드, 아민 및 포스파이드가 포함된다. 하이드라이드는 또한 가교 부분일 수 있다.

[0449] 반-불안정한 리간드는 적어도 두개의 상이한 타입의 도너 사이트를 포함하며, 여기에서 적어도 하나의 도너 사이트는 본 발명의 제 1, 제 2 및 제 3 리간드의 도너 사이트와 같은 "안정한(non-labile) 도너 사이트"로 작용할 수 있으며, 적어도 하나의 도너 사이트는 본 발명의 제 1 및 제 2 불안정 리간드의 도너 사이트와 같이 "불안정한 도너 사이트"로 작용할 수 있다. 전형적으로, 불안정한 도너 사이트는 금속과의 배위결합으로

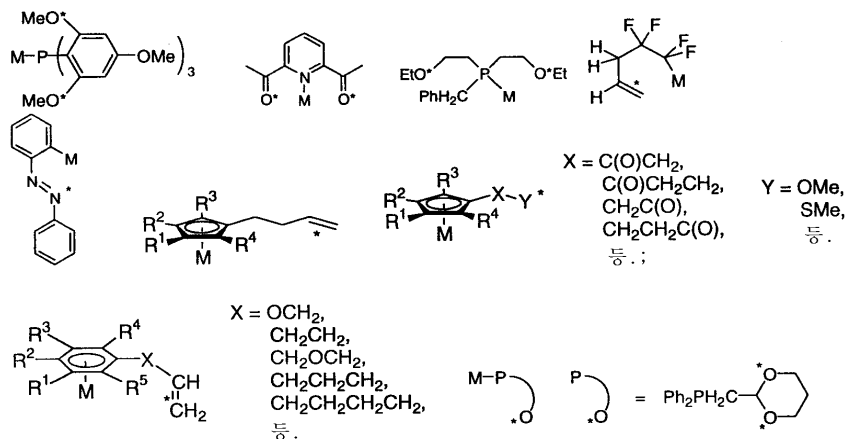
부터 예를 들어, 불안정한 리간드의 도너 사이트(예를 들어, 용매 분자) 및 에틸렌계 불포화 단량체로 용이하게 치환된다. 따라서, 반-불안정한 리간드의 불안정한 도너 사이트는 본 발명의 제 1, 제 2 및 제 3 리간드와 같은 강한 배위 리간드에 의해 용이하게 치환된다. 이와 달리, 안정한 도너 사이트는 금속과의 배위결합으로부터 치환이 어렵다. 따라서, 반-불안정한 리간드가 본 발명에 의한 양이온성 금속-쌍 복합체 또는 전구체 복합체의 금속쌍에 부착되는 경우, 임의의 양이온성 금속-쌍 복합체 식 또는 전구체 복합체식에 할당되는 아래첨자의 수식 체계는 다음과 같다: 반-불안정한 리간드가 금속 원자쌍의 단일 금속 원자에 결합되는 경우, 반-불안정한 리간드의 임의의 도너 사이트(불안정하거나 안정한)에 의해 형성되는 임의의 배위결합은 제 1 또는 제 2 리간드의 배위결합으로 취급될 것이며; 반-불안정한 리간드가 금속 원자쌍의 두 금속 원자에 결합되는 경우, 반-불안정한 리간드의 임의의 도너 사이트(불안정하거나 안정한)에 의해 형성되는 임의의 배위결합은 가교 부분의 배위결합으로 취급될 것이다.

[0450] 반-불안정한 리간드의 상세한 설명은 본 발명의 반불안정한 리간드가 개시된 Braunstein, P.; Naud, F. *Angew Chem, Int. Ed.* 2001, 40, 680; Slone, C.S.; Weinberger, D.A.; Mirkin, C.A. *Prog. Inorg. Chem.* 1999, 48, 233에서 찾아볼 수 있다.

[0451] 유기금속 화학 업자들은 본 발명의 반-불안정한 리간드가 임의의 반-불안정한 리간드일 수 있음을 인정할 것이다. 예시적인 목적으로, 비제한적인 반-불안정한 포스핀 리간드의 리스트가 개시된다. 다른 14, 15, 16 및 17족 원자 함유 리간드에 유사한 리스트가 존재한다. 반-불안정한 포스핀 리간드는 금속 원자와 약하게 복합화(complexing) 가능한 추가의 헤테로 원자 치환체(예를 들어, 산소 또는 황)를 함유하는 포스핀 리간드를 의미한다. 본 발명의 반불안정한 포스핀 리간드에 포함되는 것은 식 $P(R^{24})_2Q$ 로 나타내어지는 반불안정한 포스핀 리간드이며, 여기에서, R^{24} 는 선형 및 측쇄 (C_1 - C_{12})알킬, 사이클로알킬 및 (C_6 - C_{14})아릴 및 치환된 아릴을 나타내며, Q는 인, 산소 및 황중에서 선택된 헤테로 원자 및 이들의 조합을 포함하는 유기 부분을 나타낸다. Q 치환체의 예로는 -디벤조티오펜, 오르소-알콕시페닐-, 오르소-알콕시카보닐페닐-이 포함되나, 이들에만 제한되지 않으며, 여기에서 알콕시 그룹은 선형 또는 측쇄 (C_1 - C_5) 알콕시; $-(CH_2)_qS(=O)C_6H_5$, $-(CH_2)_qSC_6H_5$, $-(CH_2)_qP(=O)(C_6H_5)_2$, $-(CH_2)_qP(=S)(C_6H_5)_2$ 이며, 여기서 q는 2 또는 3이다. 상기 반리간드 종류에서 제외되는 리간드의 예는 강한 킬레이트 리간드(chelating ligands), 예를 들어, 디페닐포스피노에탄 및 디페닐포스피노프로판과 같은 디포스핀이다. 적합한 반불안정성 포스핀 리간드의 구체적인 예는 다음과 같다:



[0453] 하기에 안정한 도너 사이트를 통해 금속 원자 M에 배위된 반안정성 리간드를 나타내었다. 동일한 금속 원자 또는 다른 금속 원자에 약하게 결합할 수 있는 불안정한 도너 사이트는 별표로 표시하였다:



[0455] 본 발명의 가교 부분을 추가적으로 나타내는 리간드의 비제한적인 예를 표 1에 나타내었다. 이들 리간드 및 다른 적합한 가교 부위가 Gavrilova, A.L.; Bosnich, B. *Chem. Rev.* 2004, 104, 349에 개시되었다.

[0456] 표 1

[0457] 본 발명의 가교 부분의 예

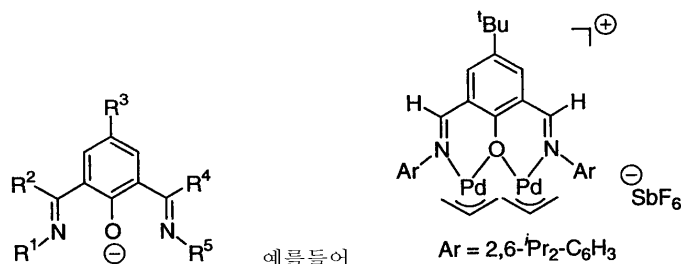
가교단위명	가교단위	금속결합모드
할라이드, 유사 할라이드	$\begin{array}{c} \ominus \\ X \end{array}$ $X = F, Cl, Br, I, NCO, NCS, N_3, \text{ 등}$	$\begin{array}{c} X \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$ $X = F, Cl, Br, I, NCO, NCS, N_3,$
메틸렌, (메틸렌) _n	$\begin{array}{c} R_{k1} \\ \\ \{C\}_n \\ \\ R_{k2} \end{array} \quad \begin{array}{c} \ominus \\ CH_2 \end{array}$ $n = 1, 2, 3, 4, \dots, 24$ $k = 1, \dots, n$	$\begin{array}{c} R_{k1} \\ \\ \{C\}_n \\ \\ R_{k2} \end{array}$ $n = 1, 2, 3, 4, \dots, 24$ $k = 1, \dots, n$
카복실레이트	$\begin{array}{c} R \\ \\ O \\ \\ O^- \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ O \\ \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$ syn,syn $\begin{array}{c} R \\ \\ O \\ \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$ syn,anti $\begin{array}{c} R \\ \\ O \\ \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$ anti,anti
포름아미디네이트	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1 - N - C - N - R^3 \\ \\ O^- \end{array}$	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1 - N - C - N - R^3 \\ \quad \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$ syn,syn
피라졸레이트	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1 - N - C - N - R^3 \\ \\ O^- \end{array}$	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1 - N - C - N - R^3 \\ \quad \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$
트리아졸레이트	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1 - N - C - N - R^3 \\ \\ O^- \end{array}$	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1 - N - C - N - R^3 \\ \quad \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$

[0458]

옥사디아졸	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ \\ N - N \end{array}$	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ \\ N - N \\ \quad \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$
트리아디아졸	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \\ \\ N - N \end{array}$	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \\ \\ N - N \\ \quad \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$
피리다진 및 프탈라진	$\begin{array}{c} R^2 \quad R^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^1 - N - C - N - R^4 \\ \quad \\ R^5 \quad R^6 \end{array}$	$\begin{array}{c} R^2 \quad R^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^1 - N - C - N - R^4 \\ \quad \\ R^5 \quad R^6 \\ \quad \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$
1,8-나프티리딘	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^3 \quad R^4 \\ \quad \\ R^5 \quad R^6 \end{array}$	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^3 \quad R^4 \\ \quad \\ R^5 \quad R^6 \\ \quad \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$
페놀레이트, 알콕사이드	$\begin{array}{c} R^2 \quad R^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^1 - C - R^4 \\ \\ O^- \end{array}$	$\begin{array}{c} R^2 \quad R^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^1 - C - R^4 \\ \\ O \\ \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$
티오펜올레이트	$\begin{array}{c} R^2 \quad R^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^1 - C - R^4 \\ \\ S^- \end{array}$	$\begin{array}{c} R^2 \quad R^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^1 - C - R^4 \\ \\ S \\ \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$
디설파이드	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S - S \end{array}$	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S - S \\ \quad \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$
포스파이드	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ P \\ \\ O^- \end{array}$	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ P \\ \quad \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$

[0459]

[0460] 가교 리간드의 추가의 예는 "NON"이다:



[0461]

[0462] 상기 식에서,

[0463] 양이온성 금속-쌍 복합체에 도시된 M^1 및 M^2 는 모두 팔라듐이다.

[0464] 임의의 모노텐데이트 또는 멀티텐데이트 불안정 리간드는 본 발명의 세트 S^1 의 제 1 불안정 리간드 또는 세트 S^2 의 제 2 리간드일 수 있으나, 단 임의의 주어진 양이온성 금속-쌍 복합체 또는 전구체 복합체에서 불안정한 리간드는 모노텐데이트 또는 멀티텐데이트 리간드가 금속-원자 쌍의 상응하는 금속 원자(불안정한 리간드 세트 S^1 에 대하여는 M^1 ; 및 불안정한 리간드 세트 S^2 에 대하여는 M^2)와 적어도 하나의 배위결합에 참여하도록 하는 구속(예를 들어, 전자, 입체 및 다른 공간적 구속)을 제공하여야 한다. 또한, 임의의 멀티텐데이트 불안정 리간드는 금속 원자쌍중 각 금속 원자의 적어도 한 배위결합에 동시에 참여할 수 있다. 이와 같은 경우에, 불안정한 리간드는 가교 부위로 작용하며, 따라서 임의의 양이온성 금속-쌍 복합체식 또는 전구체 복합체 식에 할당되는 아래첨자에 대한 수식 체계는 다음과 같다: 불안정한 리간드가 금속 원자쌍의 두 금속 원자에 결합되는 경우, 불안정한 리간드의 불안정한 도너 사이트에 의해 형성되는 임의의 배위결합은 가교 부분(즉, 세트 L^3 의)의 배위결합으로 취급될 것이다.

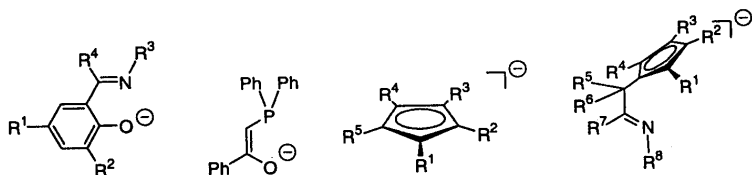
[0465] 본 발명의 불안정한 중성 전자 도너 리간드의 비제한적인 리스트로는 메틸렌 클로라이드, CHCl_3 , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 아크릴로니트릴, 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 벤젠, 클로로벤젠 및 극성 단량체와 같은 용매 뿐만 아니라, 배위결합을 형성하도록 금속 원자 배위자리에 전자밀도를 부여할 수 있는 희석제 리트스에서 기재되어 있는 임의의 다른 희석제가 포함된다. 또한, 예를 들어, 디옥산, 크라운 에테르, 다른 폴리에테르 및 사이클로텍스트린과 같은 분자는 금속 원자쌍의 금속 원자사이에 가교를 형성할 수 있는 불안정한 리간드의 예이며, 이때 전자, 입체 및 특정 구속이 금속 원자쌍 사이 또는 그중에 존재한다. 유기금속 화학 업자들은 불안정한 리간드가 금속 원자쌍의 하나 또는 두개의 금속 원자와 배위결합에 참여할 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 불안정한 리간드는 일부의 경우에 본 발명의 임의의 양이온성 금속-쌍 복합체 또는 전구체 복합체를 둘러쌀 수 있는 용매화 구면(solvation sphere)의 일부로 좀 더 느슨하게 결합할(associate)할 수 있다. 업계의 통상의 실시예에 따라, 용매화 구면의 좀 더 느슨하게 결합된 분자는 양이온성 금속-쌍 복합체식 또는 전구체 복합체식에 명확하게 표시되지 않았다.

[0466] R^1 은 본 발명의 전구체 복합체, 제 1 반-(금속쌍) 및 양이온성 금속-쌍 복합체 식에서 나타나는 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼이다. R^2 는 본 발명의 제 2 반-(금속쌍), 양이온성 금속-쌍 복합체 및 임의로 전구체 복합체에 대한 식에서 나타나는 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼이다. R^1 및 R^2 모두가 동일한 전구체 복합체 또는 동일한 양이온성 금속-쌍 복합체에 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. R^1 및 R^2 는 다음의 비제한적인 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼의 종류 및 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼의 특정 예중에서 독립적으로 선택될 수 있다.

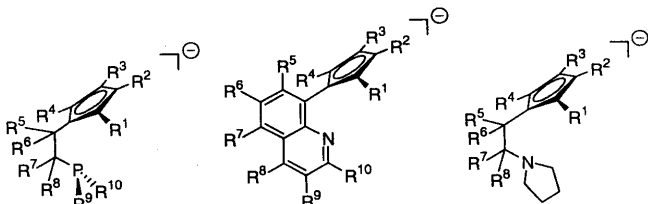
[0467] 제 1 및 제 2 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼로는 수소; 각각 바람직하게는 선형 또는 측쇄 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬, 선형 또는 측쇄 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 할로알킬, 선형 또는 측쇄 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 알케닐 및 할로알케닐, 할로젠, 황, 산소, 질소, 인, 및 선형 또는 측쇄 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬, 선형 또는 측쇄 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 할로알킬 및 할로젠으로 임의로 치환된 페닐중에서 선택된 하이드로카빌 함유 및/또는 헤테로 원자 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있는 선형 및 측쇄 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 사이클로알킬, 선형 및 측쇄 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알케닐, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ 사이클로알케닐, 알릴 및 메틸릴 리간드, 크로틸 리

간드, 또는 이들의 정준형(canonical form), C₆-C₃₀ 아릴, C₆-C₃₀ 헤테로 원자 함유 아릴, 및 C₇-C₃₀ 아르알킬이 포함하나, 이들에만 한정되지 않는다. R¹ 및 R²는 또한 식 R"C(O)O, R"C(O), CHC(O)R", R"C(O)S, R"C(S)O, R"C(S)S, R"O 및 R"N의 음이온 함유 리간드를 나타낸다.

[0468] 음이온 리간드의 추가의 대표적인 예는 다음과 같다:



[0469]



[0470]

[0471] 상기 식에서,

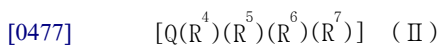
[0472] 각종 R-그룹은 C₁-C₁₂ 선형, 측쇄 또는 사이클릭 및 폴리사이클릭 알킬; 아릴 또는 폴리사이클릭 아릴; 또는 작용기일 수 있으며, 상기 알킬 및 아릴 그룹은 작용기에 의해 추가로 치환될 수 있다.

[0473] "이탈기(Y)"는 활성제 성분의 작용으로 본 발명의 전구체 복합체로부터 제거될 수 있다. 이탈기(예를 들어, 할라이드 또는 유사 할라이드)는 완전-(금속쌍)전구체 복합체의 금속쌍의 두 금속 또는 단일 금속에 결합될 수 있거나, 반-(금속쌍) 전구체 복합체의 단일 금속 원자에 결합될 수 있다.

[0474] 음이온성 하이드로카빌 함유 래디칼의 추가의 예가 미국 특허 제 6,455,650호; R.G. Guy 및 B.L. Shaw에 의한 Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 4, Academic Press Inc., New York, 1962; J. Birmingham, E. de Boer, M.L.H. Green, R.B. King, R. Koester, P.L.I. Nagy, G.N. Schrauzer, Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 2, Academic Press Inc., New York, 1964; W.T. Dent, R. Long and A.J. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1964) 1585; 및 H.C. Volger, Rec. Trav. Chim. Pay Bas, 88 (1969) 225에 개시되어 있다.

[0475] "WCA"는 "약배위 음이온"이다. 약배위 음이온은 양이온성 금속-쌍 복합체에 단지 약하게 배위되는 음이온이다. WCA는 중성 루이스 염기, 용매 또는 단량체에 의해 치환되기에 충분할 정도로 불안정하다. 보다 상세하게, WCA는 양이온성 금속-쌍 복합체에 대한 안정화 음이온으로 작용하며, 중성 생성물을 형성하도록 양이온성 금속-쌍 복합체로 이동하지 않는다. WCA는 비-산화성, 비-환원성 및 비-친핵성이라는 점에서 비교적 비활성이다.

[0476] 약배위 음이온은 예를 들어, 보레이트 및 알루미늄에이트, 보레이토벤젠 음이온, 카보란(carborane) 할로카보란 음이온, 안티몬 할라이드 음이온(예를 들어, SbF₆), 인 할라이드 음이온(예를 들어, PF₆), 및 보론 할라이드 음이온(예를 들어, BF₄)중에서 선택될 수 있다. 보레이트 및 알루미늄에이트 약배위 음이온은 하기 식 II 및 III으로 나타내어진다:



[0479] 상기 식에서,

[0480] 구조 (II)에서, 붕소 또는 알루미늄이고,

[0481] R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 불소, 선형 및 측쇄 C₁-C₁₀ 알킬, 선형 및 측쇄 C₁-C₁₀ 알콕시, 선형 및 측쇄 C₃-C₅ 할로알케닐, 선형 및 측쇄 C₃-C₁₂ 트리알킬실록시, C₁₈-C₃₆ 트리아릴실록시, 치환 및 비치환 C₆-C₃₀ 아릴 및

치환 및 비치환 C_6-C_{30} 아릴옥시 그룹을 나타내며, 여기에서 R^4-R^7 은 모두 동시에 알콕시 또는 아릴옥시 그룹일 수 없다.

[0482]

치환된 아릴 그룹이 일치환 또는 다치환될 수 있는 경우, 치환체는 독립적으로 선형 및 측쇄 C_1-C_5 알킬, 선형 및 측쇄 C_1-C_5 할로알킬, 선형 및 측쇄 C_1-C_5 알콕시, 선형 및 측쇄 C_1-C_5 할로알콕시, 선형 및 측쇄 C_1-C_{12} 트리아릴실릴, C_6-C_{18} 트리아릴실릴 및 염소, 브롬 및 불소, 바람직하게는 불소로부터 선택된 할로겐중에서 선택된다. 구조식 (II)의 대표적인 보레이트 음이온으로는 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)보레이트, 테트라키스(2-플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3-플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(4-플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3,5-디플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3,4,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레이트, 메틸트리스(퍼플루오로페닐)보레이트, 에틸트리스(퍼플루오로페닐)보레이트, 페닐트리스(퍼플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(1,2,2-트리플루오로에틸레닐)보레이트, 테트라키스(4-트리-*i*-프로필실릴테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(4-디메틸-*t*-부틸실릴테트라플루오로페닐)보레이트, (트리페닐실록시)트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, (옥틸옥시)트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라키스[3,5-비스[1-메톡시-2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로메틸)에틸]페닐]보레이트, 테트라키스[3-[1-메톡시-2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로메틸)에틸]-5-(트리플루오로메틸)페닐]보레이트 및 테트라키스[3-[2,2,2-트리플루오로-1-(2,2,2-트리플루오로에톡시)-1-(트리플루오로메틸)에틸]-5-(트리플루오로메틸)페닐]보레이트가 포함되나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0483]

구조 (II)의 대표적인 알루미늄네이트 음이온으로는 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄네이트, 트리스(퍼플루오로비페닐)플루오로알루미늄네이트, (옥틸옥시)트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄네이트, 테트라키스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)알루미늄네이트 및 메틸트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄네이트가 포함되나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0484]

구조 (III)에서, Q는 붕소 또는 알루미늄이며, R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 은 독립적으로 선형 및 측쇄 C_1-C_{10} 알킬, 선형 및 측쇄 C_1-C_{10} 할로알킬, C_2-C_{10} 할로알케닐, 치환 및 비치환 C_6-C_{30} 아릴, 및 치환 및 비치환 C_7-C_{30} 아르알킬 그룹을 나타내나, 단 R^8 내지 R^{11} 중 적어도 3개는 할로겐 함유 치환체를 함유하여야 한다. 치환된 아릴 그룹 및 아르알킬 그룹이 일치환 또는 다치환될 수 있는 경우, 치환체는 선형 및 측쇄 C_1-C_5 알킬, 선형 및 측쇄 C_1-C_5 할로알킬, 선형 및 측쇄 C_1-C_5 알콕시, 선형 및 측쇄 C_1-C_{10} 할로알콕시 및 염소, 브롬 및 불소, 바람직하게는 불소로부터 선택된 할로겐중에서 선택된다. 그룹 OR^8 및 OR^9 는 함께 $--O--R^{12}$ $--O--$ 로 나타내어지는 킬레이트 치환체를 형성하며, 이때 산소원자는 Q에 결합되며, R^{12} 는 치환 및 비치환 C_6-C_{30} 아릴 및 치환 및 비치환 C_7-C_{30} 아르알킬중에서 선택된 2가 래디칼이다. 바람직하게, 산소 원자는 직접 또는 알킬 그룹을 통해 오르소 또는 메타 위치에서 방향족 환에 결합된다. 치환된 아릴 또는 아르알킬 그룹이 일치환 또는 다치환될 수 있는 경우, 치환체는 선형 및 측쇄 C_1-C_5 알킬, 선형 및 측쇄 C_1-C_5 할로알킬, 선형 및 측쇄 C_1-C_5 알콕시, 선형 및 측쇄 C_1-C_{10} 할로알콕시 및 염소, 브롬 및 불소, 바람직하게는 불소로부터 선택된 할로겐중에서 선택된다.

[0485]

구조 (III)의 대표적인 보레이트 및 알루미늄네이트 음이온으로는 다음의 것이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다:

[0486]

$[B(OC(CF_3)_3)_4]^-$, $[B(OC(CF_3)_2(CH_3))_4]^-$, $[B(OC(CF_3)_2H)_4]^-$, $[B(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2Ph)_4]^-$, $[B(OCH_2(CF_3)_2)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-i-Pr)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-t-부틸)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-SiMe_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-Si-i-Pr_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,6-(CF_3)_2-4-Si-i-Pr_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,4,6-(CF_3)_3)_4]^-$ 및 $[Al(OC(CF_3)_2C_6F_5)_4]^-$.

- [0487] 대표적인 보레이토벤젠 음이온으로는 [1,4-디하이드로-4-메틸-1-(펜타플루오로페닐)]-2-보레이트, 4-(1,1-디메틸)-1,2-디하이드로-1-(펜타플루오로페닐)-2-보레이트, 1-플루오로-1,2-디하이드로-4-(펜타플루오로페닐)-2-보레이트 및 1-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]-1,2-디하이드로-4-(펜타플루오로페닐)-2-보레이트가 포함되나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0488] 약배위 음이온으로 유용한 카보란 및 할로카보란 음이온으로는 다음의 것이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다:
- [0489] $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$, $1\text{-C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $1\text{-Ph}_3\text{SiCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $1\text{-CF}_3\text{CB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $12\text{-BrCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $12\text{-BrCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $7,12\text{-Br}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}^-$, $12\text{-ClCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $7,12\text{-Cl}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}^-$, $1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}^-$, $1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}^-$, $1\text{-CF}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}^-$, $12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}^-$, $7,12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_{12}^-$, $7,9,12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$, $6\text{-CB}_9\text{H}_9\text{F}^-$, $6,8\text{-CB}_9\text{H}_8\text{F}_2^-$, $6,7,8\text{-CB}_9\text{H}_7\text{F}_3^-$, $6,7,8,9\text{-CB}_9\text{H}_6\text{F}_4^-$, $2,6,7,8,9\text{-CB}_9\text{H}_5\text{F}_5^-$, $\text{CB}_9\text{H}_5\text{Br}_5^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{I}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$, $6,7,9,10,11,12\text{-CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6^-$, $2,6,7,8,9,10\text{-CB}_9\text{H}_5\text{F}_5^-$, $1\text{-H-CB}_9\text{F}_9^-$, $12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5)^-$, $1\text{-C}_6\text{F}_5\text{-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}^-$, $\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^-$, $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{C}_4\text{H}_9)_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{C}_6\text{H}_{13})_{12}^-$, $\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2^-$, $\text{Co}(\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2^-$ 및 도데카하이드로-1-카바도데카보레이트가 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. 본 발명의 약배위 음이온은 또한 미국 특허 제 6,455,650에 개시되어 있는 임의의 것들을 포함한다.
- [0490] 본 발명의 "활성제 성분"을 예시하나 한정적이지 않은 예가 Chen 및 Marks에 의한 Chem. Rev., 100, 1391-1434, 2000, Coates에 의한 Chem. Rev., 100, 1223-1252, 2000, Resconi 등에 의한 Chem. Rev., 100, 1253-1346, 2000, Fink 등에 의한 Chem. Rev., 100, 1377-1390, 2000, Alt 및 Koepl에 의한 Chem. Rev., 100, 1205-1222, 2000 및 Hlatky에 의한 Chem. Rev., 100, 1347-1376, 2000과 같은 간행물에 개시되어 있으며, 이들은 본 발명에 따라 유용하게 사용된다. 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체 제조에 유용한 활성제 성분은 예를 들어, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}((\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$, AlCl_3 와 같은 알루미늄 알킬; 메틸알루미늄옥산(MAO), 개질된 메틸 알루미늄옥산(MMAO), 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산, 헥틸알루미늄옥산 및 메틸부틸알루미늄옥산과 같은 알루미늄옥산; 및 이들의 조합물을 포함한다. 활성제 성분의 화학양론 및 비화학양론적 양이 모두 본 발명에 유용하게 사용된다. 양이온성 금속-쌍 복합체를 제조하는 경우 이들 각 화학구조 및 활성을 기초로 하여 화학적 및 구조적으로 유용한 알루미늄 화합물 뿐만 아니라 13족 원소의 다른 활성제 성분을 당업자들이 알 수 있을 것이다.
- [0491] 활성제 성분은 또한 하이드록시알루미늄옥산을 포함한다. 하이드록시알루미늄옥산 및 그의 제조 방법은 US-A-6,160,145호에 개시되었다. 하이드록시알루미늄옥산은 그의 알루미늄 원자중 적어도 하나에 결합된 하이드록실 그룹을 갖는다.
- [0492] 하이드록시알루미늄옥산 반응물 형성에 사용되는 알킬 알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄 이외의 임의의 적합한 알킬 알루미늄 화합물일 수 있다. 따라서, 적어도 하나의 알킬 그룹은 둘 또는 그 이상의 탄소원자를 갖는다. 바람직하게, 알킬 알루미늄 화합물에서 각 알킬 그룹은 적어도 2개의 탄소원자를 갖는다. 보다 바람직하게, 각 알킬 그룹은 2 내지 약 24개의 탄소원자, 보다 바람직하게는 2 내지 약 16개의 탄소원자를 갖는다. 가장 바람직한 것은 알킬 그룹이 각각 2 내지 약 9개의 탄소원자를 갖는 것이다. 상기 알킬 그룹은 사이클릭(예를 들어, 사이클로알킬, 알킬-치환된 사이클로알킬 또는 사이클로알킬-치환된 알킬 그룹) 또는 비사이클릭의 선형 또는 측쇄 알킬 그룹일 수 있다. 바람직하게, 알킬 알루미늄 화합물은 분자에 적어도 1개, 바람직하게는 적어도 2개 및 가장 바람직하게는 3개의 측쇄 알킬 그룹을 함유한다. 가장 바람직하게, 알루미늄 알킬의 각 알킬 그룹은 1차 알킬 그룹이며, 즉 각 알킬 그룹의 α -탄소원자는 두개의 수소원자를 갖는다.
- [0493] 하이드록시알루미늄옥산 반응물을 형성하기 위해 사용될 수 있는 적합한 알루미늄 알킬 화합물로는 디알킬알루미늄 하이드라이드 및 알루미늄 트리알킬이 포함된다. 디알킬알루미늄 하이드라이드의 예로는 디에틸알루미늄 하이드라이드, 디프로필알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, 디(2,4,4-트리메틸헥틸)알루미늄 하이드라이드, 디(2-에틸헥실)알루미늄 하이드라이드, 디(2-부틸옥틸)알루미늄 하이드라이드, 디(2,4,4,6,6-펜타메틸헥틸)알루미늄 하이드라이드, 디(2-헥실데실)알루미늄 하이드라이드, 디사이클로프로필카비닐알루미늄 하이드라이드, 디사이클로헥실알루미늄 하이드라이드, 디사이클로헥틸카비닐알루미늄 하이드라이드 및 유사 디알킬알루미늄 하이드라이드가 포함된다. 하이드록시알루미늄옥산 형성에 사

용될 수 있는 트리알킬알루미늄 화합물의 예로는 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리헵틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄 및 이들 보다 고급의 직쇄 동족체; 트리아소부틸알루미늄, 트리스(2,4,4-트리메틸펜틸)알루미늄, 트리-2-에틸헥실알루미늄, 트리스(2,4,4,6,6-펜타메틸헵틸)알루미늄, 트리스(2-부틸옥틸)알루미늄, 트리스(2-헥실데실)알루미늄, 트리스(2-헵틸운데실)알루미늄 및 이들 보다 고급의 측쇄 사슬 동족체; 트리(사이클로헥실카비닐)알루미늄, 트리(2-사이클로헥실에틸)알루미늄 및 유사한 치환식 알루미늄 트리알킬; 및 트리(펜타플루오로)알루미늄을 포함한다. 트리아소부틸알루미늄이 하이드록시알루미늄산을 제조하는데 특히 바람직한 알킬 알루미늄 화합물인 것으로 입증되었다. 하이드록시이소부틸알루미늄산(HOIBAO)가 바람직한 하이드록시알루미늄산이다. 하이드록시이소부틸알루미늄산은 본질적으로 비반응 트리아소부틸알루미늄이 없는 것이다.

[0494] 유용한 활성제 화합물은 또한 미국 특허 제 5,922,631호에 개시되어 있는 알루미늄산 염 조성물(알루미늄시네이트)을 포함한다. 유용한 활성제 성분은 또한 미국 특허 제 5670682에 개시되어 있는 임의의 액체 클라트레이트 알루미늄산(clathrate aluminosilicates)을 포함한다.

[0495] 본 발명에 유용한 활성제 성분은 또한 유기 보란 화합물, 무기 보란 화합물 및 보레이트 음이온을 포함한다. 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체 제조방법에 사용되는 보란 함유 활성제 성분의 바람직한 예는 트리플루오로보란, 트리페닐보란, 트리스(4-플루오로페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보란, 트리스(펜타플루오로페닐)보란, 트리스(톨릴)보란, 트리스(3,5-디메틸페닐)보란, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보란, 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보란, 디메틸아닐리늄(펜타플루오로페닐)보레이트, 소듐 $[B(3,5-(CF_3)_2C_6F_3)_4]$, $[H(OEt)_2[B(3,5-(CF_3)_2C_6F_3)_4]]$ 이다. 화학양론 및 비-화학양론적 양 모두의 활성제가 트리아릴 카베늄 테트라아릴보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라(페닐)보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트와 같은 N,N-디알킬아닐리늄 염 및 화학적으로 관련된 13족 화합물; 디(i-프로필)암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 디사이클로헥실암모늄 테트라(페닐)보론과 같은 디알킬 암모늄염 및 화학적으로 관련된 13족 화합물; 트리페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 트리(메틸페닐)포스포늄 테트라(페닐)보레이트, 트리(디메틸페닐)포스포늄 테트라(페닐)보레이트와 같은 트리아릴포스포늄염 및 화학적으로 관련된 13족 화합물을 사용하는 경우 유용하게 사용된다. 금속 화합물을 추출(extract)하여 활성화시킬 수 있는 음이온을 형성하는 임의의 복합체 음이온 또는 화합물이 본 발명의 "활성제 성분"의 범위에 포함된다. 화학적 및 구조적으로 유용한 붕소 화합물은 올레핀 중합에서 이들의 각 화학 구조 및 활성에 기초하여 당업자들이 알 수 있다.

[0496] 본 발명의 방법에서, 활성제 성분은 이탈기 Y를 기준으로 적어도 0.1 몰당량, 적어도 0.3 몰당량, 적어도 0.7 몰당량 또는 적어도 1.0 몰당량의 양; 및 이탈기 Y를 기준으로 5,000 몰당량 이하, 500 몰당량 이하, 5 몰당량 이하 또는 2몰당량 이하의 양으로 존재한다.

[0497] 본 발명의 비극성 올레핀 단량체로는 예를 들어, 2-12개의 탄소원자를 갖는 비측쇄 지방족 올레핀, 4-12개의 탄소원자를 갖는 측쇄 지방족 올레핀, 2-12개의 탄소원자를 갖는 비측쇄 및 측쇄 지방족 α -올레핀, 4-12개의 탄소원자를 갖는 컨쥬게이션된 올레핀, 8-20개의 탄소원자를 갖는 방향족 올레핀, 3-12개의 탄소원자를 갖는 비측쇄 및 측쇄 사이클로올레핀, 2-12개의 탄소원자를 갖는 비측쇄 및 측쇄 아세틸렌, 및 이들의 조합물을 포함한다. 본 발명의 비극성 올레핀 단량체의 비-제한적인 예로는 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-헥센, 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 이소프렌, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 사이클로헥사디엔, 노보넨, 노보나디엔, 사이클로옥타디엔, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 아세틸렌, 디아세틸렌, 알킬닐벤젠, 디알킬닐벤젠, 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/이소프로펜, 이틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐, 에틸렌/프로펜, 에틸렌/사이클로펜텐, 에틸렌/사이클로헥센, 에틸렌/부타디엔, 에틸렌/1,5-헥사디엔, 에틸렌/스티렌, 에틸렌/아세틸렌, 프로펜/1-부텐, 프로펜/스티렌, 프로펜/부타디엔, 프로필렌/1-헥센, 프로펜/아세틸렌, 에틸렌/프로펜/1-부텐, 에틸렌/프로펜/1-헥센, 에틸렌/프로펜/1-옥텐 및 이들의 각종 조합물을 포함한다.

[0498] 본 발명의 극성 올레핀 단량체에는 2-60개의 탄소원자 및 O, N, B, Al, S, P, Si, F, Cl, Br과 같은 적어도 하나의 원자를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체 및 이들의 조합물이 포함된다. 이들 극성 올레핀 단량체로는 예를 들어, C_1 - C_{22} 선형 또는 측쇄 알킬 (메트)아크릴레이트, 보닐 (메트)아크릴레이트 및 이소보닐 (메트)아크릴레이트; 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴아미드 또는 치환된 (메트)아크릴아미드; 글리시딜 (메트)아크릴레이트와 같은 에폭시 함유 (메트)아크릴레이트; 스티렌 또는 치환된 스티렌; 부타디엔; 비닐 아세테이트 또는 다른 비닐 에스테르; 비닐 클로라이드; 비닐리덴 클로라이드; 비닐리덴 플루오라이드; N-부틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디(메틸)아미노에틸 (메트)아크릴레이트; 푸마레이트, 말레에이트, 신나메이트 및 크로토네이트와 같은 α , β -불포화 카보닐 작용기를

갖는 단량체; 및 (메트)아크릴로니트릴이 포함된다. 산-작용성 메타크릴 단량체로는 예를 들어, (메트)아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 포스포에틸 (메트)아크릴레이트, 설포에틸 (메트)아크릴레이트, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산, 푸마르산, 말레산 무수물, 모노메틸 말레에이트 및 말레산이 포함된다.

[0499] 본 발명의 극성 올레핀 단량체에는 또한 아크릴산 5-옥소-테트라하이드로푸란-3-일 에스테르, 아크릴산 1,1,2-트리메틸-프로필 에스테르, 아크릴산 2-에틸-1,3,3-트리메틸-비사이클로[2.2.1]헵트-2-일 에스테르, 아크릴산 2-에틸-아다만탄-2-일 에스테르, 아크릴산 2-메틸-아다만탄-2-일 에스테르, 아크릴산 4-하이드록시-아다만탄-1-일 에스테르, 아크릴산 3-하이드록시-아다만탄-1-일 에스테르, 아크릴산 5-하이드록시-2-메틸-아다만탄-2-일 에스테르, 5H-푸란-2-온, 3-메틸렌-디하이드로푸란-2-온, 아크릴산 1,7,7-트리메틸-비사이클로[2.2.1]헵트-2-일 에스테르, 아크릴산 1-메틸-사이클로펜틸 에스테르, 아크릴산 5-옥소-4-옥사-트리사이클로[4.2.1.03,7]논-2-일 에스테르, 아크릴산 1,2,3,3-테트라메틸-비사이클로[2.2.1]헵트-2-일 에스테르, 아크릴산 t-부틸 에스테르, 아크릴산 1-에틸-사이클로펜틸 에스테르, 아크릴산 3-옥소-4-옥사-트리사이클로[5.2.1.02,6]데크-8-일 에스테르 및 아크릴산 1-(2-옥소-테트라하이드로푸란-3-일)-에틸 에스테르가 포함된다.

[0500] 본 발명에 유용한 적합한 불소화 (메트)아크릴산 단량체에는 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트; 플루오로알킬 설포아미도에틸 (메트)아크릴레이트; 플루오로알킬아미도에틸 (메트)아크릴레이트; 플루오로알킬 (메트)아크릴아미드; 플루오로알킬프로필 (메트)아크릴레이트; 플루오로알킬에틸 폴리(알킬렌옥사이드) (메트)아크릴레이트; 플루오로알킬설포에틸 (메트)아크릴레이트; 플루오로알킬에틸 비닐 에테르; 플루오로알킬에틸 폴리(에틸렌옥사이드)비닐 에테르; 펜타플루오로 스티렌; 플루오로알킬 스티렌; 비닐리덴 플루오라이드; 플루오르화 α -올레핀; 퍼플루오로부타디엔; 1-플루오로알킬퍼플루오로부타디엔; ω -H-퍼플루오로알칸디올 디(메트)아크릴레이트; 및 β -치환된 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트가 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. 치환체로 사용된 플루오로알킬 그룹은 1-20개의 탄소원자를 가지며 플루오로알킬 그룹은 일-, 이-, 삼- 또는 사불소화된 것일 수 있거나, 최대 과불소화 조성물을 포함하여 임의의 수의 플루오로-원자를 포함할 수 있다.

[0501] 본 발명에 유용한 실리콘 함유 극성 올레핀 단량체에는 예를 들어, 트리메톡시실릴에틸 (메트)아크릴레이트 및 트리메톡시실릴프로필 (메트)아크릴레이트가 포함된다.

[0502] 본 원에서 사용된 용어 "사이클릭 올레핀", "폴리사이클릭", "폴리사이클릭올레핀" 및 "노보넨-타입" 단량체는 상호 호환적으로 사용되며, 단량체가 다음과 같은 적어도 하나의 노보넨 부분을 포함함을 의미한다:



[0503]

[0504] 상기 식에서,

[0505] W'''은 산소, 수소가 부착된 질소, 선형 C₁-C₁₀ 알킬 그룹이 부착된 질소, 측쇄 C₁-C₁₀ 알킬 그룹이 부착된 질소, 황 및 화학식 -(CH₂)_n- (여기에서 n'는 1 내지 5의 정수이다)를 갖는 메틸렌기를 포함하는 그룹중에서 선택되나, 이들에만 한정되지 않는다.

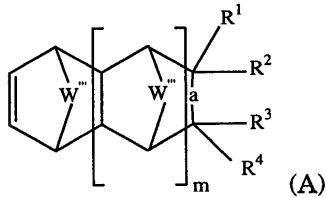
[0506] 본 발명의 폴리사이클릭 단량체에는 비극성 단량체인 폴리사이클릭 단량체 및 극성 단량체인 폴리사이클릭 단량체 모두가 포함된다.

[0507] 본 발명에 사용하기에 적합한 폴리사이클릭 단량체는 비사이클릭 단량체, 예를 들어, 비사이클로[2.2.1]헵트-2-엔(노보넨으로도 언급된다)을 포함한다.

[0508] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 "노보넨-타입 단량체"는 노보넨, 치환된 노보넨 뿐만 아니라, 이들의 임의의 치환 및 비치환된 고급 사이클릭 유도체를 포함하나, 단 대상 단량체가 적어도 하나의 노보넨-타입 부분 또는 치환된 노보넨-타입 부분을 포함하여야 한다.

[0509] 본 발명에 사용하기에 적합한 노보넨-타입 단량체는 펜던트 탄화수소 그룹 또는 산소원자를 포함하는 펜던트 작용성 치환체를 포함하는 치환된 노보넨-타입 단량체 및 이들의 고급 사이클릭 유도체를 포함한다.

[0510] 본 발명에 사용하기에 적합한 노보넨-타입 단량체는 하기 구조식으로 나타내어지는 노보넨-타입 또는 폴리사이클로올레핀 단량체를 포함할 수 있다:



[0511]

[0512]

[0513]

[0514]

[0515]

[0516]

[0517]

[0518]

[0519]

[0520]

[0521]

[0522]

[0523]

[0524]

[0525]

[0526]

[0527]

[0528]

[0529]

[0530]

[0531]

[0532]

[0533]

[0534]

[0535]

[0536]

[0537]

[0538]

[0539]

[0540]

[0541]

[0542]

[0543]

[0544]

[0545]

[0546]

상기 식에서,

W''는 각각 독립적으로 상기 정의된 바와 같으며,

"a"는 단일 또는 이중결합을 나타내고;

R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌 또는 작용성 치환체를 나타내며;

m은 0 내지 5의 정수이나,

단 "a"가 이중결합인 경우, (i) R¹ 및 R² 중 하나는 존재하지 않으며; (ii) R³ 및 R⁴ 중 하나는 존재하지 않는다.

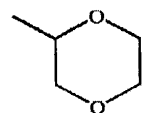
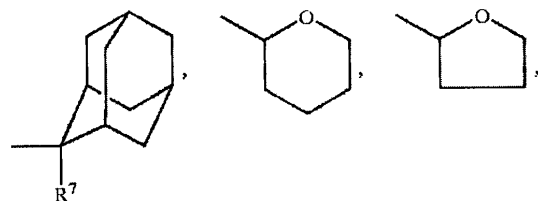
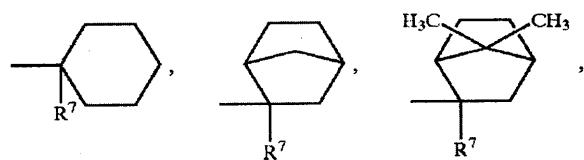
본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 "탄화수소 그룹"은 수소, 탄화수소 그룹, 할로탄화수소 그룹, 퍼할로탄화수소 그룹 및 과할로카빌기를 포함한다. 한 측면으로, R¹, R², R³ 및/또는 R⁴는 독립적으로 수소, 선형 또는 측쇄 C₁-C₁₀ 알킬, 선형 또는 측쇄 C₂-C₁₀ 알케닐, 선형 또는 측쇄 C₂-C₁₀ 알키닐, C₄-C₁₂ 사이클로알킬, C₄-C₁₂ 사이클로알케닐, C₆-C₁₂ 아릴 및 C₇-C₂₄ 아르알킬을 나타낼 수 있다. 일 측면으로, R¹ 및 R² 또는 R³ 및 R⁴는 함께 C₁-C₁₀ 알킬리데닐 그룹을 나타낼 수 있다. 대표적인 알킬 그룹으로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. 대표적인 알케닐 그룹으로는 비닐, 알릴, 부테닐 및 사이클로헥세닐 그룹이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. 대표적인 알키닐 그룹으로는 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐 및 2-부티닐이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. 대표적인 사이클로알킬 그룹으로는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로옥틸 치환체가 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. 대표적인 아릴 그룹으로는 페닐, 나프틸 및 안트라세닐이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. 대표적인 아르알킬 그룹으로는 벤질 및 페네틸(phenethyl)이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. 대표적인 알킬리데닐 그룹으로는 메틸리데닐 및 에틸리데닐 그룹이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다.

일 측면으로, 퍼할로탄화수소 그룹은 퍼할로젠화 페닐 및 알킬 그룹일 수 있다. 본 발명에 유용한 할로젠화 알킬 그룹은 부분적으로 또는 완전 할로젠화되고, 선형 또는 측쇄로서 식 C₂W''_{2z+1}를 가지며, 여기에서 W''는 독립적으로 할로젠 및 수소중에서 선택되고 z는 1-20의 정수이다. 다른 측면으로, W''는 각각 독립적으로 수소, 염소, 불소 및 브롬중에서 선택된다. 다른 측면으로, W''는 각각 독립적으로 수소 및 불소중에서 선택된다.

일 측면으로, 과불소화 치환체에는 퍼플루오로페닐, 퍼플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로부틸 및 퍼플루오로헥실이 포함된다. 할로젠 치환체 이외에, 본 발명의 사이클로알킬, 아릴, 및 아르알킬 그룹은 선형 또는 측쇄 C₁-C₅ 알킬 및 할로알킬 그룹, 아릴 그룹 및 사이클로알킬 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있다.

펜덴트 그룹(들)이 작용성 치환체인 경우, R¹, R², R³ 및 R⁴는 독립적으로 (CH₂)_n--CH(CF₃)₂--O--Si(Me)₃, --(CH₂)_n--CH(CF₃)₂--O--CH₂--OCH₃, --(CH₂)_n--CH(CF₃)₂--O--C(O)--O--C(CH₃)₃, --(CH₂)_n--C(CF₃)₂--OH, --(CH₂)_n--C(O)NH₂, --(CH₂)_n--C(O)Cl, --(CH₂)_n--C(O)OR⁵, --(CH₂)_n--OR⁵, --(CH₂)_n--OC(O)R⁵, --(CH₂)_n--C(O)R⁵, --(CH₂)_n--OC(O)OR⁵, --(CH₂)_n--Si(R⁵)₃, --(CH₂)_n--Si(OR⁵)₃, --(CH₂)_n--O--Si(R⁵)₃ 및 --(CH₂)_nC(O)OR⁶ (여기에서, n은 독립적으로 0 내지 10의 정수를 나타내고, R⁵는 독립적으로 수소, 선형 또는 측쇄 C₁-C₂₀ 알킬, 선형 또는 측쇄 C₁-C₂₀ 할로젠화 또는 퍼할로젠화 알킬, 선형 또는 측쇄 C₂-C₁₀ 알케닐, 선형 또는 측쇄 C₂-C₁₀ 알키닐, C₅-C₁₂ 사이클로알킬, C₆-C₁₄ 아릴, C₆-C₁₄ 할로젠화 또는 퍼할로젠화 아릴 및 C₇-C₂₄ 아르알킬을 나타낸다)중에서 선택된

래디칼을 나타낼 수 있다. R^5 정의에 대한 대표적인 탄화수소 그룹은 R^1 내지 R^4 정의에 상술된 것과 동일하다. R^1 내지 R^4 에 상기 정의된 바와 같이, R^5 에 정의된 탄화수소 그룹은 할로젠화 및 퍼할로젠화될 수 있다. 예를 들어, R^5 가 C_1 - C_{20} 할로젠화 또는 퍼할로젠화 알킬인 경우, R^5 는 식 $C_zW''_{2z+1}$ (여기에서, z 및 W'' 는 상기한 바와 같으며, 알킬 그룹중 적어도 하나의 W'' 는 할로젠이다)로 나타낼 수 있다. 알킬 그룹이 퍼할로젠화된 경우, 모든 W'' 치환체가 할로젠화되는 것으로 이해되어야 한다. 퍼할로젠화 알킬 그룹의 예에는 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, $-C_7F_{15}$ 및 $-C_{11}F_{23}$ 이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. 퍼할로젠화 아릴 그룹의 예에는 펜타클로로페닐 및 펜타플루오로페닐이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. R^6 래디칼은 $--C(CH_3)_3$, $--Si(CH_3)_3$, $--CH(R^7)OCH_2CH_3$, $--CH(R^7)OC(CH_3)_3$ 또는 하기 사이클릭 그룹중에서 선택된 산 불안정성 부분을 나타낸다:

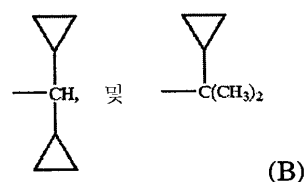


상기 식에서,

R^7 은 수소 또는 선형 또는 측쇄 (C_1 - C_5) 알킬 그룹을 나타낸다.

알킬 그룹은 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, i-부틸, t-부틸, 펜틸, t-펜틸 및 네오펜틸을 포함할 수 있다. 상기 구조에서, 사이클릭 그룹으로부터 돌출한 단일 결합선은 사이클릭 보호 그룹이 산 치환체에 결합되는 위치를 나타낸다. R^6 래디칼의 예에는 1-메틸-1-사이클로헥실, 이소보닐, 2-메틸-2-이소보닐, 2-메틸-2-아다만틸, 테트라하이드로프로파닐, 테트라하이드로피라노일, 3-옥소사이클로헥사노일, 메발론 락토닐, 1-에톡시에틸 및 1-t-부톡시 에틸이 포함된다.

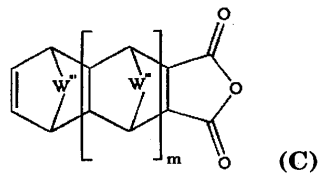
R^6 래디칼은 또한 하기 구조로 나타내어지는 디사이클로프로필메틸(Dcpm) 및 디메틸사이클로프로필메틸(Dmcp)을 나타낸다:



상기 구조(B)에서,

R^1 및 R^4 는 이들이 부착된 2개의 환 탄소원소와 함께 4 내지 30개의 환 탄소원자를 포함하는 치환되거나 비치환된 지환식 그룹, 6 내지 18개의 환 탄소원자를 포함하는 치환되거나 비치환된 아릴 그룹 또는 이들의 조합을 나타낼 수 있다. 지환식 그룹은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있다. 불포화된 경우, 사이클릭 그룹은 단일불포화 또는 다중불포화될 수 있다. 일 측면으로, 상기 불포화 사이클릭 그룹은 단일불포화 사이클릭 그룹일 수 있다. 치환된 경우, 환은 일치환 또는 다치환될 수 있으며, 이 경우 치환체는 수소, 선형 또

는 측쇄 C_1-C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 할로알킬, 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 알콕시, 할로젠 및 이들의 조합중에서 독립적으로 선택될 수 있다. R^1 및 R^4 는 함께 2가 가교 그룹, $--C(O)--Q--(O)C--$ 를 형성할 수 있으며, 이는 이들이 부착된 2개의 환 탄소원자와 함께 펜타사이클릭 환을 형성할 수 있다(여기에서, Q는 산소원자 또는 그룹 $N(R^8)$ 을 나타내며, R^8 은 수소, 할로젠, 선형 또는 측쇄 C_1-C_{10} 알킬 및 C_6-C_{18} 아릴중에서 선택될 수 있다). 대표적인 구조는 하기 구조(C)와 같다:

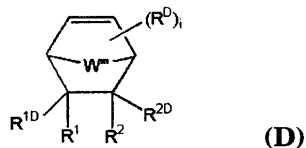


상기 식에서,

각 W''' 는 독립적으로 상기 정의된 바와 같으며,

m 은 0 내지 5의 정수이다.

노보넨-타입 부분상의 적어도 하나의 수소원자 및/또는 식 R^1 내지 R^4 의 펜던트 탄화수소 그룹상의 적어도 하나의 수소원자가 중수소 원자로 대체된, 중수소가 풍부한 노보넨-타입 단량체는 본 발명의 범위내에 포함되는 것으로 의도된다. 일 측면으로, 노보넨-타입 부분 및/또는 탄화수소 그룹의 수소원자의 적어도 약 40퍼센트가 중수소로 대체된다. 다른 측면으로, 노보넨-타입 부분 및/또는 탄화수소 그룹의 수소원자의 적어도 약 50 퍼센트가 중수소로 대체된다. 또 다른 측면으로, 노보넨-타입 부분 및/또는 탄화수소 그룹의 수소원자의 적어도 약 60 퍼센트가 중수소로 대체된다. 일 측면으로, 중수소 단량체는 하기 구조(D)로 나타내어진다:



상기 식에서,

W''' 는 상기 정의된 바와 같으며,

R^D 는 중수소이고,

"i"는 0 내지 6의 정수이며,

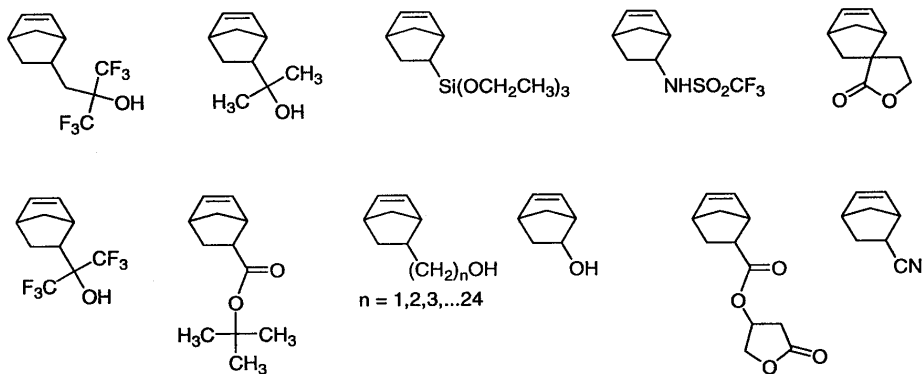
R^1 및 R^2 는 독립적으로 하이드로카빌 또는 상기 정의된 바와 같은 작용성 치환체를 나타내고,

R^{1D} 및 R^{2D} 는 존재하거나 또는 존재하지 않을 수 있으며, 독립적으로 중수소 원자 또는 적어도 하나의 중수소원자를 포함하는 중수소가 풍부한 탄화수소 그룹을 나타내나;

단, "i"가 0인 경우, 적어도 하나의 R^{1D} 및 R^{2D} 가 존재하여야 한다.

일 측면으로, 중수소화 탄화수소 그룹은 선형 또는 측쇄 C_1-C_{10} 알킬 그룹중에서 선택되며, 탄소 백분상의 수소원자의 적어도 40%가 중수소로 대체된다. 다른 측면으로, 중수소화 탄화수소 그룹은 선형 또는 측쇄 C_1-C_{10} 알킬중에서 선택되며, 탄소 백분상의 수소원자의 적어도 50%는 중수소로 대체된다. 다른 측면으로, 중수소화 탄화수소 그룹은 선형 또는 측쇄 C_1-C_{10} 알킬중에서 선택되며, 탄소 백분상의 수소원자의 적어도 60%가 중수소로 대체된다.

[0546] 노보넨-타입 단량체의 추가적인 예를 다음에 나타내었다:



[0547]

[0548]

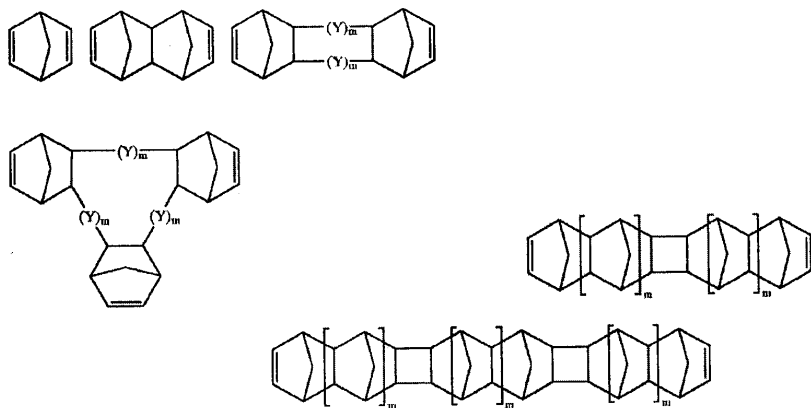
본 발명의 노보넨-타입 단량체의 또 다른 예는 비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실산 5-옥소-4-옥사-트리사이클로[4.2.1.0^{3,7}]논-2-일 에스테르, 비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실산 2-메톡시에틸 에스테르, 비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실산, 비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실산 2-옥소-테트라하이드로푸란-3-일 에스테르, 4-옥사-트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데크-8-엔-3,5-디온, 4-옥사-트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데크-8-엔-3-온, 1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타하이드로-1,4-메타노-나프탈렌-5-올, 2-비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일-프로판-2-올, 2-비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올, 2-비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실산 1,1,2-트리메틸-프로필 에스테르, 2-비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실산 t-부틸 에스테르, 2-비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실산 2-에틸-아다만탄-2-일 에스테르, 2-비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실산 2-메틸-아다만탄-2-일 에스테르, 2-비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실산 1,2,3,3-테트라메틸-비사이클로[2.2.1]헵트-2-일 에스테르 및 2-비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실산 2-하이드록시-에틸 에스테르를 포함한다.

[0549]

본 발명의 다중-에틸렌계 불포화 단량체는 중합동안 또는 중합후, 또는 두 경우 모두에 가교 결합을 제공하도록 본 발명의 부가 중합체에 도입될 수 있다. 다중-에틸렌계 불포화 단량체는 극성 올레핀 또는 비극성 올레핀 단량체일 수 있으며, 에틸렌계 불포화 그룹은 동일하거나 상이할 수 있다. 유용한 (메트)아크릴 다중-에틸렌계 불포화 단량체에는 알릴 (메트)아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥사디올 디(메트)아크릴레이트 및 1,1,1-트리메틸올프로판 트리(메틸)아크릴레이트가 포함되나, 이로만 한정되지 않는다.

[0550]

가교 결합된 중합체는 상기 구조(B)로 나타낸 노보넨-타입 단량체(들)와 다작용성 노보넨-타입 가교 결합 단량체(들)의 공중합에 의해 제조될 수 있다. 다작용성 노보넨-타입 가교 결합 단량체란 가교 결합 단량체가 적어도 두개의 노보넨-타입 부분(노보넨-타입의 이중결합)을 포함하며, 각 작용기가 본 발명의 촉매 시스템의 존재하에 중합가능함을 의미한다. 가교 결합가능한 단량체는 융합된 멀티사이클릭 환 시스템 및 결합된 멀티사이클릭 환 시스템을 포함한다. 융합된 가교 결합체의 예를 이후 구조식으로 나타내었다. 요약하면, 노보나디엔은 융합된 멀티사이클릭 가교 결합체로 포함되며 두개의 중합가능한 노보넨-타입 이중 결합을 갖는 것으로 여겨진다:



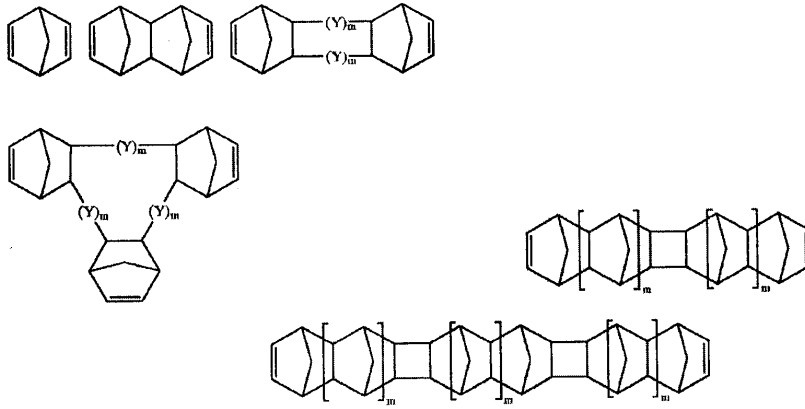
[0551]

[0552]

상기 식에서,

- [0553] Y는 메틸렌($-\text{CH}_2-$) 그룹을 나타내고,
- [0554] m은 독립적으로 0 내지 5의 정수이나,
- [0555] 단, m이 0인 경우 Y는 단일 결합을 나타낸다.
- [0556] 상기 식의 대표적인 단량체는, 예를 들어, Be11 등에 의한 미국 특허 제 6,350,832호에 개시되었다.
- [0557] 탄화수소 그룹 R은, 예를 들어 수소, 선형 또는 측쇄 C_1-C_{20} 알킬, C_5-C_{10} 사이클로알킬, 선형 및 측쇄 C_2-C_{20} 알케닐, C_6-C_{15} 사이클로알케닐, 이들의 알릴 리간드 또는 정준형, C_6-C_{30} 아릴, C_6-C_{30} 헤테로 원자 함유 아릴 및 C_7-C_{30} 아르알킬을 포함하고; 이들 그룹은 각각 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 할로알킬, 선형 또는 측쇄 C_2-C_5 알케닐 및 할로알케닐, 할로젠, 황, 산소, 질소, 인, 및 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 할로알킬 및 할로젠으로 임의로 치환된 페닐중에서 선택된 하이드로카빌 및/또는 헤테로 원자 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있으며; 사이클로알킬 및 사이클로알케닐 그룹은 모노사이클릭 또는 멀티사이클릭일 수 있고; 아릴 그룹은 단일 환(예를 들어, 페닐) 또는 융합 환 시스템(예를 들어, 나프틸)일 수 있으며; 사이클로알킬, 사이클로알케닐 및 아릴 그룹은 함께 융합 환 시스템을 형성할 수 있고; 모노사이클릭, 폴리사이클릭 및 아릴 환 시스템은 각각 수소, 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1-C_5 할로알킬, 선형 및 측쇄 C_1-C_5 알콕시, 염소, 불소, 요오드, 브롬, C_5-C_{10} 사이클로알킬, C_6-C_{15} 사이클로알케닐 및 C_6-C_{30} 아릴중에서 독립적으로 선택된 치환체에 의해 임의로 일치환 또는 다치환될 수 있다.
- [0558] 본 발명의 중합 방법에서, 양이온성 금속-쌍 복합체를 하나 또는 그 이상의 "비극성 올레핀 단량체"; 하나 또는 그 이상의 "극성 올레핀 단량체"; 또는 하나 또는 그 이상의 비극성 올레핀 단량체와 하나 또는 그 이상의 극성 올레핀 단량체의 배합물을 중합하는데 사용하여 본 발명의 부가 중합체를 형성할 수 있다. 본 발명의 부가 중합체의 수평균 분자량 Mn은 적어도 500, 적어도 1,000, 적어도 10,000 또는 적어도 20,000이며; 5,000,000 이하, 1,000,000 이하, 500,000 이하 또는 200,000 이하이다. 본 발명의 부가 중합체의 MWD의 다분산도는 적어도 1.000, 적어도 1.001, 적어도 1.01 또는 적어도 1.05이며; 10 이하, 2.5 이하, 1.5 이하 또는 1.1 이하이다. 본 발명의 부가 중합체의 MWD는 단모드(unimodal) 또는 다중 모드(multi-modal)일 수 있으며, 다중 모드는 이중 모드 및 삼중 모드 뿐만 아니라 보다 고도의 모드를 포함하며, 각 모드에 대한 MWD의 다분산도는 상기 정의된 상한치 및 하한치를 가질 수 있다.
- [0559] 본 발명의 "폴리(비극성 올레핀)"은 본 발명의 임의의 비극성 올레핀 단량체로부터 제조될 수 있는 중합체이다. 다음은 단일중합체 또는 공중합체일 수 있는 폴리(비극성 올레핀)의 간단하고 비제한적인 예시 리스트이다: 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-(비-컨쥬게이션 디엔 단량체)("EPDM") 공중합체, LLDPE, 폴리스티렌 단일- 및 공중합체, 폴리부타디엔 단일- 및 공중합체, 및 폴리노보넨. 실제로, 폴리(비극성 올레핀)은 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체의 존재하에 삽입 부가 중합가능한 임의의 비극성 올레핀을 포함할 수 있다.
- [0560] 본 발명의 "폴리(극성 올레핀)"은 본 발명의 극성 올레핀 단량체로부터 제조될 수 있는 임의의 중합체이다. 다음은 단일중합체 또는 공중합체일 수 있는 폴리(극성 올레핀)의 간단하고 비제한적인 예시 리스트이다: 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(부틸 아크릴레이트-co-메틸 메타크릴레이트)와 같은 폴리[(메트)아크릴레이트], 폴리[비닐리덴 할라이드(들)], 폴리(비닐 아세테이트), 및 폴리(비닐 에테르). 실제로, 폴리(극성 올레핀)은 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체 존재하에 삽입 부가 중합가능한 임의의 극성 올레핀을 포함할 수 있다.
- [0561] 본 발명의 "폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]"은 본 발명의 적어도 하나의 비극성 올레핀 단량체 및 적어도 하나의 극성 올레핀 단량체로부터 제조될 수 있는 임의의 중합체이다. 다음은 공중합체인 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]의 간단하고 비제한적인 예시 리스트이다: 폴리[에틸렌-co-메틸 (메트)아크릴레이트], 폴리[옥텐-co-메틸 (메트)아크릴레이트], 폴리[프로필렌-co-(메트)아크릴레이트], 폴리[노보넨-co-(메트)아크릴레이트]. 실제로, 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]은 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체 존재하에 삽입 부가 중합가능한 임의의 극성 올레핀 및 임의의 비극성 올레핀을 포함할 수 있다. 본 발명의 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]에 중합 단위로 존재하는 극성 올레핀 단량체 대 비극성 올레핀 단량체의 몰비는 적어도 0.05:99.95, 적어도 0.5:99.5, 적어도 10:90, 적어도 20:80 또는 적어도 40:60; 또는 99.95:0.05 이하, 99.5:0.5 이하, 90:10 이하, 80:20 이하 또는 60:40 이하이다.

- [0562] 본 발명의 부가 중합체가 공중합체인 경우, 공중합체는 중합 단위로 2, 3, 4 또는 그 이상의 다른 단량체를 포함할 수 있으며, 이들 다른 단량체 수에 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 본 발명의 한 측면으로, 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]은 중합 단위로 노보넨, 1-옥텐 및 메틸 아크릴레이트를 포함하는 삼원중합체이다.
- [0563] "폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]"을 형성하기 위해 본 발명의 방법으로 중합되는 적어도 하나의 단량체가 (메트)아크릴레이트 단량체인 경우, 본 발명의 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]에 중합 단위로 존재하는 (메트)아크릴레이트 단량체 대 비극성 올레핀 단량체의 몰비는 적어도 0.05:99.95, 적어도 0.5:99.5, 적어도 10:90, 적어도 20:80 또는 적어도 40:60; 또는 99.95:0.05 이하, 99.5:0.5 이하, 90:10 이하, 80:20 이하 또는 60:40 이하이다.
- [0564] 또한, 극성 올레핀 단량체 및 비극성 올레핀 단량체 둘 모두가 본 발명의 중합법으로 함께 중합되는 경우, 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]에 도입되는 단량체의 몰 퍼센트는 중합으로 제조되는 모든 중합체에 도입된 단량체의 총 몰을 기준으로 적어도 70, 적어도 80, 적어도 90 또는 적어도 95이며; 100 이하, 99 이하, 97 이하이다.
- [0565] 특히, 극성 올레핀 단량체 및 비극성 올레핀 단량체 둘 모두가 본 발명의 중합법으로 함께 중합되고, 적어도 하나의 극성 올레핀 단량체가 (메트)아크릴레이트 단량체인 경우, 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]에 도입된 단량체의 몰 퍼센트는 중합으로 제조되는 모든 중합체에 도입된 단량체의 총 몰을 기준으로 적어도 70, 적어도 80, 적어도 90 또는 적어도 95이며; 100 이하, 99 이하, 97 이하이다.
- [0566] 또한, 본 발명의 부가 중합체가 폴리(극성 올레핀)이고, 중합 단위로 도입되는 적어도 하나의 극성 올레핀 단량체가 (메트)아크릴레이트 단량체인 경우, 중합 단위로 존재하는 모든 (메트)아크릴레이트 단량체 대 중합 단위로 존재하는 모든 비-(메트)아크릴레이트 단량체의 몰비는 적어도 0.05:99.95, 적어도 0.5:99.5, 적어도 10:90, 적어도 20:80 또는 적어도 40:60; 또는 100:0 이하, 99.5:0.5 이하, 90:10 이하, 80:20 이하 또는 60:40 이하이다.
- [0567] 마찬가지로, 본 발명의 부가 중합체가 폴리[(극성 올레핀)-(비극성 올레핀)]이고 중합 단위로 도입되는 적어도 하나의 극성 올레핀 단량체가 (메트)아크릴레이트 단량체인 경우, 중합 단위로 존재하는 모든 (메트)아크릴레이트 단량체 대 중합 단위로 존재하는 모든 비-(메트)아크릴레이트 단량체의 몰비는 적어도 0.05:99.95, 적어도 0.5:99.5, 적어도 10:90, 적어도 20:80 또는 적어도 40:60; 또는 99.95:0.05 이하, 99.5:0.5 이하, 90:10 이하, 80:20 이하 또는 60:40 이하이다.
- [0568] 본 발명의 부가 중합체가 중합 단위로 도입된 적어도 하나의 사이클릭 올레핀을 중합 단위로 포함하는 경우, 중합 단위로 존재하는 모든 사이클릭 올레핀 단량체 대 중합 단위로 존재하는 모든 비-(사이클릭 올레핀)단량체의 몰비는 적어도 0.05:99.95, 적어도 0.5:99.5, 적어도 10:90, 적어도 20:80 또는 적어도 40:60; 또는 100:0 이하, 99.5:0.5 이하, 90:10 이하, 80:20 이하 또는 60:40 이하이다.
- [0569] 가교 결합된 중합체는 상기 구조(B)로 나타내어진 노보넨-타입 단량체(들)와 다작용성 노보넨-타입 가교 결합 단량체의 공중합으로 제조될 수 있다. 다작용성 노보넨-타입 가교 결합 단량체라는 것은 가교 결합 단량체가 적어도 두개의 노보넨-타입 부분(노보넨-타입 이중결합)을 포함하며, 각 작용기가 본 발명의 촉매 시스템의 존재하에 중합가능함을 의미한다. 가교 결합가능한 단량체는 융합된 멀티사이클릭 환 시스템 및 결합된 멀티사이클릭 환 시스템을 포함한다. 융합된 가교 결합제의 예를 다음에 구조식으로 나타내었다. 정리하면, 노보나디엔이 융합된 멀티사이클릭 가교 결합제로 포함되며, 두개의 중합가능한 노보넨-타입 이중 결합을 포함하는 것으로 판단된다:



[0570]

[0571]

상기 식에서,

[0572]

Y는 메틸렌($-\text{CH}_2-$) 그룹을 나타내고,

[0573]

m은 독립적으로 0 내지 5의 정수이나,

[0574]

단, m이 0인 경우 Y는 단일결합을 나타낸다.

[0575]

상기 식의 대표적인 단량체가 예를 들어, Be11 등에 의한 미국 특허 제 6,350,832호에 개시되었다.

[0576]

본 발명에 사용하기에 적합한 탄화수소 그룹 R은, 예를 들어, 수소, 선형 및 측쇄 C_1 - C_{20} 알킬, C_5 - C_{10} 사이클로알킬, 선형 또는 측쇄 C_2 - C_{20} 알케닐, C_6 - C_{15} 사이클로알케닐, 이들의 알릴 리간드 또는 정준형, C_6 - C_{30} 아릴, C_6 - C_{30} 헤테로 원자 함유 아릴 및 C_7 - C_{30} 아르알킬을 포함하며; 이들 그룹은 각각 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 할로알킬, 선형 또는 측쇄 C_2 - C_5 알케닐 및 할로알케닐, 할로젠, 황, 산소, 질소, 인, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 알킬, 선형 또는 측쇄 C_1 - C_5 할로알킬 및 할로젠으로 임의로 치환된 페닐중에서 선택된 하이드로카빌 및/또는 헤테로 원자 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있고; 여기서 사이클로알킬 및 사이클로알케닐 그룹은 모노사이클릭 또는 멀티사이클릭일 수 있으며; 아릴 그룹은 단일 환(예를 들어, 페닐) 또는 융합 환 시스템(예를 들어, 나프틸)일 수 있고; 사이클로알킬, 사이클로알케닐 및 아릴 그룹은 함께 융합 환 시스템을 형성할 수 있으며; 모노사이클릭, 폴리사이클릭 및 아릴 환 시스템은 각각 수소, 선형 및 측쇄 C_1 - C_5 알킬, 선형 및 측쇄 C_1 - C_5 할로알킬, 및 선형 및 측쇄 C_1 - C_5 알콕시, 염소, 불소, 요오드, 브롬, C_5 - C_{10} 사이클로알킬, C_6 - C_{15} 사이클로알케닐 및 C_6 - C_{30} 아릴중에서 독립적으로 선택된 치환체에 의해 임의로 일치환 또는 다치환될 수 있다.

[0577]

본 발명의 부가 중합체 제조 방법은 적어도 -100°C , 적어도 -50°C , 적어도 0°C , 또는 적어도 20°C ; 및 200°C 이하, 160°C 이하, 140°C 이하 또는 120°C 이하의 반응온도($^\circ\text{C}$)에서 수행될 수 있다. 상기 방법은 적어도 0.01, 적어도 0.1, 적어도 0.5 또는 적어도 1.0, 및 1,000 이하, 100 이하, 10 이하 또는 5 이하의 압력(1.0 값에 대해 기압, 즉 반응기 내부의 압력은 1 atm이다)에서 수행될 수 있다. 또한, 본 발명의 에틸렌계 불포화 단량체 대 양이온성 금속-쌍 복합체의 몰비는 적어도 50:1, 적어도 200:1, 적어도 250:1 또는 적어도 1,000:1, 및 5,000,000:1 이하, 2,000,000:1 이하, 500,000:1 이하, 250,000:1 이하 또는 100,000:1 이하이다. 고압, 특히 정(constant) 고압, 예를 들어, 400psi 이상의 고압에서의 가스 단량체의 경우, 본 발명의 에틸렌계 불포화 단량체 대 양이온성 금속-쌍 복합체의 몰비는 5,000,000:1 초과, 예를 들어 6,000,000:1 이하, 8,000,000:1 이하이거나, 이 값을 초과할 수 있다. 본 발명의 중합 방법에서, 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체 1 밀리몰당 회석제 부피(밀리리터)로 나타내어지는 회석제의 양은 적어도 0.0, 적어도 10, 적어도 50 또는 적어도 100; 및 10,000,000 이하, 1,000,000 이하, 100,000 이하, 10,000 이하 또는 5,000 이하이다.

[0578]

부가 중합체 입자가 특정 방법에 따라 본 발명의 부가 중합체를 제조하는 방법으로 제조되는 경우, 중합체 입자는 적어도 0.002, 적어도 0.04, 적어도 0.1 또는 적어도 0.8; 및 500 이하, 20 이하, 10 이하, 5 이하 또는 3 이하 미크론의 평균입경(즉, 평균 입자크기)을 갖는다. 입자의 PSD 다분산도는 적어도 1, 적어도 1.001, 적어도 1.01 또는 적어도 1.05, 및 10 이하, 5 이하, 1 이하, 1.3 이하 또는 1.1 이하이다. 본 발명의 부가 중합체의 PSD는 단일 모드 또는 다중 모드일 수 있으며, 여기서 다중 모드는 이중 모드 및 삼중 모드, 사중 모

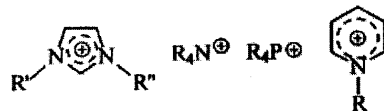
드 뿐만 아니라, 보다 고도의 모드를 포함하며, 각 입자 크기 모드에 대한 PSD의 다분산도는 상술된 상한치 및 하한치를 가질 수 있다. 촉매 중합업자들은 심지어 평균 입경이 1000 미크론(1 밀리미터) 보다 큰 평균 입경을 갖는 입자가 제조될 수 있음을 알 수 있다. 이는 예를 들어, 용액 또는 벌크 중합 또는 중합체 침전을 수반하는 중합 동안 또는 그후에 증발에 의해 발생할 수 있다. 이 경우에, 보다 큰 일체형(monolithic) 중합체 구조가 형성될 수 있다.

[0579] 본 발명의 부가 중합체를 제조하는 방법은 벌크하게 또는 회석제에서 수행될 수 있다. 촉매 조성물이 중합될 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체에 용해되면, 벌크 중합을 행하는 것이 편리할 수 있다. 이와 같은 벌크 중합은, 예를 들어 배치 또는 연속식으로, 또는 사출성형 또는 다른 성형 기초 기술 반응으로 수행될 수 있다. 본 발명의 다른 측면으로, 중합은 회석제중에서 수행된다. 촉매 조성물을 불리하게 방해하지 않으며 단량체에 대한 용매인 유기 회석제 또는 수성 회석제가 사용될 수 있다. 유기 용매의 예시적인 예는 지방족 (비극성)탄화수소, 예를 들어, 헥산 및 헵탄; 비사이클릭 탄화수소, 예를 들어, 사이클로헥산; 방향족 탄화수소, 예를 들어, 톨루엔; 할로젠화 (극성)탄화수소, 예를 들어, 메틸렌 클로라이드 및 클로로벤젠이다. 촉매 조성물이 분해되지 않는 중합 시스템의 경우, 회석제는 물, 물과 혼합가능한 용매 및 이들의 배합물일 수 있다. 회석제는 또한 예를 들어, 미국 특허 제 6632531호에 개시되어 있는 임의의 폐기티브(fugitive) 물질, 예를 들어, 2,2-디메틸프로판, 1,1-디플루오로에탄, 1,1,1,2-테트라플루오로에틸렌 프로판(-42.1℃), 이산화탄소 및 테트라플루오로메탄(-130℃)을 포함할 수 있으며, 이때 반응은 초임계하에 또는 초임계 조건 아래에서 수행된다.

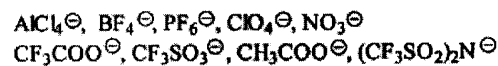
[0580] 본 발명의 반응을 수행하는데 주어진 분위기의 적절 여부는 이들 분위기에 대한 반응물, 중간체 및 부산물의 안정성에 따라 달라질 것이다. 예컨대 전형적으로, 질소 또는 아르곤을 포함한 가스가 이용된다. 주어진 중합에 대한 분위기 가스의 선택은 당업자들이 알 수 있을 것이다.

[0581] 본 발명의 회석제는 또한, "이온성 액체(ionic liquid)"일 수 있다. 이온성 액체는 실온 또는 실온에 가까운 온도에서 유체인 유기염 또는 염 혼합물이다(참조: Dupont, J. *Chem. Rev.* 2002, 102, 3667; Kabisa, P. *Prog. Poly. Sci.* 2004, 29, 3). 이온성 액체의 특성은 제로(0) 증기압을 가져 이들을 제로-(휘발성 유기) 화학 공정에 대한 잠재적인 용매로 가능하고 초임계 CO₂를 대체할 수 있다는 것이다. 이온성 액체는 예를 들어, 벌크(bulky) 1,3-디알킬이미다졸륨, 알킬암모늄, 알킬포스포늄 또는 알킬피리디늄 유기 양이온 및 가장 빈번하게는 AlCl₄⁻, BF₄⁻ 또는 PF₆와 같은 무기 음이온, 및 또한 NO₃⁻, ClO₄⁻, CF₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻ 또는 CH₃CO₂⁻ 및 다른 음이온으로 구성된다. 가장 일반적으로 사용되는 중성 이온성 액체로는 각각 [bmim][PF₆] 및 [bmim][BF₄]로 약칭되는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 또는 테트라플루오로보레이트가 포함된다.

이온성 액체의
전형적인 양이온
성분



이온성 액체의
전형적인 음이온
성분



[0582] 본 발명의 부가 중합체 제조에 사용되는 경우, 본 발명의 단량체 및/또는 촉매 조성물은 회석제에 완전히 용해되지 않거나, 또는 심지어 불용성일 수 있다. 이러한 상황은 예를 들어, 불균질 시스템에서 발생하며, 이때 중합 장소는 촉매 조성물 및 에틸렌계 불포화 단량체 둘다에 의해 접근이 용이하여야 한다. 이 경우, 단량체 또는 촉매 조성물의 복합체를 목적하는 중합 장소로 운반하기 위해 하나 또는 그 이상의 운반제를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 사이클로텍스트린과 같은 운반제는 수성 에멀전 중합 동안 낮거나, 매우 낮은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 수성상을 통해 중합체 입자에 전달하기 위해 유리하게 사용될 수 있다.

[0584] 벌크 및 용액 중합으로 수행되는 것 이외에, 본 발명의 중합은, 예를 들어 유동층 또는 교반 탱크 반응기에서, 임의로 형성된 중합체의 크기 및 형태를 조절하는 예비중합체의 존재하에 가스상으로 수행될 수 있다. 폴리에틸렌, 폴리부텐, 폴리헥센 및 예를 들어 메틸 메타크릴레이트를 함유하는 공중합체를 포함하는 관련 공중합체가 가스상 중합으로 제조될 수 있다.

[0585] 본 발명의 부가 중합체를 제조하기 위한 또 다른 방법은 수용액 중합, 에멀전 중합, 서스펜션 중합, 마이크로 에멀전 중합, 미니-에멀전 및 슬러리 중합을 포함하나 이들로만 한정되지 않는 당업계에 공지된 임의의 적합

한 방법일 수 있다. 에멀전 중합 방법이 Blackley, D.C. Emulsion Polymerization; Applied Science Publishers: London, 1975; Odian, G. Principles of Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 1991; Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers; Rohm and Haas, 1967에 상세히 설명되어 있다. 본 발명의 방법은 또한 미국 특허 제 6632531호 및 공개된 미국 특허 출원 제 US2003/0007990호에 개시되어 있는 방법을 포함한다.

[0586] 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체는 담지되지 않은(unsupported) 물질로서 적절히 사용된다. 또한, 임의의 본 발명의 복합체는 반응 조건하에서 보통 고체이고 불균질한, 즉 반응 매질에 실질적으로 불용성인 "무기 고형 담체"("무기 담체") 또는 "유기 중합체 고형 촉매 담체"("유기 담체") 상에 담지될 수 있다. 본원에 사용된 용어 "담체" 및 "지지체(support)"는 상호 호환적으로 사용된다. 적합한 무기 담체의 예는 알루미늄 및 내화 산화물로 알려진 무기 물질과 같은 무기 산성 산화물이다. 적합한 내화 산화물로는 합성 성분 뿐만 아니라, 산 처리된 점토 및 키텔구어와 같은 유사 물질 또는 당업계에 분자체로 알려진 결정성 거대망상 알루미늄 노실리케이트를 포함한다. 일반적으로, 합성 촉매 담체가 천연 물질 또는 분자체에 비하여 바람직하다. 예시적인 합성 촉매 담체로는 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카-마그네시아, 실리카-알루미늄-티타니아, 실리카-알루미늄-지르코니아, 실리카-티타니아-지르코니아, 실리카-마그네시아-알루미늄, 마그네슘 클로라이드 등이 포함된다. 유기 담체로는 예를 들어, 극성 작용기 또는 탄소-탄소 이중결합을 갖거나 갖지 않는 거대망상 수지가 포함된다.

[0587] 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체가 담지된 경우, 담체에 대한 그의 비율은 중요하지 않다. 일반적으로, 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체 또는 전구체 복합체의 비율은 촉매 담체를 기준으로 한 중량%로 적어도 0.001%, 적어도 0.01%, 적어도 0.1% 또는 적어도 1.0%; 및 5% 이하, 10% 이하, 20% 이하 또는 70% 이하이다. 양이온성 금속-쌍 복합체는 담체상에 임의의 적합한 방식으로 도입된다. 일례로, 담지된 양이온성 금속-쌍 복합체는 예비형성된 양이온성 금속-쌍 복합체를 불활성 회석제에서 담체와 긴밀히 접촉시켜 제조되며, 이때 불활성 회석제는 양이온성 금속-쌍 복합체 제조에 사용된 불활성 회석제와 동일하거나 상이할 수 있다. 다른 예로, 양이온성 금속-쌍 복합체는 적합한 불활성 회석제중에 촉매 담체의 존재하에서 양이온성 금속-쌍 복합체 전구체를 접촉시킴으로써 촉매 담체 지지체 표면상에서 직접 제조될 수 있다. 상기 지지체(support) 이외에, 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체는 미국 특허 출원 제 US 2002/60226997호, US 2002/0052536호, US 특허 출원 제 60/383650호 및 US 60/440142호 및 Chen 및 Marks에 의한 *Chem. Rev.*, 100, 1391-1434, 2000에 개시되어 있는 임의의 지지체 또는 매트릭스상에 담지될 수 있다.

[0588] 당업자들은 수성 에멀전 중합 및 마이크로에멀전 중합이 본 발명의 부가 중합체 제조에 사용되는 경우, 계면활성제가 반응 매질에 임의로 존재할 것임을 인지할 것이다. 통상의 계면활성제가 단량체를 중합하기 전, 중합중 및 중합후에 에멀전 중합 시스템을 안정화시키기 위해 사용될 수 있다. 에멀전 중합의 경우, 이들 통상의 계면활성제는 일반적으로 총 단량체의 중량을 기준으로 0.1-6 중량%의 수준으로 존재할 수 있는 반면, 마이크로에멀전 중합은 30 중량% 정도로 높은 수준을 필요로 할 수 있다. 유용한 계면활성제로는 음이온성 계면활성제, 예를 들어, 소듐 라우릴 설페이트 및 소듐 도데실 벤젠 설포네이트; 비이온성 계면활성제, 예를 들어, 글리세롤 지방족 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 지방족 에스테르; 및 양쪽성 계면활성제, 예를 들어 아미노 카복실산, 이미다졸린 유도체 및 베타인이 포함된다.

[0589] 이들의 중성 전구체를 화학양론적 양(즉, 금속 1 원자당 1 당량(equivalent)) 또는 과량의 활성제 성분으로 처리하여 양이온성 모노-금속 복합체를 제조하는 방법은 Chen, E. Y.-X.; Marks, T.J. *Chem. Rev.* 2000, 100, 1391 및 Mecking, S. *Coord. Chem. Rev.* 2000, 203, 325에 개시되어 있다.

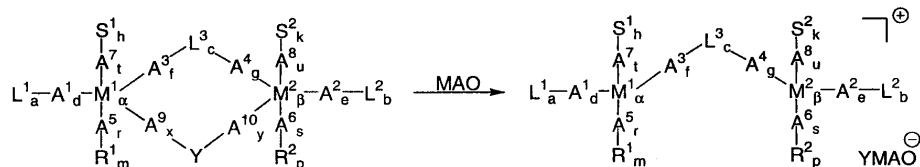
[0590] 본 발명의 촉매 조성물을 제조하는 방법에서, 양이온성 금속-쌍 복합체는 이탈기 Y를 제거하기에 적합한 양의 활성제 성분을 사용하여 전구체 복합체를 처리함으로써 생성된다. 이탈기 Y는 적어도 이탈기 Y의 제거로 비워진 금속 원자 M^1 및 M^2 의 임의의 배위 자리를 채워 양이온성 금속-쌍 복합체를 형성하기에 충분한 양의 적어도 한 치환 부분으로 치환된다.

[0591] 이탈기 Y가 제거된 전구체 복합체는 완전-(금속쌍) 복합체 또는 제 1 반-(금속쌍) 복합체일 수 있다. 전구체가 제 1 반-(금속쌍) 복합체인 경우, 이탈기 Y는 제 2 반-(금속쌍) 복합체로 치환된다. 양이온성 금속-쌍 복합체 발생 반응에 대한 온도(°C)는 적어도 -100°C, 적어도 -50°C, 적어도 0°C 또는 적어도 20°C; 및 200°C 이하, 160°C 이하, 140°C 이하 또는 120°C 이하이다. 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체 제조 방법에서, 양이온성 금속-쌍 복합체 1 밀리몰당 부피(밀리리터)로 나타내어지는 회석제의 양은 적어도 0.0, 적어도 2, 적어도 5 또는 적어도 10; 및 1,000 이하, 500 이하, 200 이하 또는 100 이하이다. 유용한 회석제는 본 발명의

에틸렌계 불포화 단량체의 중합을 수행하는데 유용한 임의의 비-수성 희석제(상기 참조)를 포함한다. 전구체 복합체 뿐만 아니라 양이온성 금속-쌍 복합체가 악영향을 미치지 않는 경우에, 물 또는 물과 혼합가능한 희석제가 또한 사용될 수 있다.

[0592] 완전-(금속-쌍) 전구체 복합체로부터 양이온성 금속-쌍 복합체를 제조하는 본 발명에 따른 방법의 한 측면으로, 이탈기 Y의 제거는 다음 반응식으로 나타내어진다:

[0593]



[0594]

상기 식에서,

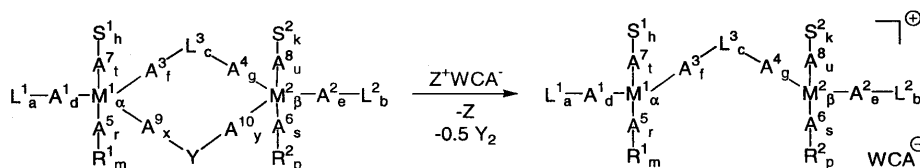
[0595]

활성제 성분은 MAO 또는 변형 MAO이다.

[0596]

본 발명에 따른 방법의 다른 측면으로, 양이온성 금속-쌍 복합체는 완전-(금속-쌍) 전구체 복합체의 제 1 금속 원자 M^1 과 이탈기 Y 간의 결합 및 제 2 금속 원자 M^2 와 이탈기 Y 간의 결합의 산화 절단에 의해 형성된다. 이러한 예는 다음 반응식으로 나타내어진다:

[0597]



[0598]

상기 식에서,

[0599]

활성제 성분은 Z^+WCA^- 이며,

[0600]

Z^+ 는 예를 들어, Ag^+ 또는 Cp_2Fe^+ 일 수 있다.

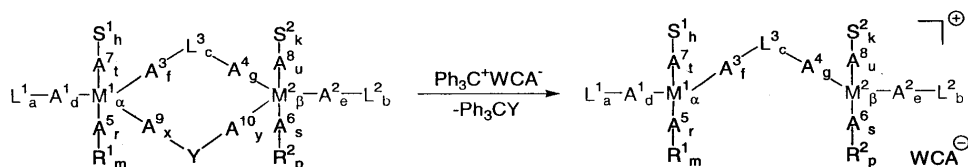
[0601]

본 원에서 사용된 "Cp"는 "사이클로펜타디에닐"을 나타내며, Cp_2Fe^+ 는 "페리세늄 이온"을 나타낸다.

[0602]

본 발명에 따른 방법의 다른 측면으로, 양이온성 금속-쌍 복합체는 완전-(금속-쌍) 전구체 복합체의 제 1 금속 원자 M^1 과 이탈기 Y 간의 결합 및 제 2 금속 원자 M^2 와 이탈기 Y 간의 결합의 추출 절단(abstractive cleavage)에 의해 형성된다. 이러한 예는 다음 반응식으로 나타내어진다:

[0603]



[0604]

상기 식에서,

[0605]

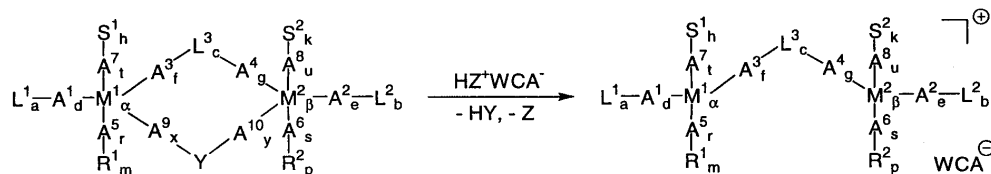
활성제 성분은 예를 들어, $Ph_3C^+WCA^-$ 이다.

[0606]

본 원에서 사용된 Ph_3C^+ 는 "트리틸 양이온"이며, 또한 "트리페닐 카보양이온"을 나타낸다.

[0607]

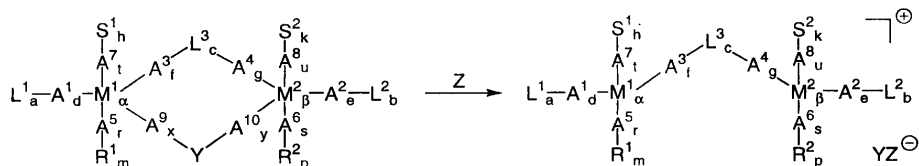
본 발명에 따른 방법의 또 다른 측면으로, 양이온성 금속-쌍 복합체는 완전-(금속-쌍) 전구체 복합체의 제 1 금속 원자 M^1 과 이탈기 Y 간의 결합 및 제 2 금속 원자 M^2 와 이탈기 Y 간의 결합의 가양성자 분해(protonolysis)에 의해 형성된다. 이러한 예는 다음 반응식으로 나타내어진다:



상기 식에서,

Z는 NR_jAr_k (여기에서, R은 메틸 또는 다른 알킬 그룹이며; Ar은 페닐 또는 다른 아릴 그룹이다); $(OEt_2)_2$; 제 1 또는 제 2 불안정 리간드; 존재하지만 양이온성 금속-쌍 복합체의 일부가 아닌 몇몇 다른 불안정한 중성 전자 도너 리간드이다.

본 발명에 따른 방법의 다른 측면으로, 양이온성 금속-쌍 복합체는 완전-(금속-쌍) 전구체 복합체중 이탈기 Y의 중성 루이스 산에 의한 추출(abstraction)에 의해 형성된다. 이러한 예는 다음 반응식으로 나타내어진다:

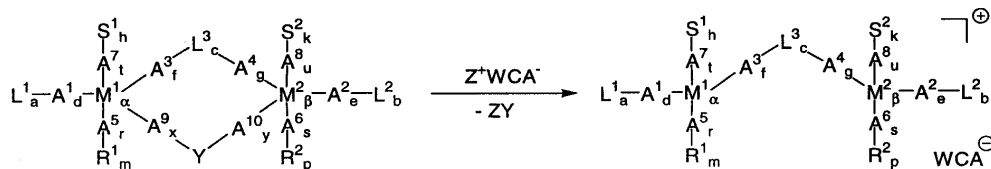


상기 식에서,

Z는 루이스 산, 예를 들어, $Z=B(C_6F_5)_3$ 또는 다른 $B(Ar^F)_3$ 화합물이다.

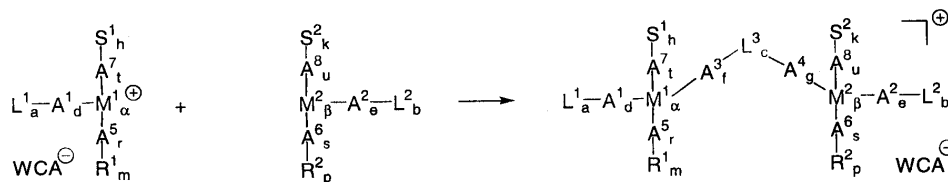
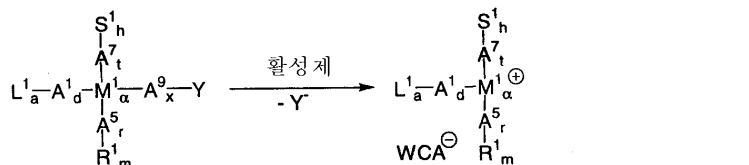
" Ar^F "는 "플루오로아릴"을 나타내고, "YZ"는 약배위 음이온, WCA^- 로 작용한다.

본 발명에 따른 방법의 다른 측면으로, 양이온성 금속-쌍 복합체는 완전-(금속-쌍) 전구체 복합체중 이탈기 Y의 은, 탈륨 또는 알칼리 금속염의 추출에 의해 형성된다. 이러한 예는 다음 반응식으로 나타내어진다:

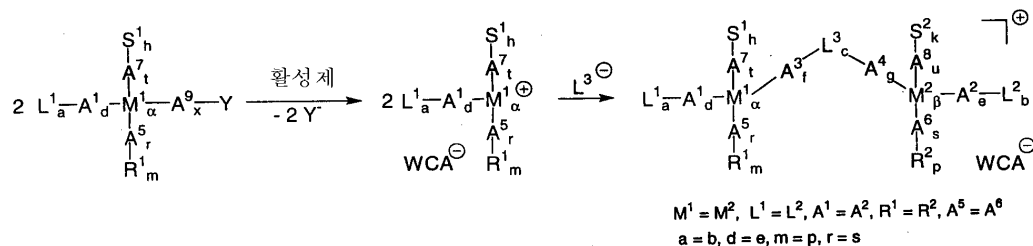


상기 식에서, Z는 예를 들어 Ag, Tl, Li, Na, K 또는 Cs이다.

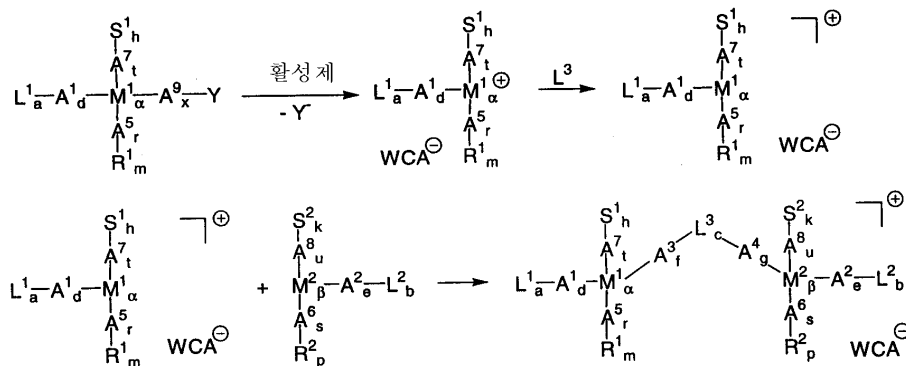
본 발명에 따른 방법의 다른 측면으로, 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 상기 임의의 활성화제 성분(예를 들어, 은염)과 배합하여 이탈기 Y를 제거하고, 이탈기 Y를 제 1 반-(금속쌍) 복합체로부터 이탈기 Y의 제거중에 또는 제거후에 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체로 치환한다. 다음 반응식에서 가교 부분 L^3 가 전구체 복합체의 제 1 리간드 또는 제 1 음이온성 하이드로카빌 래디칼로부터 유도되는 것을 알 수 있다:



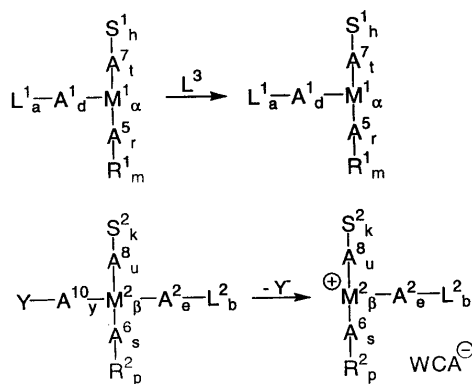
[0621] 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체를 생성하는 추가의 비제한적인 반응식 리스트에 다음 반응식이 포함된다:



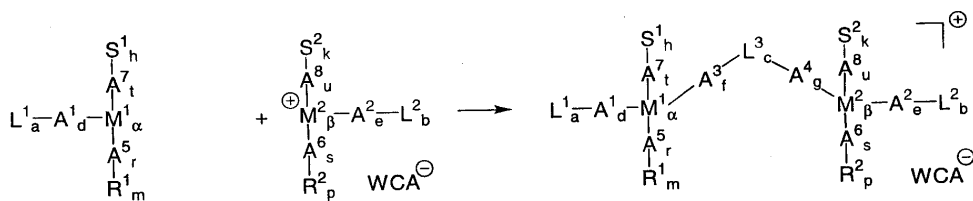
[0622]



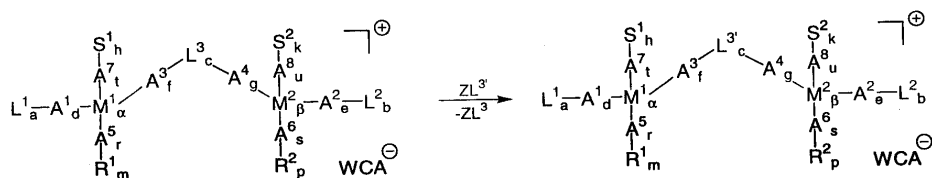
[0623]



[0624]

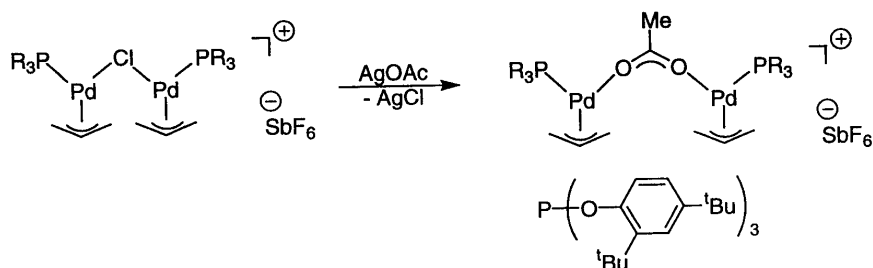


[0625]



[0626]

[0627] 다음 반응식은 ZL^{3'} (상기)를 이용한 반응예이다:



[0628]

- [0629] 본 발명의 양이온성 금속-쌍 복합체를 제조하는 방법의 또 다른 측면으로, 임의의 상기 반응식이 무기 지지체, 유기 중합체 지지체, 쌍-커플링 부분 또는 이들의 조합물의 존재하에 수행될 수 있다. 이들 예에서, 지지체 또는 쌍-커플링 부분을 이용할 수 있는 방식의 비제한적인 리스트는 전구체 복합체와의 결합후 활성제 성분의 첨가; 활성제 성분과의 결합후 전구체 성분의 첨가; 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체가 관여하고 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체가 지지체와 미리 결합하지 않는 경우, 제 1 반-(금속쌍)전구체 복합체를 지지체와 결합한 다음, 이를 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체와 반응시키거나, 제 1 반-(금속쌍) 전구체 복합체를 담지된 제 2 반-(금속쌍) 전구체 복합체와 결합시키거나; 또는 양이온 금속쌍 복합체를 지지체와 결합하는 방식을 포함한다.
- [0630] 본 발명의 촉매 조성물을 사용하여 제조된 부가 중합체는 많은 새로운 제품 및 현재 달성되지 않은 판로 기회를 제공한다. 중합체 적용에는 포토레지스트 제조에 유용한 중합체, 전자 제품에 유용한 중합체, 컴퓨터 소자 및 마이크로소자에 유용한 중합체, 플라스틱 첨가제로 유용한 중합체(예를 들어, 열 변형 온도 개선제, 충격 조절제 및 가공 보조제), UV 안정 열가소성 탄성중합체, 착색가능한(염색가능 포함) 폴리올레핀 플라스틱 및 다른 중합체, 새로운 저가의 고용점 광 중합체가 포함된다. 본 발명의 중합체는 폴리올레핀 타입의 특성을 가지면서 도료로 적용가능하거나, 또는 추가 비용을 발생시키거나 또는 환경적인 위험을 초래하는 예비처리 없이 코팅가능한 중합체를 포함한다. 추가의 적용으로는 합착제 없이 필름을 형성할 수 있으면서, 내구성 및 내-더트성(dirt-resistant) 둘 다를 가지는 도료를 제공하여, 예를 들어 도료 특성의 손상없이 휘발성 유기화합물(VOC)의 함량이 감소되거나 이들을 함유하지 않는 수성 및 분말 제제 제조를 가능하게 하는 도료 바인더가 포함된다. 본 발명의 중합체중에서 선택된 중합체는 필수적으로 비극성 및 극성 열가소제, 열경화성 플라스틱, 다른 유기 및 무기 중합체, 유리, 돌, 세라믹, 목재, 파티클 보오드, 종이, 피혁, 콘크리트, 아스팔트, 시멘트 및 금속을 포함한 임의의 기판(substrate)에 대한 코팅(도료, 염료, 니스, 접착제 및 매스틱(mastic))의 주 성분, 단일 성분 또는 소수 성분일 수 있다. 본 발명의 중합체가 코팅, 기판 또는 이 둘다에 포함되었는지의 여부에 따라, 생성된 코팅 기판은 예를 들어, 차량, 기구, 건축물, 가구, 장치 하우징(전자 제품 포함), 장식용 디자인 및 관상 응용에 매우 바람직한 장식성 및/또는 개선된 내구성 등의 특성을 나타낼 수 있다.
- [0631] 본 발명의 중합체는 또한 극한 터프니스(toughness)(예를 들어, 골프공 커버) 또는 우수한 밀폐성(예를 들어, 베이컨 패킹)을 필요로 하는 적용에 이오노머(ionomer)로서 유용하다. 이들은 또한 중합체 성분에 비해 개선된 특성을 갖는 비극성 및 극성 중합체의 상용성 블렌드를 제공하는 열가소제, 열경화제 및 친화제의 추가적인 용도를 갖는다. 또한, 이들은 열가소성 및 열경화성 수지에 충격 및 가공 향상 접착제로 사용될 수 있다. 적절히 작용화되는 경우, 이들 중합체는 착색제, UV 및 다른 조사선 흡수제 및 감광제로 작용한다. 다양한 타입의 활성 성분과 배합되는 경우, 이들 활성 성분을 목적하는 적용처로 운반할 수 있다. 이와 같은 활성 성분으로는 약제학적 성분, 살충제, 다른 생물학적 활성물질, 착색제 및 다른 광학적 활성물질 및 분석 태그(tags)가 포함된다.
- [0632] 본 발명의 중합체는 전자 제품 및 광학기기 장치에 특히 유용하다. 이들은 집적회로(IC) 제조에 이용되는 레지스트 재료의 성분으로 유용하다. IC 패터닝은 이 기술분야에 알려져 있는 다양한 리소그래피(lithography)법으로 행하여진다. 백본으로부터 펜던트(pendant)된 산 불안정성 그룹을 포함하는 본 발명의 중합체는 조사선 민감 포토레지스트 조성물로 사용될 수 있다(참조: J.V. Crivello 등에 의한 Chemically Amplified Electron-Beam Photoresists, Chem. Mater., 1996, 8, 376-381). 전자 제품 응용예에는 추가로 유전체 필름(즉, 멀티칩 모듈 및 가요성 회로), 칩 부착 접착제, 언더필(fill) 접착제, 칩 캡슐화제, 글로브 탑(glob tops), 근밀봉 보드 및 칩 보호 코팅, 내장 수동 소자, 라미네이팅 접착제, 캐패시터 유전체, 고주파 절연체/접속체, 고전압 절연체, 고온 와이어 코팅, 전도성 접착제, 재생용 접착제, 감광성 접착제 및 유전체 필름, 레지스터, 인덕터, 캐패시터, 안테나 및 인쇄회로판 기판이 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다. 광학적 적용 용도로는 광학적 필름, 안과용 렌즈, 도파로, 광섬유, 감광성 광 필름, 특수 렌즈, 윈도우, 고굴절을 필름, 레이저 광학, 칼러 필터, 광 접착제 및 광 접속체가 포함되나, 이들에만 한정되지 않는다.
- [0633] 본 발명의 일부 구체예를 이후 실시예에서 상세히 기술하도록 하겠다. 실시예에 사용되는 일부 화학물질을 하기 표 2에 나타내었다.
- [0634] 표 2

[0635] 실시예에 사용된 화학물질

화학물질(순도)	공급처	CAS#
(알릴)팔라듐(트리사이클로헥실포스핀)클로라이드	(a)	
알릴팔라듐 클로라이드 이량체 (99%)	Strem, Newburyport, MA 01950-4098	12012-95-2
클로로벤젠	Aldrich	108-90-7
메틸렌 클로라이드(99+%)	Aldrich	75-09-2
헥산(98+)	Aldrich	73513-42-5
헥사플루오로이소프로판올 노보넨, 5-R-NB (R=CH ₂ C(CF ₃) ₂ OH)		196314-61-1
리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 에테레이트	Boulder Scientific, Boulder, CO BSC-353	
Q-5 산소 스캐빈저	Engelhard, Iselin, NJ 08830	
은 헥사플루오로안티모네이트(98%)	Aldrich	12005-82-2
은 헥사플루오로포스페이트 (99.99%)	Aldrich; Acros Organics, Belgium	26042-63-7
소듐 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트(98+)	Aldrich	79060-88-1
트리사이클로헥실포스핀(97%)	Strem	2622-14-2

[0637] (a) DiRenzo, G.M.; White, P.S.; Brookhart, M.J. *Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 6225의 문헌 방법에 따라 제조;

[0638] (b) Guzei, I.A., 등, S.F. *Dalton Trans.*, 2003, 715-722의 문헌 방법에 따라 제조.

[0639] 일반적인 절차

[0640] 실시예 2, 9, 11, 13 및 14의 중합 반응은 질소 분위기하에 건조 박스내에서 수행하였다. 실시예 1, 3-8, 10 및 12의 중합 반응은 질소 분위기하에 건조 박스내에서 셋업하였다. 반응 셋업후, 유기 용기를 밀봉하고 건조박스로부터 꺼내어 흡 후드에서 수조를 사용하여 가열하였다.

[0641] 질소는 활성 분자체 및 Q-5 산소 스캐빈저를 포함하는 칼럼에 통과시켜 정제하였다. 톨루엔은 활성 분자체(4 Å)/알루미나/O2 제거제(예를 들어, Q-5) 칼럼에 통과시켜 정제하고, 메틸렌 클로라이드는 활성 알루미나 칼럼에 통과시켜 정제하였다. 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 에테레이트는 Boulder Scientific 으로부터 구입하였고, 알릴팔라듐 클로라이드 이량체(99%) 및 트리사이클로헥실포스핀(97%)은 Strem 으로부터 구입하였으며, 은 헥사플루오로포스페이트(98%)는 Acros 로부터 구입하였고, 이들은 모두 더 이상의 정제없이 사용하였다. 메틸 아크릴레이트(99%)는 Aldrich 으로부터 구입하였으며 MEHQ 억제제 제거제 및 활성 분자체 (4Å)의 칼럼에 통과시켜 정제하고 0.5 시간동안 질소로 퍼징하였다. 노보넨(99%)은 Acros 로부터 구입하고, 다음 두가지 방법중 한 방법을 이용하여 정제하였다: 1) 60℃에서 수소화칼슘으로 밤새 건조하고, 냉각-펌프-해동으로 2회 탈기한 후, 50℃에서 건조 유리 리시버로 진공 이송하였다; 2) 소량의 톨루엔에 용해시켜 투명한 무색 용액을 수득하고, 이를 활성 분자체(4Å) 칼럼에 통과시킨 후, 질소로 0.5 시간동안 퍼징하였다. 노보넨의 톨루엔 용액 농도는 ¹H NMR 분석으로 측정하였다. 헥사플루오로이소프로판올 노보넨 및 클로로벤젠을 각각 질소로 0.5 시간동안 스파징한 후 알루미나 및 분자체(3Å)를 함유하는 칼럼에 통과시켜 정제하였다.

[0642] 핵자기 공명(NMR) 분광법

[0643] 달리 언급되지 않으면, NMR 스펙트럼은 23℃에서 Varian 600, Bruker DMX-400 또는 DRX-500 스펙트로미터상에서 기록하였다. ¹H 및 ¹³C 화학 시프트는 SiMe₄에 대해 기록하고, 잔류 ¹H 및 ¹³C 용매 시그널을 기준으로 측정하였다.

[0644] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용한 분자량 측정

[0645] 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography)로도 알려진 겔 투과 크로마토그래피는 실질적으로 물 질량보다는 용액중 유체 역학적 크기에 따라 중합체 사슬의 분포 맴버를 분리한다. 이어서, 시스템을 분자량 및 조성이 알려진 표준물로 보정하여 용출 시간에 대한 분자량의 상호관계를 나타내었다. GPC 기술은 Modern Size Exclusion Chromatography, W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly; Wiley-Interscience, 1979 및 A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, J.P. Sibilis; VCH, 1988, p. 81-84에 상세히 기술되어 있다.

[0646] 모든 샘플을 THF 또는 클로로포름(HPLC 급)에서 2 mg/ml의 농도로 제조하고 서서히 교반하여 중합체 샘플을 완전히 용해시켰다. 모든 중합체 용액을 1 μ m PTFE 필터를 사용하여 여과하였다. GPC 분리는 2PL 겔 혼합된 B 칼럼 및 증발 광산란 검출기(ELSD)를 사용하여 수행하였다. 전형적인 크로마토그래피 조건: 2PL 겔 MIXED B 칼럼, 입자크기 5 μ m; 용리제: THF 또는 CHCl₃(HPLC 급), 1.0 ml/분; 샘플 용액의 주입 부피: 50 μ l; 분자량 범위가 580-2 560 000 g/mol인 PS 표준(THF 또는 CHCl₃에서 0.5 mg/ml)을 사용하여 보정 커브를 작성하였다; ELS 검출(TN = 40 $^{\circ}$ C, TECH = 80 $^{\circ}$ C, Fnitrogen = 1 l/분.)

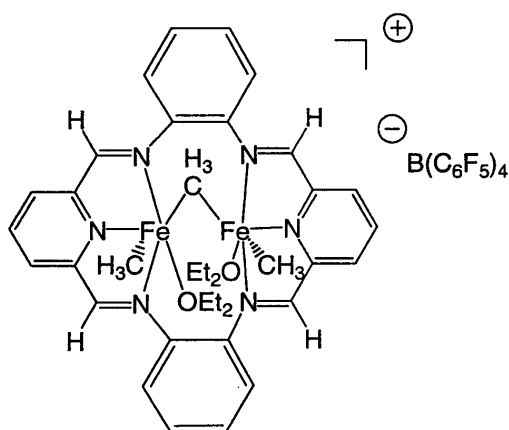
[0647] 액체 크로마토그래피 - NMR

[0648] 전형적인 LC-NMR 실험 조건: 샘플을 CDCl₃에 용해시켜 용액(약 1%)을 형성하고 0.2 미크론 필터를 통해 여과하였다. 중합체 분리를 유속 1 ml/분으로 하여 SUPLECOSIL 역상 C-18 칼럼(25cm x 4.6mm) 상에서 행하였다. 증발 광 산란 검출(ELSD) 및 UV 검출기는 아세톤/물/THF를 95/5/0 내지 0/0/100의 용매 구배로 24 분간 사용하였다. ¹H LC-NMR 스펙트럼을 Varian UNITY INOVA 600 MHz NMR 스펙트로미터에서 얻었다.

[0649] 시차 주사 열량법(DSC):

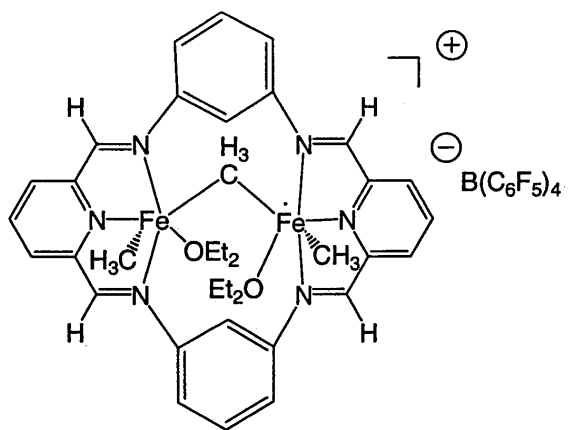
[0650] 조절된 시차 주사 열량측정법을 TA Instruments 제품인 Q-1000 Series DSC 상에서 수행하였다. 샘플을 질소 불활성 분위기하에 25 ml/분의 유속으로 가동하였다. 샘플을 -90 $^{\circ}$ C 에서 +380 $^{\circ}$ C로 변조 진폭(modulation amplitude) 1 $^{\circ}$ C 하에 7 $^{\circ}$ C/분의 속도로 40초간 가열하였다.

[0651] 다음과 같은 양이온성 금속-쌍 복합체를 실시예에 사용하였다:



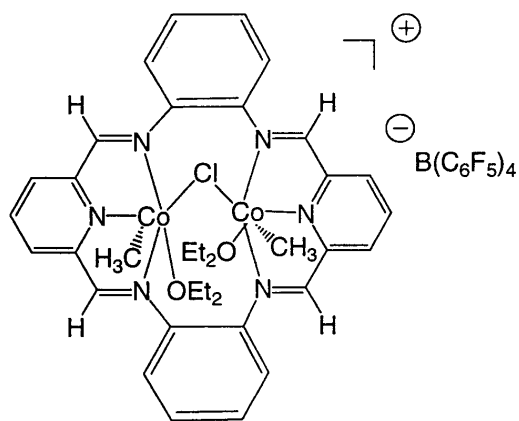
양이온성 금속-쌍 복합체 1

[0652]



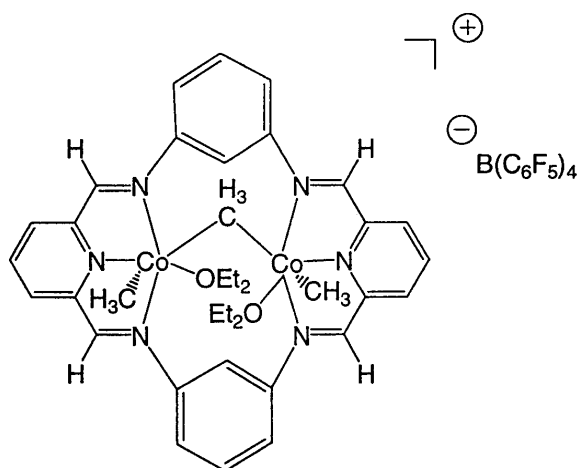
[0653]

양이온성 금속-쌍 복합체 2



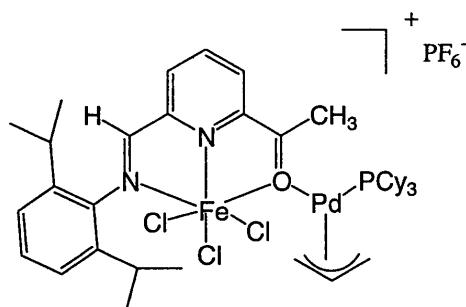
[0654]

양이온성 금속-쌍 복합체 3



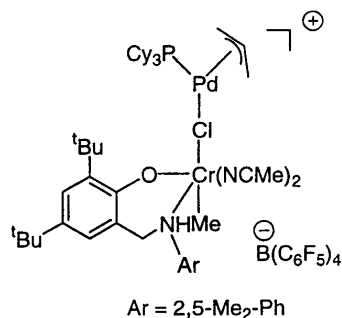
[0655]

양이온성 금속-쌍 복합체 4

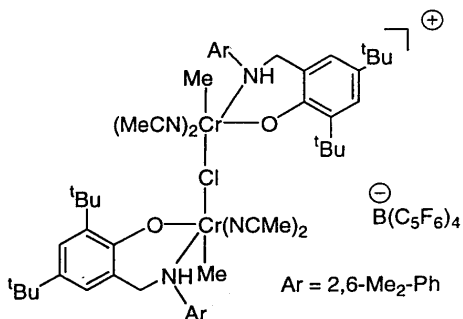


[0656]

양이온성 금속-쌍 복합체 5

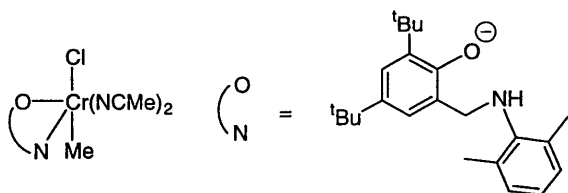


[0657] 양이온성 금속-쌍 복합체 6



[0658] 양이온성 금속-쌍 복합체 7

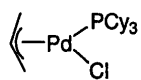
[0659] Nina4에 대한 상기 모노양이온성 이금속 촉매 제조



[0660]

[0661] 전구체 복합체 1

[0662] (공급원: (O⁺N)Cr(NCMe)₂Cl₂ 전구체 복합체를 Me₄Sn으로 메틸화. (O⁺N)Cr(NCMe)₂Cl₂ 공급원: Gibson, V.C.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G.A.; White, A.J.P.; Williams, D.J.J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 827에 개시된 합성 방법).



[0663]

[0664] 전구체 복합체 2

[0665] (참조: DiRenzo, G.M.; White, P.S.; Brookhart, M. *J. Am Chem. Soc.* **1996**, 118, 6225).

[0666] 실시예 A: 양이온성 금속-쌍 복합체 6 합성

[0667] 50 ml Schlenk에 전구체 복합체 2(10 밀리몰)를 도입하였다. CH₂Cl₂(20 ml)를 가하여 맑은 담황색 용액을 형성하였다. CH₂Cl₂(20 ml) 중의 탈륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(10 밀리몰) 용액을 0℃에서 시린지로 가하여 백색 침전이 있는 담황색 용액을 형성하였다. 반응 혼합물을 0℃에서 15 분간 교반하였다. CH₂Cl₂(20 ml) 중의 전구체 복합체 1(10 밀리몰) 용액을 0℃에서 시린지로 가하여 녹황색 용액을 형성하였다. 반응 혼합물을 0℃에서 20 분간 교반하였다. 혼합물을 여과하여 TiCl₄를 제거하고, 생성물을 잔공하에 건조하여 녹황색 고체를 수득한 후, -80℃에서 CH₂Cl₂(2 ml)로 결정화하여 정제하였다. 실험에 따라 녹황색 고체(수율: 66%)를 고체를 수득하였다. NMR 스펙트럼으로 생성물이 촉매 6임을 확인하였다.

[0668] 실시예 B: 양이온성 금속-쌍 복합체 7 합성

[0669] 50 ml Schlenk에 전구체 복합체 1(10 밀리몰)을 도입하였다. CH_2Cl_2 (20 ml)를 가하여 맑은 녹색 용액을 형성하였다. CH_2Cl_2 (10 ml) 중의 탈륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(10 밀리몰) 용액을 0℃에서 시린지로 가하여 백색 침전이 있는 녹색 용액을 형성하였다. 반응 혼합물을 0℃에서 15 분간 교반하였다. CH_2Cl_2 (20 ml) 중의 전구체 복합체 1(10 밀리몰) 용액을 0℃에서 시린지로 가하여 녹색 용액을 형성하였다. 반응 혼합물을 0℃에서 20 분간 교반하였다. 혼합물을 여과하여 TiCl_4 를 제거하고, 생성물을 잔공하에 건조하여 녹색 고체를 수득한 후, -80℃에서 CH_2Cl_2 (2 ml)로 결정화하여 정제하였다. 실험에 따라 갈색 고체(수율: 88%)를 수득하였다. NMR 스펙트럼은 생성물이 촉매 7임을 나타내었다.

발명의 효과

[0670] 실시예 1: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 노보넨 단일중합체를 제조하는 방법

[0671] 100 ml 세럼병(serum bottle)에 톨루엔(20 ml) 및 노보넨(1.13 g, 12 밀리몰, 톨루엔에 사전-용해, 86 중량%)을 도입하고, 러버 셉텀(rubber septum)으로 밀봉하였다. CH_2Cl_2 (1 ml) 중의 양이온성 금속-쌍 복합체 1(0.1 마이크로몰) 용액을 50℃에서 시린지로 가하였다. 반응 혼합물을 50℃에서 1 시간동안 교반한 후, 주변 온도로 냉각하고, 메탄올(50 ml)로 퀀치하여 회백색 슬러리를 수득하였다. 고체를 흡인분리하여 새로운 메탄올(3 × 15 ml)로 세척한 다음, 60℃에서 진공하에 밤새 건조하여 회백색 고체(0.95 g)를 수득하였다. NMR 분석으로 생성물이 폴리노보넨임이 밝혀졌다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: M_w 1200000, M_n 1000000, M_w/M_n 1.2.

[0672] 실시예 2: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 에틸렌 단일중합체를 제조하는 방법

[0673] 톨루엔(3 ml)을 기계 교반기가 장착된 강철 압력 용기(8 ml 용량)의 유리 라이너에 도입하였다. 압력 용기를 밀봉하고 50℃로 가열하였다. 에틸렌 압력(350psig)를 도입하였다. 양이온성 금속-쌍 복합체 1(메틸렌 클로라이드 0.25 ml 중의 8 마이크로몰)을 오븐 건조된 기밀(gas tight) 시린지를 이용하여 압력 용기에 주입하였다. 톨루엔 0.75 ml를 시린지를 통해 첨가하여 주입구를 행구었다. 상기 반응조건에서 2시간동안 중합이 진행되도록 하였다. 그 후, 반응기를 탈기하고 유리 라이너의 내용물을 메탄올에 첨가하였다. 밤새 교반한 후, 침전된 중합체를 진공여과하여 수집하고 메탄올로 세척하였다. 중합체를 60℃로 가열된 진공 오븐에서 밤새 건조하였다. 시차 주사 열량측정기(DSC)로 측정된 용융 전이온도는 약 130℃이고 융합열(ΔH_f)은 100J/g을 초과하였다.

[0674] 실시예 3: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 메틸 아크릴레이트 단일중합체를 제조하는 방법

[0675] 100 ml 세럼병에 톨루엔(20 ml) 및 메틸 아크릴레이트(8.6 g, 0.1 몰)을 도입하고, 러버 셉텀으로 밀봉하였다. CH_2Cl_2 (1 ml) 중의 양이온성 금속-쌍 복합체 7(10 마이크로몰) 용액을 50℃에서 시린지로 가하였다. 반응 혼합물을 50℃에서 4 시간동안 교반한 후, 주변 온도로 냉각하고, 메탄올(100 ml)로 퀀치하였다. 침전 중합체를 흡인분리하여 새로운 메탄올(3 × 25 ml)로 세척한 다음, 65℃에서 진공하에 밤새 건조하여 백색 고체(1.2 g)를 수득하였다. NMR 분석으로 생성물이 폴리(메틸 아크릴레이트)임이 밝혀졌다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: M_w 100000, M_n 58000, M_w/M_n 1.7.

[0676] 실시예 4: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 스티렌 단일중합체를 제조하는 방법

[0677] 100 ml 세럼병에 톨루엔(20 ml) 및 스티렌(10.4 g, 0.1 몰)을 도입하고, 러버 셉텀으로 밀봉하였다. CH_2Cl_2 (1 ml) 중의 양이온성 금속-쌍 복합체 2(10 마이크로몰) 용액을 50℃에서 시린지로 가하였다. 반응 혼합물을 50℃에서 4 시간동안 교반한 후, 주변 온도로 냉각하고, 메탄올(100 ml)로 퀀치하였다. 침전 중합체를 흡인분리하여 새로운 메탄올(3 × 25 ml)로 세척한 다음, 65℃에서 진공하에 밤새 건조하여 백색 고체(5 g)를 수득하였다. NMR 분석으로 생성물이 폴리스티렌임이 밝혀졌다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: M_w

250000, Mn 125000, Mw/Mn 2.0.

[0678] 실시예 5: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 비닐 아세테이트 단일중합체를 제조하는 방법

[0679] 100 ml 세럼병에 톨루엔(20 ml) 및 비닐 아세테이트(8.6 g, 0.1 몰)을 도입하고, 러버 셉텀으로 밀봉하였다. CH_2Cl_2 (1 ml) 중의 양이온성 금속-쌍 복합체 2(10 마이크로몰) 용액을 50℃에서 시린지로 가하였다. 반응 혼합물을 50℃에서 4 시간동안 교반한 후, 주변 온도로 냉각하고, 메탄올(100 ml)로 퀴치하였다. 침전 중합체를 흡인분리하여 새로운 메탄올(3×25 ml)로 세척한 다음, 65℃에서 진공하에 밤새 건조하여 백색 고체(2.0 g)를 수득하였다. NMR 분석으로 생성물이 폴리(비닐 아세테이트)임이 밝혀졌다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: Mw 170000, Mn 86000, Mw/Mn 2.0.

[0680] 실시예 6: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 비닐 클로라이드 단일중합체를 제조하는 방법

[0681] Fischer-Porter 반응기에 톨루엔(10 ml)을 도입하였다. 비닐 클로라이드(89 밀리몰, 800 ml 유리 벌브로 측정)를 -196℃에서 응축하여 가하였다. 반응기를 -78℃까지 서서히 가온하고, CH_2Cl_2 (1 ml) 중의 양이온성 금속-쌍 복합체 3(0.6 마이크로몰)을 시린지로 러버 셉텀을 통해 첨가하였다. 반응기를 밀봉하여 55℃까지 서서히 가온하고, 이 온도에서 반응 혼합물을 격렬히 교반하였다. 6 시간후, 반응기를 주변 온도로 냉각하고, 과압 해제후 반응 혼합물을 산성화된 메탄올(1 v/v%, 250 ml)을 함유하는 비이커에 부어 백색 슬러리를 수득하였다. 고체를 흡인하여 수집하고, 새로운 메탄올(3×15 ml)로 세척한 다음, 60℃에서 진공하에 18 시간동안 건조하여 백색 고체(4.8 g)를 수득하였다. NMR 분석으로 생성물이 폴리(비닐 클로라이드)임이 밝혀졌다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: Mw 220000, Mn 200000, Mw/Mn 1.1.

[0682] 실시예 7: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 메틸 비닐 에테르 단일중합체를 제조하는 방법

[0683] 100 ml 세럼병에 톨루엔(20 ml) 및 메틸 비닐 에테르(5.8 g, 0.1 몰, 톨루엔에 사전-용해, 74 중량%)을 도입하고, 러버 셉텀으로 밀봉하였다. CH_2Cl_2 (1 ml) 중의 양이온성 금속-쌍 복합체 4(0.25 마이크로몰) 용액을 50℃에서 시린지로 가하였다. 반응 혼합물을 50℃에서 4 시간동안 교반한 후, 주변 온도로 냉각하고, 메탄올(100 ml)로 퀴치하여 백색 슬러리를 수득하였다. 고체를 흡인분리하여 새로운 메탄올(3×25 ml)로 세척한 다음, 65℃에서 진공하에 밤새 건조하여 백색 고체(5.1 g)를 수득하였다. NMR 분석으로 생성물이 폴리(메틸 비닐 클로라이드)임이 밝혀졌다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: Mw 140000, Mn 100000, Mw/Mn 1.4.

[0684] 실시예 8: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 5-R-노보넨($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{OH})$)과 t-부틸 아크릴레이트의 공중합체를 제조하는 방법

[0685] 100 ml 세럼병에 톨루엔(25 ml), 5-R-노보넨(13.7 g, 50 밀리몰) 및 t-부틸 아크릴레이트(6.6 g, 50 밀리몰)를 도입하고, N_2 하에 러버 셉텀으로 밀봉하였다. CH_2Cl_2 중의 양이온성 금속-쌍 복합체 4(0.15 마이크로몰) 용액을 50℃에서 시린지로 가하였다. 반응 혼합물을 50℃에서 교반하였다. 3.5 시간후, 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각하고, hexan(250 ml)으로 퀴치한 즉시 백색 슬러리를 형성하였다. 고체를 흡인분리하고, 모든 휘발종을 60℃에서 진공(0.5 mmHg)하에 밤새 제거하였다. 그후, 남은 고체를 CHCl_3 에 재용해시키고, 용액을 이온 교환수지 칼럼에 통과시켜 촉매 잔사를 제거하였다. 정제 용액을 모으고, CHCl_3 를 50℃에서 진공하에 밤새 제거하여 백색 분말(14.2 g)을 수득하였다. ^{13}C NMR 실험에 따라 생성물의 (5-R-노보넨):(t-부틸 아크릴레이트)의 몰비가 55:45임을 확인하였다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: Mw 25000, Mn 20000, Mw/Mn 1.25.

[0686] 실시예 9: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중

합체를 제조하는 방법

[0687] 메틸 아크릴레이트(1 ml) 및 톨루엔(3 ml)을 기계 교반기가 장착된 강철 압력 용기(8 ml 용량)의 유리 라이너에 도입하였다. 압력 용기를 밀봉하고 50℃로 가열하였다. 에틸렌 압력(350psig)을 도입하였다. 양이온성 금속-쌍 복합체 3(메틸렌 클로라이드 0.25 ml중의 8 마이크로몰)을 오븐 건조된 기밀 시린지를 이용하여 압력 용기에 주입하였다. 톨루엔 0.75 ml를 시린지를 통해 첨가하여 주입구를 행구었다. 상기 반응조건에서 4시간동안 중합이 진행되도록 하였다. 그 후, 반응기를 탈기하고 유리 라이너의 내용물을 메탄올에 첨가하였다. 밤새 교반한 후, 침전된 중합체를 진공여과하여 수집하고 메탄올로 세척하였다. 중합체를 60℃로 가열된 진공 오븐에서 밤새 건조하였다. ^1H NMR에 따라 생성물이 80(에틸렌):20(메틸 아크릴레이트) 몰비의 공중합체임을 확인하였다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: Mw 80000, Mn 50500, Mw/Mn 1.6.

[0688] **실시예 10: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 노보넨과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 제조하는 방법**

[0689] 100 ml 세럼병에 톨루엔(20 ml), 노보넨(1.70 g, 18 밀리몰, 톨루엔에 사전-용해, 86 중량%) 및 메틸 아크릴레이트(1.0 g, 12 밀리몰)을 도입하고, 러버 셉텀으로 밀봉하였다. CH_2Cl_2 중의 양이온성 금속-쌍 복합체 5(0.2 마이크로몰) 용액을 50℃에서 시린지로 가하였다. 반응 혼합물을 50℃에서 격렬히 교반하였다. 5 시간후, 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각하고, 메탄올(200 ml)로 퀴치한 즉시 담황색 슬러리를 형성하였다. 고체를 흡인분리하여 새로운 메탄올(3 × 25 ml)로 세척한 다음, 60℃에서 진공하에 밤새 건조하여 담황색 고체(2.4 g)를 수득하였다. NMR 분석으로 생성물의 (노보넨):(메틸 아크릴레이트)의 몰비가 72:28임을 확인하였다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: Mw 60000, Mn 40000, Mw/Mn 1.25.

[0690] **실시예 11: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 에틸렌과 노보넨의 공중합체를 제조하는 방법**

[0691] 노보넨(톨루엔중 79 중량% 용액으로 2 ml) 및 톨루엔(2 ml)을 기계 교반기가 장착된 강철 압력 용기(8 ml 용량)의 유리 라이너에 도입하였다. 압력 용기를 밀봉하고 50℃로 가열하였다. 에틸렌 압력(350psig)을 도입하였다. 양이온성 금속-쌍 복합체 7(메틸렌 클로라이드 0.25 ml중의 8 마이크로몰)을 오븐 건조된 기밀 시린지를 이용하여 압력 용기에 주입하였다. 톨루엔 0.75 ml를 시린지를 통해 첨가하여 주입구를 행구었다. 상기 반응조건에서 2시간동안 중합이 진행되도록 하였다. 그 후, 반응기를 탈기하고 유리 라이너의 내용물을 메탄올에 첨가하였다. 밤새 교반한 후, 침전된 중합체를 진공여과하여 수집하고 메탄올로 세척하였다. 중합체를 60℃로 가열된 진공 오븐에서 밤새 건조하였다. ^1H NMR에 따라 생성물이 55(메틸렌):45(노보넨) 몰비의 공중합체임을 확인하였다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: Mw 150000, Mn 80000, Mw/Mn 1.9.

[0692] **실시예 12: 본 발명의 방법에 따라 촉매 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 노보넨, 1-옥텐 및 메틸 아크릴레이트의 삼원중합체를 제조하는 방법**

[0693] 100 ml 세럼병에 노보넨(12 밀리몰, 톨루엔에 사전-용해, 79 중량%), 메틸 아크릴레이트(12 밀리몰), 1-옥텐(30 밀리몰) 및 톨루엔(20 ml)을 도입하고, 러버 셉텀으로 밀봉하였다. CH_2Cl_2 중의 양이온성 금속-쌍 복합체 6(0.34 마이크로몰) 용액을 50℃에서 시린지로 가하였다. 반응 혼합물을 50℃에서 교반하였다. 4 시간후, 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각하고, 메탄올(250 ml)로 퀴치하였다. 고체를 흡인분리하여 새로운 메탄올(3 × 25 ml)로 세척한 다음, 70℃에서 진공하에 밤새 건조하여 백색 고체(2.5 g)를 수득하였다. NMR 분석으로 생성물의 (노보넨):(1-옥텐):(메틸 아크릴레이트)의 몰비가 15:30:55임을 확인하였다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: Mw 70000, Mn 43750, Mw/Mn 1.6.

[0694] **실시예 13: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 에틸렌과 메틸 메타크릴레이트의 공중합체를 제조하는 방법**

[0695] 메틸 메타크릴레이트(1 ml) 및 톨루엔(2 ml)을 기계 교반기가 장착된 강철 압력 용기(8 ml 용량)의 유리 라이

너에 도입하였다. 압력 용기를 밀봉하고 50℃로 가열하였다. 에틸렌 압력(350psig)를 도입하였다. 양이온성 금속-쌍 복합체 5(메틸렌 클로라이드 0.25 ml중의 8 마이크로몰)을 오븐 건조된 기밀 시린지를 이용하여 압력 용기에 주입하였다. 톨루엔 0.75 ml를 시린지를 통해 첨가하여 주입구를 행구었다. 상기 반응조건에서 4시간동안 중합이 진행되도록 하였다. 그 후, 반응기를 탈기하고 유리 라이너의 내용물을 메탄올에 첨가하였다. 밤새 교반한 후, 침전된 중합체를 진공여과하여 수집하고 메탄올로 세척하였다. 중합체를 60℃로 가열된 진공 오븐에서 밤새 건조하였다. ^1H NMR에 따라 생성물이 90(에틸렌):10(메틸 메타크릴레이트) 몰비의 공중합체임을 확인하였다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: Mw 25000, Mn 15000, Mw/Mn 1.7.

[0696]

실시예 14: 본 발명의 방법에 따라 양이온성 금속-쌍 복합체를 사용하여 에틸렌과 스티렌의 공중합체를 제조하는 방법

[0697]

스티렌(1 ml) 및 톨루엔(2 ml)을 기계 교반기가 장착된 강철 압력 용기(8 ml 용량)의 유리 라이너에 도입하였다. 압력 용기를 밀봉하고 50℃로 가열하였다. 에틸렌 압력(350psig)를 도입하였다. 양이온성 금속-쌍 복합체 6(메틸렌 클로라이드 0.25 ml중의 8 마이크로몰)을 오븐 건조된 기밀 시린지를 이용하여 압력 용기에 주입하였다. 톨루엔 0.75 ml를 시린지를 통해 첨가하여 주입구를 행구었다. 상기 반응조건에서 4시간동안 중합이 진행되도록 하였다. 그 후, 반응기를 탈기하고 유리 라이너의 내용물을 메탄올에 첨가하였다. 밤새 교반한 후, 침전된 중합체를 진공여과하여 수집하고 메탄올로 세척하였다. 중합체를 60℃로 가열된 진공 오븐에서 밤새 건조하였다. ^1H NMR에 따라 생성물이 60(에틸렌):40(스티렌) 몰비의 공중합체임을 확인하였다. GPC 분석은 단일 모드 패턴을 나타내었다: Mw 95000, Mn 60000, Mw/Mn 1.6.