

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0123340

(43) 공개일자 2019년10월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 297/08 (2006.01) *C08F 210/14* (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 4/52* (2006.01)
C08F 4/619 (2006.01) *C08F 4/64* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 297/083 (2013.01)
C08F 210/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7030104
- (22) 출원일자(국제) 2018년03월15일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년10월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/022609
- (87) 국제공개번호 WO 2018/170248
 국제공개일자 2018년09월20일
- (30) 우선권주장
 62/471,557 2017년03월15일 미국(US)
- (71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040
- (72) 발명자
 패튼, 제이슨. 티.
 미국 48674 미시간, 미들랜드, 빌딩 1776
 세네칼, 토드, 디.
 미국 48674 미시간, 미들랜드, 빌딩 1776
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 양영준, 김영, 조윤성

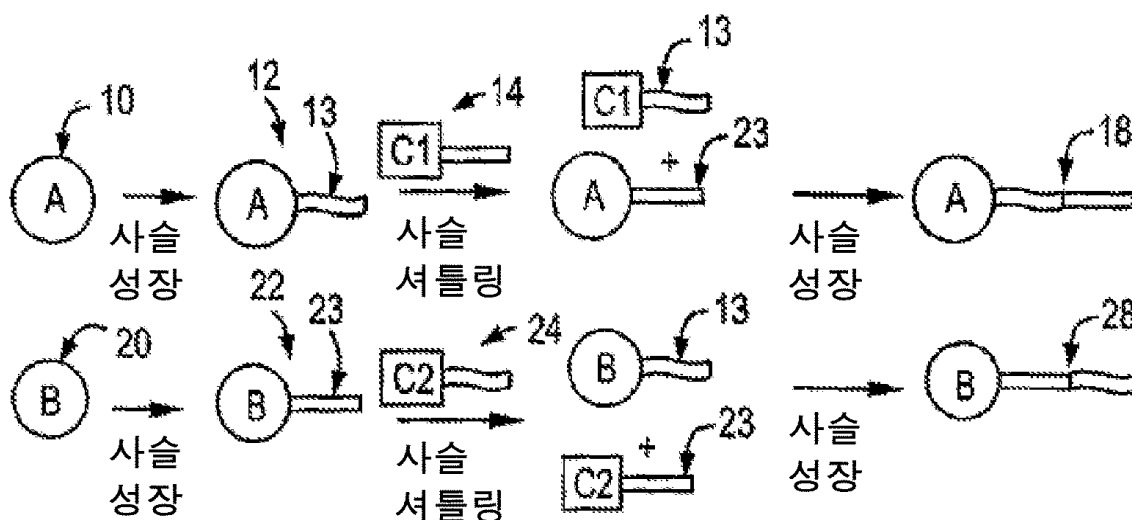
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 다중-블록 공중합체 형성을 위한 촉매 시스템

(57) 요약

본 개시물은 화학적 또는 물리적 특성이 다른 2개 이상의 세그먼트 또는 블록을 내부에 함유하는 다중-블록 공중합체를 형성하는 데 이용하는 올레핀 중합 촉매 시스템; 이를 이용한 중합 공정; 및 생성된 중합체에 관한 것이다. 여기서 촉매 시스템은 (A) 제 1 올레핀 중합 전촉매, (B) 등가 중합 조건 하에서 전촉매 (A)에 의해 제조된 중합체와 화학적 또는 물리적 특성이 다른 중합체를 제조할 수 있는 제 2 올레핀 중합 전촉매 및 (C) 사슬 셔틀링제를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 210/16 (2013.01)

C08F 4/52 (2013.01)

C08F 4/61904 (2013.01)

C08F 4/64193 (2013.01)

C08F 2410/01 (2013.01)

C08F 2420/02 (2013.01)

C08F 2500/12 (2013.01)

(72) 발명자

아리올라, 다니엘, 제이.

미국 48674 미시간, 미들랜드, 빌딩 1776

크리스찬슨, 매튜, 디.

미국 48674 미시간, 미들랜드, 빌딩 1776

루프, 고든, 알.

미국 48674 미시간, 미들랜드, 빌딩 1710

드보어, 데이비드, 디.

미국 48674 미시간, 미들랜드, 빌딩 1776

데이비스, 안나, 브이.

미국 48674 미시간, 미들랜드, 다우 센터 2040

명세서

청구범위

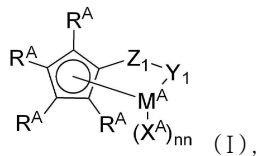
청구항 1

(A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

(B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

(C) 사슬 셔틀링제를 포함하고,

여기서, 상기 제 2 올레핀 중합 전촉매는 하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하며:



여기서, M^A 는 +3 공식 산화 상태에 있는 3족 또는 란탄족 금속이고;

R^A 는 각각의 경우에 독립적으로, (C_1-C_{40}) 하이드로카빌; (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌; $Si(R^{B1})_3$; $Ge(R^{B1})_3$; $P(R^{B1})_2$; $N(R^{B1})_2$; OR^{B1} ; SR^{B1} ; NO_2 ; CN ; CF_3 ; $R^{B1}S(O)-$; $R^{B1}S(O)_2-$; $(R^{B1})_2C=N-$; $R^{B1}C(O)O-$; $R^{B1}OC(O)-$; $R^{B1}C(O)N(R)-$; $(R^{B1})_2NC(O)-$; 할로젠 원자; 수소 원자; 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;

선택적으로, 2개 이상의 R^A 기는 하나 이상의 고리 구조로 함께 결합될 수 있으며, 이러한 고리 구조는 각 고리 구조에 임의의 수소 원자를 제외하고 3 내지 50개의 원자를 갖고;

nn 은 1 또는 2의 정수이고;

$Z1$ 은 $[(R^{D1})_nG1]_m$ 이고, 여기서 $m = 1, 2, 3$ 또는 4이고, $G1$ 은 탄소, 규소, 게르마늄 또는 붕소로부터 독립적으로 선택되고; $G1$ 이 탄소, 규소 또는 게르마늄인 경우, $n=2$ 이고; $G1$ 이 붕소인 경우, $n=1$ 이고;

$Y1$ 은 M^A 및 $Z1$ 에 결합되고, $-O-$, $-S-$, $-NR^{E1}-$, 및 $-PR^{E1}-$ 로 이루어진 군에서 선택되고;

R^{B1} , R^{D1} 또는 R^{E1} 은 각각 독립적으로, (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이고;

각 X^A 는 독립적으로 단 음이온성 또는 중성이며 여기서 $n > 0$ 이고, 각 X^A 는 (C_1-C_{40}) 하이드로카본, (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카본, (C_1-C_{40}) 하이드로카빌; (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌; $Si(R^{C1})_3$; $Ge(R^{C1})_3$; $P(R^{C1})_2$; $N(R^{C1})_2$; OR^{C1} ; SR^{C1} ; CN ; CF_3 ; $R^{C1}S(O)-$; $R^{C1}S(O)_2-$; $(R^{C1})_2C=N-$; $R^{C1}C(O)O-$; $R^{C1}OC(O)-$; $R^{C1}C(O)N(R)-$; $(R^{C1})_2NC(O)-$; 할로젠 원자; 또는 수소 원자이고;

각 R^{C1} 은 독립적으로 (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이고;

하이드로카빌, 헤테로하이드로카빌, $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^{C1})_2$, $N(R^{C1})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$, 하이드로카빌렌, 및 헤테로하이드로카빌렌 기 각각은 독립적으로, 비치환되거나 한 개 이상의 R^S 치환기로 치환되고;

각 R^S 은 독립적으로 할로젠 원자이고; 폴리플루오로 치환; 퍼플루오로 치환; 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬; F_3C- ;

$\text{FCH}_2\text{O}-$; $\text{F}_2\text{HCO}-$; $\text{F}_3\text{CO}-$; $\text{R}_3\text{Si}-$; $\text{R}_3\text{Ge}-$; $\text{RO}-$; $\text{RS}-$; $\text{RS(O)}-$; RS(O)_2- ; $\text{R}_2\text{P}-$; $\text{R}_2\text{N}-$; $\text{R}_2\text{C=N}-$; $\text{NC}-$; $\text{RC(O)O}-$; $\text{ROC(O)}-$; $\text{RC(O)N(R)}-$; 또는 $\text{R}_2\text{NC(O)}-$ 이거나; 2개의 R^{S} 가 함께 비치환된 (C_1-C_{18})알킬렌을 형성하고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 비치환된 (C_1-C_{18})알킬이고;

선택적으로, R^{Cl} 또는 R^{S} 는 M^{A} 와 부가적인 상호 작용을 가질 수 있는, 올레핀 중합 촉매 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서, (D) 활성화제를 추가로 포함하는, 촉매 시스템.

청구항 3

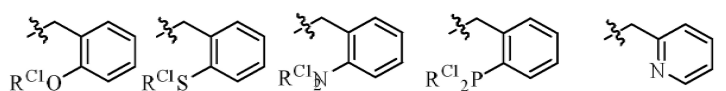
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 X^{A} 가 (C_1-C_{40})하이드로카빌, (C_1-C_{40})헤테로하이드로카빌, $\text{Si}(\text{R}^{\text{Cl}})_3$ 또는 하이드리도 기인, 촉매 시스템.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 X^{A} 가 치환된 벤질 또는 치환된 헤테로아릴벤질인, 촉매 시스템.

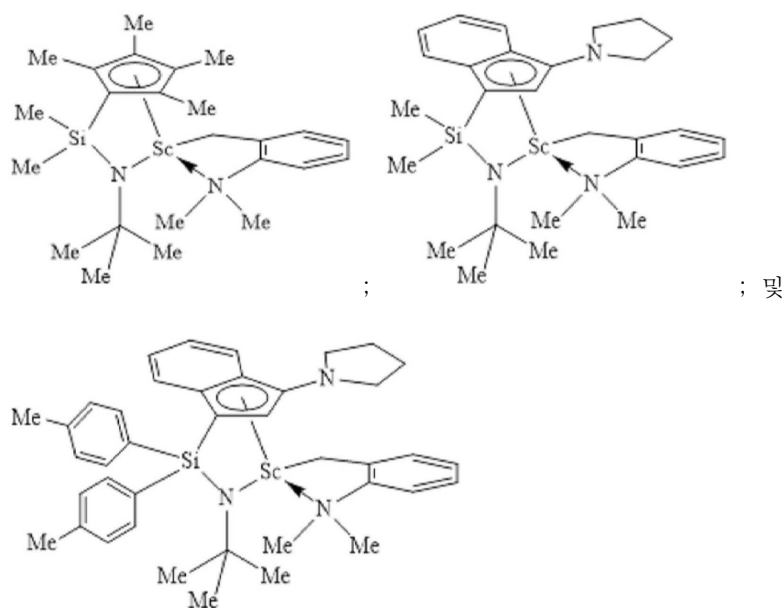
청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 X^{A} 가 다음으로 이루어진 군에서 선택되는, 촉매 시스템:



청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 I의 구조가 다음 중 하나 이상을 포함하는, 촉매 시스템:



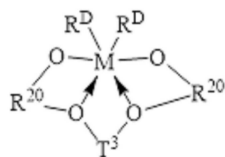
청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A) 및 상기 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B)는 비 (r_{1A}/r_{1B})가 중합 조건 하에서 0.5 이하가 되도록 각각의 반응성 비 r_{1A} 및 r_{1B} 를 갖는, 촉매

시스템.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)가 화학식 III의 금속-리간드 착물을 포함하고,



(III):

여기서, M은 지르코늄 또는 하프늄이고;

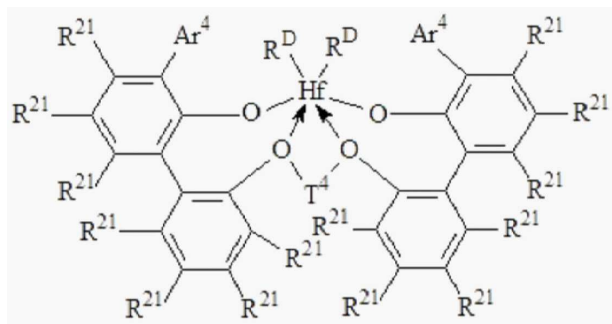
R^{20} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소를 제외하고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 2가 방향족 또는 불활성으로 치환된 방향족 기이고;

T^3 은 수소를 제외하고 3 내지 20개의 원자를 갖는 2가 하이드로카본 또는 실란 기, 또는 이의 불활성 치환된 유도체이고;

R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소를 제외하고 1 내지 20개 원자의 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 수소를 제외하고 1 내지 20개 원자의 2가 리간드 기인, 촉매 시스템.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 화학식 III의 금속-리간드 착물이 다음 구조를 가지며,



여기서,

Ar^4 는 각각의 경우에 독립적으로, C_{6-20} 아릴 또는 이의 불활성 치환된 유도체, 특히 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일, 나프틸, 안트라센-5-일, 1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일이고;

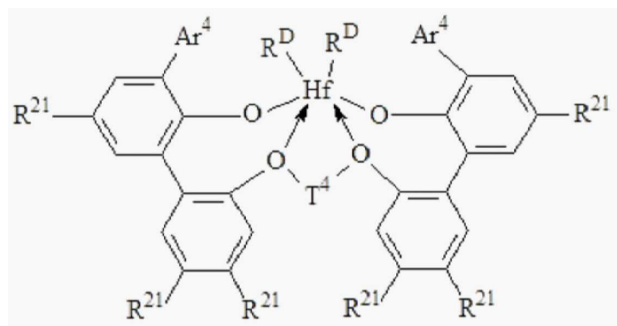
T^4 는 각각의 경우에 독립적으로, 프로필렌-1,3-디일 기, 비스(알킬렌) 사이클로헥산-1,2-디일 기, 또는 각각 20개 이하의 탄소를 갖는, 1 내지 5개의 알킬, 아릴 또는 아르알킬 치환기로 치환된 이들의 불활성 치환된 유도체이고;

R^{21} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌, 알콕시 또는 수소를 제외하고 50개 이하의 원자의 아미노이고;

R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자의 하이드로카빌 또는 트리하이드로카빌실릴 기이거나, 또는 2개의 R^D 기는 함께 수소를 제외하고 40개 이하의 원자의 2가 하이드로카빌렌, 하이드로카바디일 또는 트리하이드로카빌실릴 기인, 촉매 시스템.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 화학식 III의 금속-리간드 착물이 다음 구조를 가지며,



여기서,

Ar^4 는 각각의 경우에 독립적으로, 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일 또는 안트라센-5-일이고,

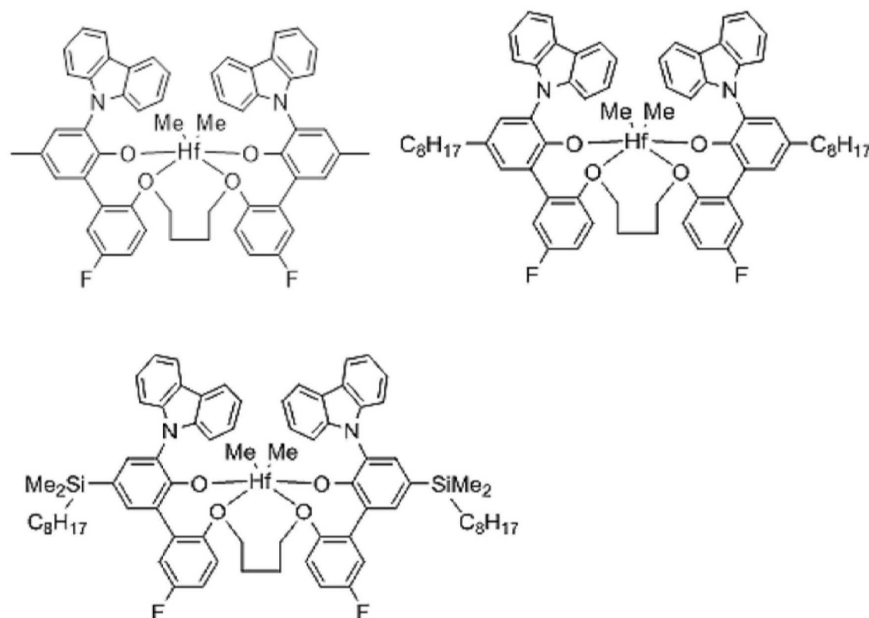
R^{21} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌, 알콕시 또는 수소를 제외하고 50개 이하의 원자의 아미노이고;

T^4 는 프로판-1,3-디일 또는 비스(메틸렌)사이클로헥사-1,2-디일이고;

R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자의 하이드로카빌 또는 트리하이드로카빌실릴 기이거나, 2개의 R^D 기는 함께 수소를 제외하고 40개의 이하의 하이드로카빌렌, 하이드로카바디일 또는 하이드로카빌실란디일 기인, 촉매 시스템.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 III의 금속-리간드 착물이 다음으로 이루어진 군에서 선택되는, 촉매 시스템:



청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사슬 셔틀링제가 1 내지 12개의 탄소를 갖는 하나 이상의 하이드로카빌 치환기를 함유하는 알루미늄, 아연 또는 갈륨 화합물인, 촉매 시스템.

청구항 13

부가 중합 조건 하에서 에틸렌 및 에틸렌 이외의 하나 이상의 공중합성 공단량체를 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 촉매 시스템과 접촉시키는 단계를 포함하는, 다중-블록 공중합체의 제조 공정.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 공정이 연속 용액 공정인, 공정.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 공정이 125℃ 초과와 온도에서 수행되며, 30,000 초과와 $\frac{g_{\text{중합체}}}{g_{\text{금속}}}$ 의 조합된 촉매 효율을 포함하는, 공정.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 공정에 의해 제조된 다중 블록 공중합체로서, 상기 다중-블록 공중합체가, 중합된 형태로, 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 포함하고, 상기 공중합체가 그 내부에 공단량체 함량, 결정화도, 입체 규칙성, 균질성, 밀도, 용점, 또는 유리 전이 온도가 상이한 2개 이상의 세그먼트 또는 블록을 함유하는 다중-블록 공중합체.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 공중합체가 4.0 미만의 분자량 분포 Mw/Mn을 포함하는, 다중-블록 공중합체.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서, 상기 공중합체가 2.5 미만의 용융 지수 (ASTM D 1238 (190 °C/2.16 kg))를 포함하는, 다중-블록 공중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 실시 양태는 올레핀 중합 촉매, 그의 제조 및 올레핀 중합 공정에 사슬-서플링제의 사용을 포함하여 특정 촉매 조성물을 사용하는 폴리올레핀의 제조에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리올레핀의 특성 및 적용은 이의 제조에 사용된 촉매의 특정 특징에 다양한 정도로 의존한다. 특정 촉매 조성물, 활성화 조건, 입체 및 전자 특징 등은 모두 생성된 중합체 생성물의 특성에 영향을 미칠 수 있다. 실제로, 공단량체 혼입, 분자량, 다분산성, 장쇄 분지화 및 관련 물리적 특성 (예: 밀도, 모듈러스, 용융 특성, 인장 특성 및 광학 특성)과 같은 다수의 중합체 특성이 모두 촉매 설계에 영향을 받는다.

[0003] 최근, 잘 정의된 분자 전촉매를 사용하여 일반적으로 분지 구조, 입체 화학 및 블록 공중합체 구성을 포함하여 중합체 특성에 대한 제어를 향상시켰다. "경질" (반결정질 또는 높은 유리 전이 온도) 블록과 "연질" (낮은 결정화도 또는 낮은 유리 전이 온도의 비정질) 블록을 모두 중합체 사슬에 조립하는 중합체 디자인의 후자의 측면은 특히 도전적이었다. 블록 공중합체 형성은 사슬-서플링제 (CSAs)를 사용함으로써 진보하였으며, 이는 상이한 촉매 부위 사이에서 성장하는 중합체 사슬을 교환하여 단일중합체 분자의 일부가 적어도 2개의 상이한 촉매에 의해 합성되도록 한다. 이러한 방식으로, 상이한 입체 선택성 또는 단량체 선택성과 같은 상이한 선택성을 갖는 촉매의 혼합물을 사용함으로써 공통 단량체 환경으로부터 블록 공중합체를 제조할 수 있다. 올바른 조건 하에서, 효율적인 사슬 서플링은 랜덤 길이의 경질 및 연질 블록의 랜덤 분포를 특징으로 하는 다중 블록 공중합체를 생성할 수 있다.

[0004] 다중-블록 공중합체 제조 공정에서 CSA 및 이중 촉매 조합의 출현에도 불구하고, 상기 공정에 대한 추가 개선이 이루어질 수 있다. 예를 들어, 더 넓은 범위의 처리 조건을 가능하게 하는 신규한 촉매는 상업적 생산에 유용할 것이다.

발명의 내용

[0005] 특정 실시 양태에서, 본 개시 내용은 다음을 조합하여 생성된 혼합물 또는 반응 생성물을 포함하는 조성물에 관

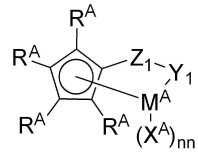
한 것이다:

(A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

(B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

(C) 사슬 서플링제

여기서, 제 2 올레핀 중합 전촉매는 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다:



(I), 여기서,

M^A 는 +3 공식 산화 상태에 있는 3족 또는 란타늄족 금속이고;

R^A 는 각각의 경우에 독립적으로, (C_1-C_{40}) 하이드로카빌; (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌; $Si(R^{B1})_3$; $Ge(R^{B1})_3$; $P(R^{B1})_2$; $N(R^{B1})_2$; OR^{B1} ; SR^{B1} ; NO_2 ; CN ; CF_3 ; $R^{B1}S(O)-$; $R^{B1}S(O)_2-$; $(R^{B1})_2C=N-$; $R^{B1}C(O)O-$; $R^{B1}OC(O)-$; $R^{B1}C(O)N(R)-$; $(R^{B1})_2NC(O)-$; 할로젠 원자; 수소 원자; 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;

임의로, 2개 이상의 R^A 기는 하나 이상의 고리 구조로 함께 결합될 수 있으며, 이러한 고리 구조는 각 고리 구조에 임의의 수소 원자를 제외하고 3 내지 50개의 원자를 갖고;

nn 은 1 또는 2의 정수이며;

Z_1 은 $[(R^{D1})_nG1]_m$ 이고, 여기서 $m = 1, 2, 3$ 또는 4이고, $G1$ 은 탄소, 규소, 게르마늄 또는 붕소로부터 독립적으로 선택되고; $G1$ 이 탄소, 규소 또는 게르마늄인 경우, $n=2$ 이고; $G1$ 이 붕소인 경우, $n=1$ 이고;

Y_1 은 M^A 및 Z_1 에 결합되고, $-O-$, $-S-$, $-NR^{E1}-$, 및 $-PR^{E1}-$ 로 이루어진 군에서 선택되고;

R^{B1} , R^{D1} 또는 R^{E1} 은 각각 독립적으로, (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이고; X^A 은 (C_1-C_{40}) 하이드로카본, (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카본, (C_1-C_{40}) 하이드로카빌; (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌; $Si(R^{C1})_3$; $Ge(R^{C1})_3$; $P(R^{C1})_2$; $N(R^{C1})_2$; OR^{C1} ; SR^{C1} ; CN ; CF_3 ; $R^{C1}S(O)-$; $R^{C1}S(O)_2-$; $(R^{C1})_2C=N-$; $R^{C1}C(O)O-$; $R^{C1}OC(O)-$; $R^{C1}C(O)N(R)-$; $(R^{C1})_2NC(O)-$; 할로젠 원자; 또는 수소 원자이고;

각각의 R^{C1} 은 독립적으로, (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이고; 하이드로카빌, 헤테로하이드로카빌, $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^{C1})_2$, $N(R^{C1})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$, 하이드로카빌렌, 및 헤테로하이드로카빌렌기 각각은 독립적으로, 비치환되거나 한 개 이상의 R^S 치환기로 치환되고;

각각의 R^S 는 독립적으로, 할로젠 원자이고; 플리플루오로 치환; 퍼플루오로 치환; 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬; F_3C- ; FCH_2O- ; F_2HCO- ; F_3CO- ; R_3Si- ; R_3Ge- ; $RO-$; $RS-$; $RS(O)-$; $RS(O)_2-$; R_2P- ; R_2N- ; $R_2C=N-$; $NC-$; $RC(O)O-$; $ROC(O)-$; $RC(O)N(R)-$; 또는 $R_2NC(O)-$ 이거나; 2개의 R^S 가 함께 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬렌을 형성하고, 여기서 각각의 R 은 독립적으로 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬이고; 임의로, R^{C1} 또는 R^S 는 M^A 와 부가적인 상호 작용을 가질 수 있다.

특정 실시 양태에서, 본 개시 내용은 다중-블록 (세그먼트된) 공중합체를 형성하기 위한 하나 이상의 부가 중합성 단량체의 중합에 사용하기 위한 조성물에 관한 것으로, 상기 공중합체는 하나 이상의 화학적 또는 물리적 특

성이 상이한 2개 이상의 블록 또는 세그먼트를 함유하고, 상기 조성물은 다음을 조합하여 생성된 혼합물 또는 반응 생성물을 포함한다:

(A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

(B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

(C) 사슬 서플링제

여기서, 제 2 올레핀 중합 전촉매는 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다.

특정 실시 양태에서, 본 개시 내용은 에틸렌 및 에틸렌 이외의 하나 이상의 공중합성 공단량체의 중합에 사용되어 다중-블록 (세그먼트된) 공중합체를 형성하는 조성물에 관한 것으로, 상기 공중합체는 하나 이상의 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2개 이상의 블록 또는 세그먼트를 함유하고, 상기 조성물은 다음을 조합하여 생성된 혼합물 또는 반응 생성물을 포함한다:

(A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

(B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

(C) 사슬 서플링제

여기서, 제 2 올레핀 중합 전촉매는 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다.

특정 실시 양태에서, 본 발명은 다음을 포함하는 올레핀 중합 촉매 시스템에 관한 것이다:

(A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

(B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

(C) 사슬 서플링제

여기서, 제 2 올레핀 중합 전촉매는 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다.

추가 실시 양태에서, 본 개시 내용은 다중-블록 (세그먼트된) 공중합체의 제조 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 부가 중합성 조건 하에서 다음을 조합하여 생성된 혼합물 또는 반응 생성물을 포함하는 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다:

(A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

(B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

(C) 사슬 서플링제

여기서, 제 2 올레핀 중합 전촉매는 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다.

추가 실시 양태에서, 본 발명은 에틸렌 및 에틸렌 이외의 하나 이상의 공중합성 공단량체를 포함하는 다중-블록 (세그먼트된) 공중합체의 제조 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 에틸렌과 에틸렌 이외의 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 부가 중합성 조건 하에서 다음을 조합하여 생성된 혼합물 또는 반응 생성물을 포함하는 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다:

(A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

(B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

(C) 사슬 서플링제

여기서, 제 2 올레핀 중합 전촉매는 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다.

추가 실시 양태에서, 본 개시 내용은 다중-블록 (세그먼트된) 공중합체의 제조 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 부가 중합성 조건 하에서 다음을 포함하는 올레핀 중합 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함한다:

(A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

(B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

- [0048] (C) 사슬 서틀링제
- [0049] 여기서, 제 2 올레핀 중합 전촉매는 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다.
- [0050] 추가의 실시 양태에서, 본 발명은 에틸렌 및 에틸렌 이외의 하나 이상의 공중합성 공단량체를 포함하는 다중-블록 (세그먼트된) 공중합체의 제조 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 에틸렌과 에틸렌 이외의 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 부가 중합성 조건 하에서 다음을 포함하는 올레핀 중합 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함한다:
- [0051] (A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,
- [0052] (B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및
- [0053] (C) 사슬 서틀링제
- [0054] 여기서, 제 2 올레핀 중합 전촉매는 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다.
- [0055] 특정 실시 양태에서, 상기 공정은 상호 전환이 불가능한 다중 촉매를 사용하여 블록 공중합체, 예컨대 다중-블록 공중합체 (바람직하게는 2개 이상의 단량체, 특히 에틸렌 및 C_{3-20} 올레핀 또는 사이클로올레핀, 가장 특히 에틸렌 및 C_{3-20} α -올레핀의 선형 다중-블록 공중합체)를 형성하는 연속 용액 공정을 형태를 취한다. 즉, 촉매는 화학적으로 구별된다. 연속 용액 중합 조건 하에서, 상기 공정은 높은 단량체 전환율을 갖는 단량체 혼합물의 중합에 이상적으로 적합하다. 이들 중합 조건 하에서, 사슬 서틀링제로부터 촉매로의 서틀링은 사슬 성장과 비교하여 유리해지고, 본 발명에 따른 다중 블록 공중합체, 특히 선형 다중 블록 공중합체가 고효율로 형성된다.
- [0056] 본 개시 내용의 다른 실시 양태에서, 세그먼트화된 공중합체 (다중-블록 공중합체), 특히 중합된 형태의 에틸렌을 포함하는 공중합체가 제공되며, 상기 공중합체는 공단량체 함량 또는 밀도, 또는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2개 이상의 (바람직하게는 3개 이상의) 세그먼트를 함유한다. 상기 공중합체는 바람직하게는 10.0 이하 (예를 들어, 9.0 이하, 8.0 이하, 7.0 이하, 6.0 이하, 5.0 이하, 4.0 이하, 3.0 이하, 2.8 이하 등)의 분자량 분포 Mw/Mn을 갖는다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 중합체는 에틸렌 다중-블록 공중합체이다.
- [0057] 본 개시 내용의 또 다른 실시 양태에서, 상기 세그먼트화된 또는 다중-블록 공중합체의 기능화된 유도체가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1은 본 개시 내용의 중합 공정에서 발생하는 사슬 서틀 공정을 예시한다.
- 도 2는 본 개시 내용의 특정 예에 대한 GPC 트레이스를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] 정의
- [0060] 원소 주기율표에 관한 모든 언급은 2003년에 CRC Press, Inc.사에 의해 발간되어 저작권 등록된 원소 주기율표를 의미한다. 또한 족(group) 또는 족들(groups)에 대한 모든 언급은 족의 번호를 매기기 위해 IUPAC 시스템을 사용하는 원소 주기율표에 반영된 족 또는 족들을 의미한다. 반대로 명시되지 않은 한, 본문에 함축되거나 또는 당해 기술분야에서 통상적인 모든 부(parts) 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한 것이며, 모든 시험 방법들은 본원의 출원일 현재로 최근의 것이다. 미국 특허 실무의 목적상, 어떠한 인용 특허, 특허출원 또는 출판물이든 그 내용의 전체 (또는 그에 동등한 미국 버전을 그대로 참조로써 포함됨)가 참조로 본원에 포함되고, 특히 합성 기법, 제품 및 가공 설계, 중합체, 촉매, 정의 (본원에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 상반되지 않는 범위에서의 정의) 및 당해 기술분야에서의 일반적인 지식과 관련하여 본원에 참조로 포함된다.
- [0061] 본원의 수치 범위는 여기에 기재된 화합물과 관련된 것이므로 대략적이며, 따라서 달리 지시되지 않는 한 범위를 벗어난 값을 포함할 수 있다. 숫자 범위에는 하한값과 상한값을 포함한 모든 값이 포함되며 소수 또는 소수가 포함된다.
- [0062] 용어 "사슬-서틀링제" 및 "사슬 전달제"는 당 업자에게 공지된 것을 지칭한다. 구체적으로, 용어 "서틀링제" 또는 "사슬-서틀링제"는 중합 조건 하에서 다양한 활성 촉매 부위 사이에서 폴리머릴 전달을 일으킬 수 있는 화합물 또는 화합물의 혼합물을 지칭한다. 즉, 중합체 단편의 전달은 활성 촉매 부위로 또는 그로부터 용이하고

가역적인 방식으로 발생한다. 서틀링제 또는 사슬-서틀링제와 달리, 일부 주쇄 알킬 화합물과 같은 "사슬 전달제"로서만 작용하는 작용제는 예를 들어 사슬 전달제 상의 알킬기를 성장하는 중합체 사슬과 촉매 하에서 교환할 수 있고, 이는 일반적으로 중합체 사슬 성장을 종결시킨다. 이 경우, 주-그룹 중심은 사슬 서틀링제가 하는 방식으로 촉매 부위와의 가역적 이동에 관여하기보다는 죽은 중합체 사슬의 저장소로서 작용할 수 있다. 바람직하게는, 사슬-서틀링제와 폴리머릴 사슬 사이에 형성된 중간체는 이러한 중간체와 임의의 다른 성장하는 폴리머릴 사슬 사이의 교환에 비해 충분히 안정적이지 않아서 사슬 종결이 비교적 드물다.

[0063] 여기에서, 본원에 사용된 용어 "촉매" 또는 "촉매 전구체"는 일단 활성화제 공촉매와 조합되면 불포화 단량체의 중합이 가능한 전이 금속종을 지칭한다. 예를 들어, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 은 활성화제 공촉매와 결합될 때, 불포화 단량체를 중합할 수 있는 활성 촉매종 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)^+$ 이 되는 촉매 전구체이다. 간단히 하기 위해, 용어 "전촉매", "전이 금속 촉매", "전이 금속 촉매 전구체", "촉매", "촉매 전구체", "중합 촉매 또는 촉매 전구체", "금속 착물", "착물", "금속-리간드 착물" 및 이와 유사한 용어는 본 발명에서 호환하여 사용될 수 있도록 의도된다. 촉매 또는 전촉매는 당 업계에 공지된 것들 및 WO 2005/090426, WO 2005/090427, WO 2007/035485, WO 2009/012215, WO 2014/105411, 미국 특허 공개 번호 2006/0199930, 2007/0167578, 2008/0311812 및 미국 특허 번호 제7,355,089 B2호, 제8,058,373 B2호 및 제8,785,554 B2호에 개시된 것들을 포함하며, 이들 문헌 모두는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0064] "공촉매" 또는 "활성화제"는 당 업계에 공지된 것, 예를 들어 WO 2005/090427 및 미국 특허 번호 제 8,501,885 B2호에 개시된 것들로, 전촉매와 조합되거나 접촉하여 전촉매를 활성화시켜 활성 촉매 조성물을 형성할 수 있는 것을 지칭한다.

[0065] 용어 "부가 중합성 조건", "중합 조건" 및 유사한 용어는 불포화 단량체의 중합에 대해 당 업자에게 공지된 조건을 지칭한다.

[0066] "중합체"라는 용어는 종류가 동일하거나 다름에 관계없이 단량체를 중합하여 제조된 화합물을 지칭한다. 따라서 일반 용어 중합체는 오직 한 가지 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 일반적으로 이용되는 용어인 단독중합체, 및 아래에 정의된 바와 같은 용어인 혼성중합체(interpolymer)를 포함한다. 중합체라는 용어는 또한 모든 형태의 혼성중합체, 예를 들어, 랜덤, 블록, 균질, 불균질 등을 포함한다. "혼성중합체" 및 "공중합체"는 적어도 2종의 상이한 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 지칭한다. 이러한 일반적인 용어는 고전적 공중합체, 즉 상이한 2종의 단량체로부터 제조된 중합체 및 상이한 3종 이상의 단량체로부터 제조된 중합체, 예를 들면, 3원공중합체, 4원공중합체 등, 이들 모두를 포함한다. 용어 "폴리에틸렌"은 에틸렌의 단독중합체, 및 적어도 50 몰%의 에틸렌을 포함하는, 에틸렌과 1종 이상의 C3-8 α -올레핀의 공중합체를 포함한다. 용어 "결정질"은, 사용되는 경우, 시차 주사 열량계 (DSC) 또는 등가 기술에 의해 결정되는 바와 같이 1차 전이 또는 결정 용점(Tm)을 갖는 중합체를 지칭한다. 이 용어는 "반결정성(semicrystalline)"이라는 용어와 호환하여 사용될 수 있다. 용어 "비정질"은 시차 주사 열량계 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 결정되는 결정 용점을 갖지 않는 중합체를 지칭한다.

[0067] "올레핀 블록 공중합체(OBC)", "블록 공중합체", "다중-블록 공중합체" 또는 "세그먼트화된 공중합체"라는 용어는 펜던트 또는 그래프트 방식보다는, 바람직하게는 선형 방식으로 접합된 2개 이상의 화학적으로 구별되는 영역 또는 세그먼트 ("블록"이라 칭함)을 포함하는 중합체, 즉 중합된 작용기에 대하여 말단-대-말단으로 접합된 (공유 결합된) 화학적으로 분화된 단위를 포함하는 중합체를 지칭한다. 일 실시형태에서, 블록은 그 안에 혼입된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정화도의 양, 결정화도의 유형 (예컨대, 폴리에틸렌 대 폴리프로필렌), 이러한 조성물의 중합체에 기인한 결정 크기, 입체 규칙성의 유형 또는 정도 (이소택틱 또는 신디오택틱), 위치-규칙성 또는 위치-불규칙성, 장쇄 분지 또는 하이퍼-분지를 포함하는 분지의 양, 균질성, 및/또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 특성에 따라 상이하다. 예를 들어, 올레핀 블록 공중합체는 공단량체 함량이 더 낮은 "경질 블록" (반결정질 또는 높은 유리 전이 온도) 및 공단량체 함량이 더 높은 "연질 블록" (낮은 결정화도 또는 낮은 유리 전이 온도의 비정질)을 포함할 수 있다. 순차적인 단량체 첨가, 유동성 촉매 또는 음이온 중합 기술에 의해 제조된 공중합체를 포함하는 선형 기술의 블록 공중합체와 비교하여, 본원의 블록 공중합체는, 바람직한 실시 양태에서, 촉매와 조합된 서틀링제의 효과에 기인한, 중합체 다분산도 (PDI 또는 Mw/Mn)와 블록 길이 분포 및/또는 블록수 분포의 독특한 분포를 특징으로 한다. 보다 구체적으로, 연속 공정으로 제조될 때, 블록 공중합체는 바람직하게는 1.0 내지 10.0 (예를 들어, 1.0 내지 9.0, 1.0 내지 8.0, 1.0 내지 7.0, 1.0 내지 6.0, 1.0 내지 5.0, 1.0 내지 4.0, 1.0 내지 3.5, 1.0 내지 3.0, 1.7 내지 2.9, 1.8 내지 2.5, 1.8 내지 2.2 및/또는 1.8 내지 2.1)의 PDI를 갖는다. 배치 또는 반-배치 공정으로 제조될 때, 블록 중합체는 바람직하게는

1.0 내지 10.0 (예를 들어, 1.0 내지 9.0, 1.0 내지 8.0, 1.0 내지 7.0, 1.0 내지 6.0, 1.0 내지 5.0, 1.0 내지 4.0, 1.0 내지 3.5, 1.0 내지 3.0, 1.7 내지 2.9, 1.8 내지 2.5, 1.8 내지 2.2, 및/또는 1.8 내지 2.1)의 PDI를 갖는다.

[0068] 용어 "에틸렌 다중-블록 공중합체"는 에틸렌 및 하나 이상의 공중합 가능한 공단량체를 포함하는 다중-블록 공중합체를 의미하고, 여기서 에틸렌은 중합체 중에 하나 이상의 블록 또는 세그먼트의 중합된 단량체 단위를 복수로 포함하고, 바람직하게는, 적어도 90 몰%, 보다 바람직하게는 적어도 95 몰%, 가장 바람직하게는 적어도 98 몰%의 블록을 포함한다. 총 중합체 중량을 기준으로, 본원의 에틸렌 다중-블록 공중합체는 바람직하게는 에틸렌 함량이 25 내지 97 중량%, 보다 바람직하게는 40 내지 96 중량%, 더욱 더 바람직하게는 55 내지 95 중량%, 가장 바람직하게는 65 내지 85 중량%이다.

[0069] 2개 이상의 단량체로 형성된 각각의 구별 가능한 세그먼트 또는 블록이 단일 중합체 사슬로 결합되기 때문에, 중합체는 표준 선택 추출 기술을 이용하여 완전히 분별될 수 없다. 예를 들어, 상대적으로 결정질인 영역 (고밀도 세그먼트) 및 상대적으로 비정질인 영역 (저밀도 세그먼트)을 함유하는 중합체는 상이한 용매를 사용하여 선택적으로 추출되거나 분별될 수 없다. 바람직한 실시 양태에서, 디알킬 에테르- 또는 알칸-용매를 사용하는 추출 가능한 중합체의 양은 전체 중합체 중량의 10% 미만, 바람직하게는 7% 미만, 보다 바람직하게는 5% 미만, 가장 바람직하게는 2% 미만이다.

[0070] 또한, 본원 기재의 다중-블록 공중합체는 바람직하게는 포아송(Poisson) 분포보다는 슈츠-플로리(Schulz-Flory) 분포에 맞는 PDI를 갖는다. 본 중합 공정을 이용하면 다분산 블록 분포 및 블록 크기에서의 다분산 분포를 모두 갖는 생성물이 제조된다. 이는 개선되고 구별 가능한 물리적 특성을 갖는 중합체 생성물을 형성하게 한다. 다분산 블록 분포의 이론상의 이점은 이미 Potemkin, Physical Review E (1998) 57(6), pp. 6902-6912, 및 Dobrynin, J. Chem. Phys. (1997) 107(21), pp. 9234-9238에서 모델화하였으며 논의되었다.

[0071] 추가 실시 양태에서, 본원 개시의 중합체, 특히 연속적인 용액 중합 반응기에서 제조된 중합체는 가장 개연성 있는 블록 길이 분포를 갖는다. 본 개시에 따른 예시적인 공중합체는 말단 블록을 포함하는 4개 이상의 블록 또는 세그먼트를 함유하는 다중-블록 공중합체이다.

[0072] 생성된 중합체의 하기 수학적 처리는 현재 개시된 중합체에 적용되는 것으로 생각되는 이론적으로 유도된 파라미터에 기초하고, 특히 정상 상태, 연속적이고 잘 혼합된 반응기에서 2개 이상의 촉매를 사용하여 제조된 생성 중합체의 블록 길이는 각각 가장 가능성 있는 분포에 따르고, 이는 다음 방식으로 유도되며, 여기서 p_i 는 촉매 i 로부터의 블록 서열에 대한 전과 확률이다. 이론적 처리는 당 업계에 공지된 표준 가정 및 방법에 기초하고, 사슬 또는 블록 길이에 의해 영향을 받지 않는 질량 작용 반응 속도식을 이용하는 것을 포함하여 분자 구조에 대한 중합 역학의 영향을 예측하는데 사용된다. 이러한 방법은 W. H. Ray, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C8, 1 (1972) 및 A. E. Hamielec and J. F. MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", K.H. Reichert and W. Geisler, Eds., Hanser, Munich, 1983에 이미 기재되어 있다. 또한, 동일한 촉매에 의해 형성된 인접 서열은 단일 블록을 형성한다고 가정한다. 촉매 i 의 경우, 길이 n 의 서열의 분율은 $X_i[n]$ 에 의해 주어지며, 여기서 n 은 블록의 단량체 단위의 수를 나타내는 1 내지 무한대의 정수이다.

[0073]
$$X_i[n] = (1-p_i) p_i^{(n-1)}$$
 블록 길이의 가장 가능성 있는 분포

[0074]
$$N_i = \frac{1}{1-p_i}$$
 수 평균 블록 길이

[0075] 각각의 촉매는 전과 확률 (p_i)을 가지고 있으며, 고유 평균 블록 길이 및 분포를 갖는 중합체 세그먼트를 형성한다. 가장 바람직한 실시 양태에서, 전과 확률은 다음과 같이 정의된다:

[0076]
$$p_i = \frac{Rp[i]}{Rp[i] + Rt[i] + Rs[i] + [C_i]}$$
 각각의 촉매 $i = \{1, 2, \dots\}$ 에 대해

[0077] 여기서, $Rp[i]$ = 촉매 i 에 의한 단량체 소비 속도, (몰/L),

[0078] $Rt[i]$ = 촉매 i 의 총 사슬 전달 및 종결 속도, (몰/L),

[0079] $Rs[i]$ = 휴면 중합체를 사용하여 다른 촉매에 대한 사슬 서틀링 속도 (몰/L)

- [0080] $[C_i]$ = 촉매 i의 농도 (몰/L).
- [0081] 휴면 중합체 사슬은 CSA에 부착된 중합체 사슬을 지칭한다. 전체 단량체 소비 또는 중합체 전과 속도 $R_p[i]$ 는 다음과 같이 겉보기 속도 상수 $\overline{k_{pi}}$ 를 이용하고 총 단량체 농도 $[M]$ 을 곱하여 다음과 같이 정의된다.
- [0082] $R_p[i] = \theta \overline{k_{pi}} [M][C_i]$
- [0083] 총 사슬 전달 속도는 수소 (H_2)로의 사슬 전달, 베타 수소화물 제거 및 사슬-서플링제 (CSA)로의 사슬 전달에 대한 값을 포함하여 하기와 같이 제공된다. 반응기 체류 시간은 θ 로 주어지고 각 첨자 k 값은 속도 상수이다.
- [0084] $R_t[i] = \theta k_{H2i}[H_2][C_i] + \theta k_{\beta i}[C_i] + \theta k_{ai}[CSA][C_i]$
- [0085] 이중 촉매 시스템의 경우, 촉매 1과 2 사이의 중합체의 사슬 서플링 속도는 다음과 같이 주어진다:
- [0086] $R_s[1] = R_s[2] = \theta k_{a1}[CSA] \theta k_{a2}[C_1][C_2]$
- [0087] 2종 이상의 촉매를 사용하는 경우 $R_s[i]$ 결과에 대한 이론적 관계에 용어와 복잡성을 더한 결과, 얻은 블록 길 이 분포가 가장 가능성이 높다는 결론은 영향을 받지 않는다.
- [0088] 화합물에 관해서 사용되는 경우, 달리 구체적으로 표시되지 않는 한 단수는 모든 이성질체 형태를 포함하고 그 반대도 마찬가지이다 (예를 들어, "헥산"은 헥산의 모든 이성질체를 개별적으로 또는 포괄적으로 포함한다). "화합물" 및 "착물"라는 용어는 유기-, 무기-, 및 유기금속 화합물을 지칭하기 위해 본원에서 상호 호환적으로 사용된다. "원자"라는 용어는 이온 상태에 관계없이, 즉 동일한 전하 또는 부분 전하를 지니는지 또는 다른 원 자에 결합되는지에 관계없이 원소의 가장 작은 성분을 의미한다. "헤테로 원자"는 탄소 또는 수소 이외의 원자 를 지칭한다. 바람직한 헤테로원자의 예는 F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se 및 Ge를 포함 한다.
- [0089] 용어 "하이드로카빌"은 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 사이클릭, 폴리사이클릭 또는 비-사이클릭 종 을 포함하여, 수소 및 탄소 원자만을 함유하는 1 개의 치환기를 지칭한다. 예는 알킬-, 사이클로알킬-, 알케닐 -, 알카디에닐-, 사이클로알케닐-, 사이클로알카디에닐-, 아릴- 및 알키닐- 기를 포함한다. "치환된 하이드로 카빌"은 하나 이상의 비하이드로카빌 치환기로 치환된 하이드로카빌기를 지칭한다. 용어 "헤테로 원자 함유 하 이드로카빌" 또는 "헤테로하이드로카빌"은 수소 또는 탄소 이외의 하나 이상의 원자가 하나 이상의 탄소 원자 및 하나 이상의 수소 원자와 함께 존재하는 1개의 기를 지칭한다. 용어 "헤테로카빌"은 하나 이상의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하고 수소 원자를 함유하지 않는 기를 지칭한다. 탄소 원자와 임의의 헤테 로 원자 사이의 결합뿐만 아니라 임의의 2개의 헤테로 원자 사이의 결합은 단일 또는 다중 공유 결합 또는 배위 또는 다른 공여 결합일 수 있다. 따라서, 헤테로사이클로알킬-, 아릴-치환 헤테로사이클로알킬-, 헤테로아릴-, 알킬-치환 헤테로아릴-, 알콕시-, 아릴옥시-, 디하이드로카 빌보틸-, 디하이드로카빌포스포노-, 디하이드로카빌 아미노-, 트리하이드로카빌실틸-, 하이드로카빌티오- 또는 하이드로카빌셀레노- 기로 치환된 알킬기는 용어 헤테로알킬의 범위 내에 있다. 적합한 헤테로알킬 기의 예는 시아노메틸-, 벤조일메틸-, (2-피리딜)메틸- 및 트 리플루오로메틸- 기를 포함한다.
- [0090] 본원에 사용된 용어 "방향족"은 $(4\delta + 2) \pi$ -전자를 함유하는 다 원자, 사이클릭 공액 고리 시스템을 지칭하고, 여기서 δ 는 1 이상의 정수이다. 둘 이상의 다원자 사이클릭 고리를 함유하는 고리 시스템과 관련하여 본원에 사용된 용어 "융합된"은 이의 둘 이상의 고리와 관련하여 하나 이상의 인접한 원자 쌍이 두 고리에 포함된다는 것을 의미한다. 용어 "아릴"은 함께 융합되거나 공유 결합되거나 메틸렌 또는 에틸렌 모이어티와 같은 공통기에 연결된 단일 방향족 고리 또는 다중 방향족 고리일 수 있는 1가 방향족 치환기를 의미한다. 방 향족 고리(들)의 예는 특히 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 비페닐을 포함한다.
- [0091] "치환된 아릴"은 임의의 탄소에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 하나 이상의 작용기, 예컨대 알킬, 치환된 알 킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 치환된 헤테로사이클로알킬, 할로젠, 알킬할로 (예, CF_3), 하이드록시, 아미노, 포스포도, 알콕시, 아미노, 티오, 니트로, 및 방향족 고리에 융합되거나, 공유 결합되거나 메틸렌 또는 에틸렌 모이어티와 같은 공통기에 연결된 포화 및 불포화 사이클릭 하이드로카본으로 치환된 아릴기를 지칭한다. 공통 연결기는 또한 벤조페논에서와 같은 카보닐, 또는 디페닐 에테르에서와 같은 산소, 또는 디페닐아민에서 질소일 수 있다.

[0092] 주어진 촉매에 의해 제조된 공중합체의 경우, 공중합체 중의 공단량체 및 단량체의 상대적인 양, 따라서 공중합체의 조성은 공단량체 및 단량체의 상대 반응 속도에 의해 결정된다. 수학적으로 공단량체 대 단량체의 몰비는 아래와 같다.

$$\frac{F_2}{F_1} = \left(\frac{[\text{공단량체}]}{[\text{단량체}]} \right)_{\text{중합체}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \quad (1)$$

[0093]

[0094] 여기서 R_{p2} 및 R_{p1} 은 각각 공단량체 및 단량체의 중합 속도이고, F_2 및 F_1 는 공중합체 내의 각각의 몰 분율이다. $F_2 + F_1 = 1$ 이므로, 이 방정식을 아래와 같이 다시 쓸 수 있다.

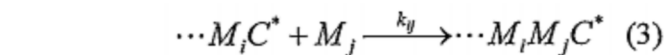
$$F_2 = \frac{R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (2)$$

[0095]

[0096] 공단량체 및 단량체의 개별 중합 속도는 전형적으로 온도, 촉매 및 단량체/공단량체 농도의 복잡한 함수이다. 제한적으로 반응 매질의 공단량체 농도가 0으로 떨어지면, R_{p2} 가 0으로 떨어지고, F_2 가 0이 되고, 중합체는 순수한 단량체로 구성된다. 반응기에 단량체가 없는 제한적인 경우, R_{p1} 은 0이 되고 F_2 는 1 (공단량체가 단독으로 중합될 수 있는 경우)이다.

[0097] 대부분의 균질 촉매의 경우, 반응기에서 공단량체 대 단량체의 비는 말단 공중합 모델 또는 전말단 공중합 모델에 따라 결정되는 중합체 조성을 크게 결정한다.

[0098] 삽입된 최종 단량체의 정체가 후속 단량체가 삽입되는 속도를 지시하는 랜덤 공중합체의 경우, 말단 공중합 모델이 사용된다. 이 모델에서는 하기 유형의 삽입 반응이 일어난다.



[0099]

[0100] 여기서 C^* 는 촉매를 나타내고, M_i 은 단량체 i 를 나타내고, k_{ij} 은 하기 속도 식을 갖는 속도 상수를 나타낸다.

$$R_{p_{ij}} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (4)$$

[0101]

[0102] 반응 매질에서 공단량체의 몰 분율은 ($i=2$)은 하기 식에 의해 정의된다:

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

[0103]

[0104] 공단량체 조성에 대한 단순화된 방정식은 George Odian, *Principles of Polymerization*, Second Edition, John Wiley and Sons, 1970에 개시된 바와 같이 도출될 수 있다:

$$F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6).$$

[0105]

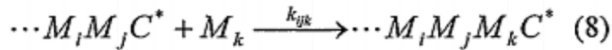
[0106] 이 식으로부터, 중합체에서 공단량체의 몰 분율은 반응 매질에서 공단량체의 몰 분율 및 삽입 속도 상수 측면에서 정의된 2개의 온도 의존 반응성 비에 단독으로 의존한다:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7).$$

[0107]

[0108] 대안적으로, 전말단 공중합 모델에서, 성장하는 중합체 사슬에 삽입된 마지막 두 단량체의 정체는 후속 단량체

삽입 속도를 지시한다. 중합 반응은 아래와 같은 형태이고,



개별 속도 방정식은 다음과 같다.

$$R_{p_{ijk}} = k_{ijk} [\cdots M_i M_j C^*] [M_k] \quad (9).$$

공단량체 함량은 (역시, 상기 George Odian 문헌에 개시된 바와 같이) 아래와 같이 계산할 수 있다:

$$\frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (10)$$

여기서 X 는 다음과 같이 정의되고:

$$X = \frac{(1-f_2)}{f_2} \quad (11)$$

반응성 비는 다음과 같이 정의된다:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{111}}{k_{112}} & r'_1 &= \frac{k_{211}}{k_{212}} \\ r_2 &= \frac{k_{222}}{k_{221}} & r'_2 &= \frac{k_{122}}{k_{121}} \end{aligned} \quad (12).$$

이 모델에 대해서도, 중합체 조성은 오로지 반응기에서의 온도 의존적 반응성 비 및 공단량체 몰 분율의 함수이다. 이는 역 공단량체 또는 단량체 삽입이 발생할 수 있거나 둘 이상의 단량체의 상호 중합의 경우에도 마찬가지이다.

전술한 모델에 사용하기 위한 반응성 비는 잘 알려진 이론적 기술을 사용하여 예측되거나 실제 중합 데이터로부터 경험적으로 유도될 수 있다. 적절한 이론적 기법은 예를 들어, B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Third Addition, Prentice-Hall, 1999 및 Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, *Chemical Engineering Science*, 1972, pp. 1197-1203에 기재되어 있다. 상업적으로 이용 가능한 소프트웨어 프로그램은 실험적으로 도출된 데이터로부터 반응성 비를 도출하는 데 도움을 주기 위해 사용될 수 있다. 그러한 소프트웨어의 한 예는 미국, 02141-2201, 메릴랜드주, 케임브리지, Ten Canal Park에 소재한 Aspen Technology, Inc.의 Aspen Plus이다.

전술한 이론적 고려 사항에 기초하여, 본 개시는 대안적으로 2개 이상의 부가 중합성 단량체, 특히 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체의 중합에 사용되어 고분자량의 세그먼트화된 공중합체 (다중-블록 공중합체)를 형성하는 데 사용되는 조성물 또는 촉매 시스템에 관한 것일 수 있으며, 상기 공중합체는 본원에 추가로 개시된 바와 같이 하나 이상의 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 두 개 이상의 (바람직하게는 세 개 이상의) 세그먼트 또는 블록을 함유하고, 촉매 시스템 또는 조성물은 아래를 조합하여 제조되는 혼합물 또는 반응 생성물을 포함한다:

(A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

(B) 등가 중합 조건 하에서 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)에 의해 제조된 중합체와 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 중합체를 제조할 수 있는 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

- [0123] (C) 사슬 셔틀링제;
- [0124] 여기서:
- [0125] 제 1 올레핀 중합 전촉매의 r_1 (r_{1A}) 및
- [0126] 제 2 올레핀 중합 전촉매의 r_1 (r_{1B})는
- [0127] 중합 조건 하에서 반응성 비의 비(r_{1A}/r_{1B})가 0.5 이하 (예를 들어, 0.25 이하, 0.125 이하, 0.08 이하, 0.04 이하)가 되도록 선택된다.
- [0128] 추가로, 2종 이상의 부가 중합성 단량체 (특히 에틸렌 및 1 종 이상의 공중합성 공단량체)의 중합에 사용하여 고분자량의 세그먼트화된 공중합체 (다중-블록 공중합체)를 형성하는 공정, 바람직하게는 용액 공정 (및 가장 바람직하게는 연속 용액 공정)이 제공되고, 상기 공중합체는 본원에 추가로 개시된 바와 같이 하나 이상의 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2개 이상의 (바람직하게는 3개 이상의) 세그먼트 또는 블록을 함유하고, 상기 공정은 둘 이상의 부가 중합성 단량체 (특히 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체)를 중합 조건 하에 아래의 조합에 의해 생성된 혼합물 또는 반응 생성물을 포함하는 촉매 시스템 또는 조성물과 함께 조합하는 단계를 포함한다:
- [0129] (A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,
- [0130] (B) 등가 중합 조건 하에서 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)에 의해 제조된 중합체와 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 중합체를 제조할 수 있는 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및
- [0131] (C) 사슬 셔틀링제;
- [0132] 여기서:
- [0133] 제 1 올레핀 중합 전촉매의 r_1 (r_{1A}) 및
- [0134] 제 2 올레핀 중합 전촉매의 r_1 (r_{1B})는
- [0135] 중합 조건 하에서 반응성 비의 비(r_{1A}/r_{1B})가 0.5 이하 (예를 들어, 0.25 이하, 0.125 이하, 0.08 이하, 0.04 이하)가 되도록 선택된다.
- [0136] 또한, 2종 이상의 부가 중합성 단량체 (각각 단량체 및 공단량체(들)로 칭함), 특히 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체의 중합에 사용되어 고분자량의 세그먼트화된 공중합체 (다중-블록 공중합체)를 형성하는 조성물 또는 촉매 시스템이 제공되고, 상기 공중합체는 본원에 추가로 개시된 바와 같이 하나 이상의 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 두 개 이상의 (바람직하게는 세 개 이상의) 세그먼트 또는 블록을 함유하고, 촉매 시스템 또는 조성물은 아래의 조합에 의해 생성된 혼합물 또는 반응 생성물을 포함한다:
- [0137] (A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,
- [0138] (B) 등가 중합 조건 하에서 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)에 의해 제조된 중합체와 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 중합체를 제조할 수 있는 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및
- [0139] (C) 사슬 셔틀링제; 여기서:
- [0140] 제 1 올레핀 중합 전촉매에서 얻어진 공중합체의 공단량체 함량의 몰% (F_1) 및
- [0141] 제 2 올레핀 중합 전촉매로부터 얻어진 공중합체의 공단량체 함량의 몰% (F_2)는
- [0142] 중합 조건 하에서 비(F_1/F_2)가 2 이상 (예를 들어, 4 이상, 10 이상, 15 이상, 20 이상)이 되도록 선택된다.
- [0143] 또한, 2종 이상의 부가 중합성 단량체 (각각 단량체 및 공단량체(들)로 칭함), 특히 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체의 중합에 사용되어 고분자량의 세그먼트화된 공중합체 (다중-블록 공중합체)를 형성하는 공정, 바람직하게는 용액 공정 (및 가장 바람직하게는 연속 용액 공정)이 제공되고, 상기 공중합체는 본원에 추가로 개시된 바와 같이 하나 이상의 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2개 이상의 (바람직하게는 3개 이상의) 세그먼트 또는 블록을 함유하고, 상기 공정은 중합 조건 하에서 아래를 조합하는 단계 및 중합체 생성물을 회수하는

단계를 포함한다:

(A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

(B) 등가 중합 조건 하에서 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)에 의해 제조된 중합체와 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 중합체를 제조할 수 있는 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

(C) 사슬 서틀링제; 여기서:

제 1 올레핀 중합 전촉매에서 얻어진 공중합체의 공단량체 함량의 몰% (F_1) 및

제 2 올레핀 중합 전촉매로부터 얻어진 공중합체의 공단량체 함량의 몰% (F_2)는

중합 조건 하에서 비(F_1/F_2)가 2 이상 (예를 들어, 4 이상, 10 이상, 15 이상, 20 이상)이 되도록 선택된다.

단량체

본원의 올레핀 블록 공중합체 또는 다중 블록 공중합체의 제조에 사용하기 적합한 단량체는 에틸렌 및 에틸렌 이외의 하나 이상의 부가 중합성 단량체 (즉, 공단량체)를 포함한다. 적합한 공단량체의 예는 탄소수 3 내지 30, 바람직하게는 3 내지 20의 직쇄 또는 분지형 α -올레핀, 예컨대 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센; 탄소수 3 내지 30, 바람직하게는 3 내지 20의 사이클로올레핀, 예컨대 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 테트라사이클로도데센 및 2-메틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌; 디올레핀 및 폴리올레핀, 예컨대 부타디엔, 이소프렌, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 1,4-옥타디엔, 1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 에틸리텐노르보르넨, 비닐노르보르넨, 디사이클로펜타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 4-에틸리텐-8-메틸-1,7-노나디엔, 및 5,9-디메틸,4,8-데카트리엔; 모노 또는 폴리알킬스티렌 (스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o,p-디메틸스티렌, o-에틸스티렌, m-에틸스티렌 및 p-에틸스티렌 포함)과 같은 방향족 비닐 화합물 및 기능기 함유 유도체, 예컨대 메톡시스티렌, 에톡시스티렌, 비닐벤조산, 메틸비닐벤조에이트, 비닐벤질아세테이트, 하이드록시스티렌, o-클로로스티렌, p-클로로스티렌, 디비닐벤젠, 3-페닐프로펜, 4-페닐프로펜, α -메틸스티렌, 비닐클로라이드, 1,2-디플루오로에틸렌, 1,2-디클로로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 및 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜을 포함한다.

사슬 서틀링제(CSA's)

용어 "서틀링제"는 중합 조건 하에서 조성물/촉매 시스템/공정에 포함된 촉매의 적어도 2개의 활성 촉매 부위 사이에서 폴리머릴 교환을 유발할 수 있는 본 발명의 조성물/촉매 시스템/공정에 사용되는 화합물 또는 화합물의 혼합물을 의미한다. 즉, 중합체 단편의 전달은 하나 이상의 활성 촉매 부위로 또는 하나 이상의 활성 촉매 부위로부터 발생한다. 서틀링제와 대조적으로, "사슬 전달제"는 중합체 사슬 성장의 종결을 야기하고, 성장하는 중합체의 촉매에서 전달제로의 일회성 전달에 해당한다. 바람직하게는, 서틀링제는 0.01 내지 100, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10, 가장 바람직하게는 0.5 내지 2.0, 가장 바람직하게는 0.8 내지 1.2의 활성 R_{A-B}/R_{B-A} 를 가지며, 여기서 R_{A-B} 는 서틀링제를 통한 촉매 A 활성 부위에서 촉매 B 활성 부위로의 폴리머릴 전달 속도이고, R_{B-A} 는 역 폴리머릴 전달 속도, 즉 서틀링제를 통한 촉매 B 활성 부위에서 출발하여 촉매 A 활성 부위로의 교환 속도이다. 바람직하게는, 서틀링제와 폴리머릴 사슬 사이에 형성된 중간체는 사슬 종결이 비교적 드물도록 충분히 안정하다. 바람직하게는, 90% 미만, 바람직하게는 75% 미만, 더욱 바람직하게는 50% 미만, 가장 바람직하게는 10% 미만의 서틀-폴리머릴 생성물이 3개의 구별 가능한 중합체 세그먼트 또는 블록을 달성하기 전에 종결된다. 이상적으로, 사슬 서틀링 속도 (중합체 사슬을 촉매 부위에서 사슬 서틀링제로 이동시킨 다음 촉매 부위로 다시 이동시키는 데 필요한 시간으로 정의됨)는 중합체 종결 속도와 유사하거나 더 빠르고, 중합체 종결 속도보다 심지어 10배 또는 100배 빠르다. 이는 중합체 전파와 동일한 시간 규모로 중합체 블록을 형성하도록 한다.

본원에 사용하기에 적합한 사슬 서틀링제는 하나 이상의 C_{1-20} 하이드로카빌기를 함유하는 1, 2, 12 또는 13족 금속 화합물 또는 착물, 바람직하게는 각 하이드로카빌기에 1 내지 12개의 탄소를 함유하는, 하이드로카빌 치환된 마그네슘, 알루미늄, 갈륨 또는 아연 화합물 및 이의 양성자원과의 반응 생성물을 포함한다. 바람직한 하이드로카빌기는 알킬기, 바람직하게는 직쇄 또는 분지쇄 C_{2-8} 알킬기이다. 본 발명에 사용하기에 가장 바람직한

서틀링제는 트리알킬 알루미늄 및 디알킬 아연 화합물, 특히 트리에틸알루미늄, 트리(i-프로필)알루미늄, 트리(i-부틸)알루미늄, 트리(n-헥실)알루미늄, 트리(n-옥틸)알루미늄, 트리에틸갈륨 또는 디에틸아연이다. 추가로 적합한 서틀링제는 상기 유기금속 화합물, 바람직하게는 트리(C₁₋₈)알킬 알루미늄 또는 디(C₁₋₈)알킬 아연 화합물, 특히 트리에틸알루미늄, 트리(i-프로필)알루미늄, 트리(i-부틸)알루미늄, 트리(n-헥실)알루미늄, 트리(n-옥틸)알루미늄 또는 디에틸아연을, 화학량론적 양 미만 (하이드로카빌기의 수에 비해)의 2차 아민 또는 히드록실 화합물, 특히 비스(트리메틸실릴)아민, t-부틸 (디메틸)실록산, 2-히드록시메틸피리딘, 디(n-헥틸)아민, 2,6-디(t-부틸)페놀, 에틸(1-나프틸)아민, 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자사이클로헥탄아민) 또는 2,6-다이페닐페놀과 조합하여 형성된 반응 생성물 또는 혼합물을 포함한다. 금속 원자 당 하나의 하이드로카빌기가 남아 있도록 충분한 아민 또는 히드록실 시약이 사용된다. 서틀링제로서 본원 개시에 가장 유용한 상기 조합의 1차 반응 생성물은 n-옥틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드), i-프로필알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록시드) 및 n-옥틸알루미늄 디(피리딘-2-메톡시드), i-부틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록산), i-부틸알루미늄 비스(디(트리메틸실릴)아미드), n-옥틸알루미늄 디(피리딘-2-메톡시드), i-부틸알루미늄 비스(디(n-헥틸)아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,6-디-t-부틸페녹시드), n-옥틸알루미늄 디(에틸(1-나프틸)아미드), 에틸알루미늄 비스(t-부틸디메틸실록시드), 에틸알루미늄 디(비스(트리메틸 실릴)아미드), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자사이클로헥탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자사이클로헥탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록시드, 에틸아연 (2,6-디페닐페녹시드) 및 에틸아연 (t-부톡시드)이다.

[0155] 본 개시 내용의 추가의 실시 양태에서, 적합한 사슬 서틀링제는 2가 금속 (예를 들어, Zn), 3가 금속 (예를 들어, Al), 또는 2가 금속과 3가 금속의 혼합물을 함유하는 금속 알킬을 포함한다. 특정 실시 양태에서, 사슬 서틀링제는 2가 금속 알킬, 예컨대 디알킬아연이다. 특정 실시 양태에서, 사슬 서틀링제는 3가 금속 알킬, 예컨대 트리알킬알루미늄이다. 특정 실시 양태에서, 유기 금속 화합물은 2가 금속 알킬 (예를 들어, 디알킬아연) 및 3가 금속 알킬 (예를 들어, 트리알킬알루미늄)의 혼합물이다. 특정 실시 양태에서, 사슬 서틀링제는 99:1 내지 1:99 (예를 들어, 95:5 내지 50:50, 90:10 내지 80:20, 90:10에서 70:30 등)의 3가 금속/2가 금속 비율을 갖는 3가 금속 및 2가 금속의 혼합물이다. 특정 실시 양태에서, 사슬 서틀링제는 99:1 내지 1:99 (예를 들어, 95:5 내지 50:50, 90:10 내지 80:20, 90:10 내지 70:30 등)의 알루미늄/아연 비율로 알루미늄 및 아연 금속의 혼합물을 함유하는 금속 알킬이다.

[0156] 당 업자는 하나의 촉매 또는 촉매 조합에 적합한 서틀링제가 다른 촉매 또는 촉매 조합과 함께 사용하기에 반드시 양호하거나 만족스럽지 않을 수 있음을 이해할 것이다. 일부 잠재적 서틀링제는 하나 이상의 촉매의 성능에 악영향을 줄 수 있으며, 이러한 이유로 사용하기에 바람직하지 않을 수 있다. 따라서, 사슬 서틀링제의 활성은 바람직하게는 원하는 중합체 특성을 달성하기 위해 촉매의 촉매 활성과 균형을 이룬다. 본 개시 내용의 일부 실시 양태에서, (사슬 전달 속도에 의해 측정된) 사슬 서틀링 활성을 갖는 서틀링제를 최대 가능한 속도 미만으로 사용하여 최상의 결과를 얻을 수 있다.

[0157] 그러나, 일반적으로 바람직한 서틀링제는 가장 높은 중합체 전달 속도뿐만 아니라 가장 높은 전달 효율 (사슬 종결의 발생률 감소)을 갖는다. 이러한 서틀링제는 적은 농도를 사용하면서도 여전히 원하는 정도의 서틀을 달성할 수 있다. 또한, 이러한 서틀링제는 가능한 가장 짧은 중합체 블록 길이를 생성시킨다. 바람직하게는, 반응기 내 중합체의 유효 분자량이 낮아져서 반응 혼합물의 점도를 감소시키고 결과적으로 운영 비용을 감소 시킨다는 사실 때문에 단일 교환 부위를 갖는 사슬 서틀링제를 사용한다.

[0158] 제1 올레핀 중합 전촉매 (A)

[0159] 본 개시 내용의 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)의 범위 내에 속하는 적합한 전구 촉매는 원하는 조성 또는 유형의 중합체를 제조하기 위해 적합하고 사슬 서틀링제로 가역적 사슬 전달이 가능한 아래에 논의된 촉매/착물을 포함한다. 전술한 바와 같이, 본원에 사용된 용어 "전촉매", "촉매", "금속 착물" 및 "착물"은 상호 호환 가능하다. 특정 실시 양태에서, 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)는 본 발명의 올레핀 블록 공중합체의 연결 블록/세그먼트 촉매 (즉, 고 공단량체 혼입제)이다.

[0160] 불균일 촉매 및 균일 촉매 모두가 사용될 수 있다. 불균일 촉매의 예는 잘 알려져 있는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 조성물, 특히 2족 금속 할라이드 또는 혼합된 할라이드 및 알콕사이드에 담지된 4족 금속 할라이드 및 잘 알려져 있는 크롬 또는 마나뎀계 촉매를 포함한다. 바람직하게는, 본원에 사용하기 위한 촉매는 비교적 순수한 유기 금속 화합물 또는 금속 착물, 특히 원소 주기율표의 3 내지 15족 또는 란타넘 계열에서 선택된 금속에 기반한 화합물 또는 착물을 포함하는 균일 촉매이다.

[0161] 본원에서 사용하기 위한 금속 착물은 하나 이상의 비편재화된 π -결합 리간드 또는 다가 루이스 염기 리간드를

함유하는 원소 주기율표의 3 내지 15 족으로부터 선택될 수 있다. 예로는 메탈로센, 하프-메탈로센, 구속된 지 오메트리 및 다가 피리디아민 또는 다른 폴리킬레이트 염기 착물이 포함된다. 착물은 일반적으로 다음 식으로 표시된다: $MK_kX_xZ_z$, 또는 이의 이합체, 여기서

[0162] M은 원소 주기율표의 3 내지 15족, 바람직하게는 3 내지 10족, 보다 바람직하게는 4 내지 10족, 가장 바람직하게는 4 족으로부터 선택된 금속이고;

[0163] K는 각각의 경우에 독립적으로, 비편재화된 π -전자 또는 K가 M에 결합되는 하나 이상의 전자쌍을 함유하는 기이며, 상기 K기는 수소 원자를 제외하고 50개 이하의 원자를 함유하며, 임의로 2개 이상의 K기는 함께 결합하여 가고 구조를 형성하고, 추가로 임의로 하나 이상의 K기가 Z, X 또는 Z 및 X 둘 다에 결합될 수 있고;

[0164] X는 각각의 경우에 독립적으로, 최대 40개의 비-수소 원자를 갖는 1 개의 음이온성 모이어티이고, 임의로 하나 이상의 X기는 함께 결합하여 2가 또는 다가 음이온성 기를 형성할 수 있고, 또한 추가로 임의로 하나 이상의 X 기 및 하나 이상의 Z기가 함께 결합되어 M에 공유 결합되고 그에 배워진 모이어티를 형성할 수 있거나; 또는 2 개의 X 기는 함께 최대 40개의 비-수소 원자의 2가 음이온성 리간드 기를 형성하거나 또는 함께 비편재화된 π -전자에 의해 M에 결합된 4 내지 30개의 비-수소 원자를 갖는 공액 디엔이고, 이 때 M은 +2 공식 산화 상태이고;

[0165] Z는 각각의 경우에 독립적으로, Z가 M에 배워지는 하나 이상의 비공유 전자쌍을 함유하는 최대 50개의 비-수소 원자의 중성 루이스 염기 공여 리간드이고;

[0166] k는 0 내지 3의 정수이며; x는 1 내지 4의 정수이며; z는 0 내지 3의 숫자이며;

[0167] 함께 $k+x$ 는 M의 공식 산화 상태와 같다.

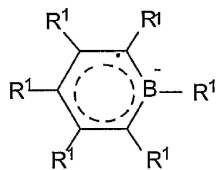
[0168] 적합한 금속 착물은 1 내지 3의 π -결합된 음이온성 또는 중성 리간드기를 함유하는 것을 포함하며, 이는 고리형 또는 비고리형의 비편재화된 π -결합된 음이온성 리간드 기일 수 있다. 이러한 π -결합 기의 예는 공액 또는 비공액, 사이클릭 또는 비사이클릭 디엔 및 디에닐기, 알릴기, 보라타벤젠기, 포스포 및 아렌기이다. 용어 " π -결합"은 리간드 기가 부분적으로 비편재화된 π -결합으로부터 전자를 공유함으로써 전이 금속에 결합됨을 의미한다.

[0169] 비편재화된 π -결합된 기의 각각의 원자는 수소, 할로젠, 하이드로카빌, 할로하이드로카빌, 하이드로카빌-치환된 헤테로원자로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼로 독립적으로 치환될 수 있으며, 여기서 헤테로원자는 주기율표의 14 내지 16족으로부터 선택되고, 이러한 하이드로카빌 치환된 헤테로원자 라디칼은 15족 또는 16족 헤테로원자 함유 모이어트로 추가로 치환된다. 또한, 2개 이상의 이러한 라디칼은 함께 부분적으로 또는 완전히 수소화된 융합 고리 시스템을 포함하는 융합 고리 시스템을 형성할 수 있거나, 금속과의 금속 사이클을 형성할 수 있다. 용어 "하이드로카빌"에는 C_{1-20} 직쇄, 분지쇄 및 사이클릭 알킬 라디칼, C_{6-20} 방향족 라디칼, C_{7-20} 알킬-치환 방향족 라디칼 및 C_{7-20} 아릴-치환 알킬 라디칼이 포함된다. 적합한 하이드로카빌-치환 헤테로원자 라디칼은 붕소, 규소, 게르마늄, 질소, 인 또는 산소의 모노-, 디- 및 트리-치환된 라디칼을 포함하며, 여기서 각각의 하이드로카빌기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. 예는 N,N-디메틸아미노, 피롤리디닐, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, t-부틸디메틸실릴, 메틸디(t-부틸)실릴, 트리페닐게르밀 및 트리메틸게르밀기를 포함한다. 15족 또는 16족 헤테로 원자 함유 모이어티의 예는 아미노, 포스포노, 알콕시 또는 알킬티오 모이어티 또는 이의 2가 유도체, 예를 들어 전이 금속 또는 란탄족 금속에 결합되고 하이드로카빌기, π -결합 기 또는 하이드로카빌-치환된 헤테로원자에 결합된 아미드, 포스포이드, 알킬렌옥시 또는 알킬렌티오기를 포함한다.

[0170] 적합한 음이온성, 비편재화된 π -결합 기의 예는 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 플루오레닐, 테트라하이드로인덴, 테트라하이드로플루오레닐, 옥타하이드로플루오레닐, 펜타디에닐, 사이클로헥사디에닐, 디하이드로안트라세닐, 헥사하이드로안트라세닐, 데카하이드로안트라세닐 기, 포스포 및 보라타벤젠 기, 및 이의 불활성으로 치환된 유도체, 특히 C_{1-10} 하이드로카빌-치환 또는 트리스(C_{1-10} 하이드로카빌)실릴-치환된 유도체를 포함한다. 바람직한 음이온성 비편재화된 π -결합 기는 사이클로펜타디에닐, 펜타메틸사이클로펜타디에닐, 테트라메틸사이클로펜타디에닐, 테트라메틸실릴사이클로펜타디에닐, 인데닐, 2,3-디메틸인덴, 플루오레닐, 2-메틸인덴, 2-메틸-4-페닐인덴, 테트라하이드로플루오레닐, 옥타하이드로플루오레닐, 1-인다세닐, 3-피롤리디노인덴-1일, 3,4-(사이클로펜타(*I*))페난트렌-1-일 및 테트라하이드로인덴이다.

[0171] 보라타벤젠 리간드는 벤젠과 유사한 붕소 함유 유사체인 음이온성 리간드이다. 이들은 문헌 (G. Herberich, et al., *Organometallics*, 14,1, 471-480 (1995))에 의해 이미 기재되어 기술 분야에 공지되어 있다. 바람직

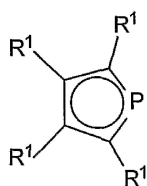
한 보라타벤제닐 리간드는 하기 화학식에 상응한다:



[0172]

[0173] 여기서, R^1 은 불활성 치환기, 바람직하게는 수소, 하이드로카빌, 실릴, 할로 또는 게르밀로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R^1 은 수소를 제외하고 최대 20개의 원자를 가지며, 임의로 2개의 인접한 R^1 기는 함께 결합될 수 있다. 이러한 비편재화된 π -결합 기의 2가 유도체를 포함하는 착물에서, 이의 하나의 원자는 공유 결합 또는 공유 결합된 2가기를 통해 착물의 다른 원자에 결합되어 가교된 시스템을 형성한다.

[0174] 포스폴은 인을 함유하는 사이클로펜타디에닐 기의 유사체인 음이온성 리간드이다. 이들은 WO 98/50392 및 다른 곳에 기재되어 기술 분야에서 이미 알려져 있다. 바람직한 포스폴 리간드는 하기 화학식에 상응한다:



[0175]

[0176] 여기서, R^1 은 앞서 정의된 바와 같다.

[0177] 본원에 사용하기에 적합한 전이 금속 착물은 화학식: $MK_kX_xZ_z$ 또는 이의 이합체에 해당하고, 여기서:

[0178] M은 4족 금속이고;

[0179] K는 비편재화된 π -전자를 포함하는 기로서, K가 M에 결합되고, 상기 K기는 수소 원자를 제외하고 최대 50개의 원자를 함유하며, 임의로 2개의 K기가 함께 연결되어 가교 구조를 형성할 수 있고, 추가로 하나의 K는 X 또는 Z에 결합하고;

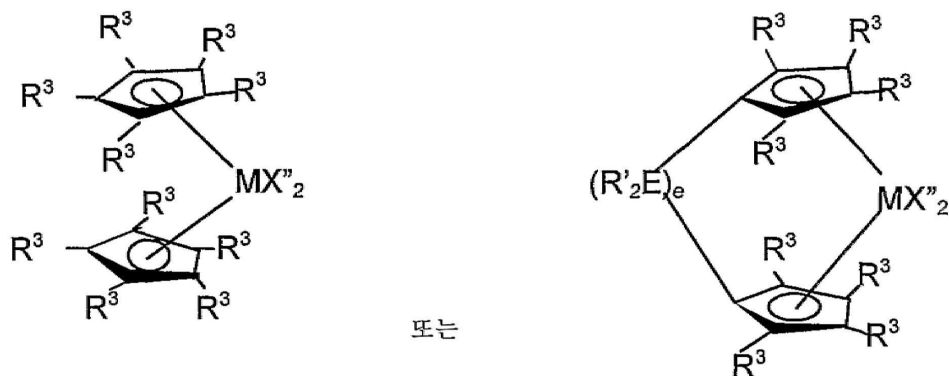
[0180] 각각의 경우에 X는 40개 이하의 비-수소 원자를 갖는 1가의 음이온성 모이어티이고, 임의로 하나 이상의 X 및 하나 이상의 K기가 함께 결합되어 메탈로사이클을 형성하고, 추가로 임의로 하나 이상의 X 및 하나 이상의 Z기가 함께 결합되어 M에 공유 결합되어 그에 배위된 모이어티를 형성하고;

[0181] Z는 각각의 경우에 독립적으로, Z가 M에 배위되는 하나 이상의 비공유 전자쌍을 함유하는 최대 50개의 비-수소 원자의 중성 루이스 염기 공여 리간드이고;

[0182] k는 0 내지 3의 정수이며; x는 1 내지 4의 정수이며; z는 0 내지 3의 숫자이며; k+x는 M의 공식 산화 상태와 같다.

[0183] 적합한 착물은 하나 또는 두 개의 K기를 함유하는 착물을 포함한다. 후자의 착물은 2개의 K기를 연결하는 가교기를 포함하는 착물을 포함한다. 적합한 가교기는 화학식 $(ER'_2)_e$ 에 해당하는 기이고, 여기서 E는 규소, 게르마늄, 주석 또는 탄소이고, R' 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소이거나, 실릴, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시 및 이들의 조합으로부터 선택된 기이고; R' 는 최대 30개의 탄소 또는 규소 원자를 가지며, e는 1 내지 8이다. 예시적으로, R' 는 각각의 경우에 독립적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 벤질, tert-부틸, 페닐, 메톡시, 에톡시 또는 페녹시이다.

[0184] 2개의 K기를 함유하는 착물의 예는 하기 화학식에 상응하는 화합물이다:



[0185]

[0186] 여기서:

[0187] M은 +2 또는 +4 공식 산화 상태의, 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄, 바람직하게는 지르코늄 또는 하프늄이고; R³은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 하이드로카빌, 실릴, 게르밀, 시아노, 할로 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R³은 최대 20개의 비-수소 원자를 갖거나, 인접한 R³기는 함께 2가 유도체 (즉, 하이드로카바디일, 실라디일 또는 게르마디일 기)를 형성하여 융합된 고리 시스템을 형성하고,

[0188] X"는 각각의 경우에 독립적으로, 최대 40개의 비-수소 원자의 음이온성 리간드 기이거나, 또는 2개의 X"기는 함께 최대 40개의 비-수소 원자의 2가 음이온성 리간드 기를 형성하거나 또는 함께 비편재화된 π-전자에 의해 M에 결합된 4 내지 30개의 비-수소 원자를 갖는 공액 디엔이고, 여기서 M은 +2 공식 산화 상태에 있으며,

[0189] R', E 및 e는 앞서 정의된 바와 같다.

[0190] 2개의 π-결합기를 함유하는 예시적인 가교된 리간드의 예는 디메틸비스(사이클로펜타디에닐)실란, 디메틸비스(테트라메틸사이클로펜타디에닐)실란, 디메틸비스(2-에틸사이클로펜타디엔-1-일)실란, 디메틸비스(2-t-부틸사이클로펜타디엔-1-일)실란, 2,2-비스(테트라메틸사이클로펜타디에닐)프로판, 디메틸비스(인텐-1-일)실란, 디메틸비스(테트라하이드로인텐-1-일)실란, 디메틸비스(플루오렌-1-일)실란, 디메틸비스(테트라하이드로플루오렌-1-일)실란, 디메틸비스(2-메틸-4-페닐인텐-1-일)-실란, 디메틸비스(2-메틸인텐-1-일)실란, 디메틸(사이클로펜타디에닐)(플루오렌-1-일)실란, 디메틸(사이클로펜타디에닐)(옥타하이드로플루오렌-1-일)실란, 디메틸(사이클로펜타디에닐)(테트라하이드로플루오렌-1-일)실란, (1,1,2,2-테트라메틸)-1,2-비스(사이클로펜타디에닐)디실란, (1,2-비스(사이클로펜타디에닐)에탄, 및 디메틸(사이클로펜타디에닐)-1-(플루오렌-1-일)메탄이다.

[0191] 적합한 X"기는 수소화물, 하이드로카빌, 실릴, 게르밀, 할로하이드로카빌, 할로실릴, 실릴하이드로카빌 및 아미노하이드로카빌 기로부터 선택되거나, 또는 2개의 X"기가 함께 공액 디엔의 2가 유도체를 형성하거나, 함께 중성, π-결합된 공액 디엔을 형성한다. 예시적인 X"기는 C1-20 하이드로카빌 기이다.

[0192] 본원에 사용하기에 적합한 상기 화학식의 금속 착물의 예는 다음을 포함한다:

[0193] 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,

[0194] 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디벤질,

[0195] 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄 메틸 벤질,

[0196] 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄 메틸 페닐,

[0197] 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄디페틸,

[0198] 비스(사이클로펜타디에닐)티타늄-알릴,

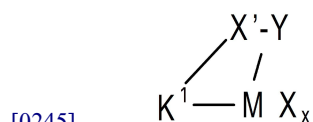
[0199] 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄메틸메톡시드,

[0200] 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄메틸클로라이드,

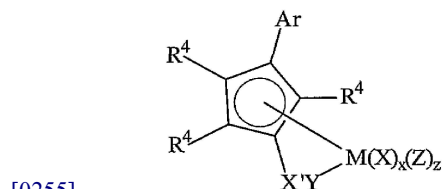
[0201] 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,

- [0202] 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄디메틸,
- [0203] 비스(인데닐)지르코늄디메틸,
- [0204] 인데닐플루오레닐지르코늄디메틸,
- [0205] 비스(인데닐)지르코늄메틸(2-(디메틸아미노)벤질),
- [0206] 비스(인데닐)지르코늄메틸트리메틸실릴,
- [0207] 비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄메틸트리메틸실릴,
- [0208] 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄메틸벤질,
- [0209] 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄디벤질,
- [0210] 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄메틸메톡시드,
- [0211] 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)지르코튬메틸클로라이드,
- [0212] 비스(메틸레틸사이클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,
- [0213] 비스(부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄디벤질,
- [0214] 비스(t-부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,
- [0215] 비스(에틸테트라메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,
- [0216] 비스(메틸프로필사이클로펜타디에닐)지르코늄디벤질,
- [0217] 비스(트리메틸실릴사이클로펜타디에닐)지르코늄디벤질,
- [0218] 디메틸실릴비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
- [0219] 디메틸실릴비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄디메틸,
- [0220] 디메틸실릴비스(테트라메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(III)알릴,
- [0221] 디메틸실릴비스(t-부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
- [0222] 디메틸실릴비스(n-부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,
- [0223] (디메틸실릴비스(테트라메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(III) 2-(디메틸아미노)벤질,
- [0224] (디메틸실릴비스(n-부틸사이클로펜타디에닐)티타늄(III) 2-(디메틸아미노)벤질, 디메틸실릴비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,
- [0225] 디메틸실릴비스(인데닐)지르코늄디메틸,
- [0226] 디메틸실릴비스(2-메틸인데닐)지르코늄디메틸,
- [0227] 디메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄디메틸,
- [0228] 디메틸실릴비스(2-메틸인데닐)지르코늄-1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0229] 디메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0230] 디메틸실릴비스(4,5,6,7-테트라하이드로인텐-1-일) 지르코늄디클로라이드,
- [0231] 디메틸실릴비스(4,5,6,7-테트라하이드로인텐-1-일)지르코늄디메틸,
- [0232] 디메틸실릴비스(테트라하이드로인데닐)지르코늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0233] 디메틸실릴비스(테트라메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디메틸,
- [0234] 디메틸실릴비스(플루오레닐)지르코늄디메틸,
- [0235] 디메틸실릴비스(테트라하이드로플루오레닐)지르코늄 비스(트리메틸실릴),
- [0236] 에틸렌비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

- [0237] 에틸렌비스(인테닐)지르코늄디메틸,
- [0238] 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로인테닐)지르코늄디클로라이드,
- [0239] 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로인테닐)지르코늄디메틸,
- [0240] (이소프로필렌)(사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디벤질, 및
- [0241] 디메틸실릴(테트라메틸사이클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디메틸.
- [0242] 본원 개시에 사용된 추가 부류의 금속 착물은 상기 화학식: MKZ_xX_x 또는 이의 이합체에 상응하며, 여기서 M, K, X, x 및 z는 이전에 정의된 바와 같고, Z는 최대 K와 함께 M과의 메탈로사이클을 형성하는 최대 50개의 비-수소 원자의 치환기이다.
- [0243] 적합한 Z 치환기는 산소, 황, 붕소 또는 K에 직접 부착된 원소 주기율표의 14족 구성원인 하나 이상의 원자, 및 M에 공유 결합된 질소, 인, 산소 또는 황으로 이루어진 군에서 선택된 다른 원자를 포함하는 30개 이하의 비-수소 원자를 함유하는 기를 포함한다.
- [0244] 보다 구체적으로, 본 발명에 따라 사용되는 이 부류의 4족 금속 착물은 하기 화학식에 상응하는 "제한된 기하 촉매"를 포함한다:



- [0246] 여기서: M은 티타늄 또는 지르코늄, 바람직하게는 +2, +3 또는 +4 공식 산화 상태의 티타늄이고;
- [0247] K^1 은 1 내지 5개의 R^2 기로 임의로 치환된 비편재화된 π -결합 리간드 기이고,
- [0248] R^2 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 하이드로카빌, 실릴, 게르밀, 시아노, 할로 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R^2 는 최대 20개의 비-수소 원자를 갖거나, 인접한 R^2 기는 함께 2가 유도체 (즉, 하이드로카바디일, 실라디일 또는 게르마디일 기)를 형성함으로써 융합된 고리 시스템을 형성하고,
- [0249] 각각의 X는 할로, 하이드로카빌, 헤테로하이드로카빌, 하이드로카빌옥시 또는 실릴기이며, 상기 기는 비-수소 원자가 20개 이하이거나, 또는 2개의 X기가 함께 중성 C5-30 공액 디엔 또는 2가 유도체를 형성하고;
- [0250] x는 1 또는 2이고;
- [0251] Y는 -O-, -S-, -NR'-, -PR'-이고;
- [0252] X'는 SiR'_2 , CR'_2 , $SiR'_2SiR'_2$, $CR'_2CR'_2$, $CR'=CR'$, $CR'_2SiR'_2$, 또는 GeR'_2 이고, 여기서
- [0253] R'은 각각의 경우에 독립적으로, 수소이거나, 실릴, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시 및 이들의 조합으로부터 선택된 기이며, 상기 R'은 최대 30개의 탄소 또는 규소 원자를 갖는다.
- [0254] 상기 구속된 기하 금속 착물의 구체적인 예는 하기 화학식에 상응하는 화합물을 포함한다:



- [0256] 여기서,
- [0257] Ar은 수소를 제외하고 6 내지 30개의 원자의 아릴 기이며;
- [0258] R^4 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소, Ar 또는 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 트리하이드로카빌게르밀, 할라이드, 하이드로카빌옥시, 트리하이드로카빌실록시, 비스(트리하이드로카빌실릴)아미노, 디(하이드로카빌)아미노, 하이드로카바디일아미노, 하이드로카빌이미노, 디(하이드로카빌)포스피노, 하이드로카바디일포스피노, 하

이드로카빌술피도, 할로-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시-치환 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴-치환 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실록시-치환 하이드로카빌, 비스(트리하이드로카빌실릴)아미노-치환 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)아미노-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌렌아미노-치환된 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)포스포노-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌렌포스포노-치환된 하이드로카빌 또는 하이드로카빌술피도-치환된 하이드로카빌, R기는 수소 원자를 제외하고 최대 40개의 원자를 갖고, 임의로 두 개의 인접한 R⁴기는 함께 폴리사이클릭 융합 고리기를 형성할 수 있고;

[0259] M은 티타늄이고;

[0260] X'는 SiR⁶₂, CR⁶₂, SiR⁶₂SiR⁶₂, CR⁶₂CR⁶₂, CR⁶=CR⁶, CR⁶₂SiR⁶₂, BR⁶, BR⁶L", 또는 GeR⁶₂이고;

[0261] Y는 -O-, -S-, -NR⁵-, -PR⁵-; -NR⁵₂, 또는 -PR⁵₂이고;

[0262] R⁵는 각각의 경우에 독립적으로, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴 또는 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌이고, 상기 R⁵는 수소 이외의 최대 20개의 원자를 가지며, 임의로 2개의 R⁵기, 또는 R⁵가 Y 또는 Z와 함께 고리 계를 형성하고;

[0263] R⁶은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 또는 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시, 실릴, 할로젠화 알킬, 할로젠화 아릴, -NR⁵₂ 및 이들의 조합으로부터 선택되는 구성원이고, 상기 R⁶은 최대 20개의 비수소 원자를 가지며, 임의로, 2개의 R⁶기, 또는 R⁶가 Z와 함께 고리 계를 형성하고;

[0264] Z는 R⁵, R⁶ 또는 X에 임의로 결합된 중성 디엔 또는 한자리 또는 여러 자리 루이스 염기이고;

[0265] X는 수소, 수소를 제외하고 60개 이하의 원자를 갖는 1가 음이온성 리간드 기이거나, 또는 2개의 X기가 함께 연결되어 2가 리간드기를 형성하고;

[0266] x는 1 또는 2이고;

[0267] z는 0, 1 또는 2이다.

[0268] 전술한 금속 착물의 적합한 예는 사이클로펜타디엔일 또는 인데닐기의 3- 및 4- 위치 둘 모두에서 Ar기로 치환된다. 상기 금속 착물의 예는 다음을 포함한다:

[0269] (3-페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,

[0270] (3-페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,

[0271] (3-페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,3-디페닐-1,3-부타디엔;

[0272] (3-(피롤-1-일)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,

[0273] (3-(피롤-1-일)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,

[0274] (3-(피롤-1-일)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;

[0275] (3-(1-메틸피롤-3-일)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,

[0276] (3-(1-메틸피롤-3-일)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,

[0277] (3-(1-메틸피롤-3-일)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;

[0278] (3,4-디페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,

[0279] (3,4-디페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,

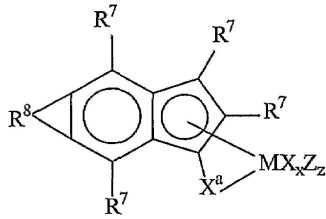
[0280] (3,4-디페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔;

[0281] (3-(3-N,N-디메틸아미노)페닐)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,

[0282] (3-(3-N,N-디메틸아미노)페닐)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,

- [0283] (3-(3-N,N-디메틸아미노)페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
- [0284] (3-(4-메톡시페닐)-4-메틸사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도) 실란 티타늄 디클로라이드,
- [0285] (3-(4-메톡시페닐)-4-페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,
- [0286] (3-(4-메톡시페닐)-4-페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
- [0287] (3-페닐-4-메톡시사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,
- [0288] (3-페닐-4-메톡시사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,
- [0289] (3-페닐-4-메톡시사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
- [0290] (3-페닐-4-(N, N-디메틸아미노)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,
- [0291] (3-페닐-4-(N,N-디메틸아미노)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,
- [0292] (3-페닐-4-(N,N-디메틸아미노)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
- [0293] 2-메틸-(3,4-디(4-메틸페닐)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,
- [0294] 2-메틸-(3,4-디(4-메틸페닐)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,
- [0295] 2-메틸-(3,4-디(4-메틸페닐)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
- [0296] ((2,3-디페닐)-4-(N, N-디메틸아미노)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,
- [0297] ((2,3-디페닐)-4-(N,N-디메틸아미노)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,
- [0298] ((2,3-디페닐)-4-(N,N-디메틸아미노)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
- [0299] (2,3,4-트리페닐-5-메틸사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,
- [0300] (2,3,4-트리페닐-5-메틸사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,
- [0301] (2,3,4-트리페닐-5-메틸사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
- [0302] (3-페닐-4-메톡시사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,
- [0303] (3-페닐-4-메톡시사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,
- [0304] (3-페닐-4-메톡시사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
- [0305] (2,3-디페닐-4-(n-부틸)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,
- [0306] (2,3-디페닐-4-(n-부틸)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸,
- [0307] (2,3-디페닐-4-(n-부틸)사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔;
- [0308] (2,3,4,5-테트라페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디클로라이드,
- [0309] (2,3,4,5-테트라페닐사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도) 실란티타늄 디메틸, 및 (2,3,4,5-테트라페닐 사이클로펜타디엔-1-일)디메틸(t-부틸아미도) 실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔.

[0310] 본원에서 적합한 금속 착물의 추가 예는 하기 화학식에 상응하는 다환식 착물이다:



[0311]

[0312] 여기서 M은 +2, +3 또는 +4 공식 산화 상태의 티타늄이고;

[0313] R^7 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소화물, 하이드로카빌, 실릴, 게르밀, 할라이드, 하이드로카빌옥시, 하이드로카빌실록시, 하이드로카빌실릴아미노, 디(하이드로카빌)아미노, 하이드로카빌렌아미노, 디(하이드로카빌)포스피노, 하이드로카빌렌-포스피노, 하이드로카빌술피도, 할로-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌록시-치환 하이드로카빌, 실릴-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌실록시-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌실릴아미노-치환 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)아미노-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌렌아미노-치환 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)포스피노-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌렌-포스피노-치환 하이드로카빌, 또는 하이드로카빌술피도-치환 하이드로카빌이고, 상기 R^7 기는 수소를 제외하고 40개 이하의 원자를 갖고, 임의로 상기 2개 이상의 기가 함께 2가 유도체를 형성할 수 있고;

[0314] R^8 은 나머지 금속 착물과 융합된 시스템을 형성하는 2가 하이드로카빌렌기 또는 치환된 하이드로카빌렌기이며, 상기 R^8 은 수소를 제외하고 1 내지 30개의 원자를 포함하고;

[0315] X^a 는 2가 모이어티, 또는 하나의 σ -결합 및 M에 대해 배위-공유 결합을 형성할 수 있는 중성 2 전자쌍을 포함하는 모이어티며, 상기 X^a 는 붕소, 원소 주기율표상의 14족 원소를 포함하고, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하고;

[0316] X는 사이클릭, 비편재화된 π -결합 리간드 기이고 임의로 2개의 X기가 함께 2가 리간드기를 형성하는 리간드 부류를 제외한 최대 60개의 원자를 갖는 1가 음이온성 리간드 기이고;

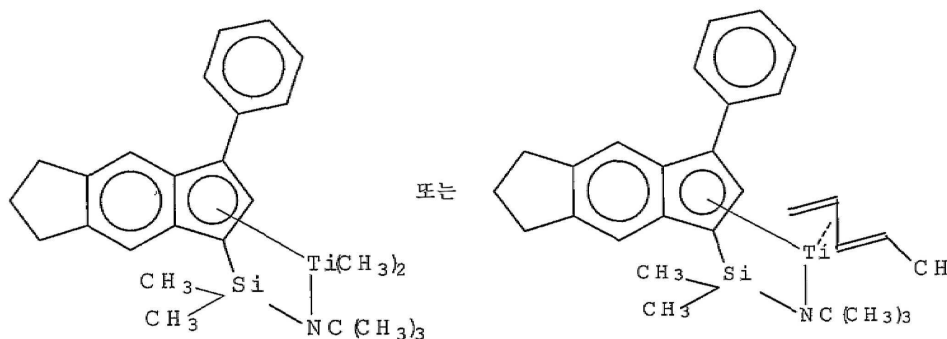
[0317] Z는 각각의 경우에 독립적으로, 최대 20개의 원자를 갖는 중성 결합 화합물이고;

[0318] x는 0, 1 또는 2이고;

[0319] z는 0 또는 1이다.

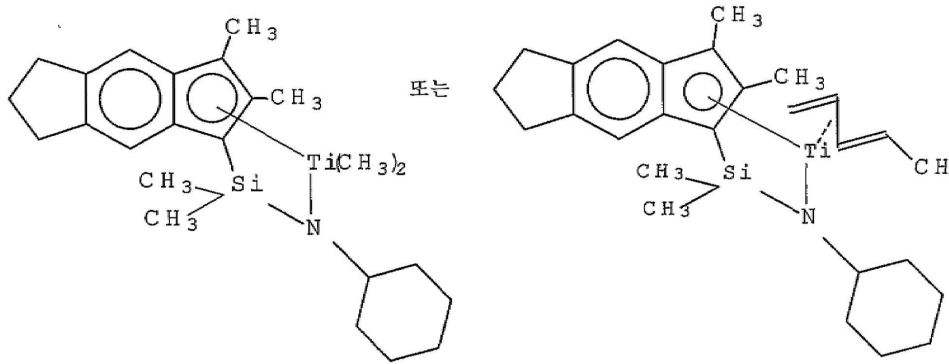
[0320] 이러한 착물의 적합한 예는 아래와 같다:

[0321] 하기 화학식에 상응하는 3-페닐-치환된 s-인데세닐 착물:



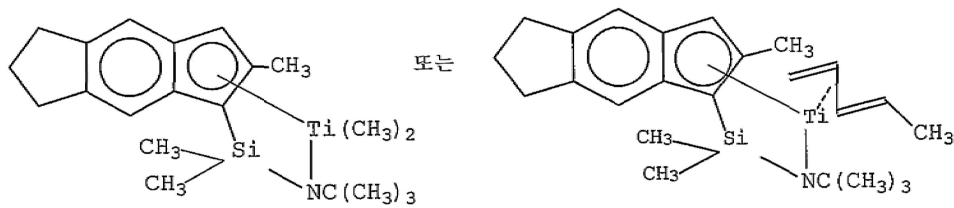
[0322]

[0323] 하기 화학식에 상응하는 2,3-디메틸-치환된 s-인데세닐 착물:



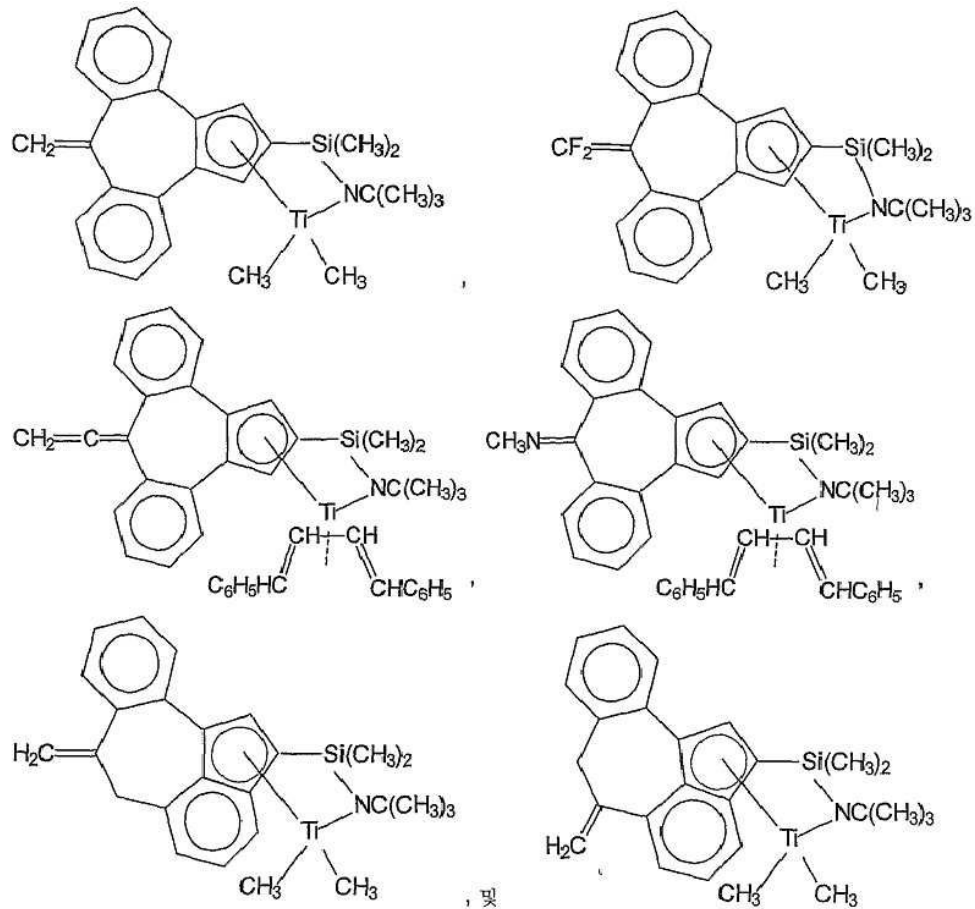
[0324]

[0325] 또는 하기 화학식에 상응하는 2-메틸-치환된 s-인데세닐 착물:



[0326]

[0327] 본 발명에 따른 촉매로서 유용하게 사용되는 금속 착물의 추가 예는 하기 화학식의 것들을 포함한다:



[0328]

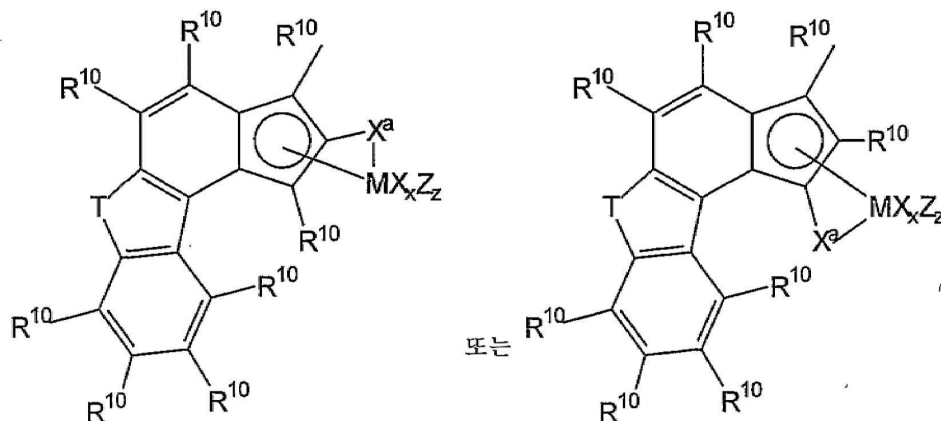
[0329] 특정 금속 착물에는 다음이 포함된다:

[0330] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[e,h]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

- [0331] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,
- [0332] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,
- [0333] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디클로라이드,
- [0334] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디메틸,
- [0335] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디벤질,
- [0336] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0337] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,
- [0338] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,
- [0339] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디클로라이드,
- [0340] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디메틸,
- [0341] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-1-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디벤질,
- [0342] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0343] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,
- [0344] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,
- [0345] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디클로라이드,
- [0346] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디메틸,
- [0347] (8-메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디벤질,
- [0348] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0349] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,
- [0350] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,
- [0351] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디클로라이드,
- [0352] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV) 디메틸,
- [0353] (8-디플루오로메틸렌-1,8-디하이드로디벤조[*e,h*]아줄렌-2-일)-N-(1,1-디메틸에틸)디메틸실란아미드 티타늄 (IV)

디벤질, 및 이들의 혼합물, 특히 위치 이성질체의 혼합물.

[0354] 본 발명에 따라 사용하기 위한 금속 착물의 추가의 예시적인 예는 하기 화학식에 상응한다:



[0355]

[0356] 여기서, M은 +2, +3 또는 +4 공식 산화 상태의 티타늄이고;

[0357] T는 $-NR^9$ 또는 $-O-$ 이고;

[0358] R^9 는 수소를 제외하고 10개 이하의 원자의 하이드로카빌, 실릴, 게르밀, 디하이드로카빌보릴, 또는 할로하이드로카빌이고;

[0359] R^{10} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌, 게르밀, 할라이드, 하이드로카빌옥시, 하이드로카빌실록시, 하이드로카빌실릴아미노, 디(하이드로카빌)아미노, 하이드로카빌렌아미노, 디(하이드로카빌)포스포노, 하이드로카빌렌-포스포노, 하이드로카빌술피도, 할로-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시-치환 하이드로카빌, 실릴-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌실록시-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌실릴아미노-치환 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)아미노-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌렌아미노-치환 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)포스포노-치환 하이드로카빌, 하이드로카빌렌포스포노-치환 하이드로카빌, 또는 하이드로카빌술피도-치환 하이드로카빌이고, 상기 R^{10} 기는 수소 원자를 제외하고 40개 이하의 원자를 갖고, 임의로 상기 인접하는 2개 이상의 R^{10} 기가 함께 2가 유도체를 형성함으로써 포화 또는 불포화 융합 고리를 형성할 수 있고;

[0360] X^a 는 비편재화된 π -전자가 부족한 2가 모이어티, 또는 하나의 σ -결합 및 M에 대한 배위-공유 결합을 형성할 수 있는 중성 2 전자쌍을 포함하는 모이어티며, 상기 X^a 는 붕소 또는 원소 주기율표상의 14족 원소를 포함하고, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하고;

[0361] X는 비편재화된 π -전자를 통해 M에 결합된 사이클릭 리간드 기인 리간드 부류를 제외한 최대 60개의 원자를 갖는 1가 음이온성 리간드 기이거나, 또는 2개의 X기가 함께 2가 음이온성 리간드 기이고;

[0362] Z는 각각의 경우에 독립적으로, 최대 20개의 원자를 갖는 중성 결합 화합물이고;

[0363] x는 0, 1, 2 또는 3이고;

[0364] z는 0 또는 1이다.

[0365] 예시적으로, T는 $=N(CH_3)$, X는 할로 또는 하이드로카빌이고, x는 2이고, X^a 는 디메틸실란이며, z는 0이고, R^{10} 는 각각의 경우에 수소, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시, 디하이드로카빌아미노, 하이드로카빌렌아미노, 디하이드로카빌아미노-치환 하이드로카빌 기, 또는 수소를 제외하고 최대 20개의 원자를 갖는 하이드로카빌렌아미노-치환된 하이드로카빌 기이고, 임의로 2개의 R^{10} 기는 서로 결합될 수 있다.

[0366] 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 상기 화학식의 예시적인 금속 착물은 하기 화합물을 추가로 포함한다:

[0367] (t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인덴-2-일)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-

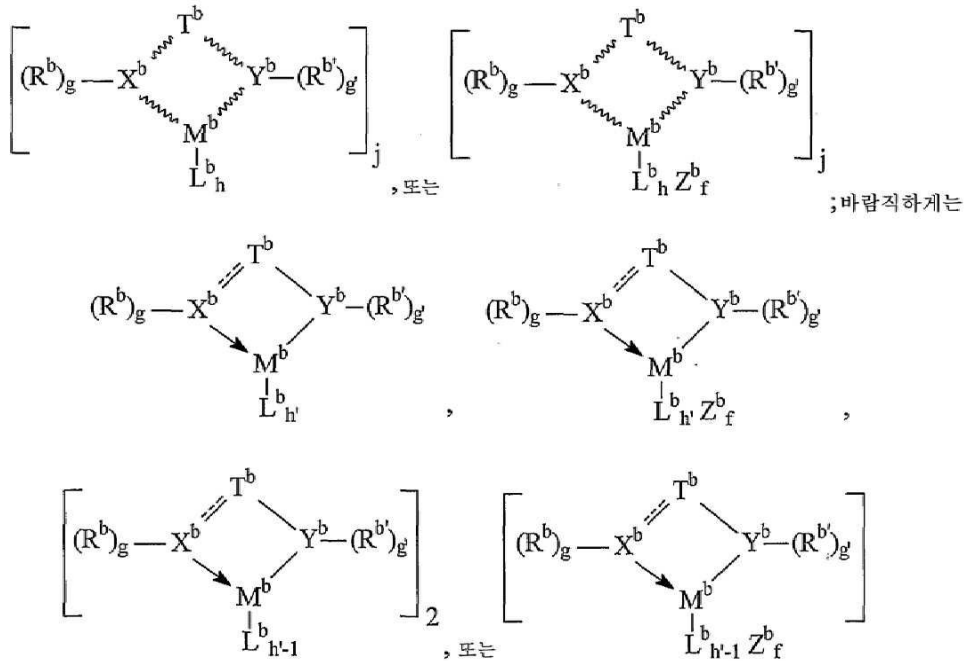
1,3-부타디엔,

- [0368] (t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일) 실란티타늄 (II)
1,3-펜타디엔,
- [0369] (t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (III) 2-(N, N-디메틸아미노)벤질,
- [0370] (t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 디클로라이드,
- [0371] (t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 디메틸,
- [0372] (t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 디벤질,
- [0373] (t-부틸아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 비스(트리메틸실릴),
- [0374] (사이클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0375] (사이클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,
- [0376] (사이클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (III) 2-(N, N-디메틸아미노)벤질,
- [0377] (사이클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 디클로라이드,
- [0378] (사이클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 디메틸,
- [0379] (사이클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 디벤질,
- [0380] (사이클로헥실아미도)디메틸-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 비스(트리메틸실릴),
- [0381] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0382] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,
- [0383] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (III) 2-(N, N-디메틸아미노)벤질,
- [0384] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 디클로라이드,
- [0385] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 디메틸,
- [0386] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 디벤질,
- [0387] (t-부틸아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 비스(트리메틸실릴),
- [0388] (사이클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0389] (사이클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,
- [0390] (사이클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3'](1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (III)

2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

- [0391] (사이클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3']-(1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일) 실란티타늄 (IV) 디클로라이드,
- [0392] (사이클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3']-(1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일) 실란티타늄 (IV) 디메틸,
- [0393] (사이클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3']-(1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 디벤질; 및
- [0394] (사이클로헥실아미도)디(p-메틸페닐)-[6,7]벤조-[4,5:2',3']-(1-메틸이소인돌)-(3H)-인텐-2-일)실란티타늄 (IV) 비스(트리메틸실릴).
- [0395] 본 개시의 실시예에 사용될 수 있는 예시적인 4족 금속 착물은 추가로 다음을 포함한다:
- [0396] (ter-부틸아미도)(1,1-디메틸-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-헥사 하이드로 나프탈레닐)디메틸실란티타늄 디메틸
- [0397] (ter-부틸아미도)(1,1,2,3-테트라메틸-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-헥사 하이드로나프탈레닐)디메틸실란티타늄 디메틸,
- [0398] (ter-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐) 디메틸실란티타늄 디벤질,
- [0399] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸실란티타늄 디메틸,
- [0400] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일티타늄디메틸,
- [0401] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -인데닐)디메틸실란티타늄 디메틸,
- [0402] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸실란 티타늄 (III) 2-(디메틸아미노)벤질;
- [0403] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸실란티타늄 (III) 알릴,
- [0404] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸실란티타늄 (III) 2,4-디메틸펜타디에닐,
- [0405] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0406] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,
- [0407] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0408] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (II) 2,4-헥사디엔,
- [0409] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (IV) 2,3-디메틸-1,3-부타디엔,
- [0410] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (IV) 이소프렌,
- [0411] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (IV) 1,3-부타디엔,
- [0412] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (IV) 2,3-디메틸-1,3-부타디엔,
- [0413] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (IV) 이소프렌,
- [0414] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (IV) 디메틸,
- [0415] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (IV) 디벤질,
- [0416] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (IV) 1,3-부타디엔,
- [0417] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,
- [0418] (tert-부틸아미도)(2,3-디메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0419] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,

- [0420] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (IV) 디메틸,
- [0421] (tert-부틸아미도)(2-메틸인데닐)디메틸실란티타늄 (IV) 디벤질,
- [0422] (tert-부틸아미도)(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0423] (tert-부틸아미도)(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸실란티타늄 (II) 1,3-펜타디엔,
- [0424] (tert-부틸아미도)(2-메틸-4-페닐인데닐)디메틸실란티타늄 (II) 2,4-헥사디엔,
- [0425] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸-실란티타늄 (IV) 1,3-부타디엔,
- [0426] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸실란티타늄 (IV) 2,3-디메틸-1,3-부타디엔,
- [0427] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸실란티타늄 (IV) 이소프렌,
- [0428] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸- 실란티타늄 (II) 1,4-디벤질-1,3-부타디엔,
- [0429] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸실란티타늄 (II) 2,4-헥사디엔,
- [0430] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)디메틸- 실란티타늄 (II) 3-메틸-1,3-펜타디엔,
- [0431] (tert-부틸아미도)(2,4-디메틸펜타디엔-3-일)디메틸실란티타늄디메틸,
- [0432] (tert-부틸아미도)(6,6-디메틸사이클로헥사디에닐)디메틸실란티타늄디메틸,
- [0433] (tert-부틸아미도)(1,1-디메틸-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-헥사하이드로나프탈렌-4-일)디메틸실란티타늄디메틸,
- [0434] (tert-부틸아미도)(1,1,2,3-테트라메틸-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-헥사하이드로나프탈렌-4-일)디메틸실란티타늄디메틸,
- [0435] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐 메틸페닐실란티타늄 (IV) 디메틸,
- [0436] (tert-부틸아미도)(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐 메틸페닐실란티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,
- [0437] 1-(tert-부틸아미도)-2-(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)에탄디일티타늄 (IV) 디메틸, 및
- [0438] 1-(tert-부틸아미도)-2-(테트라메틸- η^5 -사이클로펜타디에닐)에탄디일-티타늄 (II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔.
- [0439] 다른 비편재화된 π -결합 착물, 특히 다른 4족 금속을 함유하는 착물은 당 업자에게 명백할 것이며, WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/ 92610, WO 02/02577, US 2003/0004286 및 미국 특허 제6,515,155호, 제 6,555,634호, 제6,150,297호, 제6,034,022호, 제6,268,444호, 제6,015,868호, 제5,866,704호 및 제5,470,993호에 개시되어 있다.
- [0440] 촉매로서 유용하게 사용되는 금속 착물의 추가 예는 하기 화학식에 상응하는 화합물과 같은 다가 루이스 염기의 착물이다:



[0441]

[0442] 여기서, T^b 는 바람직하게 수소 이외의 2개 이상의 원자를 함유하는 가교기이고,

[0443] X^b 및 Y^b 는 각각 독립적으로, 질소, 황, 산소 및 인으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 더욱 바람직하게는 X^b 및 Y^b 는 모두 질소이고,

[0444] R^b 및 $\text{R}^{b'}$ 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 또는 1개 이상의 헤테로 원자 또는 이의 불활성 치환된 유도체를 임의로 함유하는 C_{1-50} 하이드로카빌 기이다. 적합한 R^b 및 $\text{R}^{b'}$ 기의 비제한적 예에는 알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬, (폴리)알킬아릴 및 사이클로알킬 기는 물론 질소, 인, 산소 및 이의 할로겐 치환 유도체가 포함된다. 적합한 R^b 및 $\text{R}^{b'}$ 기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 이소프로필, 옥틸, 페닐, 2,6-디메틸페닐, 2,6-디(이소프로필)페닐, 2,4,6-트리메틸페닐, 펜타플루오로페닐, 3,5-트리플루오로메틸페닐 및 벤질을 포함하고;

[0445] g 및 g' 는 각각 독립적으로 0 또는 1이고;

[0446] M^b 는 원소 주기율표의 3 내지 15족에서 선택된 금속 원소, 또는 란탄족 계열이다. 바람직하게는, M^b 는 3 내지 13족 금속, 더 바람직하게는 M^b 는 4 내지 10족 금속이며;

[0447] L^b 는 수소를 제외하고 1 내지 50개의 원자를 함유하는 1가, 2가 또는 3가 음이온성 리간드이다. 적합한 L^b 기의 예에는 할라이드; 수소화물; 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시; 디(하이드로카빌)아미도, 하이드로카빌렌아미도, 디(하이드로카빌)포스포도; 하이드로카빌술포도; 하이드로카빌옥시, 트리(하이드로카빌실릴)알킬; 및 카르복실레이트를 포함한다. 더 바람직한 L^b 기는 C_{1-20} 알킬, C_{7-20} 아르알킬, 및 클로라이드이고;

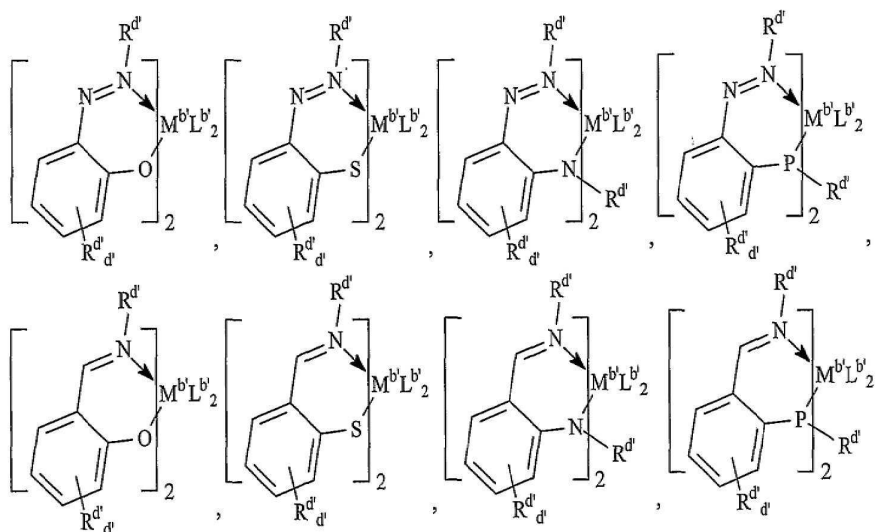
[0448] h 및 h' 는 각각 독립적으로, 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 1 내지 3의 정수이고, j 는 1 또는 2이며, 값 h x j 는 전하 균형을 제공하도록 선택되고;

[0449] Z^b 는 M^b 에 배위되고, 수소를 제외하고 최대 50개의 원자를 함유하는 중성 리간드 기이다. 바람직한 Z^b 기는 지방족 및 방향족 아민, 포스핀, 및 에테르, 알켄, 알카디엔, 및 이의 불활성 치환된 유도체를 포함한다. 적합한 불활성 치환기는 할로겐, 알콕시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 아릴옥시 카르보닐, 디(하이드로카빌)아민, 트리(하이드로카빌)실릴, 및 니트릴 기를 포함한다. 바람직한 Z^b 기는 트리페닐포스핀, 테트라하이드로푸란, 피리딘, 1,4-디페닐부타디엔을 포함한다;

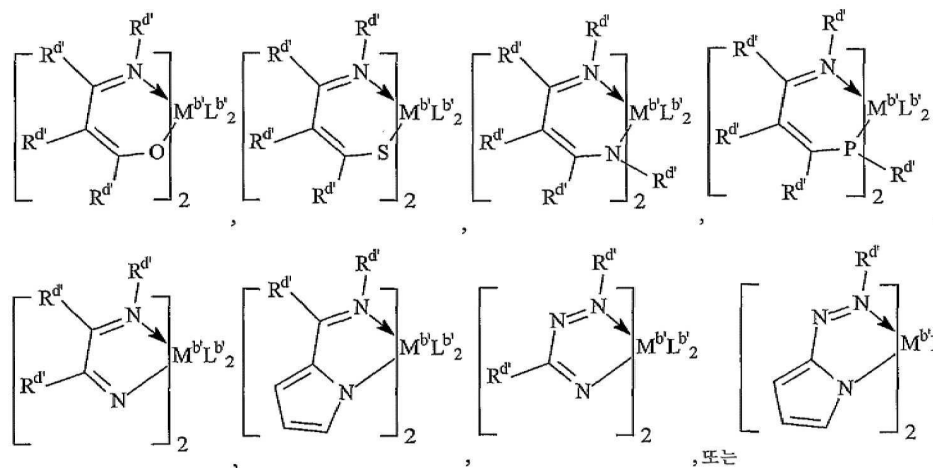
[0450] f 는 1 내지 3의 정수이며;

- [0451] T^b , R^b 및 $R^{b'}$ 중 2개 또는 3개가 함께 결합되어 단일 또는 다중 고리 구조를 형성할 수 있고;
- [0452] h 는 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 1 내지 3의 정수이며;
- [0453] \sim 는 여러 형태의 전자 상호 작용, 특히 여러 개의 결합을 포함한 배위 결합 또는 공유 결합을 나타내고, 화살표는 배위 결합을 나타내고, 점선은 임의의 이중 결합을 나타낸다.
- [0454] 일 실시 양태에서, R^b 는 X^b 에 대하여 비교적 낮은 입체 장애를 갖는 것이 바람직하다. 이 실시 양태에서, 가장 바람직한 R^b 기는 직쇄 알킬기, 직쇄 알케닐기, 가장 가까운 분지점이 X^b 로부터 제거된 3개 이상의 원자인 분지쇄 알킬기, 및 그의 할로, 디하이드로카빌아미노, 알콕시 또는 트리하이드로카빌실릴 치환된 유도체이다. 이 실시 양태에서 매우 바람직한 R^b 기는 C1-8 직쇄 알킬기이다.
- [0455] 동시에, 본 실시 양태의 $R^{b'}$ 는 바람직하게는 Y^b 에 대하여 비교적 높은 입체 장애를 갖는다. 본 실시 양태에 적합한 $R^{b'}$ 의 비제한적인 예는 하나 이상의 2차 또는 3차 탄소 센터, 사이클로알킬, 아릴, 알크아릴, 지방족 또는 방향족 헤테로사이클릭기, 유기 또는 무기 올리고머, 중합체 또는 사이클릭 기를 함유하는 알킬 또는 알케닐기, 및 그의 할로, 디하이드로카빌아미노, 알콕시 또는 트리하이드로카빌실릴 치환된 유도체를 포함한다. 이 실시 양태에서 바람직한 $R^{b'}$ 기는 수소를 제외하고 3 내지 40개, 보다 바람직하게는 3 내지 30개, 가장 바람직하게는 4 내지 20개의 원자를 함유하고 분지형 또는 환형이다. 바람직한 T^b 기의 예는 하기 화학식에 상응하는 구조이다:
- $$\begin{array}{cccc} R^d & & R^d & & R^d & & (R^d)_2 \\ \diagdown & & \diagdown & & \diagdown & & \diagdown \\ C & - & C & & C & & C \\ \diagup & & \diagup & & \diagup & & \diagup \\ & & (R^e)_2 & & (R^e)_2 & & (R^e)_2 \end{array}, \quad \begin{array}{c} R^d \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ & (R^e)_2 \end{array}, \quad \begin{array}{c} R^d \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ & (R^e)_2 \end{array}, \quad \begin{array}{c} (R^d)_2 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ & (R^e)_2 \end{array},$$
- $$\begin{array}{cccc} R^d & & (R^d)_2 & & R^d & & R^d \\ \diagdown & & \diagdown & & \diagdown & & \diagdown \\ C & - & Sn & & P & - & C \\ \diagup & & \diagup & & \diagup & & \diagup \\ & & (R^e)_2 & & (R^e)_2 & & (R^e)_2 \end{array}, \quad \begin{array}{c} (R^d)_2 \\ \diagdown \\ P \\ \diagup \\ & (R^e)_2 \end{array}, \quad \begin{array}{c} R^d \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ & (R^e)_3 \end{array}, \quad \begin{array}{c} R^d \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ & R^e \end{array}$$
- [0456] , 또는 $\begin{array}{c} R^d \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ & R^e \end{array}$
- [0457] 여기서,
- [0458] 각각의 R^d 는 C1-10 하이드로카빌 기, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, t-부틸, 페닐, 2,6-디메틸페닐, 벤질 또는 톨릴이다. 각 R^e 는 C1-10 하이드로카빌, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, t-부틸, 페닐, 2,6-디메틸페닐, 벤질, 또는 톨릴이다. 또한, 2개 이상의 R^d 또는 R^e 기, 또는 R^d 및 R^e 기의 혼합물은 함께 하이드로카빌 기의 다가 유도체, 예컨대 1,4-부틸렌, 1,5-헵틸렌, 또는 다환식, 융합 고리, 다가 하이드로카빌-또는 헤테로하이드로카빌-기, 예컨대 나프탈렌-1,8-디일을 형성할 수 있다.

[0459] 상기 다가 루이스 염기 착물의 적합한 예는 다음을 포함한다:



[0460]



[0461]

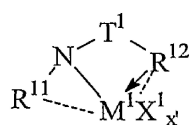
[0462] 여기서 $R^{d'}$ 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 및 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 C1-50 하이드로 카빌 기, 또는 그의 불활성 치환된 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 임의로 2개의 인접한 $R^{d'}$ 기가 함께 2가 가교기를 형성할 수 있고;

[0463] d' 는 4이고;

[0464] M^b 는 4족 금속, 바람직하게는 티타늄 또는 하프늄, 또는 10족 금속, 바람직하게는 니켈 또는 팔라듐이고;

[0465] L^b 는 수소를 제외하고 최대 50개의 원자를 포함하는 1가 리간드이고, 바람직하게는 할라이드 또는 하이드로 카빌 이거나, 2개의 L^b 가 함께 2가 또는 중성 리간드 기이고, 바람직하게는 C₂₋₅₀ 하이드로카빌렌, 하이드로카르바디일 또는 디엔 기이다.

[0466] 본 발명에 사용하기 위한 다가 루이스 염기 착물은 특히 하기 화학식에 상응하는, 4 족 금속 유도체, 특히 하이드로카빌아민 치환된 헤테로아릴 화합물의 하프늄 유도체를 포함한다:



[0467]

[0468] 여기서:

[0469] R^{11} 은 수소를 제외하고, 1 내지 30개의 원자를 함유하는 알킬, 사이클로알킬, 헤테로알킬, 사이클로헤테로알킬,

아릴 및 이의 불활성 치환된 유도체, 또는 이들의 2가 유도체로부터 선택되고;

[0470] T^1 은 수소 이외의 1 내지 41개의 원자, 바람직하게는 수소 이외의 1 내지 20개의 원자, 가장 바람직하게는 모노- 또는 디-C1-20 하이드로카빌 치환된 메틸렌 또는 실란 기의 2가 가교기이고;

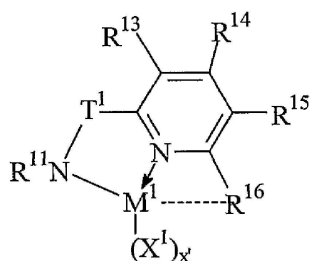
[0471] R^{12} 는 루이스 염기 작용기를 함유하는 C_{5-20} 헤테로아릴기, 특히 피리딘-2-일-또는 치환된 피리딘-2-일기 또는 이의 2가 유도체이고;

[0472] M^1 은 4족 금속, 바람직하게는 하프늄이고;

[0473] X^1 은 음이온성, 중성 또는 이음성 리간드 기이고;

[0474] x' 는 X^1 기의 개수를 나타내는 0 내지 5까지의 숫자이고; 결합, 임의적 결합 및 전자 공여 상호 작용은 각각 선, 점선 및 화살표로 표시된다.

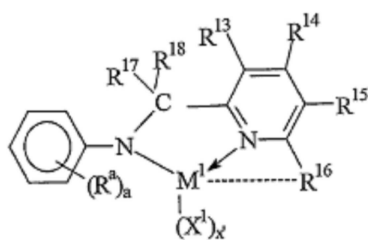
[0475] 적합한 착물은 아민 기로부터 수소 제거에 의해, 임의로 특히 R^{12} 로부터 한 개 이상의 추가적인 기의 손실에 의해 얻어진 리간드이다. 또한, 루이스 염기 기능기, 바람직하게는 전자쌍으로부터의 전자 공여는 금속 센터에 추가적인 안정성을 제공한다. 적합한 금속 착물은 다음 화학식에 상응한다:



[0476]

[0477] 여기서 M^1 , X^1 , x' , R^{11} 및 T^1 은 이전에 정의된 바와 같고,

[0478] R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 수소, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자를 갖는 알킬, 사이클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴 또는 실릴 기이거나, 또는 R^{13} , R^{14} , R^{15} 또는 R^{16} 기는 함께 융합 고리 유도체를 형성하고, 결합, 선택적 결합 및 전자쌍 공여 상호 결합은 각각 선, 점선 화살표로 표시된다. 상기 금속 착물의 적합한 예는 하기 화학식에 상응한다:



[0479]

[0480] 여기서,

[0481] M^1 , X^1 및 x' 는 이전에 정의된 바와 같고,

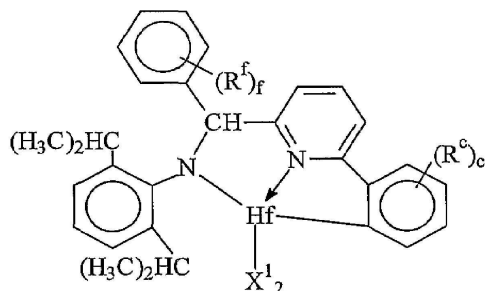
[0482] R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 앞서 정의된 바와 같고, 바람직하게는 R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 수소 또는 C1-4 알킬이고, R^{16} 은 C_{6-20} 아릴, 가장 바람직하게는 나프탈레닐이고;

[0483] R^a 는 각각의 경우에 독립적으로, C1-4 알킬이고, a는 1 내지 5이고, 질소에 대한 두 개의 오르토 위치에서의 가장 바람직한 R^a 는 이소프로필 또는 t-부틸이고;

[0484] R^{17} 및 R^{18} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로젠 또는 C1-20 알킬 또는 아릴 기이고, 가장 바람직하게는 R^{17}

및 R^{18} 중 하나는 수소이고 다른 하나는 C6-20 아릴 기, 특히 2-이소프로필, 페닐 또는 융합된 다환식 아릴 기, 가장 바람직하게는 안트라세닐기이고, 결합, 임의적 결합 및 전자쌍 공유 상호 작용은 각각 선, 점선 및 화살표로 표시된다.

[0485] 본 명세서에서 축매로 사용하기 위한 예시적인 금속 착물은 하기 화학식에 해당한다:



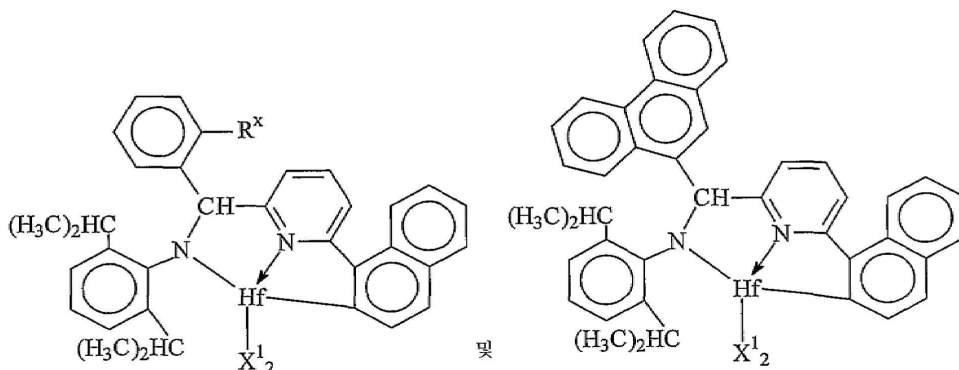
[0486]

[0487] 여기서, X^1 은 각각의 경우에 할라이드, N,N-디메틸아미도, 또는 C₁₋₄ 알킬이고, 각각의 경우에 바람직한 X^1 은 메틸이고;

[0488] R^f 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬 또는 C₆₋₂₀ 아릴이거나, 또는 인접한 2개의 R^f 기가 함께 연결되어 고리를 형성하고, f는 1 내지 5이고;

[0489] R^c 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬 또는 C₆₋₂₀ 아릴이거나, 또는 인접한 2개의 R^c 기가 함께 연결되어 고리를 형성하고, c는 1 내지 5이다.

[0490] 본 발명에 따른 축매로서 사용하기 위한 금속 착물의 적합한 예는 하기 화학식의 착물이다:



[0491]

[0492] 상기 R^x 는 C₁₋₄ 알킬 또는 사이클로알킬, 바람직하게는 메틸, 이소프로필, t-부틸 또는 사이클로헥실이고;

[0493] X^1 은 각각의 경우에 할라이드, N,N-디메틸아미도 또는 C₁₋₄ 알킬, 바람직하게는 메틸이다.

[0494] 본 발명에 따른 축매로서 유용하게 사용되는 금속 착물의 예는 다음을 포함한다:

[0495] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](o-톨릴)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸;

[0496] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](o-톨릴)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디(N,N-디메틸아미도);

[0497] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](o-톨릴)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디클로라이드;

[0498] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸;

[0499] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디(N,N-디메틸아미도);

[0500] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디

클로라이드;

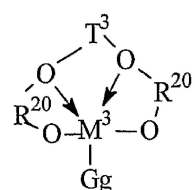
[0501] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](페난트렌-5-일)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸;

[0502] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](페난트렌-5-일)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디(N,N-디메틸아미도); 및

[0503] [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](페난트렌-5-일)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디클로라이드.

[0504] 본 개시에 사용된 금속 착물을 제조하는 데 사용된 반응 조건 하에서, 피리딘-2-일 기의 6-위치에서 치환된 α -나프탈렌 기의 2-위치의 수소는 제거되어 고유하게 금속 착물을 형성하는데, 여기서 금속은 생성된 아미드기 및 α -나프탈렌기의 2-위치에 공유 결합될 뿐만 아니라 질소 원자의 전자쌍을 통해 피리딘 질소 원자에 배위됨으로써 안정화된다.

[0505] 본원에 사용하기 위한 다가 루이스 염기의 추가의 적합한 금속 착물은 하기 화학식에 상응하는 화합물을 포함한다:



[0506] , 여기서,

[0507] R^{20} 은 수소를 제외하고 5 내지 20개의 원자를 갖는 방향족 또는 불활성으로 치환된 방향족기, 또는 이의 다가 유도체이고;

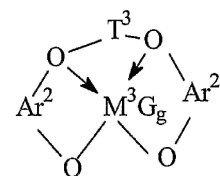
[0508] T^3 은 수소를 제외하고 1 내지 20개의 원자를 갖는 하이드로카빌렌 또는 하이드로카빌 실란 기, 또는 이의 불활성 치환된 유도체이고;

[0509] M^3 은 4족 금속, 바람직하게는 지르코늄 또는 하프늄이고;

[0510] G는 음이온성, 중성 또는 이음성 리간드 기이고; 바람직하게는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자를 갖는 할라이드, 하이드로카빌, 실란, 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴 또는 디하이드로카빌아미드 기를 나타내고;

[0511] g는 이러한 G기의 수를 나타내는 1 내지 5의 숫자이고; 결합 및 전자 공여 상호 작용은 각각 선 및 화살표로 표시된다.

[0512] 예시적으로, 이러한 착물은 다음 화학식에 해당한다:



[0513] , 여기서,

[0514] T^3 은 수소를 제외하고 2 내지 20개의 원자, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 C3-6 알킬렌 기의 2가 가교 기이고;

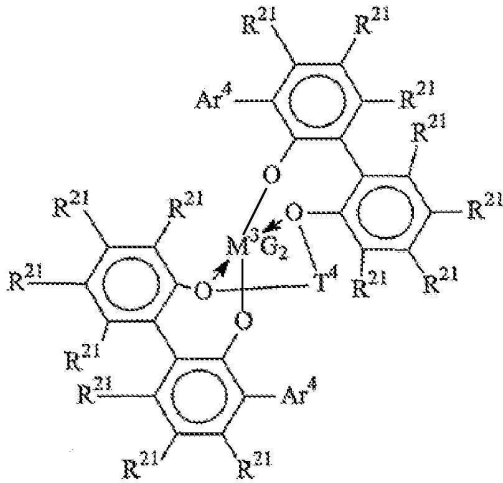
[0515] Ar^2 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소를 제외하고 6 내지 20개의 원자를 갖는 아릴렌 또는 알킬- 또는 아릴-치환된 아릴렌 기이고;

[0516] M^3 은 4족 금속, 바람직하게는 하프늄 또는 지르코늄이고;

[0517] G는 각각의 경우에 독립적으로, 음이온성, 중성 또는 이음성 리간드 기이고;

[0518] g는 이러한 X기의 수를 나타내는 1 내지 5의 숫자이고; 전자 공여 상호 작용은 화살표로 표시된다.

[0519] 상기 화학식의 금속 착물의 적합한 예는 하기 화합물을 포함한다:



[0520]

[0521] 여기서, M³은 Hf 또는 Zr이고;

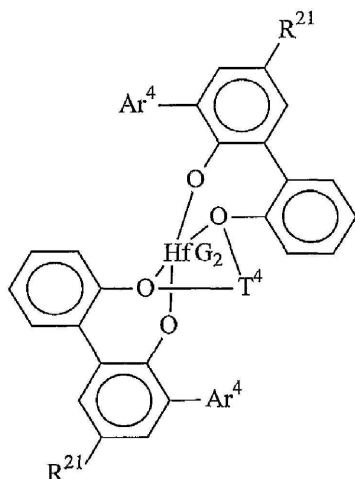
[0522] Ar⁴는 C₆-20 아릴 또는 이의 불활성으로 치환된 유도체, 특히 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일 또는 안트라센-5-일이고,

[0523] T⁴는 각각의 경우에 독립적으로, C₃-6 알킬렌 기, C₃-6 사이클로알킬렌 기 또는 이의 불활성 치환된 유도체를 포함하고;

[0524] R²¹은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 또는 수소를 제외하고 최대 50개의 원자를 갖는 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌이고;

[0525] G는 각각의 경우에 독립적으로, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자를 갖는 하이드로카빌 또는 트리하이드로카빌실릴 기이거나, 또는 2개의 G기가 함께 상기 하이드로카빌 또는 트리하이드로카빌실릴 기의 2가 유도체이다.

[0526] 적합한 화합물은 하기 화학식의 화합물이다:



[0527]

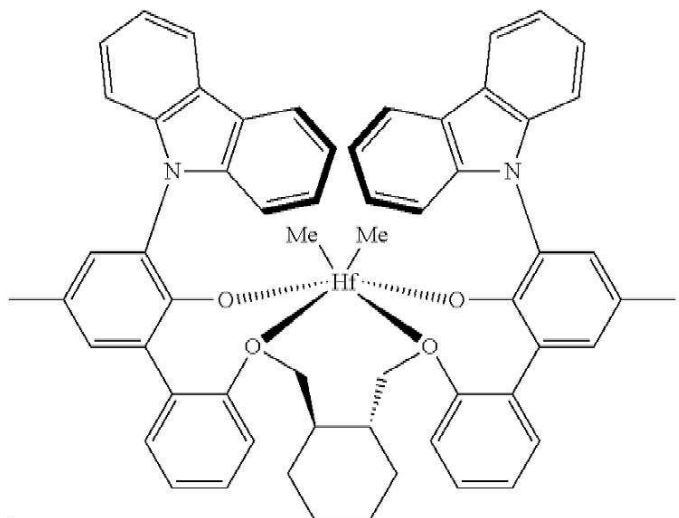
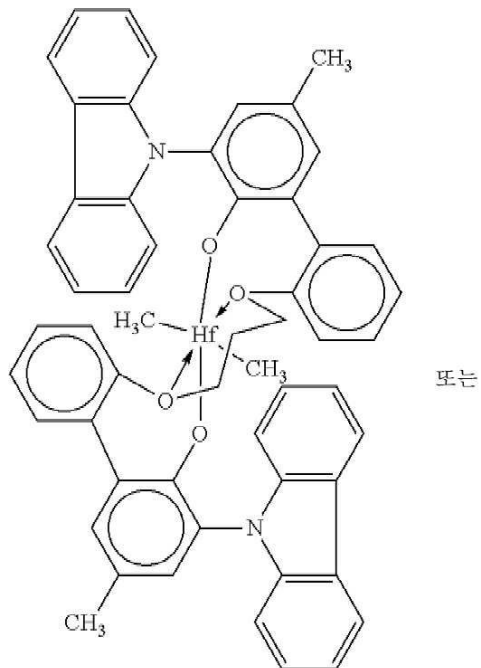
[0528] 여기서, Ar⁴는 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일 또는 안트라센-5-일이며,

[0529] R²¹은 수소, 할로 또는 C1-4 알킬, 특히 메틸이고,

[0530] T^4 는 프로판-1,3-디일 또는 부탄-1,4-디일이고,

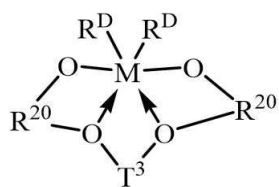
[0531] G는 클로로, 메틸 또는 벤질이다.

[0532] 상기 화학식의 예시적인 금속 착물은 아래와 같다:



[0533] .

[0534] 본 개시 내용에 따라 사용하기에 적합한 금속 착물은 하기 화학식에 상응하는 화합물을 추가로 포함한다:



[0535] . 여기서,

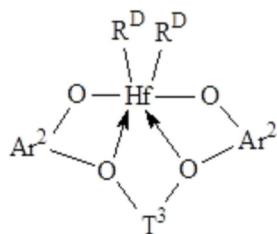
[0536] M은 지르코늄 또는 하프늄이고;

[0537] R^{20} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소를 제외하고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 2가 방향족 또는 불활성으로 치환된 방향족 기이고;

[0538] T^3 은 수소를 제외하고 3 내지 20개의 원자를 갖는 2가 하이드로카본 또는 실란 기 또는 그의 불활성 치환된 유도체이고;

[0539] R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소를 제외하고 1 내지 20개 원자의 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기는 함께 수소를 제외하고 1 내지 20개 원자의 2가 리간드 기이다.

[0540] 이러한 착물은 다음 화학식에 해당할 수 있다:



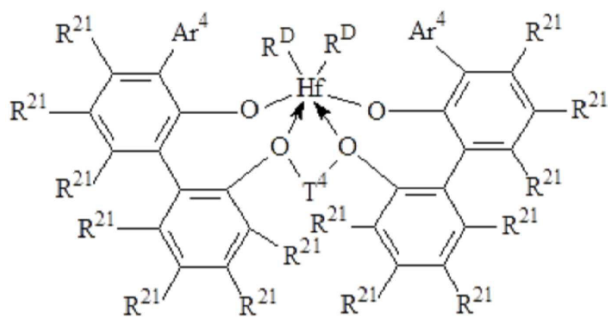
[0541] , 여기서

[0542] Ar^2 는 각각의 경우에 독립적으로, 아틸렌, 또는 수소 또는 임의의 치환기의 임의의 원자를 제외하고 6 내지 20개의 원자의 알킬-, 아릴-, 알콕시- 또는 아미노-치환된 아틸렌 기이고;

[0543] T^3 은 수소를 제외하고 3 내지 20개의 원자의 2가 하이드로카본 가교기, 바람직하게는 산소 원자를 분리하는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 2가의 치환 또는 비치환 C_{3-6} 지방족, 지환족, 또는 비스(알킬렌)-치환된 지환 족 기이고;

[0544] R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소를 제외하고 1 내지 20개의 원자의 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 수소를 제외하고 1 내지 40개의 원자의 2가 리간드 기이다.

[0545] 본원에서 사용하기에 적합한 금속 착물의 다른 예는 하기 화학식의 화합물을 포함한다:



[0546] , 여기서

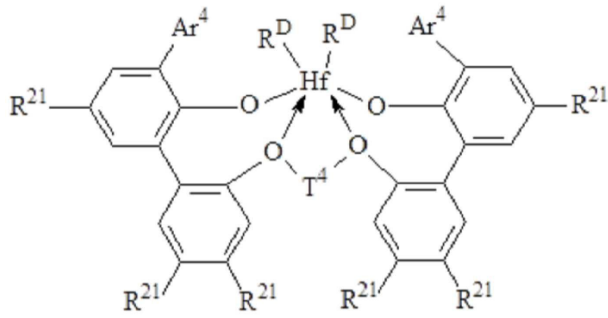
[0547] Ar^4 는 각각의 경우에 독립적으로, C_{6-20} 아릴 또는 이의 불활성 치환된 유도체, 특히 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일, 나프틸, 안트라센-5-일, 1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일이고;

[0548] T^4 는 각각의 경우에 독립적으로, 프로필렌-1,3-디일 기, 비스(알킬렌) 사이클로헥사-1,2-디일 기, 또는 각각 20개 이하의 탄소를 갖는, 1 내지 5개의 알킬, 아릴 또는 아르알킬 치환기로 치환된 이의 불활성 치환된 유도체이고;

[0549] R^{21} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌, 알콕시 또는 수소를 제외하고 50개 이하의 원자의 아미노이고;

[0550] R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자의 하이드로카빌 또는 트리하이드로카빌실릴 기이거나, 또는 2개의 R^D 기는 함께 수소를 제외하고 40개 이하의 원자의 2가 하이드로카빌렌, 하이드로카바디일 또는 트리하이드로카빌실릴 기이다.

[0551] 예시적인 금속 착물은 하기 화학식의 화합물이다:



[0552]

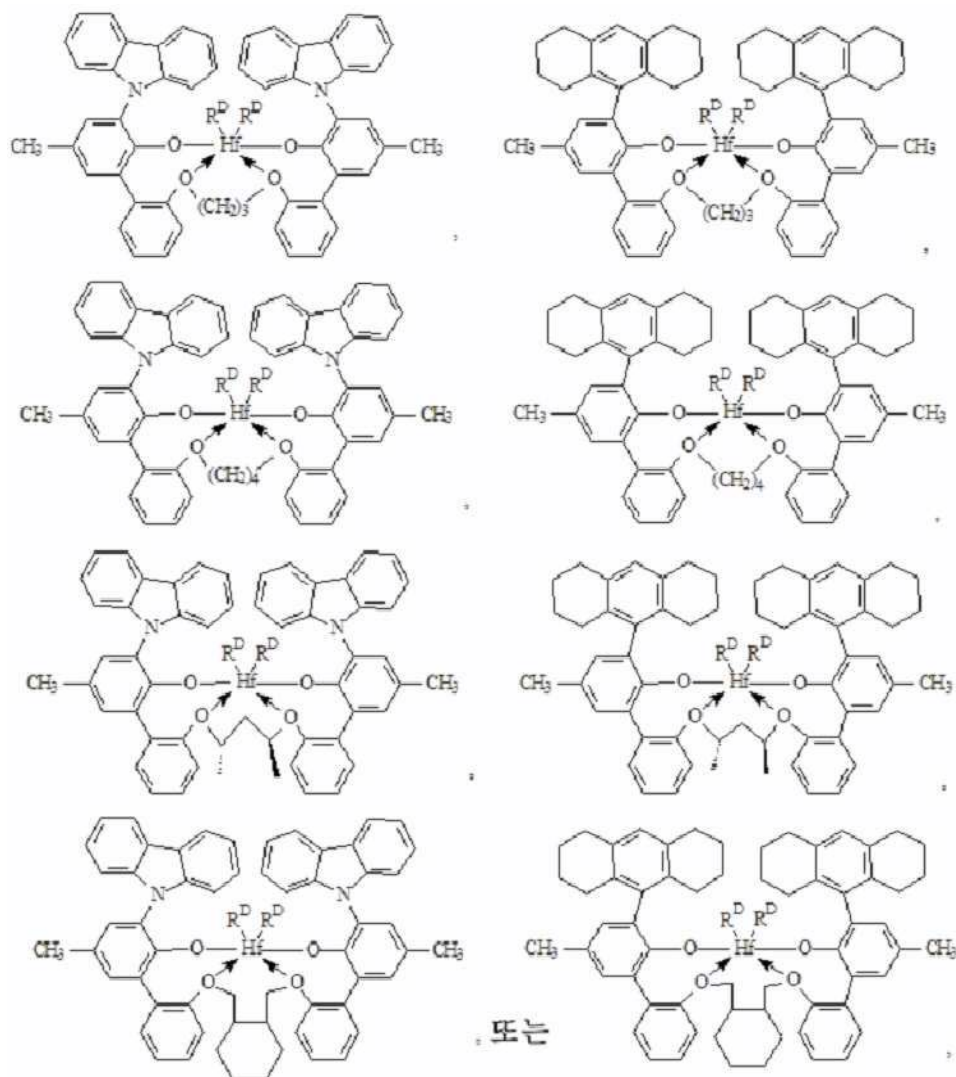
[0553] Ar^4 는 각각의 경우에 독립적으로, 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디 (이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일 또는 안트라센-5-일이고,

[0554] R^{21} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌, 알콕시 또는 수소를 제외하고 50개 이하의 원자의 아미노이고;

[0555] T^4 는 프로판-1,3-디일 또는 비스(메틸렌)사이클로헥사-1,2-디일이고;

[0556] R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자의 하이드로카빌 또는 트리하이드로카빌실릴 기이거나, 2개의 R^D 기는 함께 수소를 제외하고 40개의 이하의 하이드로카빌렌, 하이드로카바디일 또는 하이드로카빌실란디일 기이다.

[0557] 본 개시 내용에 따른 적합한 금속 착물은 하기 화학식에 상응한다:



[0558]

[0559] 여기서, R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 클로로, 메틸 또는 벤질이다.

[0560] 적합한 금속 착물의 구체적인 예는 다음 화합물이다:

[0561] A) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1, 3-프로판디일하프늄 (IV) 디메틸,

[0562] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄 (IV) 디클로라이드,

[0563] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄 (IV) 디벤질,

[0564] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄 (IV) 디메틸,

[0565] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄 (IV) 디클로라이드,

[0566] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-1,3-프로판디일하프늄 (IV) 디벤질,

[0567] B) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄 (IV) 디메틸,

[0568] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄 (IV) 디클로라이드,

- [0569] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄 (IV) 디벤질,
- [0570] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄 (IV) 디메틸,
- [0571] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄 (IV) 디클로라이드,
- [0572] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-1,4-부탄디일하프늄 (IV) 디벤질,
- [0573] C) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄 (IV) 디메틸,
- [0574] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄 (IV) 디클로라이드,
- [0575] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄 (IV) 디벤질,
- [0576] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄 (IV) 디메틸,
- [0577] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-펜탄디일하프늄 (IV) 디클로라이드,
- [0578] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-2,4-
- [0579] 펜탄디일하프늄 (IV) 디벤질,
- [0580] D) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트렌스-1,2-사이클로헥산디일하프늄 (IV) 디메틸,
- [0581] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트렌스-1,2-사이클로헥산디일하프늄 (IV) 디클로라이드,
- [0582] 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타 하이드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트렌스-1,2-사이클로헥산디일하프늄 (IV) 디벤질,
- [0583] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트렌스-1,2-사이클로헥산디일하프늄 (IV) 디메틸,
- [0584] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트렌스-1,2-사이클로헥산디일하프늄 (IV) 디클로라이드, 및
- [0585] 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-메틸렌트렌스-1,2-사이클로헥산디일하프늄 (IV) 디벤질.
- [0586] 상기 금속 착물은 전이 금속 공급원 및 중성 다작용성 리간드 공급원을 포함하는 표준 금속화 및 리간드 교환 절차에 의해 편리하게 제조될 수 있다. 사용된 기술은 USP 제6,827,976호 및 US2004/0010103에 개시된 것과 동일하거나 유사하다.
- [0587] 금속 착물은 활성화되어 공촉매와의 조합에 의해 활성 촉매 조성물을 형성한다. 활성화는 반응 혼합물의 다른 성분의 존재 또는 부재하에 촉매 조성물을 반응기에 첨가하기 전에, 또는 반응기에 금속 착물 및 활성화 조촉매를 별도로 첨가함으로써 계내에서 일어날 수 있다.
- [0588] 상기 다가 루이스 염기 착물은 4족 금속 공급원 및 중성 다작용성 리간드 공급원을 포함하는 표준 금속화 및 리간드 교환 절차에 의해 편리하게 제조된다. 또한, 착물은 또한 상응하는 4족 금속 테트라아미드 및 하이드로카빌화제, 예컨대 트리메틸알루미늄으로부터 출발하는 아미드 제거 및 하이드로카빌화 공정에 의해서도 제조될 수 있다. 다른 기술들도 사용될 수 있다. 이들 착물은 특히 미국 특허 제6,320,005호, 제6,103,657호, WO 02/38628, WO 03/40195 및 US 04/0220050의 개시로부터 공지되어있다.
- [0589] 높은 공단량체 혼입 특성을 갖는 촉매는 또한 계내 제조된 장쇄 올레핀을 재혼입하여 β-하이드라이드 제거 및 성장하는 중합체의 사슬 종결, 또는 기타 공정을 통해 중합하는 동안 우발적으로 발생하는 것으로 알려져 있다. 이러한 장쇄 올레핀의 농도는 높은 전환율, 특히 95% 이상의 에틸렌 전환율, 보다 바람직하게는 97% 이상의 에틸렌 전환율에서 연속 용액 중합 조건을 사용함으로써 특히 향상된다. 이러한 조건 하에서, 소량이지만 검출

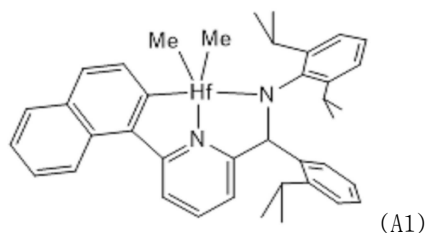
가능한 양의 올레핀 종결된 중합체가 성장하는 중합체 사슬로 재혼입되어 장쇄 분지, 즉 다른 고의적으로 첨가된 공단량체로부터 생성된 것보다 더 긴 탄소 길이의 분지를 형성할 수 있다. 또한, 이러한 사슬은 반응 혼합물에 존재하는 다른 공단량체의 존재를 반영한다. 즉, 사슬은 반응 혼합물의 공단량체 조성에 따라 단쇄 또는 장쇄 분지도 포함할 수 있다. 올레핀 중합체의 장쇄 분지화는 USP 제5,272,236호, 제5,278,272호 및 제5,665,800호에 추가로 기재되어있다.

[0590] 대안적으로, 하이퍼-분지를 포함한 분지화는 생성된 중합체에서 "사슬-워킹 (chain-walking)"을 초래하는 것으로 알려진 특정 촉매의 사용에 의해 본 다중-블록 공중합체의 특정 세그먼트에서 유도될 수 있다. 예를 들어, Kaminski et al., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 102 (1995) 59-65; Zambelli, et al., *Macromolecules*, 1988, 21, 617-622; 또는 Dias et al., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 185 (2002) 57-64에 개시된 특정 균질 가교된 비스 인데닐- 또는 부분적으로 수소화된 비스 인데닐-지르코늄 촉매를, 에틸렌을 포함한 단일 단량체로부터 분지형 공중합체를 제조하는 데 사용할 수 있다. 더 높은 전이 금속 촉매, 특히 니켈 및 팔라듐 촉매 또한 Brookhart et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 64145-6415에 개시된 바와 같이 하이퍼-분지된 중합체 (분지가 또 분지화된 것)를 초래하는 것으로 알려져 있다.

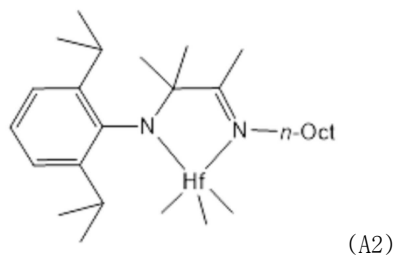
[0591] 본 발명의 한 실시 양태에서, 본 발명의 중합체에서 이러한 분지 (장쇄 분지, 1,3-첨가 또는 하이퍼-분지)의 존재는 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)의 활성으로 인한 블록 또는 세그먼트에만 한정될 수 있다. 따라서, 본 개시 내용의 일 실시 양태에서, 이러한 분지가 실질적으로 결여된 다른 세그먼트 또는 블록 (특히 고밀도 또는 고 결정질 중합체 블록)과 조합하여 이러한 분지의 존재가 상이한 블록 또는 세그먼트를 함유하는 다중-블록 공중합체는 단일 단량체 함유 반응 혼합물, 즉 의도적으로 첨가된 공단량체를 첨가하지 않는 것으로부터 제조될 수 있다. 매우 바람직하게는, 본 개시 내용의 특정 실시 양태에서, 교대로 비분지된 에틸렌 단일중합체 세그먼트 및 분지형 폴리올레핀 세그먼트, 특히 에틸렌/프로필렌 공중합체 세그먼트를 포함하는 다중-블록 공중합체는 첨가된 중합성 단량체로서 본질적으로 에틸렌으로 이루어진 초기 반응 혼합물로부터 제조될 수 있다. 본 발명의 다중-블록 공중합체에서 이러한 분지의 존재는 생성된 공중합체의 특정 물리적 특성, 예를 들어, 용융 압출 (용융 파쇄 감소) 동안의 표면 결함 감소, 비-분지형 중합체 세그먼트와 비교해서 비결정질에 대한 유리 전이 온도 감소, Tg, 및/또는 NMR 기술에 의해 검출된 1,3-부가 서열 또는 하이퍼-분지의 존재에 의해 검출될 수 있다. 본 발명의 중합체에 존재하는 상기 유형의 분지량 (동일물을 함유하는 블록 또는 세그먼트의 일부로서)은 일반적으로 1,000개의 탄소 당 0.01 내지 10개의 분지의 범위이다.

[0592] 본 개시의 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)의 범위 내에 속하는 예시적인 전촉매는 하기에 열거된 바와 같이 전촉매 (A1) 내지 (A7)을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

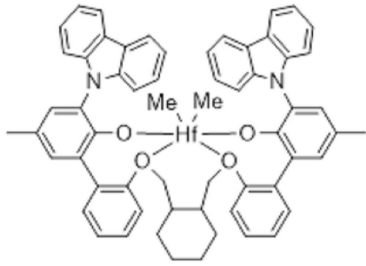
[0593] 전촉매 (A1): WO 03/40195 및 WO 04/24740의 교시 및 당 업계에 공지된 방법에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸 에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸.



[0595] 전촉매 (A2): 당 업계에 공지된 방법에 따라 제조된 (E)-((2,6-디이소프로필페닐)(2-메틸-3-(옥틸이미노)부탄-2-일)아미노)트리메틸 하프늄.

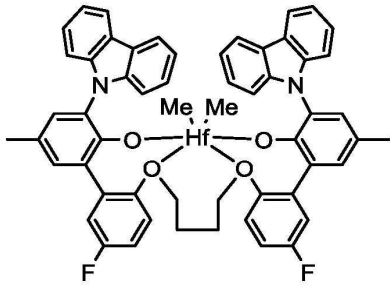


[0597] 전촉매 (A3): 당 업계에 공지된 방법에 따라 제조된 [[2',2''-[1,2-사이클로헥산디일비스(메틸렌옥시- κ O)]비스[3-(9H-카바졸-9-일)-5-메틸[1,1'-비페닐]-2-올라토- κ O]](2-)]디메틸 하프늄.



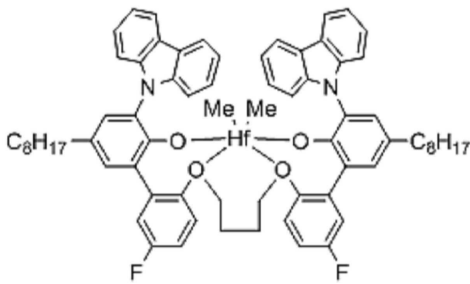
[0598] (A3)

[0599] 전촉매 (A4): 당 업계에 공지된 방법에 따라 제조된 [[6',6'''-[1,4-부탄디일비스(옥시-κO)]비스[3-(9H-카바졸-9-일)-3'-플루오로-5-메틸-[1,1'-비페닐]-2-올라토-κO]](2-)]-디메틸 하프늄.



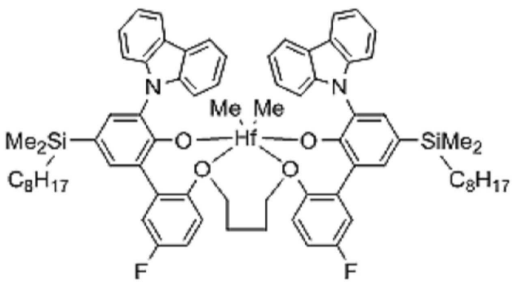
[0600] (A4)

[0601] 전촉매 (A5): 당 업계에 공지된 방법에 따라 제조된 [[6',6'''-[1,4-부탄디일비스(옥시-κO)]비스[3-(9H-카바졸-9-일)-3'-플루오로-5-옥틸-[1,1'-비페닐]-2-올라토-κO]](2-)]-디메틸 하프늄 .



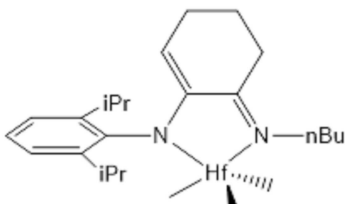
[0602] (A5)

[0603] 전촉매 (A6): 당 업계에 공지된 방법에 따라 제조된 [[6',6'''-[1,4-부탄디일비스(옥시-κO)]비스[3-(9H-카바졸-9-일)-3'-플루오로-5-(부틸디메틸실릴)-[1,1'-비페닐]-2-올라토-κO]](2-)]-디메틸 하프늄.



[0604] (A6)

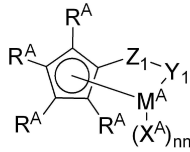
[0605] 전촉매 (A7): WO2010/022228의 개시 내용 및 당 업계에 공지된 방법에 따라 제조된 (N-((6E)-6-(부티리미노-κN)-1-사이클로헥센-1-일)-2,6-비스(1-메틸에틸)벤젠아미나토-κN)트리메틸-하프늄.



[0606] (A7)

[0607] 제 2 올레핀 중합 촉매 (B)

[0608] 본 개시 내용의 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B)는 하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다:



[0609] (I), 여기서 M^A 는 +3 공식 산화 상태에 있는 3족 또는 란탄족 금속이다. 촉매에 유용한 3족 원자는 스칸듐 및 이트륨을 포함한다. 촉매에 유용한 란탄족 금속은 루테튬 및 에르븀을 포함한다.

[0610] 특정 실시 양태에서, 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B)는 본 발명의 올레핀 블록 공중합체의 경질 블록/세그먼트 촉매 (즉, 저 공단량체 혼입제)이다. 특정 실시 양태에서, 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B)는 중성인 경우 활성이며 활성 촉매가 되기 위해 활성화제 (공촉매)가 필요하지 않다. 본 명세서에 기재된 중성 3족 촉매는 올레핀을 중합시키기 위해 활성화제가 필요하지 않다. 실제로, WO 2016/196293에 개시된 바와 같이, 전형적인 활성화제 (예를 들어 암모늄 보레이트)의 첨가는 이들 촉매를 불활성화시킨다. 그러나, 소거제로서 알루미늄산의 사용은 중성 3족 촉매에 부정적인 영향을 미치지 않는다.

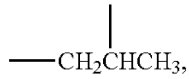
[0611] 촉매의 R^A 기는 각각의 경우에 독립적으로, (C_1-C_{40}) 하이드로카빌; (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌; $Si(R^{B1})_3$; $Ge(R^{B1})_3$; $P(R^{B1})_2$; $N(R^{B1})_2$; OR^{B1} ; SR^{B1} ; NO_2 ; CN ; CF_3 ; $R^{B1}S(O)-$; $R^{B1}S(O)_2-$; $(R^{B1})_2C=N-$; $R^{B1}C(O)O-$; $R^{B1}OC(O)-$; $R^{B1}C(O)N(R)-$; $(R^{B1})_2NC(O)-$; 할로겐 원자; 수소 원자; 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; 여기서 각각의 R^{B1} 은 독립적으로, 본원에 정의된 바와 같이 (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이다.

[0612] 본원에 사용하는, 용어 " (C_1-C_{40}) 하이드로카본"은 1 내지 40개의 탄소 원자의 중성 하이드로카본을 의미하고, 용어 " (C_1-C_{40}) 하이드로카빌"은 1 내지 40개의 탄소 원자의 하이드로카본 라디칼을 의미하고, 용어 " (C_1-C_{40}) 하이드로카빌렌"은 1 내지 40개의 탄소 원자의 하이드로카본 디라디칼을 의미하되, 여기서 각각의 하이드로카본, 라디칼 및 디라디칼은 독립적으로 방향족 또는 비-방향족, 포화 또는 불포화, 직쇄 또는 분지쇄, 고리형 (단일-및 다중고리형, 융합 및 비융합된 다중고리형 포함) 또는 비고리형, 또는 이들의 둘 이상의 조합이고; 각각의 하이드로카본, 라디칼 및 디라디칼은 독립적으로 또다른 하이드로카본, 라디칼 및 디라디칼과 각각 같거나 다르며, 독립적으로 비치환되거나 하나 이상의 R^S 로 치환된다.

[0613] 바람직하게는, (C_1-C_{40}) 하이드로카빌은 독립적으로, 비치환되거나 치환된 (C_1-C_{40}) 알킬, (C_3-C_{40}) 사이클로알킬, (C_3-C_{20}) 사이클로알킬- (C_1-C_{20}) 알킬렌, (C_6-C_{40}) 아릴, 또는 (C_6-C_{20}) 아릴- (C_1-C_{20}) 알킬렌이다. 더 바람직하게는 (C_1-C_{40}) 하이드로카빌은 독립적으로, 비치환되거나 치환된 (C_1-C_{20}) 하이드로카빌, 예를 들면, (C_1-C_{20}) 알킬, (C_3-C_{20}) 사이클로알킬, (C_3-C_{10}) 사이클로알킬- (C_1-C_{10}) 알킬렌, (C_6-C_{20}) 아릴, 또는 (C_6-C_{18}) 아릴- (C_1-C_{10}) 알킬렌이다. 보다 더욱 바람직하게는 (C_1-C_{40}) 하이드로카빌은 독립적으로, 비치환되거나 치환된 (C_1-C_{18}) 하이드로카빌, 예를 들면, (C_1-C_{18}) 알킬, (C_3-C_{18}) 사이클로알킬, (C_3-C_{12}) 사이클로알킬- (C_1-C_6) 알킬렌, (C_6-C_{18}) 아릴, 또는 (C_6-C_{12}) 아릴- (C_1-C_6) 알킬렌이다. 바람직하게는, 임의의 (C_3-C_{18}) 사이클로알킬은 독립적으로 비치환되거나 치환된 (C_3-C_{10}) 사이클로알킬이다.

[0614] 용어 " (C_1-C_{40}) 알킬"은 비치환되거나 또는 하나 이상의 R^S 로 치환된 1 내지 40개의 탄소 원자로 이루어진 포화된 직쇄형 또는 분지형 하이드로카본 라디칼을 의미한다. 비치환 (C_1-C_{40}) 알킬의 예는 비치환 (C_1-C_{20}) 알킬; 비치환 (C_1-C_{10}) 알킬; 비치환 (C_1-C_5) 알킬; 메틸; 에틸; 1-프로필; 2-프로필; 1-뷰틸; 2-뷰틸; 2-메틸프로필; 1,1-다이메틸에틸; 1-펜틸; 1-헥실; 1-헵틸; 1-노닐; 및 1-데실이다. 치환 (C_1-C_{40}) 알킬의 예는 치환 (C_1-C_{20}) 알킬, 치환 (C_1-C_{10}) 알킬, 트라이플루오로메틸 및 (C_{45}) 알킬이다. 바람직하게는, 각각의 (C_1-C_5) 알킬은 독립적으로 메틸, 트리플루오로메틸, 에틸, 1-프로필 또는 2-메틸에틸이다.

[0615] 용어 "(C₁-C₂₀)알킬렌"은 비치환되거나 또는 하나 이상의 R^s로 치환된 1 내지 20개의 탄소 원자의 직쇄형 또는 분지형 디라디칼을 의미한다. 바람직하게는, (C₁-C₂₀)알킬렌은 (C₁-C₂₀)알킬렌이 결합되는 화학식 I의 원자와 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다. 비치환 (C₁-C₂₀)알킬렌의 예는 비치환 1,2-(C₁-C₁₀)알킬렌을 포함한 비치환 (C₁-C₁₀)알킬렌; --CH₂--, --CH₂CH₂--, --(CH₂)₃--,



[0616]

[0617] --(CH₂)₄--, --(CH₂)₅--, --(CH₂)₆--, --(CH₂)₇--, --(CH₂)₈--, 및 -(CH₂)₄C(H)(CH₃)--이다. 치환 (C₁-C₂₀)알킬렌의 예는 치환 (C₁-C₁₀)알킬렌, --CF₂--, --C(O)--, 및 --(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅-- (즉, 6,6-디메틸 치환된 노말-1,20-이코실렌(eicosylene))이다.

[0618] 용어 "(C₆-C₄₀)아릴"은 비치환되거나 (하나 이상의 R^s로) 치환된 총 탄소수 6 내지 40개의 단일 고리, 이중 고리 또는 삼중 고리 방향족 하이드로카본 라디칼, 그 중 적어도 6 내지 14개의 탄소 원자는 고리 탄소 원자이고, 단일 고리, 이중 고리 또는 삼중 고리 라디칼은 각각 1개, 2개 또는 3개의 고리를 포함하되 (각각 1차, 2차, 및 3차 고리), 여기서 임의의 2차 또는 3차 고리는 독립적으로 1차 고리와 또는 서로 융합되거나 비융합되고, 1차 고리는 방향족이고, 바람직하게는 2차 또는 3차 고리 중 적어도 하나는 방향족이다. 비치환 (C₆-C₄₀)아릴의 예는 비치환 (C₆-C₂₀)아릴; 비치환 (C₆-C₁₈)아릴; 비치환 (C₆-C₁₂)아릴; 페닐; 플루오레닐; 테트라하이드로플루오레닐; 인다세닐; 헥사하이드로인다세닐; 인테닐; 다이하이드로인테닐; 나프틸; 테트라하이드로나프틸; 및 페난트레닐이다. 치환 (C₆-C₄₀)아릴의 예는 치환 (C₆-C₂₀)아릴; 치환 (C₆-C₁₈)아릴; 치환 (C₆-C₁₂)아릴; 2-(C₁-C₁₅)알킬-페닐; 2,4-비스(C₁-C₅)알킬-페닐; 2,4-비스[(C₂₀)알킬]-페닐; 폴리플루오로페닐; 펜타플루오로페닐; 및 플루오렌-9-온-1-일이다. 바람직한 치환 (C₆-C₁₂)아릴은 치환된 (C₆)아릴이고, 보다 바람직하게는 2,6-비스(1-메틸에틸)페닐이다.

[0619] 용어 "(C₃-C₄₀)사이클로알킬"은 비치환되거나 하나 이상의 R^s로 치환된 3 내지 40개의 탄소 원자의 포화 고리 하이드로카본 라디칼을 의미한다. 비치환 (C₃-C₄₀)사이클로알킬의 예는 비치환 (C₃-C₂₀)사이클로알킬, 비치환 (C₃-C₁₀)사이클로알킬, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐 및 사이클로데실이다. 치환 (C₃-C₄₀)사이클로알킬의 예는 치환 (C₃-C₂₀)사이클로알킬, 치환 (C₃-C₁₀)사이클로알킬, 사이클로펜타논-2-일 및 1-플루오로사이클로헥실이다.

[0620] (C₁-C₄₀)하이드로카빌렌의 예는 비치환 또는 치환 (C₆-C₄₀)아릴렌, (C₃-C₄₀)사이클로알킬렌 및 (C₁-C₄₀)알킬렌 (예컨대, (C₁-C₂₀)알킬렌)이다. 일부 실시 양태에서, 디라디칼은 인접한 탄소 원자 (즉, 1,2-디라디칼)이거나, 또는 하나, 둘 또는 그 이상의 개재하는 탄소 원자 (예컨대, 각각 1,3-디라디칼, 1,4-디라디칼 등)로 이격된다. 바람직하게는 1,2-, 1,3-, 1,4-, 또는 알파, 오메가-디라디칼 (즉, 라디칼 탄소 사이에 최대 간격을 가짐)이고, 보다 바람직하게는 1,2-디라디칼이다. 보다 바람직하게는 (C₆-C₁₈)아릴렌, (C₃-C₂₀)사이클로알킬렌 및 (C₂-C₂₀)알킬렌의 1,2-디라디칼 버전이다.

[0621] 용어 "(C₁-C₄₀)헤테로하이드로카본"은 1 내지 40개의 탄소 원자 및 Ge, Se, B, Si, S, N, O, P 또는 할로젠 원자와 같은 하나 이상의 헤테로 원자의 중성 헤테로하이드로카본; 또는 이들의 임의의 조합을 의미한다. 용어 "할로젠 원자"는 플루오로 (F), 클로로 (Cl), 브로모 (Br) 또는 요오도 (I) 라디칼을 의미한다. 이 정의 내에는 방향족 고리의 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로 원자로 대체된 헤테로 방향족 고리가 포함된다. 헤테로하이드로카본 치환기는 -NR^{C1}-, -N=, -N=NR^{C1}-, -N=PR^{C1}-, -N(R^{C1})₂-, -C≡N-, -O-, -OR^{C1}-, -OC≡N-, -OC(O)R^{C1}-, -C(O)OR^{C1}-, -C(O)N(R^{C1})₂-, -C(S)N(R^{C1})₂-, -SR^{C1}-, -SC≡N-, -S(O)R^{C1}-, -S(O)₂R^{C1}-, -OS(O)R^{C1}-, -OS(O)₂R^{C1}-, -Se-, -SeR^{C1}-, -Ge(R^{C1})₃-, -Ge(R^{C1})₂-, -Si(R^{C1})₃-, -Si(R^{C1})₂-, -OSi(R^{C1})₃-, -P=NR^{C1}-, -P(OR^{C1})₂-, and -P(R^{C1})₂-, -OP(O)-, -OP(O)(OR^{C1})₂-,

$-P(O)(OR^{C1})_2$, $-P(O)R^{C1}(OR^{C1})$, $-BR^{C1}_2$, $-BR^{C1}-$, $-B(OR^{C1})_2$, $-BOR^{C1}-$, $-AlR^{C1}_2$, $-AlR^{C1}-$, $-Al(OR^{C1})_2$, $-AlOR^{C1}-$ 을 포함하고; 여기서 각각의 R^{C1} 은 독립적으로 (C_1-C_{18}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{18}) 헤테로하이드로카빌이다. 다른 헤테로하이드로카본 치환기가 가능하고 포함된다. 대안적으로, 가능한 경우, 다수의 R^{C1} 기는 함께 연결되어 사이클릭 또는 폴리사이클릭 하이드로카빌 또는 헤테로하이드로카빌 구조를 형성할 수 있다.

[0622] 바람직하게는, (C_1-C_{40}) 는 독립적으로, 비치환 또는 치환된 (C_1-C_{40}) 헤테로알킬, (C_2-C_{40}) 헤테로사이클로알킬, (C_2-C_{40}) 헤테로사이클로알킬- (C_1-C_{20}) 알킬렌, (C_3-C_{40}) 사이클로알킬- (C_1-C_{20}) 헤테로알킬렌, (C_2-C_{40}) 헤테로알킬- (C_1-C_{20}) 헤테로알킬렌, (C_1-C_{40}) 헤테로아릴, (C_1-C_{20}) 헤테로아릴- (C_1-C_{20}) 알킬렌, (C_6-C_{20}) 아릴- (C_1-C_{20}) 헤테로알킬렌, 또는 (C_1-C_{20}) 헤테로아릴- (C_1-C_{20}) 헤테로알킬렌이다. 보다 바람직하게는, (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌은 독립적으로, 비치환 또는 치환된 (C_1-C_{20}) 헤테로하이드로카빌, 예를 들어, (C_1-C_{20}) 헤테로알킬, (C_2-C_{20}) 헤테로사이클로알킬, (C_2-C_{20}) 헤테로사이클로알킬- (C_1-C_{20}) 알킬렌, (C_3-C_{20}) 사이클로알킬- (C_1-C_{20}) 헤테로알킬렌, (C_2-C_{20}) 헤테로사이클로알킬- (C_1-C_{20}) 헤테로알킬렌, (C_1-C_{20}) 헤테로아릴, (C_1-C_{20}) 헤테로아릴- (C_1-C_{20}) 알킬렌, (C_6-C_{20}) 아릴- (C_1-C_{20}) 헤테로알킬렌, 또는 (C_1-C_{20}) 헤테로아릴- (C_1-C_{20}) 헤테로알킬렌이다. 보다 더욱 바람직하게는 (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌은 독립적으로, 비치환 또는 치환된 (C_1-C_{18}) 헤테로하이드로카빌, 예를 들면, (C_1-C_{18}) 헤테로알킬, (C_2-C_{18}) 헤테로사이클로알킬, (C_2-C_{12}) 헤테로사이클로알킬- (C_1-C_6) 알킬렌, (C_3-C_{12}) 사이클로알킬- (C_1-C_{16}) 헤테로알킬렌, (C_2-C_{12}) 헤테로사이클로알킬- (C_1-C_6) 헤테로알킬렌, (C_1-C_{12}) 헤테로아릴, (C_1-C_{12}) 헤테로아릴- (C_1-C_6) 알킬렌, (C_6-C_{18}) 아릴- (C_1-C_6) 헤테로알킬렌, 또는 (C_1-C_{12}) 헤테로아릴- (C_1-C_6) 헤테로알킬렌이다. 바람직하게는, 임의의 (C_2-C_{18}) 헤테로사이클로알킬은 독립적으로, 비치환 또는 치환된 (C_2-C_9) 헤테로사이클로알킬이다.

[0623] (C_1-C_{40}) 헤테로알킬 및 (C_1-C_{20}) 헤테로알킬렌의 예는 각각 1 내지 40개 또는 1 내지 20개의 탄소 원자, 및 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 헤테로 원자 $Si(R^{C1})_2$, $P(R^P)$, $N(R^N)$, N, O, S, S(O), 및 $S(O)_2$ 를 포함하는 각각 포화 직쇄 또는 분지쇄 라디칼 또는 디라디칼이고, 여기서 (C_1-C_{40}) 헤테로알킬 및 (C_1-C_{20}) 헤테로알킬렌은 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 R^S 로 치환되고, 여기서, 각각의 R^P 은 비치환 (C_1-C_{18}) 하이드로카빌이고; 각각의 R^N 은 비치환 (C_1-C_{18}) 하이드로카빌이다.

[0624] 비치환된 (C_2-C_{40}) 헤테로사이클로알킬의 예는 비치환 (C_2-C_{20}) 헤테로사이클로알킬, 비치환 (C_2-C_{10}) 헤테로사이클로알킬, 아지리딘-1-일, 옥세탄-2-일, 테트라하이드로푸란-3-일, 피롤리딘-1-일, 테트라하이드로티오펜-S,S-디옥사이드-2-일, 모르폴린-4-일, 1,4-디옥산-2-일, 헥사하이드로아제핀-4-일, 3-옥사-사이클로옥틸, 5-티아-사이클로노닐, 및 2-아자-사이클로데실이다.

[0625] 비치환 (C_1-C_{40}) 헤테로아릴의 예는 비치환 (C_1-C_{20}) 헤테로아릴, 비치환 (C_1-C_{10}) 헤테로아릴, 피롤-1-일; 피롤-2-일; 푸란-3-일; 티오펜-2-일; 피라졸-1-일; 이속사졸-2-일; 이소티아졸-5-일; 이미다졸-2-일; 옥사졸-4-일; 티아졸-2-일; 1,2,4-트리아졸-1-일; 1,3,4-옥사디아졸-2-일; 1,3,4-티아디아졸-2-일; 테트라졸-1-일; 테트라졸-2-일; 테트라졸-5-일; 피리딘-2-일; 피리미딘-2-일; 피라진-2-일; 인돌-1-일; 벤즈이미다졸-1-일; 퀴놀린-2-일; 및 이소퀴놀린-1-일이다.

[0626] 용어 "할로젠 원자"는 플루오로 (F), 클로로 (Cl), 브로모 (Br) 또는 요오도 (I) 라디칼을 의미한다. 바람직하게는, 할로젠 원자는 플루오로 또는 클로로, 더욱 바람직하게는 플루오로이다.

[0627] 임의로, 2개 이상의 R^A 기는 하나 이상의 고리 구조로 함께 결합될 수 있으며, 이러한 고리 구조는 임의의 수소 원자를 제외하고 각 고리 구조에서 3 내지 50개의 원자를 갖는다. 고리 구조에서 3 내지 50개의 원자의 모든 개별 값 및 하위 범위가 본원에 포함되고 개시된다; 예를 들어, 고리 구조 내의 원자의 수는, 존재하는 경우, 하한이 3, 10, 20, 30 또는 40개이고 상한이 5, 15, 25, 35, 45 또는 50개 원자의 범위일 수 있다. 예를 들어, 고리 구조에서 원자의 수는 3 내지 50, 또는 대안적으로 3 내지 25, 또는 대안적으로 25 내지 50, 또는

대안적으로 20 내지 30의 범위일 수 있다.

[0628] 촉매 구조에서, Z1은 $[(R^{D1})_nG1]_m$ 이고, 여기서 $m = 1, 2, 3$ 또는 4이고, G1은 탄소, 규소, 게르마늄 또는 붕소로부터 독립적으로 선택되고; G1이 탄소, 규소 또는 게르마늄인 경우, $n = 2$ 이고; G1이 붕소인 경우, $n = 1$ 이고, 여기서 R^{D1} 은 본원에 정의된 바와 같은 (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이다.

[0629] 촉매 구조에 있어서, Y1은 M^A 및 Z1과 결합되고, $-O-$, $-S-$, $-NR^{E1}-$, 및 $-PR^E-$ 로 이루어진 군에서 선택고, 여기서 R^{E1} 은 본원에 정의된 바와 같은 (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이다.

[0630] 촉매 구조에 있어서, X^A 는 (C_1-C_{40}) 하이드로카빌 (본원에 정의된 바와 같음)이고; (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌 (본원에 정의된 바와 같음); $Si(R^{C1})_3$; $Ge(R^{C1})_3$; $P(R^{C1})_2$; $N(R^{C1})_2$; OR^{C1} ; SR^{C1} ; CN ; CF_3 ; $R^{C1}S(O)-$; $R^{C1}S(O)_2-$; $(R^{C1})_2C=N-$; $R^{C1}C(O)O-$; $R^{C1}OC(O)-$; $R^{C1}C(O)N(R)-$; $(R^{C1})_2NC(O)-$; 할로젠 원자; 또는 수소 원자이고, 여기서, 각각의 R^{C1} 은 독립적으로 본원에 정의된 바와 같은 (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이다.

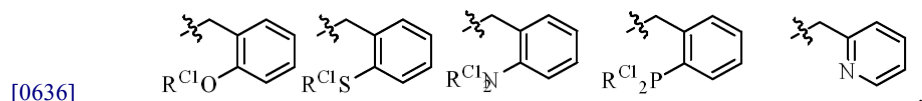
[0631] 촉매 구조에서, 각각의 하이드로카빌, 헤테로 하이드로카빌, $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^{C1})_2$, $N(R^{C1})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$, 하이드로카빌렌, 및 헤테로 하이드로카빌렌 기는 독립적으로 비치환되거나 하나 이상의 R^S 치환기로 치환되고, 여기서 각 R^S 는 독립적으로 할로젠 원자; 폴리플루오로 치환; 퍼플루오로 치환; 비치환 (C_1-C_{18}) 알킬; F_3C- ; FCH_2O- ; F_2HCO- ; F_3CO- ; R_3Si- ; R_3Ge- ; $RO-$; $RS-$; $RS(O)-$; $RS(O)_2-$; R_2P- ; R_2N- ; $R_2C=N-$; $NC-$; $RC(O)O-$; $ROC(O)-$; $RC(O)N(R)-$; 또는 $R_2NC(O)-$ 이거나; 또는 2개의 R^S 는 함께 비치환 (C_1-C_{18}) 알킬렌을 형성하고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 비치환 (C_1-C_{18}) 알킬이다.

[0632] 촉매 구조에서, 임의적으로, R^{C1} 또는 R^S 는 M^A 의 부가적인 상호 작용을 가질 수 있다. 부가 상호 작용은 배위 공유 결합(dative bond), 금속-파이 상호작용 또는 어고스틱 결합(agostic bond)일 수 있다.

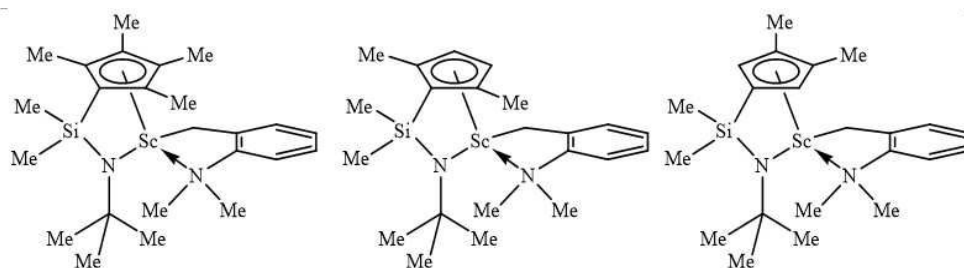
[0633] 본 개시는 X^A 가 (C_1-C_{40}) 하이드로카빌, (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌, $Si(R^{C1})_3$ 또는 하이드리도 기인 경우를 제외하고 본원에 기재된 제2 올레핀 중합 전촉매 (B)를 추가로 제공한다.

[0634] 본 개시는 X^A 가 치환된 벤질 또는 헤테로아릴벤질인 경우를 제외하고 본원에 기재된 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B)를 추가로 제공한다.

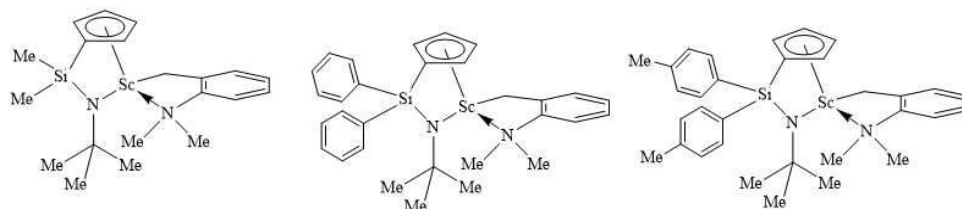
[0635] 본 개시는 X^A 가 아래로 이루어진 군에서 선택된 경우를 제외하고 본원에 기재된 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B)를 추가로 제공한다:



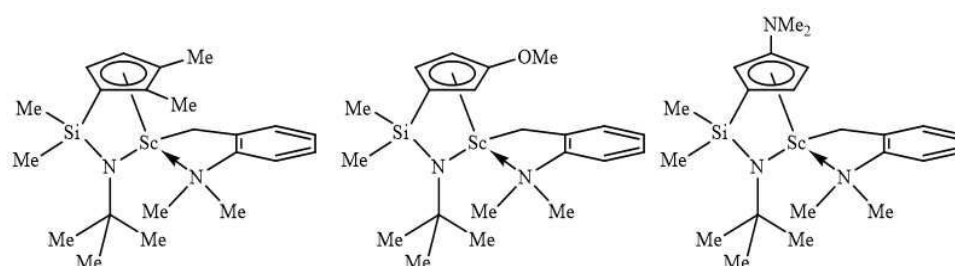
[0637] 본 개시 내용은 하나 이상의 촉매가 하기 중 하나 이상을 포함하는 것을 제외하고 본원에 기재된 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B)를 추가로 제공한다:



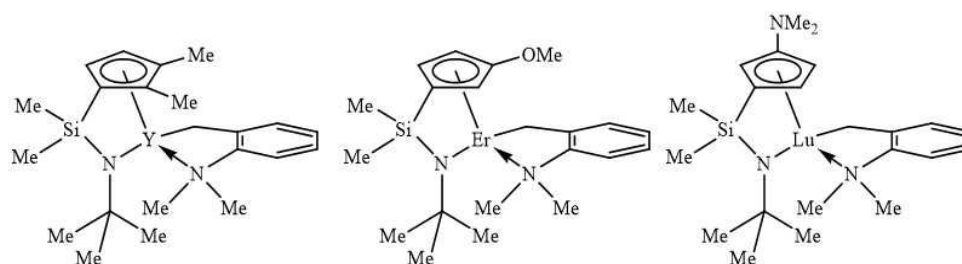
[0638]



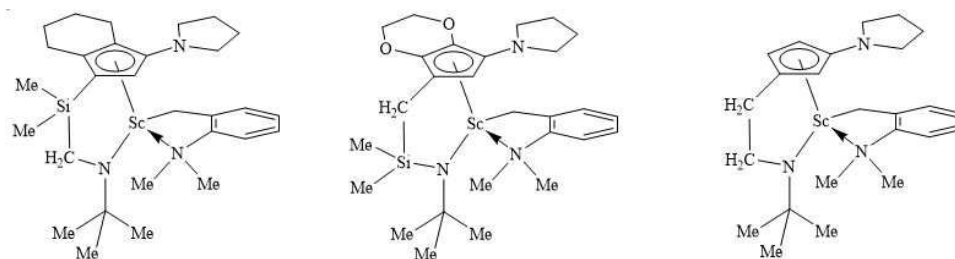
[0639]



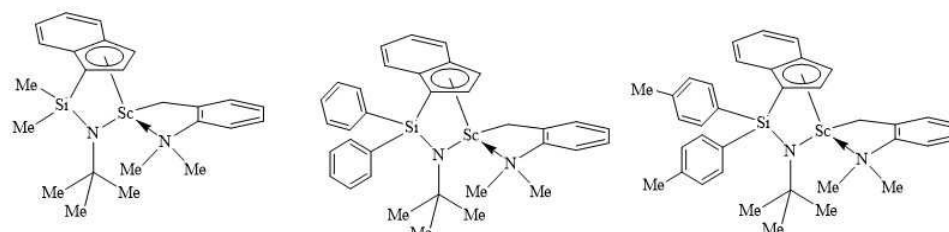
[0640]



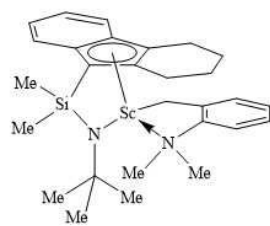
[0641]



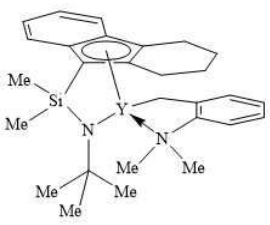
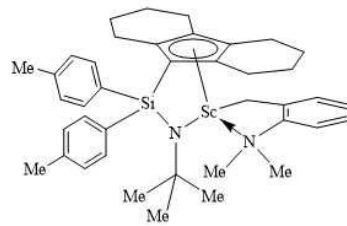
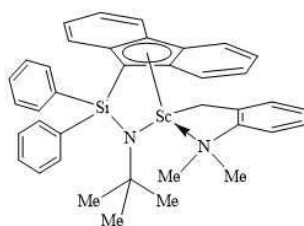
[0642]



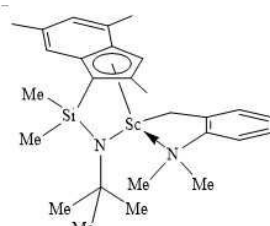
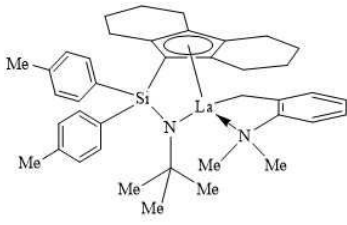
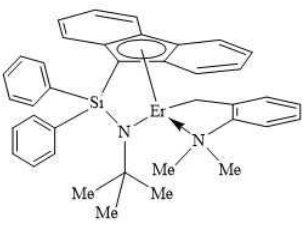
[0643]



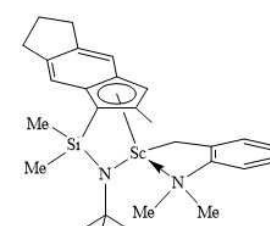
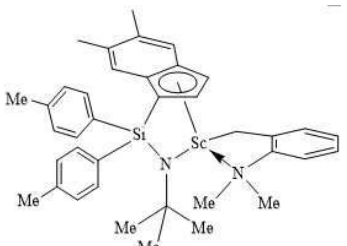
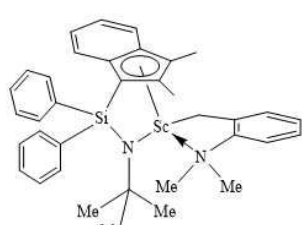
[0644]



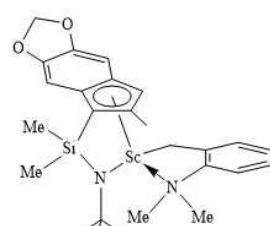
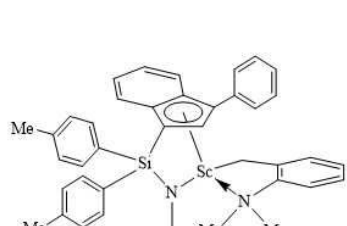
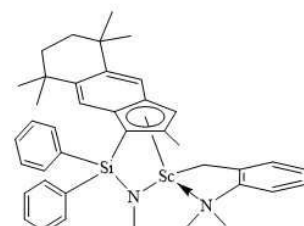
[0645]



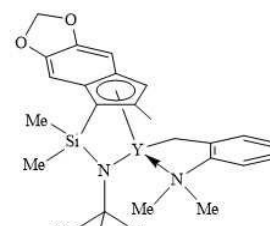
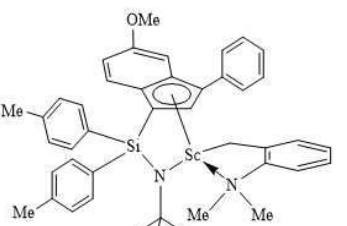
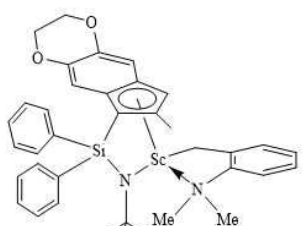
[0646]



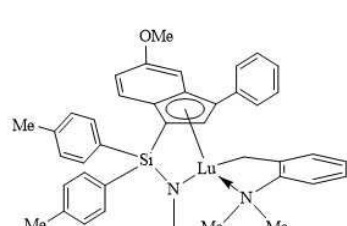
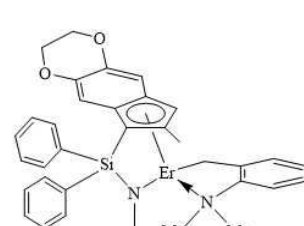
[0647]

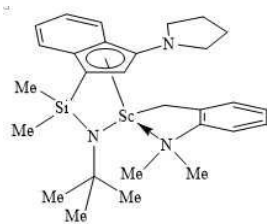


[0648]

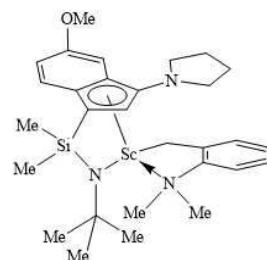
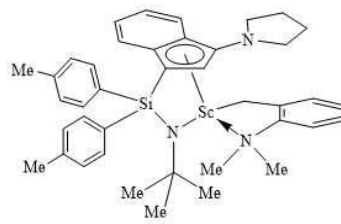
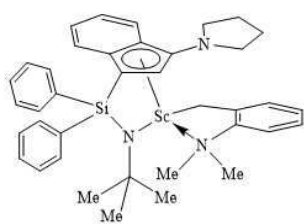


[0649]

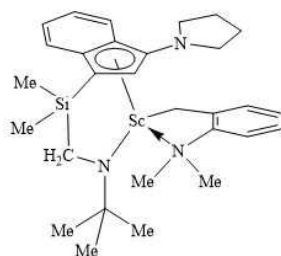
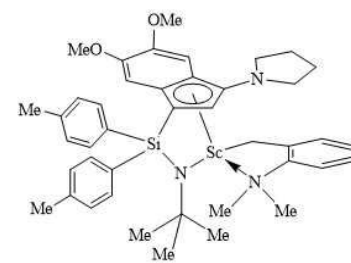
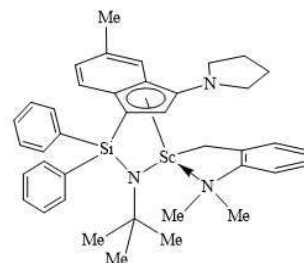




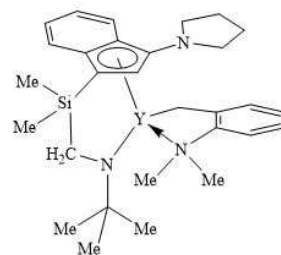
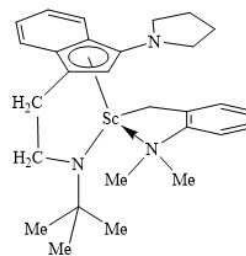
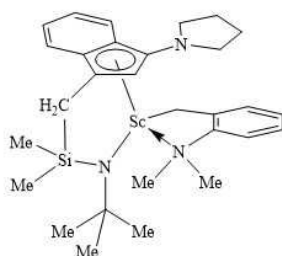
[0650]



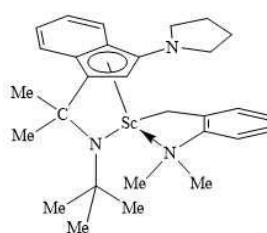
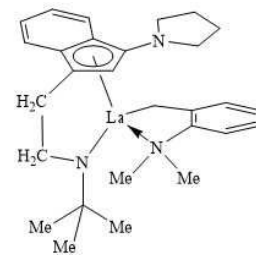
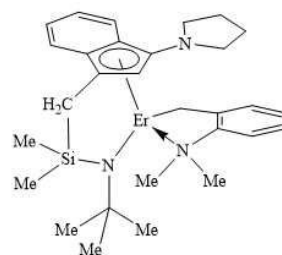
[0651]



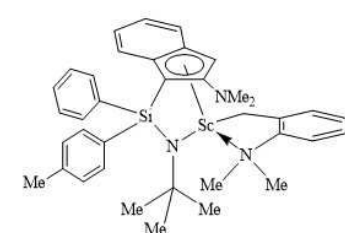
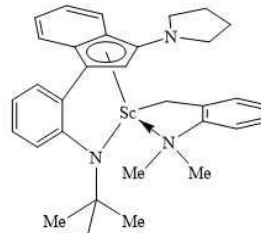
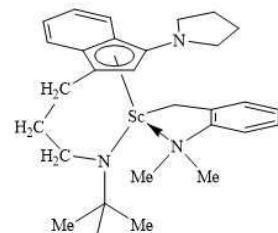
[0652]



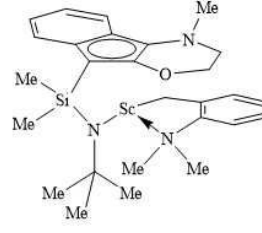
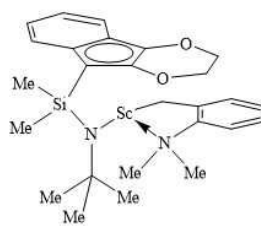
[0653]

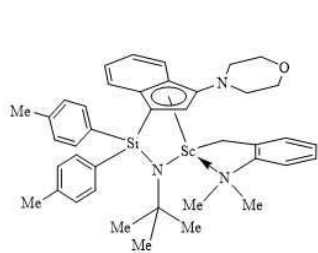


[0654]

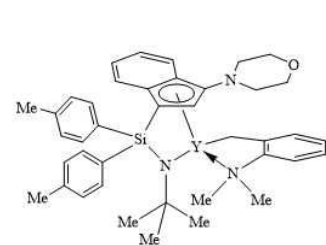
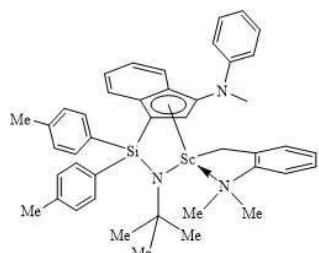
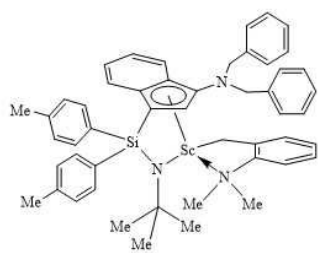


[0655]

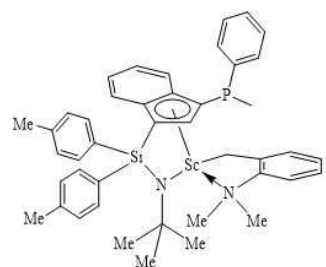
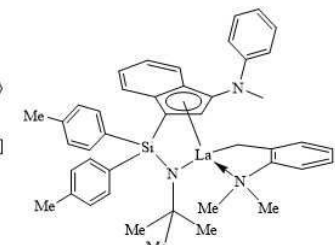
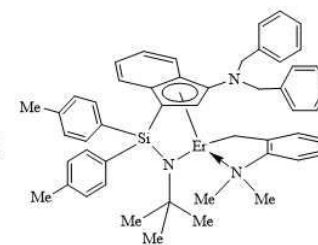




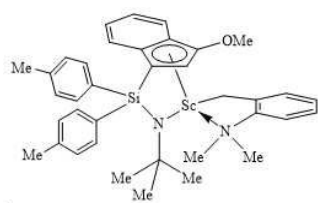
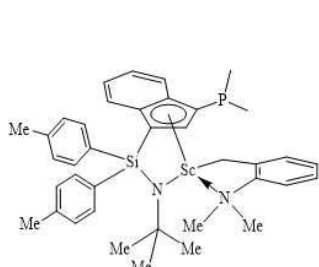
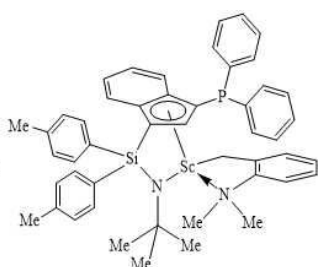
[0656]



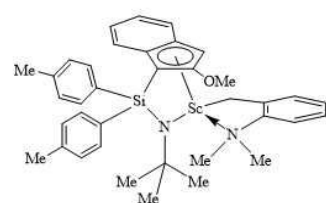
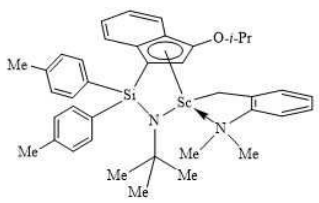
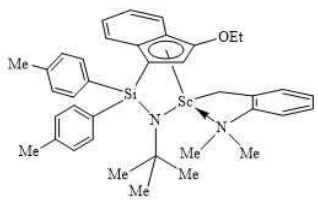
[0657]



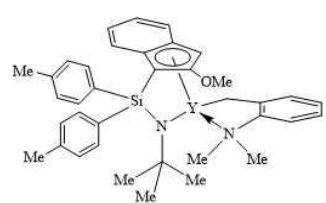
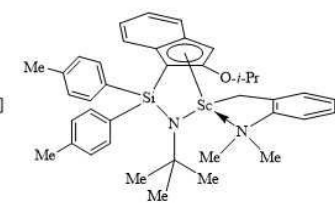
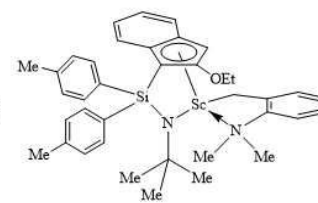
[0658]



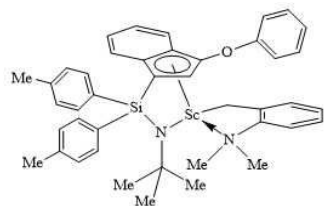
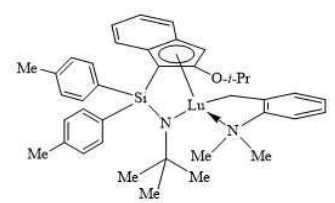
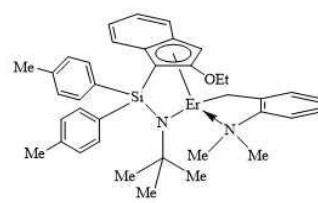
[0659]



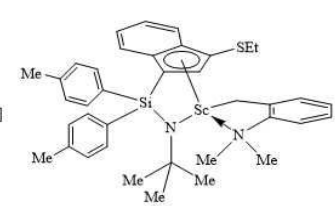
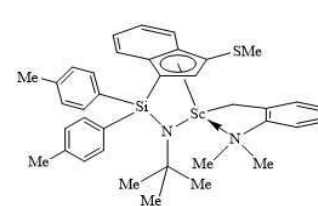
[0660]

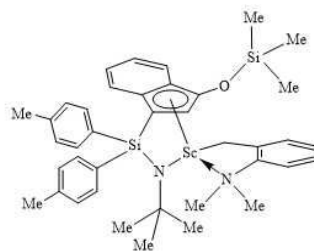
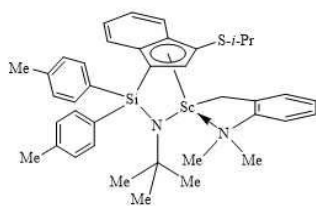
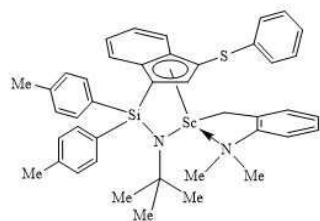


[0661]

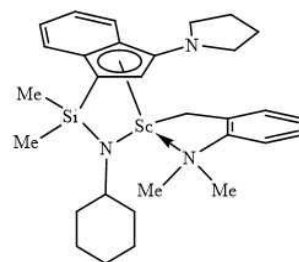
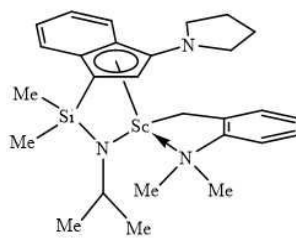
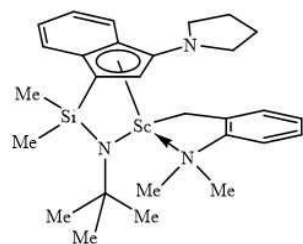


[0662]

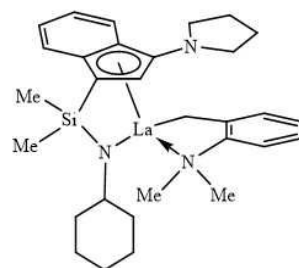
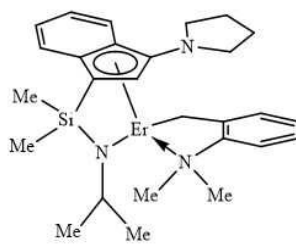
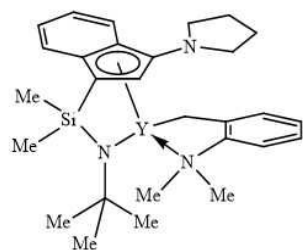




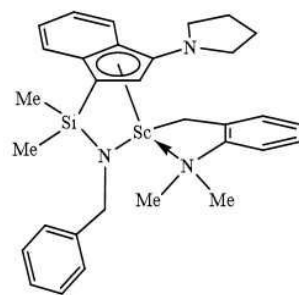
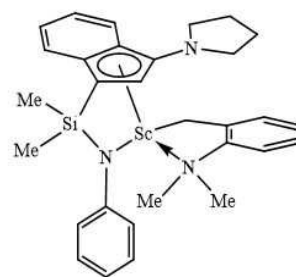
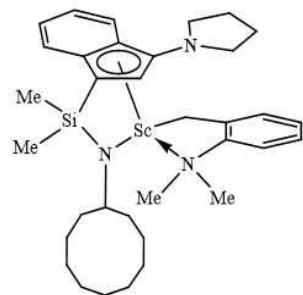
[0663]



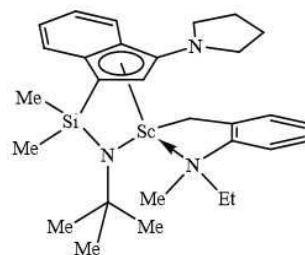
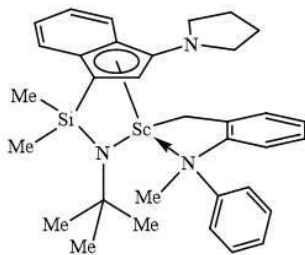
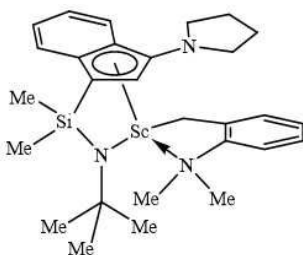
[0664]



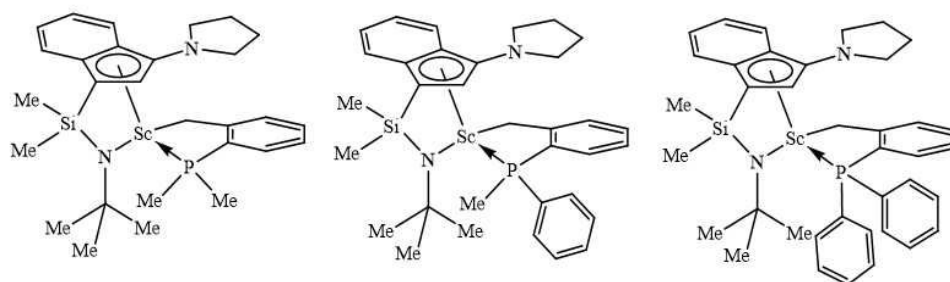
[0665]



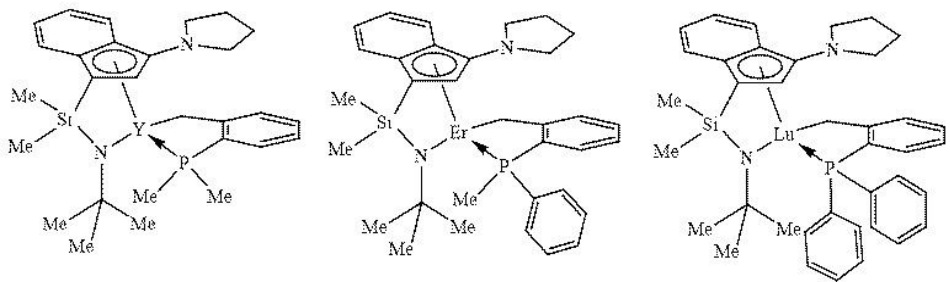
[0666]



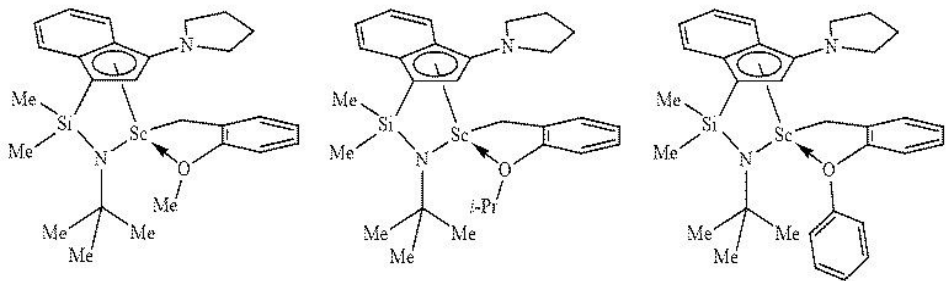
[0667]



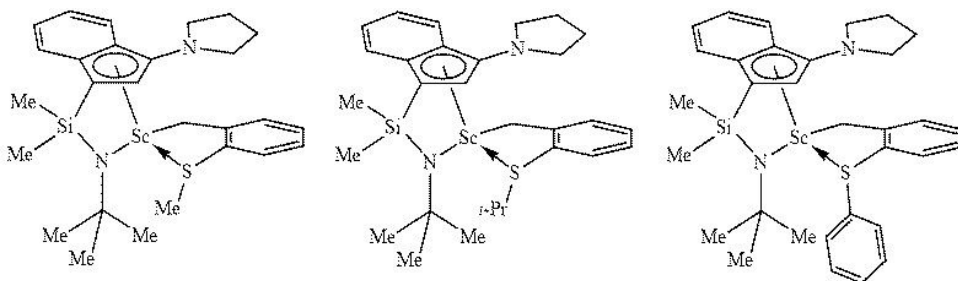
[0668]



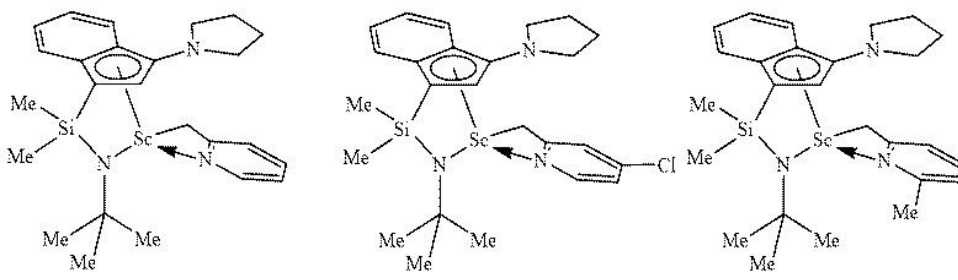
[0669]



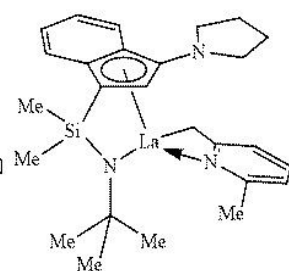
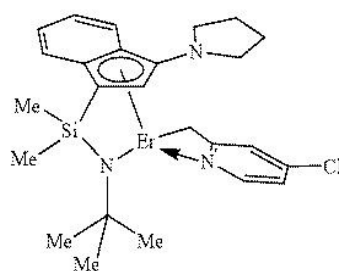
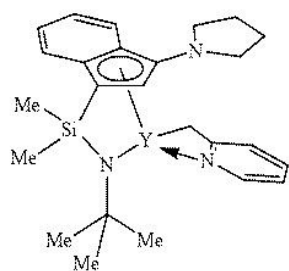
[0670]



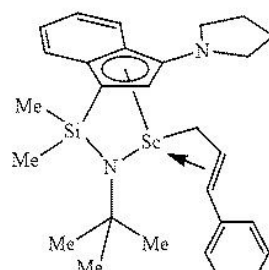
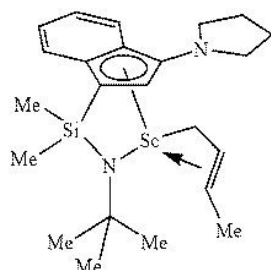
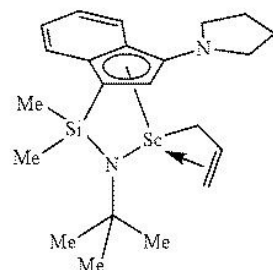
[0671]



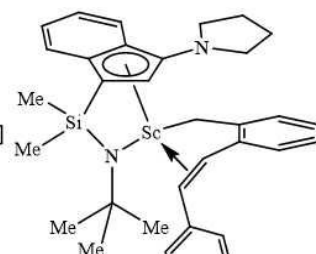
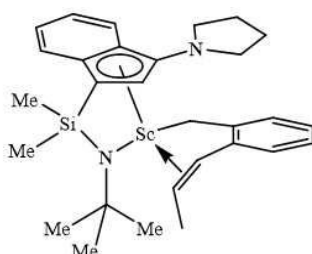
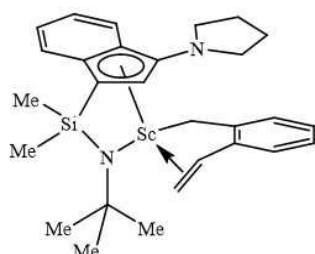
[0672]



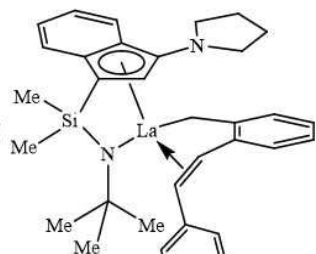
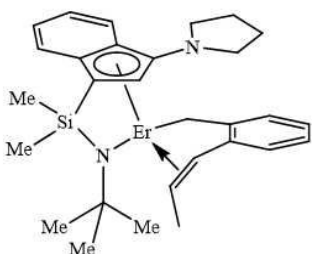
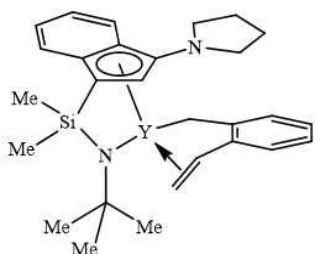
[0673]



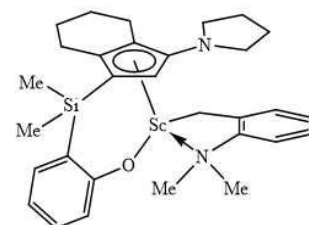
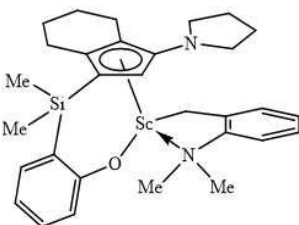
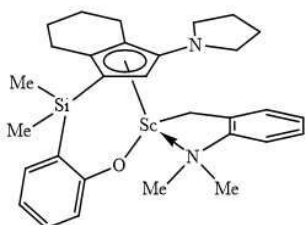
[0674]



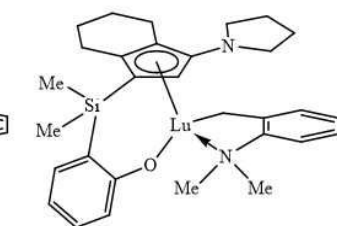
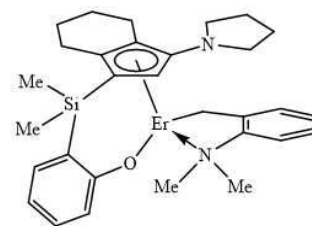
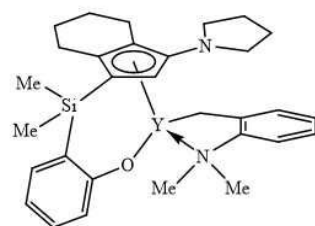
[0675]



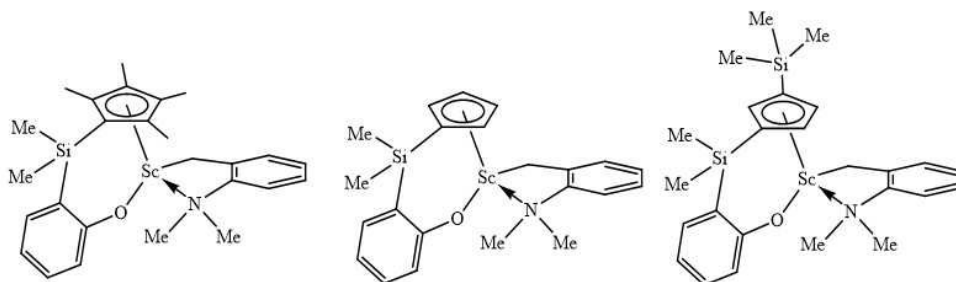
[0676]



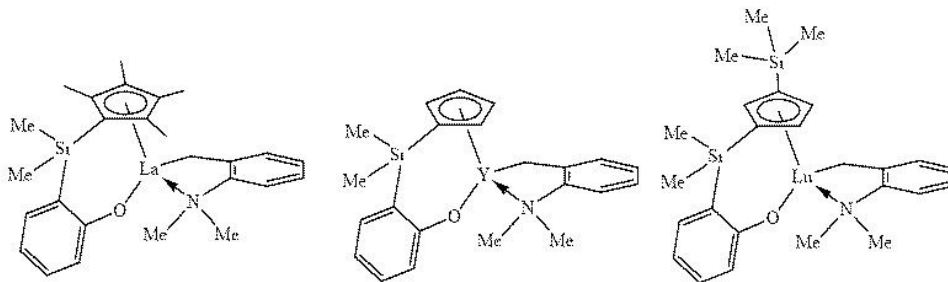
[0677]



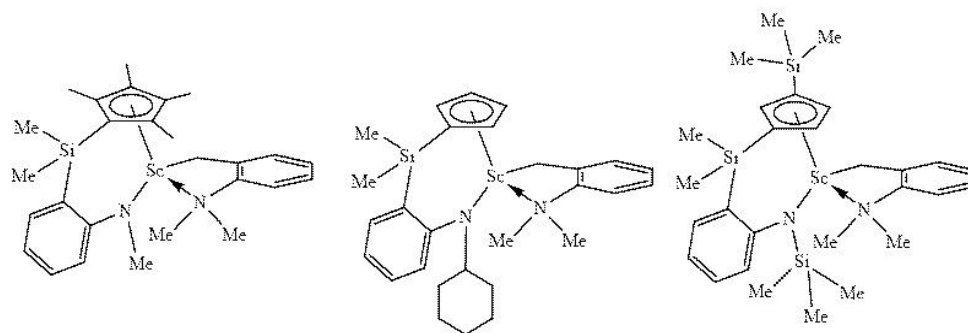
[0678]



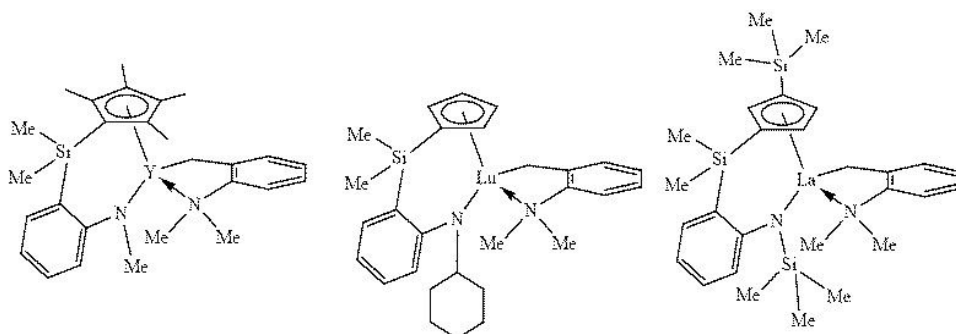
[0679]



[0680]



[0681]



[0682]

[0683] 활성화제/공촉매

[0684] 활성화제는 전촉매에 접촉하거나 전촉매와 배합됨으로써 올레핀 중합에 대해 활성을 부여하는 첨가제이다. 일반적으로 사용되는 활성화제는 단 음이온 리간드, 전형적으로 알킬기, 일부 경우 벤질 또는 메틸 기를 추출하여 전촉매의 양이온성 금속-리간드 착물을 형성하며, 이는 활성화제 부분으로서 유도되거나 존재하는 약한 배위 또는 비배위 음이온을 갖는다. 예를 들어, 이러한 유형의 활성화제는 브뢴스테드 산, 예컨대 $[R_3NH]^+$ (암모늄) 계 활성화제, 예를 들어 *N,N*-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 및 루이스 산, 예컨대 알킬 알루미늄, 중합체 또는 올리고머 알루미늄산 (알루미늄옥산으로도 알려짐), 보란 (예컨대 트리시(펜타플루오로페닐)보란), 또는 카보양이온성 중 (예컨대 트리틸티트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트)를 포함한다. 알루미늄산을 단독으로 활성화 공촉매로서 사용하는 경우, 바람직하게는 사용되는 알루미늄산의 물수는 금속-리간드 착물의 물수의 적어도 100배이다. 알루미늄산의 낮은 로딩은 활성화제로서 작용하지 않고 오히려 소거제로서 작용한다. 소거제는 촉매의 첨가 전에 반응기의 불순물을 격리시키며, 따라서 활성화제를 구성하지 않는다.

[0685] 본원에 사용하기에 적합한 활성화 공촉매는, 알킬 알루미늄; 중합체 또는 올리고머 알루미늄산 (알루미늄옥산으로도

알려짐); 중성 루이스산; 및 비-중합체성, 비-배위, 이온-형성 화합물 (산화 조건 하에서의 이러한 화합물의 사용을 포함함)을 포함한다. 적합한 활성화 기술은 벌크 전기분해이다. 상기 활성화 공촉매 및 기술의 하나 이상의 조합 또한 고려된다. 용어 "알킬 알루미늄"은 모노알킬 알루미늄 디하이드라이드 또는 모노알킬알루미늄 디하이드라이드, 디알킬 알루미늄 하이드라이드 또는 디알킬 알루미늄 할라이드, 또는 트리알킬알루미늄을 의미한다. 알루미늄 산 및 이의 제조 방법은 예를 들어, 미국 특허 번호(USPN) 제6,103,657호에 공지되어 있다. 바람직한 중합체 또는 올리고머 알루미늄 산의 예는 메틸알루미늄 산, 트리이소부틸알루미늄-개질된 메틸알루미늄 산 및 이소부틸알루미늄 산이다.

[0686] 예시적인 루이스산 활성화 공촉매는 본원에 기재된 바와 같이 1개 내지 3개의 하이드로카빌 치환기를 함유하는 13족 금속 화합물이다. 일부 실시 양태에서, 예시적인 13족 금속 화합물은 트리(하이드로카빌)-치환된-알루미늄 또는 트리(하이드로카빌)-붕소 화합물이다. 다른 실시 양태에서, 예시적인 13족 금속 화합물은 트리 $((C_{1-C_{10}})알킬)알루미늄$ 또는 트리 $((C_6-C_{18})아릴)보론$ 화합물 및 이들의 할로겐화 (퍼할로겐화를 포함)의 유도체이다. 일부 다른 실시 양태에서, 예시적인 13족 금속 화합물은 트리스(플루오로-치환된 페닐)보란이고, 다른 실시 양태에서는 트리스(펜타플루오로페닐)보란이다. 일부 실시 양태에서, 활성화 공촉매는 트리스 $((C_1-C_{20})하이드로카빌)메탄 보레이트$ (예를 들어, 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트) 또는 트리 $((C_1-C_{20})하이드로카빌)암모늄 테트라 $(C_1-C_{20})하이드로카빌)보레이트$ (예를 들어, 비스(옥타데실)메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트)이다. 본원에서 사용된 용어 "암모늄"은 $((C_1-C_{20})하이드로카빌)_4N^+$, $((C_1-C_{20})하이드로카빌)_3N(H)^+$, $((C_1-C_{20})하이드로카빌)_2N(H)_2^+$, $(C_1-C_{20})하이드로카빌N(H)_3^+$, 또는 $N(H)_4^+$ 인 질소 양이온을 의미하되, 각각의 $(C_1-C_{20})하이드로카빌$ 은 동일하거나 상이할 수 있다.$

[0687] 중성 루이스산 활성화 공촉매의 조합은 트리 $((C_1-C_4)알킬)알루미늄$ 및 할로겐화된 트리 $((C_6-C_{18})아릴)붕소$ 화합물, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 조합을 포함하는 혼합물을 포함한다. 다른 예시적 실시 양태는 이러한 중성 루이스산 혼합물과 중합체 또는 올리고머 알루미늄 산의 조합 및 단일 중성 루이스산, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 중합체 또는 올리고머 알루미늄 산의 조합이다. 예시적 실시 양태에서 (금속-리간드 착물):(트리스(펜타플루오로-페닐보란):(알루미늄 산) [예컨대, (4족 금속-리간드 착물):(트리스(펜타플루오로-페닐보란):(알루미늄 산)]의 몰 수의 비는 1:1:1 내지 1:10:30이고, 다른 예시적 실시 양태에서는 1:1:1.5 내지 1:5:10이다.

[0688] 이하의 USPN에서 상이한 금속-리간드 착물과 관련하여 많은 활성화 공촉매 및 활성화 기술이 이미 교시되어 있다: US 제5,064,802호; US 제5,153,157호; US 제5,296,433호; US 제5,321,106호; US 제5,350,723호; US 제5,425,872호; US 제5,625,087호; US 제5,721,185호; US 제5,783,512호; US 제5,883,204호; US 제5,919,983호; US 제6,696,379호; 및 US 제7,163,907호. 적합한 하이드로카빌옥사이드의 예는 US 제5,296,433호에 개시되어 있다. 부가 중합 촉매에 적합한 브론스테드산염의 예는 US 제5,064,802호; US 제5,919,983호; US 제5,783,512호에 개시되어 있다. 부가 중합 촉매에 대한 활성화 공촉매로서의 양이온성 산화제 및 비배위, 양립 가능한 음이온의 적합한 염의 예는 미국 특허 제5,321,106호에 개시되어 있다. 부가 중합 촉매에 대한 활성화 공촉매로서 적합한 카르베늄 염의 예는 미국 특허 제5,350,723호에 개시되어 있다. 부가 중합 촉매에 대한 활성화 공촉매로서 적합한 실릴륨 염의 예는 미국 특허 제5,625,087호에 개시되어 있다. 트리스(펜타플루오로페닐)보란과, 알콜, 메르캅탄, 실라놀 및 옥심의 적합한 착화합물의 예는 미국 특허 제5,296,433호에 개시되어 있다. 이들 촉매 중 일부는 또한 컬럼 50의 39행에서 시작하여 컬럼 56의 55행으로 이어지는 미국 특허 제6,515,155 B1호의 일부에 기재되어 있으며, 이들 중 일부만이 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0689] 일부 실시 양태에서, 본 발명의 전촉매는 양이온 형성 공촉매, 강한 루이스 산 또는 이들의 조합과 같은 하나 이상의 공촉매와 조합하여 활성 촉매 조성물을 형성하도록 활성화될 수 있다. 사용하기에 적합한 공촉매는 중합체 또는 올리고머 알루미늄 산, 특히 메틸알루미늄 산뿐만 아니라 불활성, 상용성, 비배위성, 이온 형성 화합물을 포함한다. 적합한 공촉매의 예로는 개질된 메틸 알루미늄 산 (MMAO); 비스(수소화된 탈로우 알킬)메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리에틸 알루미늄 (TEA); 및 이들의 임의의 조합을 포함하나 이들로 제한되지는 않는다.

[0690] 일부 실시 양태에서, 전술한 활성화 공촉매 중 하나 이상이 서로 조합되어 사용된다. 특히 바람직한 조합은 트리 $((C_1-C_4)하이드로카빌)알루미늄$, 트리 $((C_1-C_4)하이드로카빌)보란$, 또는 암모늄 보레이트와 올리고머 또는 중합

체 알루목산 화합물과의 혼합물이다. 본 명세서의 예시적인 실시 양태에 있어서, 상기 공촉매는 $[(C_{16-18}H_{33-37})_2CH_3NH]$ 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 염이다.

[0691] 하나 이상의 촉매의 총 몰수 대 하나 이상의 활성 공촉매의 총 몰수의 비는 1:10,000 내지 100:1이다. 일부 실시 양태에서, 상기 비는 적어도 1:5000이고, 일부 다른 실시 양태에서는 적어도 1:1000; 및 10:1 이하이며, 일부 다른 실시 양태에서는 1:1 이하이다. 알루목산을 단독으로 활성화 공촉매로서 사용하는 경우, 바람직하게는 사용되는 알루목산의 몰수는 촉매 몰수의 적어도 100배이다. 트리스(펜타플루오로페닐)보란을 단독으로 상기 활성화 공촉매로서 사용하는 경우, 일부 다른 실시 양태에서, 하나 이상의 촉매의 총 몰수에 대해 사용하는 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 몰수는 0.5:1 내지 10:1을 이루고, 일부 다른 실시 양태에서는 1:1 내지 6:1을 이루며, 일부 다른 실시 양태에서는 1:1 내지 5:1을 이룬다. 나머지 활성 공촉매는 일반적으로 하나 이상의 촉매의 총 몰량과 대략 동일한 몰량으로 사용한다.

[0692] 중합 공정

[0693] 임의의 종래 중합 공정이 본 개시물에 따른 블록 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 이러한 종래의 중합 공정은 하나 이상의 종래의 반응기, 예를 들어, 루프 반응기, 등온 반응기, 유동층 반응기, 교반 탱크 반응기, 배치 반응기(batch reactors)를 병렬, 직렬 및/또는 이들의 임의의 조합으로 사용하는, 용액 중합 공정, 기상 중합 공정, 슬러리 또는 입자 형성 중합 공정 및 이들의 조합을 포함하나, 이들로 한정되지 않는다.

[0694] 본 개시의 특정 실시 양태에서, 다중-블록 공중합체는 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A), 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B), 하나 이상의 공촉매 및 사슬 서플링제 (C)를 사용하는 용액 중합 공정을 통해 제조된다.

[0695] 제 1 올레핀 중합 전촉매 A, 제 2 올레핀 중합 전촉매 B, 하나 이상의 공촉매 및 사슬 서플링제 C를 사용하는 본 발명의 중합 공정은 중합 조건 하에서 활성 촉매 부위 12에 부착된 중합체 사슬 13을 형성하는 활성화된 촉매 부위 A, 10이 도식된 도 1을 참조하여 추가로 설명될 수 있다. 유사하게, 활성 촉매 부위 B, 20은 활성 촉매 부위 22에 부착된 분화된 중합체 사슬 23을 생성한다. 활성 촉매 B, 14에 의해 생성된 중합체 사슬에 부착된 사슬 서플링제 C1은 그의 중합체 사슬 23을 촉매 부위 A에 부착된 중합체 사슬 13과 교환한다. 중합 조건 하에서 추가의 사슬 성장은 활성 촉매 부위 A에 부착된 다중-블록 공중합체 18의 형성을 야기한다. 유사하게, 활성 촉매 부위 A, 24에 의해 생성된 중합체 사슬에 부착된 사슬 서플링제 C2는 그의 중합체 사슬을 13을 활성 촉매 위치 B에 부착된 중합체 사슬 23으로 교환한다. 중합 조건 하에서 추가적인 사슬 성장은 활성 촉매 위치 B에 부착된 다중-블록 공중합체 28의 형성을 야기한다. 성장하는 다중-블록 공중합체는 서플링제 C에 의해 활성 촉매 A와 활성 촉매 B 사이에서 반복적으로 교환되어, 반대의 활성 촉매 부위로의 교환이 발생할 때마다 상이한 특성의 블록 또는 세그먼트를 형성시킨다. 성장하는 중합체 사슬은 사슬-서플링제에 부착되어 있는 동안 회수될 수 있고 원하는 경우 기능화될 수 있다. 대안적으로, 생성된 중합체는 양성자 공급원 또는 다른 킬링제를 사용하여 활성 촉매 부위 또는 서플링제로부터의 절단에 의해 회수될 수 있다.

[0696] 각각의 세그먼트 또는 블록, 특히 중합체 사슬의 말단 세그먼트의 조성은 공정 조건 또는 다른 공정 변수의 선택을 통해 영향을 받을 수 있는 것으로 여겨진다 (이러한 믿음에 구속되지 않는다). 본 발명의 중합체에서, 말단 세그먼트의 성질은 각각의 촉매에 대한 사슬 전달 또는 종결의 상대적 속도뿐만 아니라 사슬 서플링의 상대 속도에 의해 결정된다. 가능한 사슬 종결 메커니즘은 비제한적으로 β -수소 제거, 단량체로의 β -수소 전달, β -메틸 제거 및 수소 또는 유기 실란 또는 사슬 기능화제와 같은 다른 사슬 종결 시약으로의 사슬 전달을 포함한다. 따라서, 저농도의 사슬 서플링제가 사용되는 경우, 대부분의 중합체 사슬 말단은 상기 사슬 종결 메커니즘 중 하나에 의해 중합 반응기에서 생성될 것이고, 촉매 (A) 및 (B)에 대한 상대 사슬 종결 속도는 우세한 사슬 종결 모이어티를 결정할 것이다. 즉, 가장 빠른 사슬 종결 속도를 갖는 촉매는 완성된 중합체에서 비교적 더 많은 사슬 말단 세그먼트를 생성할 것이다.

[0697] 반면, 고농도의 사슬-서플링제를 사용하는 경우, 반응기 내에서 그리고 중합 구역을 빠져 나갈 때 대다수의 폴리머 사슬은 사슬-서플링제에 부착되거나 결합된다. 이들 반응 조건 하에서, 중합 촉매의 상대적인 사슬 전달 속도 및 두 촉매의 상대적인 사슬 서플링 속도는 주로 사슬 종결 모이어티의 성격을 결정한다. 촉매 (A)가 촉매 (B)보다 더 빠른 사슬 전달 및/또는 사슬 서플링 속도를 갖는 경우, 대부분의 사슬 말단 세그먼트는 촉매 (A)에 의해 생성된 것들일 것이다.

[0698] 중간 농도의 사슬 서플링제에서, 상기 언급된 3 가지 요인 모두 최종 중합체 블록의 성격을 결정하는데 중요하다. 전술한 방법론은 2개 이상의 블록 유형을 갖고 이들 중합체에 대한 평균 블록 길이 및 블록 서열을 제어하기 위한 다중-블록 중합체의 분석으로 확장될 수 있다. 예를 들어, 각각의 촉매 유형이 상이한 유형의 중합체

블록을 만드는 사슬-서틀링제와 촉매 1, 2 및 3의 혼합물을 사용하면 3가지 상이한 블록 유형을 갖는 선형 블록 공중합체가 생성된다. 또한, 3개의 촉매에 대한 서틀링 속도 대 전과 속도의 비가 순서 $1 > 2 > 3$ 을 따르는 경우, 3가지 블록 유형에 대한 평균 블록 길이는 순서 $3 > 2 > 1$ 을 따르고, 2형 블록에 인접한 1형 블록보다 3형 블록에 인접한 2형 블록의 경우의 수가 적다.

[0699] 다양한 블록 유형의 블록 길이 분포를 제어하는 방법이 존재한다. 예를 들어, 촉매 1, 2 및 3 (여기서 2 및 3은 실질적으로 동일한 중합체 블록 유형을 생성함) 및 사슬 서틀링제를 선택하고, 서틀링 속도가 $1 > 2 > 3$ 의 순서를 따를 경우, 얻어진 중합체는 2 및 3 촉매로부터 제조된 블록 길이의 이봉 분포를 갖는다.

[0700] 중합 동안, 하나 이상의 단량체를 포함하는 반응 혼합물은 임의의 적합한 중합 조건에 따라 활성화된 촉매 조성물과 접촉된다. 이 공정은 고온 및 고압을 사용하는 것이 특징이다. 원하는 경우 공지된 기술에 따라 분자량 제어를 위한 사슬 전달제로서 수소가 사용될 수 있다. 다른 유사한 중합에서와 같이, 사용된 단량체 및 용매는 촉매 불활성화가 발생하지 않을 정도로 충분히 높은 순도를 갖는 것이 매우 바람직하다. 감압에서의 탈휘발화, 분자체 또는 높은 표면적 알루미늄과의 접촉, 또는 상기 공정의 조합과 같은 단량체 정제를 위한 임의의 적합한 기술이 사용될 수 있다. 당 업자는 본 발명의 공정에서 하나 이상의 촉매 및/또는 단량체에 대한 사슬-서틀링제의 비율이 하나 이상의 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 중합체를 생성하기 위해 달라질 수 있음을 이해할 것이다. 지지체는 본 발명에서, 특히 슬러리 또는 기상 중합에서 사용될 수 있다. 적합한 지지체는 고체, 입자상, 고 표면적, 금속 산화물, 메탈로이드 산화물 또는 이들의 혼합물 (본 명세서에서 무기 산화물로 호환 가능하게 지칭됨)을 포함한다. 예로는 탈크, 실리카, 알루미늄, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, Sn_2O_3 , 알루미늄실리케이트, 보로실리케이트, 점토 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 지지체는 바람직하게는 B.E.T. 방법을 사용하여 질소 다공도 측정법에 의해 측정된 10 내지 1000 m^2/g 의 표면적, 바람직하게는 100 내지 600 m^2/g 을 갖는다. 평균 입자 크기는 전형적으로 0.1 내지 500 μm , 바람직하게는 1 내지 200 μm , 더욱 바람직하게는 10 내지 100 μm 이다.

[0701] 본 발명의 일 실시 양태에서, 본 발명의 촉매 조성물 및 임의의 지지체는 분무 건조되거나 달리 고체 형태의 입자 형태로 회수되어 용이하게 운반 및 취급되는 조성물을 제공할 수 있다. 액체 함유 슬러리를 분무 건조하기 위한 적합한 방법은 당 업계에 공지되어 있고 본원에서 유용하게 사용된다. 본원에서 사용하기 위한 촉매 조성물의 분무 건조에 대한 바람직한 기술은 US-A's-5,648,310 및 5,672,669에 개시되어 있다.

[0702] 바람직하게는, 상기 중합은 촉매 성분, 서틀링제, 단량체 및 임의로 용매, 보조제, 소거제 및 중합 보조제를 반응 구역에 연속적으로 공급하고 중합체 생성물을 그로부터 연속적으로 제거하는, 연속 중합, 바람직하게는 연속 용액 중합으로서 실시된다. 이 문맥에서 사용되는 "연속" 또는 "연속적으로"라는 용어의 범위 내에는, 작고 규칙적인 간격 또는 불규칙적인 간격으로 반응물이 간헐적으로 첨가되고 생성물이 제거되어 시간이 흐름에 따라 전체 공정은 실질적으로 연속적인 공정이 포함된다. 촉매 조성물은 유리하게는 고압, 용액, 슬러리 또는 기상 중합 공정에 사용될 수 있다. 용액 중합 공정의 경우, 사용된 중합 조건 하에서 중합체가 용해되는 액체 희석제 중에 촉매 성분의 균질 분산액을 사용하는 것이 바람직하다. 금속 착물 또는 공촉매가 난용성인 이러한 균질한 촉매 분산액을 생성하기 위해 극히 미세한 실리카 또는 유사한 분산제를 이용하는 이러한 공정 중 하나가 US-A-5,783,512에 개시되어 있다. 본 발명의 신규한 중합체를 제조하기 위한 용액 공정, 특히 연속 용액 공정은 바람직하게는 80℃ 내지 250℃, 보다 바람직하게는 100℃ 내지 210℃, 가장 바람직하게는 110℃ 내지 210℃의 온도에서 수행된다. 고압 공정은 일반적으로 100℃ 내지 400℃의 온도와 500 bar (50 MPa) 이상의 압력에서 수행된다. 슬러리 공정은 불활성 하이드로카본 희석제 및 0℃ 내지 생성된 중합체가 불활성 중합 매질에 실질적으로 가용성이 되는 온도 바로 아래의 온도를 이용할 수 있다. 슬러리 중합에서 바람직한 온도는 30℃부터, 바람직하게는 60℃ 내지 최대 115℃, 바람직하게는 100℃ 이하이다. 압력은 전형적으로 대기압 (100 kPa) 내지 500 psi (3.4 MPa) 범위이다. 전술한 모든 공정에서, 연속 또는 실질적으로 연속적인 중합 조건이 바람직하게 사용된다. 이러한 중합 조건, 특히 2개 이상의 활성 중합 촉매 종을 사용하는 연속 용액 중합 공정을 사용하면 반응기 온도를 상승시켜 높은 수율 및 효율로 다중 블록 또는 세그먼트화된 공중합체의 경제적인 생산을 할 수 있다. 균질 반응 조건 및 플러그 흐름 유형(plug-flow type) 반응 조건 모두가 사용될 수 있다. 후자의 조건은 블록 조성물의 테이퍼링이 바람직한 경우에 바람직하다.

[0703] 촉매 조성물 (A) 및 (B)는 모두 중합이 수행될 용매 또는 궁극적으로 반응 혼합물과 양립할 수 있는 희석제에 필요한 금속 착물을 첨가함으로써 균질한 조성물로서 제조될 수 있다. 목적하는 공촉매 또는 활성화제 및 서틀링제는 중합될 단량체 및 임의의 부가적인 반응 희석제의 조합 전, 동시 또는 후에 촉매 조성물과 조합될 수 있다.

- [0704] 항상, 개별 성분 및 활성 촉매 조성물은 산소 및 수분으로부터 보호되어야 한다. 따라서, 촉매 성분, 서틀링제 및 활성화된 촉매는 산소 및 습기가 없는 분위기, 바람직하게는 질소와 같은 건조하고 불활성인 기체에서 제조 및 저장되어야 한다.
- [0705] 이러한 중합 공정을 수행하기 위한 하나의 수단은 다음과 같으며, 이는 어떤 방식으로든 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 중합할 단량체를 임의의 용매 또는 희석제와 함께 교반-탱크 반응기에 연속적으로 도입한다. 상기 반응기는 임의의 용매 또는 희석제 및 용해된 중합체와 함께, 실질적으로 단량체로 구성된 액상을 함유한다. 바람직한 용매는 C₄₋₁₀ 하이드로카본 또는 이들의 혼합물, 특히 헥산과 같은 알칸 또는 알칸의 혼합물뿐만 아니라 상기 중합에 사용되는 단량체 중 하나 이상을 포함한다. 공촉매와 함께 전촉매 및 사슬 서틀링제를 반응기 액상 또는 그의 임의의 재순환된 부분에 연속적으로 또는 간헐적으로 도입한다. 반응기 온도 및 압력은 용매/단량체 비율, 촉매 첨가 속도를 조절함으로써뿐만 아니라 코일, 재킷 또는 이 둘 모두를 냉각 또는 가열함으로써 조절할 수 있다. 중합 속도는 촉매 첨가 속도에 의해 제어된다. 중합체 생성물 내의 에틸렌 함량은 반응기 내의 에틸렌 대 공단량체 비율에 의해 결정되며, 이는 이들 성분을 반응기로 공급하는 속도를 각각 조절함으로써 조절된다. 중합체 생성물 분자량은 임의로, 당 업계에 공지된 바와 같이, 기타 중합 변수, 예를 들어 온도, 단량체 농도를 조절함으로써, 또는 앞서 언급된 사슬 전달제로 조절된다. 반응기를 빠져나오면, 배출물을 물, 수증기 또는 알코올과 같은 촉매 소멸제와 접촉시킨다. 중합체 용액을 임의로 가열하고, 기체상 단량체 뿐만 아니라 잔류 용매 또는 희석제를 감압 하에 플래싱(flashing)시키고, 필요한 경우, 탈휘발화 압축기와 같은 장비에서 탈휘발화를 추가적으로 수행함으로써 중합체 생성물을 회수한다. 연속 공정에서, 상기 촉매 및 중합체의 반응기내 평균 체류 시간은 일반적으로 5분 내지 8시간, 바람직하게는 10분 내지 6시간이다.
- [0706] 대안적으로, 상기 중합은 연속 루프 반응기에서, 이의 상이한 구역들 간에 구축된 단량체, 촉매 또는 서틀링제 구배의 존재 또는 부재하에 수행될 수 있으며, 이는 임의로, 촉매 및/또는 사슬 서틀링제의 별도 첨가 및 단열 또는 비단열 용액 중합 조건 또는 전술한 반응기 조건의 조합 하에서의 작동을 동반할 수 있다. 적합한 루프 반응기 및 그와 함께 사용하기에 적합한 다양한 작동 조건의 예를 미국 특허 제5,977,251호, 제6,319,989호 및 제6,683,149호에서 찾아볼 수 있다.
- [0707] 바람직하지는 않지만, 촉매 조성물은 또한 전술한 바와 같이 불활성 무기 또는 유기 입자상 고체 상에 필수 성분을 흡착시킴으로써 불균일 촉매로서 제조 및 사용될 수 있다. 바람직한 실시 양태에서, 불균일 촉매는 금속 착물, 및 불활성 무기 화합물과 활성 수소 함유 활성화제의 반응 생성물, 특히 트리 (C1.4 알킬) 알루미늄 화합물 및 히드록시아릴트리스(펜타플루오로페닐)보레이트의 암모늄 염, 예컨대 (4-히드록시-3,5-디터셔리부틸부틸페닐)트리스(펜타플루오로페닐)보레이트의 암모늄 염의 반응 생성물을 공침함으로써 제조된다. 이종 또는 지지 형태로 제조될 때, 촉매 조성물은 슬러리 또는 기상 중합에 사용될 수 있다. 실질적인 제한으로서, 슬러리 중합은 중합체 생성물이 실질적으로 불용성인 액체 희석제에서 발생한다. 바람직하게는, 슬러리 중합용 희석제는 5개 미만의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 하이드로카본이다. 원한다면, 에탄, 프로판 또는 부탄과 같은 포화 하이드로카본이 희석제로서 전체적으로 또는 부분적으로 사용될 수 있다. 용액 중합과 마찬가지로, α-올레핀 공단량체 또는 상이한 α-올레핀 단량체의 혼합물이 희석제로서 전체적으로 또는 부분적으로 사용될 수 있다. 가장 바람직하게는 희석제의 적어도 대부분은 α-올레핀 단량체 또는 중합될 단량체를 포함한다.
- [0708] 바람직하게는 기상 중합 공정에 사용하기 위해, 지지체 물질 및 생성된 촉매는 20 내지 200 μm, 보다 바람직하게는 30 μm 내지 150 μm, 가장 바람직하게는 50 μm 내지 100 μm의 중간 입자 직경을 갖는다. 바람직하게는 슬러리 중합 공정에 사용하기 위해, 지지체는 1 μm 내지 200 μm, 보다 바람직하게는 5 μm 내지 100 μm, 가장 바람직하게는 10 μm 내지 80 μm의 중간 입자 직경을 갖는다.
- [0709] 본원에서 사용하기에 적합한 기상 중합 공정은 폴리프로필렌, 에틸렌/ α-올레핀 공중합체 및 다른 올레핀 중합체의 제조를 위해 대규모로 상업적으로 사용되는 공지된 공정과 실질적으로 유사하다. 사용되는 기상 공정은 예를 들어 중합 반응 구역으로서 기계적으로 교반된 층 또는 가스 유동층을 사용하는 유형일 수 있다. 유동화 기체의 흐름에 의해 천공된 플레이트 또는 유동화 그리드 위에 지지되거나 현수된 중합체 입자의 유동층을 함유하는 수직 원통형 중합 반응기에서 중합 반응이 수행되는 공정이 바람직하다.
- [0710] 층을 유동화시키기 위해 사용된 기체는 단량체 또는 중합될 단량체를 포함하고, 또한 층으로부터 반응열을 제거하기 위한 열 교환 매체로서 작용한다. 고온 기체는 일반적으로 유동층보다 직경이 더 넓고 기체 스트림에 혼합된 미세 입자가 다시 층으로 역류할 기회를 갖는 속도 감소 영역으로도 알려진 평온화 영역을 통해 반응기의 상부로부터 나온다. 사이클론을 사용하여 고온 기체 스트림으로부터 초미립자를 제거하는 것이 또한 유리할 수 있다. 기체는 일반적으로 송풍기 또는 압축기 및 하나 이상의 열 교환기에 의해 층으로 재순환되어 중합 열의

기체를 제거한다.

[0711] 냉각된 재순환 기체에 의해 제공된 냉각에 더하여, 증의 바람직한 냉각 방법은 휘발성 액체를 증에 공급하여 증발 냉각 효과를 제공하는 것이며, 이는 종종 응축 모드에서의 작동으로 지칭된다. 이 경우에 사용된 휘발성 액체는 예를 들어 휘발성 불활성 액체, 예를 들어 3 내지 8개, 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 포화 하이드로카본일 수 있다. 단량체 또는 공단량체 자체가 휘발성 액체이거나, 이러한 액체를 제공하기 위해 응축될 수 있는 경우, 이는 증발 냉각 효과를 제공하기 위해 증에 적절히 공급될 수 있다. 휘발성 액체는 고온 유동층에서 증발하여 유동 기체와 혼합되는 기체를 형성한다. 휘발성 액체가 단량체 또는 공단량체인 경우, 증에서 약간의 중합을 겪을 것이다. 이어서 증발된 액체는 고온 재순환 기체의 일부로서 반응기로부터 나와 재순환 루프의 압축/열 교환부로 들어간다. 재순환 기체는 열 교환기에서 냉각되고 가스가 냉각되는 온도가 이슬점보다 낮으면 액체가 기체에서 침전된다. 이 액체는 유동층으로 연속적으로 재순환되는 것이 바람직하다. 재순환 기체 스트림에 담긴 액체 방울로서 침전된 액체를 증으로 재순환시키는 것이 가능하다. 이러한 유형의 공정은 예를 들어 EP-89691; US 제4,543,399호; WO-94/25495 및 US 제5,352,749호에 기재되어 있다. 액체를 증으로 재순환시키는 특히 바람직한 방법은, 재순환 기체 스트림으로부터 액체를 분리하고, 바람직하게는 증 내에서 액체의 미세한 액적을 발생시키는 방법을 사용하여 이 액체를 증으로 직접 재주입하는 것이다. 이러한 유형의 공정은 WO-94/28032에 기재되어 있다. 기체 유동층에서 발생하는 중합 반응은 본 발명에 따른 촉매 조성물의 연속 또는 반 연속 첨가에 의해 촉매된다. 촉매 조성물은 예를 들어 액체 불활성 희석제에서 소량의 올레핀 단량체를 중합함으로써 예비 중합 단계를 거쳐 올레핀 중합체 입자에 매립된 지지된 촉매 입자를 포함하는 촉매 착물을 제공할 수 있다. 중합체는 증 내의 촉매 조성물, 지지된 촉매 조성물 또는 예비 중합된 촉매 조성물의 유동화된 입자상에서 단량체 또는 단량체의 혼합물의 중합에 의해 유동층에서 직접 생성된다. 중합 반응의 개시는 바람직하게는 원하는 중합체와 유사한 예비 형성된 중합체 입자의 증을 사용하고, 촉매 조성물, 단량체, 및 가스상 응축 모드에서 작동할 때 재순환 기체 스트림, 예컨대 희석제 기체, 수소 사슬 전달제 또는 불활성 응축성 기체에 갖는 것이 바람직한 임의의 다른 기체를 도입하기 전에 불활성 기체 또는 질소로 건조시켜 증을 컨디셔닝하여 달성된다. 생성된 중합체는 원하는 대로 유동층으로부터 연속적으로 또는 반-연속적으로 배출된다.

[0712] 본 발명의 실시예에 가장 적합한 기상 공정은 반응기의 반응 구역에 반응물을 연속적으로 공급하고 반응기의 반응 구역으로부터 생성물을 제거하여, 반응기의 반응 구역에서 거시적 규모로 정상 상태 환경을 제공하는 연속 공정이다. 공지된 기술에 따라 감압 및 임의로 상승된 온도 (탈휘발)에 노출시킴으로써 생성물을 용이하게 회수할 수 있다. 전형적으로, 기상 공정의 유동층은 50℃ 초과, 바람직하게는 60℃ 내지 110℃, 보다 바람직하게는 70℃ 내지 110℃의 온도에서 작동된다.

[0713] 본 발명의 공정에 사용하기에 적합한 기상 공정의 예는 미국 특허: 제4,588,790호; 제4,543,399호; 제5,352,749호; 제5,436,304호; 제5,405,922호; 제5,462,999호; 제5,461,123호; 제5,453,471호; 제5,032,562호; 제5,028,670호; 제5,473,028호; 제5,106,804호; 제5,556,238호; 제5,541,270호; 제5,608,019호; 및 제5,616,661호에 개시되어 있다.

[0714] 전술한 바와 같이, 다중-블록 공중합체의 기능화된 유도체가 또한 본 발명에 포함된다. 예로는 금속이 사용된 촉매 또는 사슬 서플링제의 잔류물인 금속화된 중합체, 및 이의 추가의 유도체, 예를 들어 금속화된 중합체와 산소 공급원 및 이어서 물과의 반응 생성물로서 히드록실 종결된 중합체를 형성하는 금속화된 중합체를 포함한다. 다른 실시 양태에서, 충분한 공기 또는 다른 급냉제가 첨가되어 서플링제-중합체 결합의 일부 또는 전부를 절단함으로써 중합체의 적어도 일부를 히드록실 종결 중합체로 전환시킨다. 추가의 예로는 생성된 중합체에서 β-하이드라이드 제거 및 에틸렌성 불포화에 의해 형성된 올레핀 종결된 중합체를 포함한다.

[0715] 본 발명의 한 실시 양태에서, 다중-블록 공중합체는 말레화 (말레산 무수물 또는 그의 등가물과의 반응), 금속화 (예컨대 알킬 리튬 시약과의 경우, 임의로 루이스 염기, 특히 아민, 예컨대 테트라메틸에틸렌디아민의 존재에서), 또는 공중합 공정에서 디엔 또는 마스크된 올레핀의 혼입에 의해 작용화될 수 있다. 마스크된 올레핀을 포함하는 중합 후, 마스크 기, 예를 들어 트리하이드로카르빌실란이 제거되어 보다 용이하게 작용화된 잔사를 노출시킬 수 있다. 중합체의 작용기화 기술은 잘 알려져 있으며, 예를 들어 미국특허 5,543,458 및 다른 곳에 개시되어 있다.

[0716] 반응기를 빠져 나가는 중합체 생성물의 실질적인 분율이 사슬 서플링제로 종결되기 때문에, 추가의 기능화는 비교적 용이하다. 금속화된 중합체 종은 아민-, 하이드록시-, 에폭시-, 케톤, 에스테르, 니트릴 및 기타 기능화된 종결 중합체 생성물을 형성하기 위해 다른 알킬-알루미늄, 알킬-갈륨, 알킬-아연 또는 알킬-1족 화합물에 적합한 것과 같은, 공지된 화학 반응에 이용될 수 있다. 본원에서 채용가능한 적합한 반응 기술의 예는Negishi,

"Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1 and 2, (1980) 및 유기 금속 및 유기 합성의 다른 표준 텍스트에 기재되어 있다.

[0717] 중합체 생성물

[0718] 특정 실시 양태에서, 본 개시 내용의 조성물/축매 시스템/공정에 의해 제조된 다중-블록 공중합체 (즉, 올레핀 블록 공중합체 또는 OBCs)는 다음을 갖는 것으로 정의된다:

[0719] (A) Mw/Mn이 1.0 내지 10.0 (예를 들어, 1.0 내지 9.0, 1.0 내지 8.0, 1.0 내지 7.0, 1.0 내지 6.0, 1.0 내지 5.0, 1.5 내지 5.0, 1.5 내지 4.0, 1.7 내지 3.5 등)이고, 섹시 단위의 적어도 하나의 용융점 Tm, 및 그램/입방 센티미 단위의 밀도 d, 여기서 Tm 및 d의 수치는 다음과 같은 관계를 갖는다:

[0720] $T_m \geq -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$; 및/또는

[0721] (B) Mw/Mn이 1.7 내지 3.5이며, J/g 단위의 융합 열량 ΔH 및 가장 높은 DSC 피크와 가장 높은 CRYSTAF 피크 사이의 온도 차이로 정의되는 섹시 단위의 델타 양 ΔT를 특징으로 하고, ΔT 및 ΔH의 수치는 다음과 같은 관계를 갖는다:

[0722] ΔH 가 0 초과 130 J/g 이하일 경우, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,

[0723] ΔH 가 130 J/g 초과일 경우, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,

[0724] 여기서, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 결정되며, 5% 미만의 중합체가 확인 가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우, CRYSTAF 온도는 30°C이다; 및/또는

[0725] (C) 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 압축-성형 필름으로 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서, % 단위의 탄성 회복률 Re, 및 그램/입방 센티미터 단위의 밀도 d를 갖고, Re 및 d의 수치는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체에 실질적으로 가교 결합된 상이 없을 때에 다음의 관계를 만족한다:

[0726] $Re > 1481 - 1629(d)$; 및/또는

[0727] (D) TREF를 사용하여 분획화할 때 40°C 내지 130°C 사이에서 용출되는 분자 분획으로서, 그 분획이 동일 온도에서 용출되는 비교가능한 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획의 몰 공단량체 함량보다 적어도 5% 높은 것을 특징으로 하며, 상기 비교가능한 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체를 가지며 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 몰 공단량체 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는다; 및/또는

[0728] (E) 25°C에서의 저장 탄성률 G'(25°C) 및 100°C에서의 저장 탄성률 G'(100°C)를 갖고, G'(25°C) 대 G'(100°C)의 비는 약 1:1 내지 약 9:1의 범위이다; 및/또는

[0729] (F) TREF를 사용하여 분획화할 때 40°C 내지 130°C 사이에서 용출하는 분자 분획으로서, 상기 분획은 0.5 이상 1 이하의 블록 지수 및 1.3을 초과하는 분자량 분포 Mw/Mn을 갖는다; 및/또는

[0730] (G) 0 초과 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 1.3 초과 분자량 분포 Mw/Mn. 올레핀 블록 공중합체는 특성 (A) 내지 (G) 중 하나, 일부, 전부 또는 임의의 조합을 가질 수 있는 것으로 이해된다. 블록 지수는 그 목적으로 본원에 참조로써 통합된 미국 특허 제7,608,668호에 상세히 기술된 바와 같이 결정될 수 있다. 특성 (A) 내지 (G)를 결정하기 위한 분석 방법은 예를 들어, 미국 특허 제7,608,668호, 컬럼 31, 26행 내지 컬럼 35, 44행에 기술되어 있으며, 이는 이 목적을 위해 본원에 참고로 인용된다.

[0731] 특정 실시 양태에서, 본 개시 내용의 조성물/축매 시스템/공정에 의해 제조된 올레핀 블록 공중합체는 0.820 g/cc 내지 0.925 g/cc (예를 들어, 0.860 g/cc 내지 0.890 g/cc)의 밀도를 갖는다. 일부 실시 양태에서, 본 개시 내용의 조성물/축매 시스템/공정에 의해 제조된 올레핀 블록 공중합체는 ASTM D 1238 (190°C/2.16 kg)에 의해 측정된 용융지수 (MI)가 0.1 g/10 min 내지 1000 g/10 min (예를 들어, 0.1 g/10 min 내지 500 g/10 min, 0.1 g/10 min 내지 100 g/10 min, 0.1 g/10 min 내지 50 g/10 min, 0.1 g/10 min 내지 35 g/10 min, 0.1 g/10 min 내지 30 g/10 min, 0.1 g/10 min 내지 20 g/10 min 및/또는 0.1 g/10 min 내지 15g/10 min)이다. 특정 실시 양태에서, 본 개시 내용의 조성물/축매 시스템/공정에 의해 제조된 올레핀 블록 공중합체는 분자량이 10,000 내지 250,000 g/몰 (예를 들어, 10,000 내지 200,000 g/몰 및/또는 20,000 내지 175,000 g/몰)이다. 특정 실시 양태에서, 본 개시 내용의 조성물/축매 시스템/공정에 의해 제조된 올레핀 블록 공중합체는 잔류 아연 함량이 50 ppm 내지 1000 ppm (예를 들어, 50 ppm 내지 750 ppm, 50 ppm 내지 500 ppm 및/또는 75 ppm 내지 400 ppm)이다. 특정 실시 양태에서, 본 발명의 올레핀 블록 공중합체는 분자량 분포 (MWD 또는 PDI)가 5.0 미만 (예를

들어, 4.0 미만, 3.5 미만, 3.0 미만, 2.9 미만, 2.8 미만 등)이다. 특정 실시 양태에서, 본 개시 내용의 올레핀 블록 공중합체는 열-기계 저항 (TMA)이 100°C 초과이다.

[0732] 실시예

[0733] 방법론

[0734] **복합 촉매 효율:** 복합 촉매 효율은 두 전촉매로부터 금속의 질량 (예를 들어, 총 그램 ($g_{\text{금속}}$))으로 제조된 올레핀 블록 공중합체의 질량 (예를 들어, 그램 수 ($g_{\text{중합체}}$))을 나눔으로써 계산된다.

[0735] **SymRAD HT-GPC 분석:** 분자량 데이터를 하이브리드 Symyx/Dow 구축 로봇-보조 회석 고온 겔 투과 크로마토그래피 장치(Robot-Assisted Dilution High-Temperature Gel Permeation Chromatographer: Sym-RAD-GPC) 상에서 분석하여 결정하였다. 중합체 샘플은 부틸화 히드록실 톨루엔(BHT) 300 ppm으로 안정화된 10 mg/mL 농도의 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)에서 160°C에서 120분 동안 가열하여 용해시켰다. 그 후에, 각각의 샘플을 1 mg/mL로 희석시키고, 그후 즉시 250 μL 의 샘플 분취물을 주입하였다. GPC에, 160°C에서 2.0 mL/분의 유속으로 2개의 Polymer Labs PLgel 10 μm MIXED-B 컬럼(300 x 10 mm)을 장착시켰다. 농도 모드의 PolyChar IR4 검출기를 사용하여 샘플 검출을 수행하였다. 좁은 폴리스티렌 (PS) 표준물의 일반 보정을, 이 온도에서의 TCB 중 PS 및 PE에 대한 공지된 마크-후윅크 상수를 사용하여 단독-폴리에틸렌 (PE)에 대해 조정된 겔보기 단위와 함께 사용하였다.

[0736] **시차 주사 열량계 (DSC) 분석:** 용융 온도(T_m), 유리 전이 온도(T_g), 결정화 온도(T_c) 및 용융열을 가열-냉각-가열 온도 프로파일을 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC Q2000, TA Instruments, Inc.)를 사용하여 측정할 수 있다. 3 내지 6 mg의 중합체의 오픈-팬 DSC 샘플을 실온으로부터 설정치까지 분당 10°C로 먼저 가열한다. 트레이스를 TA Universal Analysis 소프트웨어 또는 TA Instruments TRIOS 소프트웨어를 이용하여 개별적으로 분석한다.

[0737] **밀도:** 밀도 측정은 ASTM D792에 따라 수행된다.

[0738] **용융 지수:** 용융 지수 I_2 및 I_{10} 는 ASTM D-1238(190°C; 2.16 kg 및 10 kg)에 따라 측정된다.

[0739] **^{13}C NMR 분광법:** ^{13}C NMR 분광법은 공단량체의 중합체로의 혼입을 측정하는 당 업계에 공지된 여러 기술 중 하나이다. 이 기술의 예는 본 명세서에서 그 전체가 참고로 인용되는 Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989))의 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 공단량체 함량을 위한 것에 기재되어 있다. 에틸렌/올레핀 혼성중합체의 공단량체 함량을 결정하기 위한 기본 절차는 샘플에서의 상이한 탄소에 대응되는 피크의 세기가 샘플에서 기여하는 핵의 전체 수에 직접적으로 비례하는 조건 하에서 ^{13}C NMR 스펙트럼을 얻는 것을 포함한다. 이러한 비례를 보장하는 방법은 당 업계에 공지되어 있으며, 맥박 후 이완을 위한 충분한 시간, 게이팅-디커플링 기술, 완화제 등의 사용을 허용하는 것을 포함한다. 피크 또는 피크 그룹의 상대 강도는 실제로 컴퓨터에서 생성된 적분으로부터 얻어진다. 스펙트럼을 얻고 피크를 적분한 후에, 공단량체와 관련된 피크가 할당된다. 이 할당은 알려진 스펙트럼 또는 문헌을 참조하거나, 모델 화합물의 합성 및 분석 또는 동위 원소 표지된 공단량체의 사용에 의해 수행될 수 있다. 공단량체의 몰%는 전술한 랜들 참고문헌 (Randall reference)에 기술된 바와 같이 혼성중합체 내의 모든 단량체의 몰수에 상응하는 적분에 대한 공단량체 몰수에 상응하는 적분의 비율에 의해 결정될 수 있다.

[0740] 본 발명의 에틸렌/올레핀 혼성중합체의 연질 세그먼트 중량% 및 경질 세그먼트의 중량%는 DSC에 의해 결정되고, 본 발명의 에틸렌/올레핀 혼성중합체의 연질 세그먼트 내 몰% 공단량체는 ^{13}C NMR 분광법 및 본원에서 그 전체가 참조로 포함되는 WO 2006/101966 A1에 기재된 방법으로 결정된다.

[0741] **^{13}C NMR 분석:** 10 mm NMR 튜브에서 시료 0.2 g에 테트라클로로에탄- d_2 /오르토디클로로벤젠의 50/50 혼합물을 약 2.7 g을 첨가하여 샘플을 제조한다. 샘플은 150°C까지 튜브 및 그 내용물을 가열함으로써 용해되고 균질화된다. JEOL EclipseTM 400 MHz 분광계, Bruker 400 MHz 분광계, 또는 Varian Unity PlusTM 400 MHz 분광기를 사용하여 데이터를 수집하고, 이들 분광계의 ^{13}C 공진 주파수는 100.5 MHz이다. 데이터는 6초의 펄스 반복 지연으로 데이터 파일 당 256개의 파도 전류를 사용하여 수집된다. 정량 분석을 위한 신호 대 잡음을 최소화하기 위해 여러 데이터 파일이 함께 추가된다. 스펙트럼 폭은 25,000 Hz이며 최소 파일 크기는 32K 데이터 포인

트이다. 샘플은 10 mm 광대역 프로브에서 120℃로 분석된다. 공단량체 혼입은 그 내용 전체가 본원에 참조로 포함되는, Randall의 트리아드법 (Randall, JC, JMS-Rev Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989))을 이용하여 결정된다.

[0742] **표준 CRYSTAF 방법:** 분지 분포는 스페인, 발렌시아 소재의 PolymerChar사에서 입수 가능한 CRYSTAF 200 장치를 사용하여 결정화 분석 분별화 (CRYSTAF)에 의해 결정된다. 샘플을 1,2,4-트리클로로벤젠에 160℃ (0.66 mg/mL)에서 1 시간 동안 용해시키고, 95℃에서 45분 동안 안정화시켰다. 샘플링 온도는 0.2℃/min의 냉각 속도에서 95 내지 30℃의 범위이다. 적외선 검출기를 사용하여 중합체 용액 농도를 측정한다. 누적 가용 농도는 온도가 감소되는 동안 중합체가 결정화됨에 따라 측정된다. 누적 프로파일의 분석적 도함수는 중합체의 단쇄 분지 분포를 반영한다.

[0743] CRYSTAF 피크 온도와 면적은 CRYSTAF 소프트웨어 (버전 2001.b, PolymerChar, 스페인 발렌시아 소재)에 포함된 피크 분석 모듈에 의해 확인된다. CRYSTAF 피크 찾기 루틴은 dW/dT 곡선에서 최대로서 피크 온도를 식별하고 파생 곡선에서 식별된 피크의 양 측면에서 가장 큰 양의 굴절 사이의 영역을 식별한다. CRYSTAF 곡선을 계산하기 위해, 바람직한 처리 파라미터는 70℃의 온도 한계 및 0.1의 온도 한계를 초과하고 0.3의 온도 한계 이하의 평활화 파라미터를 갖는다.

[0744] 본 개시의 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 WO 2006/101966 A1의 방법에 의해 결정된 평균 블록 지수 (ABI)를 추가의 특징으로 할 수 있다.

[0745] **ATREF:** 분석 온도 상승 용출 분별법 (ATREF) 분석은 USP 제4,798,081호에 개시된 방법에 따라 수행된다. 분석하고자 하는 조성물을 트리클로로벤젠에 용해시키고 0.1 ℃/min의 냉각 속도로 온도를 20℃까지 서서히 감소시킴으로써 불활성 지지체 (스테인리스 강 샷)를 함유하는 컬럼 내에서 결정화시킨다. 컬럼은 적외선 탐지기를 장착하고 있다. ATREF 크로마토그램 곡선은 용출 용매 (트리클로로벤젠)의 온도를 20℃에서 120℃까지 1.5 ℃/min의 속도로 서서히 증가시킴으로써 컬럼으로부터 결정화된 중합체 샘플을 용리시킴으로써 생성된다.

[0746] **TREF에 의한 중합체 분별:** 대규모 TREF 분별은 2 리터의 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB)에 15 내지 20 g의 중합체를 용해시키고 160℃에서 4 시간 동안 교반함으로써 수행된다. 중합체 용액은 30 내지 40 메쉬 (600-425 μm)의 구형 기술 품질 유리 구슬 (HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801소재 Potters Industries사로부터 입수 가능) 및 스테인리스 강, 0.028"(0.7mm) 직경 컷 와이어 샷 (63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120, Pellets, Inc.에서 시판)의 60:40 (v:v) 믹스로 포장된 3 인치 x 4 피트 (7.6cm x 12cm) 강철 기둥에 15 psig (100 kPa) 질소에 의해 강제된다. 컬럼을 열 제어식 오일 재킷에 담그고 초기에 160℃로 설정한다. 컬럼을 먼저 탄도적으로 125℃로 냉각시킨 다음, 분당 0.04℃의 속도로 20℃까지 천천히 냉각시켜 1 시간 동안 유지한다. 신선한 TCB는 약 65 ml/min 로 도입되는 반면 온도는 분당 0.167℃로 증가한다.

[0747] 분취용 TREF 컬럼으로부터의 대략 2000 ml의 용리액을 16 스테이션의 가열된 분획 수집기에서 수집한다. 중합체는 약 50 내지 100 ml의 중합체 용액이 남을 때까지 회전 증발기를 사용하여 각 분획에서 농축된다. 농축된 용액을 밤새 방치한 후, 과량의 메탄올을 첨가하고, 여과하고, 행군다 (최종 행군을 포함하여 약 300 내지 500 ml의 메탄올). 여과 단계는 5.0 μm 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅된 여과지 (Osmonics Inc.사에서 입수 가능, 카탈로그 번호 Z50WP04750)를 사용하여 3 위치 진공 보조 여과 스테이션에서 수행된다. 여과된 분획을 60℃의 진공 오븐에서 밤새 건조시키고 추가 시험 전에 분석 저울에서 칭량한다.

[0748] **잔류 아연 함량 (ppm)** 은 질량 균형 또는 X-선 형광 (XRF) 방법과 같은 표준 산업 절차에 의해 측정될 수 있다.

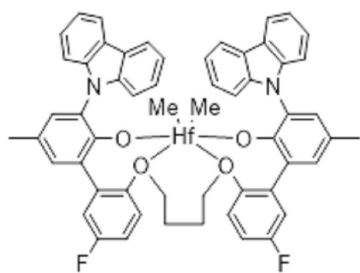
[0749] **반응성 비:** 올레핀 중합 전촉매의 반응성 비는 상기 논의 및 수학 식에 의해 결정될 수 있다.

[0750] **실시예**

[0751] 하기 실시예는 본 개시 내용의 실시 양태를 예시하지만 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하려는 것은 아니다. 보다 구체적으로, 하기의 비제한적인 예는 상업적으로 허용되는 촉매 효율 및 상승된 반응기 온도 (예를 들어, 120℃ 이상)에서 공정 제어를 갖는 바람직한 특성을 갖는 올레핀 블록 공중합체를 생성할 수 있는 본 발명의 CSA 및 이중 촉매 조합을 입증한다.

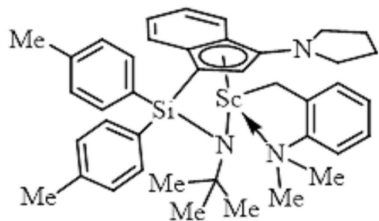
[0752] **전촉매 성분**

[0753] 본 개시 내용의 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A) (전촉매 (A4))의 범위 내에 속하는 예시적인 비제한적 전촉매는 하기에 나타난 구조를 갖는다:



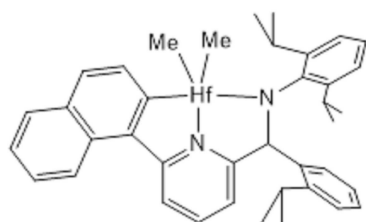
(A4)

본 개시 내용의 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B) (전촉매 B4)의 범위 내에 속하는 예시적인 비제한적 전촉매는 다음 구조를 갖는다:

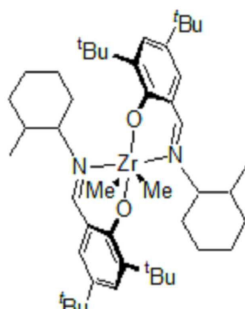


(B4)

종래 기술에서 대표적인 비교 CSA의 전촉매 및 이중 촉매 조합 (전촉매 (A1) 및 (R))은 다음 구조를 갖는다:

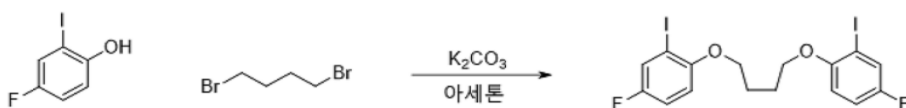


(A1)

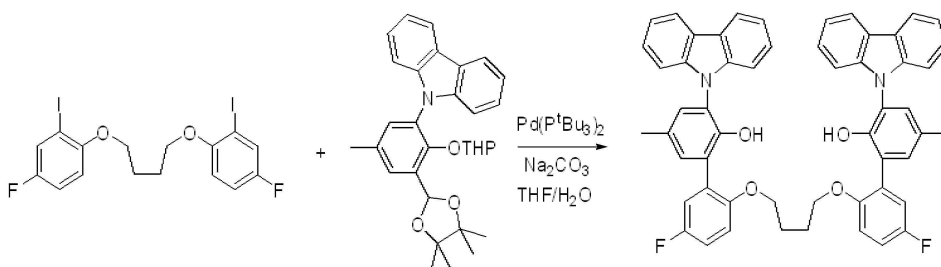


(R)

전촉매 (A4) 합성



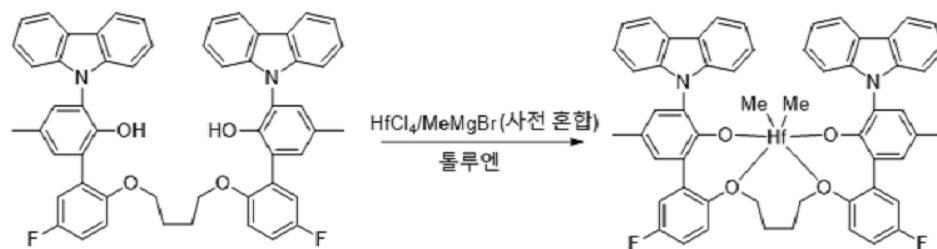
2-요오도-4-플루오로페놀 (14.2 g, 59.6 mmol) 및 1,4-디브로모 부탄 (3.6 mL 30 mmol)을 아세톤 (200 mL)에 합하고 3 일 동안 환류 교반 하였다. 혼합물을 냉각시키고, 여과하고 진공하에 농축시켰다. 잔류물을 디클로로메탄 (150 mL)에 용해시키고 KOH (50 mL, 3N) 및 포화 K₂CO₃ (2 x 50 mL)로 세척하였다. 이어서 유기 분획을 MgSO₄상에서 건조시키고 농축시켜 백색 분말을 수득한다. 백색 분말을 헥산 중에서 행구고 초음파 처리하고, 냉각시키고, 여과하고, 진공하에 건조시켜 원하는 생성물 (12.22 g, 77.3%)을 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 (dd, J = 7.7, 3.1 Hz, 2H), 7.01 (td, J = 8.4, 3.1 Hz, 2H), 6.74 (dd, J = 9.0, 4.6 Hz, 2H), 4.08 (d, J = 5.3 Hz, 4H), 2.16 - 2.01 (m, 4H).



비스(아릴 요오다이드) (10.0 g, 18.9 mmol), 보로네이트 에스테르 (18.2 g, 37.7 mmol), THF (200 mL), 및 물

(50 mL) 중 Na_2CO_3 (12.0 g, 113 mmol)의 용액을 500 mL 2-구 플라스크에 넣고 15 분 동안 질소로 퍼지한다.

팔라듐 촉매를 THF 중의 용액에 첨가한다. 반응물을 65°C로 가열하고 밤새 교반한다. 원하는 보호된 생성물은 반응 과정에 걸쳐 백색 고체 형성으로서 침전된다. 이어서, 혼합물을 냉각시키고, 여과하고 백색 고체를 물로 세척한다. 이어서 고체를 깨끗한 플라스크에 옮기고 MeOH/THF 혼합물에 현탁시킨다. 염산 (5 방울)을 이 용액에 첨가하고, 이 용액을 밤새 가열하여 환류시켜 현탁액이 완전히 용해되도록 한다. 용액을 냉각, 여과 및 농축시켜 갈색 오일을 수득하였다. 남아있는 자유 유동 액체는 디캔팅하여 버린다. 남아있는 점성 갈색 오일은 메탄올에 머칠 동안 놓아 두면 갈색 고체로 서서히 결정화된다. 이 고체를 여과하여 수집하고, 디클로로메탄에 용해시키고 실리카 플러그 (디클로로메탄 중의 $R_f \sim 1$)를 통과시킨다. 디클로로메탄으로의 용리에 의해 생성된 밝은 적색 용액을 수집하고 농축하여 적색 고체를 수득하고, 이를 디에틸에테르로 초음파 처리하고, 여과하고 건조시켜 표적 화합물을 회백색 분홍빛 고체로서 수득 한다 (14.98 g, 96%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.25 - 7.99 (m, 4H), 7.29 (ddd, $J = 8.2, 7.1, 1.3$ Hz, 4H), 7.25 - 7.19 (m, 6H), 7.19 - 7.12 (m, 8H), 7.00 (ddd, $J = 9.0, 7.7, 3.1$ Hz, 2H), 6.72 (dd, $J = 9.0, 4.5$ Hz, 2H), 6.10 (s, 2H), 3.88 - 3.64 (m, 4H), 2.33 (s, 6H), 1.63 (t, $J = 3.2$ Hz, 4H).



메틸 마그네슘 브로마이드 (0.812 mL, 3 M, 2.4 mmol)를 -35°C에서 톨루엔 (20 mL) 현탁액에서 하프늄 테트라클로라이드 (0.195 g, 0.609 mmol)에 첨가한다. 반응물을 20 분에 걸쳐 약간 가운 교반한다. 이어서 이 용액을 톨루엔 (10 mL) 중의 리간드 용액으로 옮긴다. 용액을 밤새 교반 한 후 용매를 고진공하에 제거한다. 잔류물을 디클로로메탄 (15 mL)으로 추출하고 여과한다. 이어서 디클로로메탄을 고진공하에 제거하여 생성물을 회백색 고체로서 수득한다 (0.325 g, 52%). ^1H NMR (400 MHz, 벤젠- d_6) δ 8.19 - 8.11 (m, 2H), 8.05 (dt, $J = 7.6, 1.0$ Hz, 2H), 7.44 (tt, $J = 8.9, 0.9$ Hz, 4H), 7.32 (ddd, $J = 8.2, 7.1, 1.3$ Hz, 2H), 7.28 - 7.20 (m, 4H), 7.21 - 7.09 (m, 5H), 7.09 (dd, $J = 2.3, 0.8$ Hz, 2H), 7.02 (ddt, $J = 7.9, 1.4, 0.7$ Hz, 1H), 6.92 (dd, $J = 2.3, 0.8$ Hz, 2H), 6.82 (dd, $J = 9.2, 3.2$ Hz, 2H), 6.57 (ddd, $J = 9.1, 7.2, 3.2$ Hz, 2H), 4.60 (dd, $J = 9.1, 4.9$ Hz, 2H), 3.89 - 3.68 (m, 2H), 3.21 (dd, $J = 11.6, 4.4$ Hz, 2H), 2.11 (d, $J = 1.4$ Hz, 8H), 0.68 - 0.48 (m, 2H), 0.40 (d, $J = 13.3$ Hz, 2H), -1.17 (s, 6H).

[0766] 전촉매 (B4) 합성

질소 충전된 글로브 박스에서, 톨루엔 (5 mL) 중 다음 식을 갖는 제 3 리간드: *N*-tert-부틸-1-(3-(피롤리딘-1-일)-1*H*-인덴-1-일)-1,1-디-*p*-톨릴실란아민 (0.700 g, 1.5 mmol, 1 당량) 용액을 톨루엔 (5 mL) 중 $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{-}o\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (0.671 g, 1.5 mmol, 1 당량) 용액에 적가한다. 반응물을 캡핑하고 90°C에서 18 시간 동안 교반한다. 모든 휘발물을 진공 에서 제거하여 갈색 오일을 수득한다. 헥산 (40 mL)을 오일 상에 증화하고, 혼합물을 -30 °C 냉동고에서 19 시간 동안 냉각시켜, 고체 침전을 얻는다. 고체를 여과하고, 헥산 (3x10 mL)으로 세척하고, 진공에서 건조시켜 황색 분말을 수득한다 (755 mg, 78% 수율). 생성물은 주위 온도에서 약 4:1의 비를 갖는 평형의 두 이성질체의 혼합물이다. 주요 이성질체: ^1H NMR (400 MHz, 벤젠- d_6) δ 8.20 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 8.18 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 7.54 - 7.50 (m, 1H), 7.21 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.03 - 6.97 (m, 2H), 6.74 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.59 - 6.48 (m, 3H), 6.45 (s, 1H), 3.39 - 3.23 (m, 4H), 2.18 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.09 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H), 1.85 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.69 - 1.60 (m, 4H), 1.21 (d, $J = 11.3$ Hz, 1H), 1.02 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, 벤젠- d_6) δ 144.27, 141.62, 140.61, 138.24, 138.03, 137.65, 137.58, 136.59, 136.05, 133.11, 131.64, 128.60, 128.49, 128.25, 124.68, 123.72, 122.27, 121.97, 121.46, 119.23, 118.76, 108.75, 90.63, 54.08, 50.90, 47.29, 44.52 (br, 벤질 CH_2), 40.89, 35.81, 25.32, 21.24, 21.12. 소수 이성질체: ^1H NMR (400 MHz, 벤젠- d_6)

δ 8.36 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.58 - 7.54 (m, 1H), 7.24 - 7.17 (m, 4H), 7.08 - 7.04 (m, 1H), 6.95 - 6.87 (m, 3H), 6.63 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, 1H), 5.65 (s, 1H), 2.94 - 2.70 (m, 4H), 2.39 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.39 - 1.33 (m, 4H), 1.20 (d, J = 11.8 Hz, 1H), 1.11 (s, 9H), 0.41 (d, J = 11.6 Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, 벤젠- d_6) δ 144.78, 141.16, 139.56, 138.55, 137.88, 136.91, 136.46, 136.31, 136.00, 133.31, 131.73, 128.90, 128.58, 128.06, 125.20, 123.45, 122.79, 122.72, 121.49, 120.18, 118.05, 107.39, 91.82, 53.74, 51.01, 45.97, 44.82 (br, 벤질 CH_2), 41.19, 35.97, 24.69, 21.16, 21.14. $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{ScSi}$ 에 대하여 계산된 분석: C, 74.62; H, 7.51; N, 6.53. 확인: C, 74.29; H, 7.34; N, 6.47.

[0768] **전촉매 (A1) 합성**

[0769] 전촉매 (A1)는 전체 내용은 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 번호 제6,953,764 B2호에 기술된 절차에 따라 합성된다.

[0770] **전촉매 (R) 합성**

[0771]

[0772] 20L 카보이에 살리실알데히드 (2503.0 g, 10.68 mol) 및 메탄올 (12L)을 채우고, 슬러리를 20분 동안 회전시킨다. 고체가 용해됨에 따라 온도가 약 16°C로 감소한다. 아민 (1313 g, 11.60 mol)을 2 시간에 걸쳐 세 부분으로 첨가한다. 반응물을 밤새 회전시킨다. 밝은 황색 고체 생성물을 여과에 의해 수집한 다음 12L 유리 둥근 바닥 플라스크에서 진공 건조시켰다. ^1H NMR은 생성물이 ~ 3:1 트랜스:시스 비와 약 2.4 몰%의 잔류 MeOH의 혼합물임을 나타낸다. 수율 = 3141g (89.2 %).

[0773]

[0774] 5-L 3-구 둥근 바닥 플라스크에 오버 헤드 교반기를 N_2 분위기 하의 드라이 박스에서 장착하고 리간드 (393 g, 1.19 mol), 사염화 지르코늄 (139 g, 0.597 mmol) 및 건조 톨루엔 (3.5 L)로 충전한다. 밝은 황색 슬러리를 교반하고 에테르 중 3.0 M 메틸마그네슘 브로마이드 (800 mL, 2400 mmol)를 1 시간에 걸쳐 적가하였다. 그리나드 시약의 처음 두 당량을 첨가하는 동안 온도와 메탄 발생을 주의 깊게 모니터링한다. 추가로 1 시간 동안 교반 한 후, 에테르 및 톨루엔을 진공 하에 제거하였다. 고체를 톨루엔 (4 L)으로 슬러리화하고 마그네슘 염을 프릿 깔때기에서 제거한다. 염을 추가의 4 L 톨루엔으로 세척하고, 여과액을 B-5 실린더에 결합시켰다. 실린더는 중량 분석 및 배치 반응기 평가를 위해 샘플링된다. 전형적인 농도는 약 5.4 wt. ~ 370g의 착물 (80% 수율)에 해당하는 %이다.

[0775] **중합 실시예**

[0776] **배치 반응기 중합 절차**

[0777] 연속 용액 중합에서의 검증 전에, 배치 촉매 중합 실행을 전촉매 (A4), 전촉매 (B4), 전촉매 (A4) 및 (B4)의 조합, 및 본 발명의 CSA 및 이중 촉매의 조합 (즉, 전촉매 (A4) 및 (B4) 및 사슬 서플링제)에 대해 실시하였다.

배치 반응기 중합 실행은 하기 기재된 절차 및 표 1 내지 3에 요약된 공정 조건에 따라 수행 하였다. 공촉매 ("Cocat.")는 $[\text{HNMe}(\text{C18H37})_2][\text{B}(\text{C6F5})_4]$ 이다.

[0778]

2L 파(Parr) 반응기는 모든 배치 반응기 중합 실행에 사용된다. 상기 반응기를 전기 가열 맨틀을 통해 가열하고, 냉각수를 함유하는 내부 서펜틴 냉각 코일로 냉각시킨다. 반응기 및 가열/냉각 시스템 모두는 Camile TG 프로세서 컴퓨터에 의해 제어되고 모니터된다. 중합 또는 촉매 메이크업에 사용되는 모든 화학 물질은 정제 컬럼을 통해 실행된다. 1-옥텐, 톨루엔, 및 Isopar-E (ExxonMobil, Inc.로부터 입수 가능한 혼합된 알칸 용매)를 2개의 컬럼을 통과시키되, 첫번째 컬럼은 A2 알루미늄을 함유하고, 두번째 컬럼은 Q5 반응물을 함유한 것이다 (Engelhard Chemicals Inc.로부터 입수 가능). 에틸렌 기체는 2개의 컬럼을 통과시키는데, 첫번째 컬럼은 A204 알루미늄 및 활성화된 4A° 분자 체를 함유하고, 두번째 컬럼은 Q5 반응물을 함유한다. 수소 기체를 Q5 반응물 및 A2 알루미늄을 통과시킨다. 질소 기체를 A204, 활성화된 4A° 분자 체 및 Q5 반응물을 함유하는 단일 컬럼을 통과시킨다. 촉매 및 공촉매 (활성화제라고도 함) 용액은 질소로 채워진 글로브 박스에서 처리된다.

[0779]

로드 컬럼은 Ashcroft 차압 셀을 사용하여 Isopar-E 및 1-옥텐으로 로드 설정 점까지 채우고, 재료는 (적어도) 세척 후 반응기로 이송된다. 수소 (지정된 바와 같이)는 용매/공단량체 첨가 직후에 약 75 mL의 내부 부피를 갖는 샷 탱크를 통해 반응기에 적재된다. 이어서 반응기를 중합 온도 설정 점까지 가열한다. 이어서, 반응기가 반응 온도 설정 점의 25도 내에 있으면 MMAO-3A (10 μmol) 및 디에틸 아연 (DEZ, 지정된 바와 같이) 용액을 샷 탱크를 통해 반응기에 첨가한다. 다음으로, 마이크로 모션 유량계를 통해 모니터링하면서 에틸렌을 지정된 압력까지 추가한다. 마지막으로, 촉매 및 공촉매의 희석된 톨루엔 용액 (명시된 바와 같이)을 혼합하고, 샷 탱크로 옮기고, 반응기에 첨가하여 중합 반응을 시작한다. 이중 촉매 작동의 경우, 먼저 4족 촉매 (Ti, Zr 또는 Hf 착물) 및 공촉매 (지정된 대로)를 샷 탱크에 추가한다. 이어서, 중성 3족/란타나이드 촉매 (Sc 등)를 샷 탱크에 첨가한다. 이어서, 합한 촉매 용액을 반응기에 첨가한다. 특정 압력을 유지하기 위해 필요에 따라 보충 에틸렌을 첨가하여 중합 조건을 전형적으로 10분 동안 유지한다. 발열되는 열은 내부 냉각 코일을 통해 반응 용기에서 지속적으로 제거한다. 생성된 용액을 반응기로부터 제거하고 대략 6.7 g의 헥사메틸렌 황산화제 (Ciba Geigy Corp의 Irganox 1010) 및 13.3 g의 인 안정화제 (Ciba Geigy Corp의 Irgafos 1680)를 함유하는 5 mL의 톨루엔 용액을 첨가하여 안정화시킨다. 후드에서 밤새 건조시켜 중합체를 회수한 다음 최종 설정 점을 140°C의 온도로 해 놓은 진공 오븐에서 12시간 동안 가동한다. 중합 실행 사이에, Isopar-E (850 g)를 첨가하고 반응기를 160°C 이상으로 가열하는 세척 사이클이 수행된다. 이어서, 새로운 중합 실행을 시작하기 직전에 반응기를 가열된 용매로부터 비운다.

[0780]

표 1

실행	반응기 온도 (°C)	용매 (g)	옥텐 (g)	DH2 (psi)	압력 (psi)	실행 시간 (min)
1	120	537	57	0	119	10
2	120	537	57	0	119	5
3	120	537	57	0	119	10
4	120	537	57	0	119	12
5	120	537	57	0	119	12
6	120	537	57	0	119	12
7	120	537	57	0	119	12
8	120	537	57	0	119	12
9	120	537	57	0	119	12
10	140	605	300	0	288	10
11	190	520	300	0	400	10
12	140	605	300	0	288	10
13	140	605	300	0	288	10
14	140	605	300	0	288	10
15	140	605	300	0	288	10

[0781]

표 2

실험	전촉매			공촉매(μmol)	MMAO-3A(μmol)	CSA(μmol)	발열 ($^{\circ}\text{C}$)
	유형	비율	(μmol)				
1	(B4)	1	0.8	0	10	0	1.8
2	(A4)	1	0.8	0.96	10	0	8.2
3	(A4)	1	0.5	0.6	10	0	9.5
4	(A4) + (B4)	0.5:0.8	1.3	0.6	10	0	10.8
5	(A4) + (B4)	0.1:0.8	0.9	0.12	10	0	3.1
6	(A4) + (B4)	0.1:1.6	1.7	0.12	10	0	4.8
7	(A4) + (B4)	0.1:0.8	0.9	0.06	10	0	7.7
8	(A4) + (B4)	0.1:0.8	0.9	0.06	10	200	2.2
9	(A4) + (B4)	0.1:0.8	0.9	0.06	10	200	1.8
10	(B4)	0.3	0.3	0	10	0	0.7
11	(B4)	0.3	0.3	0	10	0	1.4
12	(A4)	0.06	0.06	0.06	10	0	0.6
13	(A4) + (B4)	0.06:0.3	0.06	0.06	10	0	0.7
14	(A4) + (B4)	0.06:0.1	0.06	0.06	10	0	0.7
15	(A4) + (B4)	0.06:0.2	0.06	0.06	10	0	0.7

표 3

실험	에틸렌		수득(g)	효율(g중합체/g금속)	T _g ($^{\circ}\text{C}$)	T _m ($^{\circ}\text{C}$)	M _w	M _w /M _n	옥텐(몰%)	반응성비
	(g) 초기	(g) 추가								
1	17.5	14.7	16.3	453,222	--	120.5	353,916	2.13	0.9	--
2	17	7.4	35.9	251,415	-63.2	--	1,134,326	2.79	27.4	--
3	17.8	9.1	36.9	413,469	-62.7	--	1,326,838	2.61	25.8	--
4	17.4	16.6	25.9	443,169	-62.2	--	1,431,103	3.94	26.9	--
5	17.5	5.4	20.2	499,255	-54.51	116.14	1,201,817	7.69	14.8	--
6	16.4	6.9	8.9	116,454	-53.65	116.60	1,026,345	22.70	9.4	--
7	16.8	13	12.5	308,945	-55.19	119.06	968,273	7.66	6.7	--
8	17.6	8.2	14.5	358,376	-45.28	123.72	96,946	3.07	5.1	--
9	16.6	7.4	12.5	308,945	-52.11	122.81	92,332	2.76	6	--
10	42	12.1	16.3	1,208,592	--	115.8	191,686	2.01	1.60	160
11	43.4	5.8	8.6	637,662	-31.8	116.9	32,428	2.10	2.5	122
12	40.7	5.3	18.5	1,727,454	-50.1	11.6	971,636	2.88	22.1	9
13	41.2	9.1	11.9	491,788	-60.3	118.1	343,635	2.84	4.1	--
14	41.2	0.4	3.2	210,452	-53.2	16.6, 117.4	793,362	2.57	18.1	--
15	41.2	2.1	4.8	243,638	-55.1	20.0, 116.5	609,676	4.52	12.0	--

각각의 개별 전촉매에 대한 대조군은 실험 1 내지 3 및 10 내지 12에 제시되어 있다. 사슬 서플링제가 없으면, 전촉매는 표 3, 실험 13의 데이터에 의해 나타난 바와 같이 상용성이고 중합체 블렌드를 생성한다. 실험 8 및 9에서 나타난 바와 같이 사슬 서플링제를 첨가하면 사슬 서플링을 나타내는 중합체 분자량과 PDI에서의 감소를 초래한다. 이러한 배치 반응기 결과는 (A4) 및 (B4)의 전촉매 쌍이 올바른 조건 하에서 OBC를 생성할 수 있음을 시사한다.

또한 도 2에서도 나타내는 바와 같이, 실험 10의 GPC 트레이스는 단일 촉매로서 B4에 의해 생성된 중합체의 분자량 분포를 나타내고 있으며, 실험 12의 GPC 트레이스는 단일 촉매로서 A4에 의해 생성된 중합체의 분자량 분포를 나타낸다. B4 및 A4가 모두 디에틸 아연 없이 반응기에 도입된 실험 13의 GPC 트레이스는 이봉이며, B4 및 A4 둘 다로부터의 분자량 기여를 나타낸다. 따라서, 도 2는 (A4) 및 (B4)의 전촉매 쌍이 상승된 반응 온도에서 OBC를 생성할 수 있다는 증거를 제공한다.

표 3의 실험 10 및 11에 나타난 바와 같이, (B4)는 반응성 비가 122 (190 $^{\circ}\text{C}$ 에서) 또는 160 (140 $^{\circ}\text{C}$ 에서)인 저공단량체 혼입제이다. 표 3의 실험 12는 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 (A4)가 9의 반응성 비를 갖는 고헨량체 혼입제인 것을 보여준다. 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응성 비의 비(r_{1A}/r_{1B})는 0.5 미만이다.

연속 용액 중합 절차

전술한 예시적인 비제한적 전촉매는 연속 교반 중합에서 올레핀 블록 공중합체를 중합하는 데 사용된다. 연속 교반 중합은 하기 비제한적 절차 및 표 4 내지 6의 공정 조건에 따라 100 ml 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR)에서 수행된다. 본 발명의 예시적인 비제한적 전촉매로 중합된 올레핀 블록 공중합체의 특성이 표 7에 제시되어 있다.

다.

[0791] 표를 참조하면, "촉매1"은 제 1 올레핀 중합 전촉매를 의미하고, "촉매2"는 제 2 올레핀 중합 전촉매를 의미하고, "공촉매 1"은 예시적인 공촉매인 $[\text{HNMe}(\text{C18H37})_2][\text{B}(\text{C6F5})_4]$, "공촉매 2"는 예시적인 공촉매인 $[\text{TEA}]$, 및 "CSA"는 예시적인 사슬 셔틀링제인 DEZ를 지칭한다. "(A1)", "(A4)", "(B4)" 및 "(R)"은 각각 전촉매 (A1), 전촉매 (A4), 전촉매 (B4) 및 전촉매 (R)를 의미한다.

[0792] 원료 (에틸렌, 1-옥텐) 및 공정 용매 (Exxon Mobil로부터 입수 가능한 Isopar E)는 배치 반응기와 동일한 공급 원으로부터 유래하므로, 반응 환경으로 도입되기 전에 정제된다. 수소는 가압 실린더에 고순도로 기체로서 공급된다. Akzo Nobel에서 시판되는 트리에틸알루미늄 (TEA)은 불순물 제거제로 사용된다. Akzo Nobel 및 Aldrich Chemical로부터 시판되는 디에틸아연 (DEZ)이 사슬 셔틀링제로서 사용된다. 개별 촉매 성분 (전촉매, 공촉매)을 정제된 용매와 함께 지정된 성분 농도로 수동으로 배치 희석하고 Isco 시린지 펌프를 통해 반응기에 첨가한다. 공촉매는 $[\text{HNMe}(\text{C18H37})_2][\text{B}(\text{C6F5})_4]$ 이며, Boulder Scientific에서 시판 중이다. 모든 반응 공급 흐름은 질량 유량계 및/또는 해당 Isco 주사기 펌프를 제어하는 Isco 컨트롤러로 제어한다.

[0793] 반응기 가열을 시작으로 용매는 느린 유량으로 설정된다. 단량체, 공단량체 및 수소는 110°C 내지 120°C의 제어된 온도에서 반응기로 공급된다. 반응기는 반응기 공급물 (에틸렌, 1-옥텐 수소 및 공정 용매)이 바닥에서 반응기로 유입되어 상단에서 빠져 나가는 액체로 채워져 있다. 반응기를 고온 오일로 가열하고 정상 공정 압력은 28 bar이다. 촉매는 반응기로 공급되어 에틸렌의 특정 전환율에 도달한다. 공촉매는 촉매 성분에 대해 계산된 특정 몰비 (1.2 몰 당량)에 기초하여 공급된다. TEA 및 DEZ는 공촉매와 동일한 라인을 공유한다. TEA 흐름은 반응기 내의 Al 농도 또는 촉매 성분에 대한 특정 몰비에 기초한다. DEZ 흐름은 중합체의 Zn 농도를 기준으로 한다. 반응기 유출물을, 출구 스트림 올레핀 조성물을 모니터링하는 광학 분광계 셀을 통과시켜 샘플 수집을 위한 정상 상태 반응기 조건을 결정 하였다. 중합 반응기로부터의 유출물 (용매, 단량체, 공단량체, 수소, 촉매 성분 및 용융 중합체 함유)이 반응기를 빠져 나가고 촉매 킬링 용액이 스트림으로 주입되어 중합을 종결시킨다. 샘플을 수집하지 않으면 내용물이 별도의 생성물 스트림으로 흐른다.

[0794] 표 4

실험	반응기 온도 (°C)	압력 (PSIG)	교반기 (RPM)	CSA 공급 속도 (μmol/min)	C2 공급 속도 (g/min)	C8 공급 속도 (g/min)	H2 (SCCM)	평균 체류 시간 (분)
A	120	400	1,026	4.6	0.65	1.04	0	9
16	120	400	1,026	15	0.65	1.04	0	11
17	121	400	1,026	7.5	0.65	1.04	0	11
18	130	400	1,026	7.5	0.65	1.04	0	11
19	130	400	1,026	7.5	0.65	1.04	0	11
20	130	400	1,026	5	0.65	1.04	0	10
21	130	400	1,026	5	0.65	1.04	0	10

[0795]

[0796] 표 5

실험	촉매1	촉매2	촉매1 금속 (g/mol)	촉매2 금속 (g/mol)	촉매1 공급 (μmol/min)	촉매2 공급 (μmol/min)	총 촉매 공급 (g촉매 금속/min)	중합체 Wt% (wt/wt)
A	(A1)	(R)	178.5	91.2	0.101	0.055	2.30E-05	--
16	(A4)	(B4)	178.5	45	0.177	0.23	4.19E-05	17.5
17	(A4)	(B4)	178.5	45	0.177	0.40	4.96E-05	16.9
18	(A4)	(B4)	178.5	45	0.170	0.50	5.28E-05	16.6
19	(A4)	(B4)	178.5	45	0.160	0.57	5.42E-05	16.1
20	(A4)	(B4)	178.5	45	0.060	0.33	2.53E-05	15.1
21	(A4)	(B4)	178.5	45	0.060	0.33	2.53E-05	14.7

[0797]

[0798] 표 6

실행	CSA 당 중합체 사슬	CSA 금속/중합체 (ppm)	조합된 촉매 효율 (g중합체/g금속)	총 촉매 금속 (ppm)	촉매 비율	활성화제 비율	총 공급 속도 (mL/min)	총 공급 속도 (g/min)
A	4.4	278	46,901	3.2	0.6	1.2	9	7.09
16	2.3	928	25,195	6.9	1	0.8	7.4	6.04
17	2.9	476	20,776	8.1	1	0.8	7.4	6.10
18	2.9	482	19,269	8.6	1	0.8	7.4	6.13
19	3.1	494	18,307	8.8	1	0.8	7.4	6.14
20	3.5	344	37,586	4	1	0.8	7.8	6.30
21	3.6	352	36,634	4	1	0.8	7.8	6.30

[0799]

[0800] 표 7

실행	A	16	17	18	19	20	21
밀도(g/cc)	0.877	--	0.871	0.864	0.871	0.879	0.885
I2 (190°C, 2.16 kg) g/10 min)	1.4	18	2.9	1.4	2.1	0.5	0.6
Tg (°C) (DSC)	-63	-61	-61	-60	-61	-61	-61
Tm (°C) (DSC)	117	102	111	114	115	116	117
DSC (J/g)	56.6	6	12.8	25.7	39.7	58.3	67.5
결정화도(%) (DSC)	20	2	4	9	14	20	23
Mw (g/mol)	120,711	68,429	123,068	127,911	115,443	181,869	189,492
Mn	53,582	30,514	47,158	47,116	43,138	54,720	51,955
PDI	2.3	2.2	2.6	2.7	2.7	3.3	3.6
중합체 수득 속도 (g/min)	1.08	1.06	1.03	1.02	0.99	0.95	0.93
C2 전환율(%)	91.8	88.8	90.5	91.1	91.6	92.6	92.6
촉매 몰비(촉매1: 촉매2)	0.65:0.35	0.43:0.57	0.31:0.69	0.25:0.75	0.22:0.78	0.16:0.84	0.16:0.84
C8 전환율 (%)	53	56	57	53	50	45	43
실제 중합체 수율 (g)	30.3	24.3	30.9	28.5	24.8	24.7	21.3

[0801]

[0802] 본 발명의 실시 예 (실행 16 내지 21)에서 볼 수 있는 바와 같이, 올레핀 블록 공중합체가 제조되고, 제 2 중합 전촉매 (B)를 더 많이 사용함으로써, 종래 기술을 대표하는 비교 실행 A에서 보여지는 비교 CSA 및 이중 촉매 조합보다 10°C 높은 반응기 온도 130°C에서 본 발명의 CSA 및 이중 촉매 조합을 사용하여 중합체 분자량 및 촉매 효율이 상승했다.

[0803] 또한 도 2에서 나타내는 바와 같이, B4 및 A4를 모두 디에틸 아연과 함께 연속 반응기로 도입하는 실행 21의 GPC 트레이스가 사슬 서클링에 필요한 두 촉매 위치간에 전달되는 중합체 사슬로 구성된 단일 분자량 분포를 나타내는 좁은 다분산 지수를 갖는 단봉이다.

[0804] 특정 실시예

[0805] 다음은 본 발명의 예시적이고 비제한적인 실시예 및 이들의 조합이다.

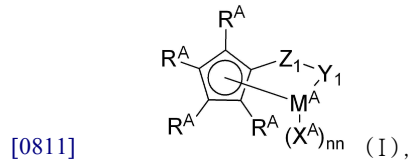
[0806] 1. 다음을 조합하여 생성된 혼합물 또는 반응 생성물을 포함하는 조성물:

[0807] (A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

[0808] (B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

[0809] (C) 사슬 셔틀링제

[0810] 여기서, 제 2 올레핀 중합 전촉매는 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다:



[0812] 여기서, M^A 는 +3 공식 산화 상태에 있는 3족 또는 란타늄 금속이고;

[0813] R^A 는 각각의 경우에 독립적으로, (C_1-C_{40}) 하이드로카빌; (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌; $Si(R^{B1})_3$; $Ge(R^{B1})_3$; $P(R^{B1})_2$; $N(R^{B1})_2$; OR^{B1} ; SR^{B1} ; NO_2 ; CN ; CF_3 ; $R^{B1}S(O)-$; $R^{B1}S(O)_2-$; $(R^{B1})_2C=N-$; $R^{B1}C(O)O-$; $R^{B1}OC(O)-$; $R^{B1}C(O)N(R)-$; $(R^{B1})_2NC(O)-$; 할로젠 원자; 수소 원자; 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0814] 임의로, 2개 이상의 R^A 기는 하나 이상의 고리 구조로 함께 결합될 수 있으며, 이러한 고리 구조는 각 고리 구조에 임의의 수소 원자를 제외하고 3 내지 50개의 원자를 갖고;

[0815] nn 은 1 또는 2의 정수이고;

[0816] $Z1$ 은 $[(R^{D1})_nG1]_m$ 이고, 여기서 $m = 1, 2, 3$ 또는 4이고, $G1$ 은 탄소, 규소, 게르마늄 또는 붕소로부터 독립적으로 선택되고; $G1$ 이 탄소, 규소 또는 게르마늄인 경우, $n=2$ 이고; $G1$ 이 붕소인 경우, $n=1$ 이고;

[0817] $Y1$ 은 M^A 및 $Z1$ 에 결합되고, $-O-$, $-S-$, $-NR^{E1}-$, 및 $-PR^{E1}-$ 이루어진 군에서 선택되고;

[0818] R^{B1} , R^{D1} 또는 R^{E1} 은 각각 독립적으로 (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이고;

[0819] 각 X^A 는 독립적으로 단 음이온성 또는 중성이며 여기서 $n > 0$ 이고, 각 X^A 는 (C_1-C_{40}) 하이드로카본, (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카본, (C_1-C_{40}) 하이드로카빌; (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌; $Si(R^{C1})_3$; $Ge(R^{C1})_3$; $P(R^{C1})_2$; $N(R^{C1})_2$; OR^{C1} ; SR^{C1} ; CN ; CF_3 ; $R^{C1}S(O)-$; $R^{C1}S(O)_2-$; $(R^{C1})_2C=N-$; $R^{C1}C(O)O-$; $R^{C1}OC(O)-$; $R^{C1}C(O)N(R)-$; $(R^{C1})_2NC(O)-$; 할로젠 원자; 또는 수소 원자이고;

[0820] 각 R^{C1} 은 독립적으로 (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이고;

[0821] 하이드로카빌, 헤테로하이드로카빌, $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^{C1})_2$, $N(R^{C1})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$, 하이드로카빌렌, 및 헤테로하이드로카빌렌 기 각각은 독립적으로, 비치환되거나 한 개 이상의 R^S 치환기로 치환되고;

[0822] 각 R^S 은 독립적으로 할로젠 원자이고; 폴리플루오로 치환; 퍼플루오로 치환; 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬; F_3C- ; FCH_2O- ; F_2HCO- ; F_3CO- ; R_3Si- ; R_3Ge- ; $RO-$; $RS-$; $RS(O)-$; $RS(O)_2-$; R_2P- ; R_2N- ; $R_2C=N-$; $NC-$; $RC(O)O-$; $ROC(O)-$; $RC(O)N(R)-$; 또는 $R_2NC(O)-$ 이거나; 2개의 R^S 가 함께 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬렌을 형성하고, 여기서 각각의 R 은

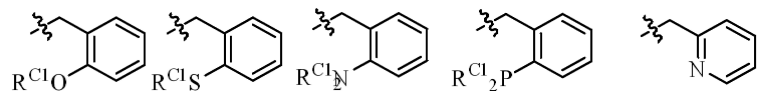
독립적으로, 비치환된 (C_1-C_{18})알킬이고; 임의로, R^{C1} 또는 R^S 는 M^A 와 부가적인 상호 작용을 가질 수 있다.

2. 실시 양태 1에 있어서, (D) 활성화제를 추가로 포함하는, 조성물.

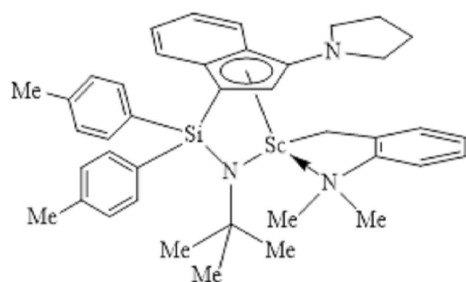
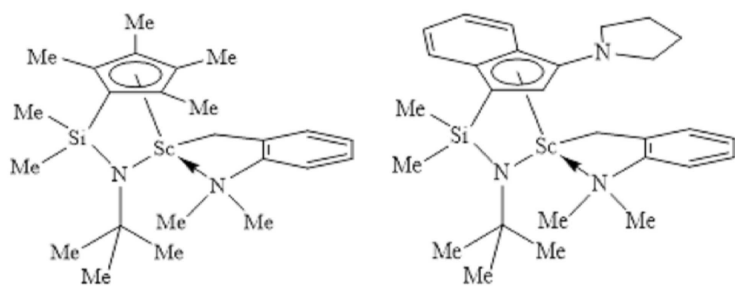
3. 상기 실시 양태 중 어느 하나에 있어서, 상기 X^A 가 (C_1-C_{40})하이드로카빌, (C_1-C_{40})헤테로하이드로카빌, $Si(R^{C1})_3$ 또는 하이드리도 기인, 조성물.

4. 상기 실시 양태 중 어느 하나에 있어서, 상기 X^A 가 치환된 벤질 또는 치환된 헤테로아릴벤질인, 조성물.

5. 상기 실시 양태 중 어느 하나에 있어서, 상기 X^A 가 다음으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물:

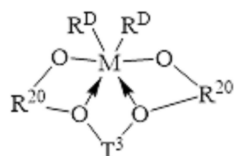


6. 상기 실시 양태 중 어느 하나에 있어서, 화학식 (I)의 구조가 다음 중 하나 이상을 포함하는, 조성물:



7. 상기 실시 양태 중 어느 하나에 있어서, 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A) 및 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B)가 각각의 반응성 비 r_{1A} 및 r_{1B} 의 비 (r_{1A}/r_{1B})가 중합 조건 하에서 0.5 이하가 되도록 하는 반응성 비를 갖는, 조성물.

8. 상기 실시 양태 중 어느 하나에 있어서, 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)가 화학식 III의 금속-리간드 착물을 포함하는, 조성물:



(III):

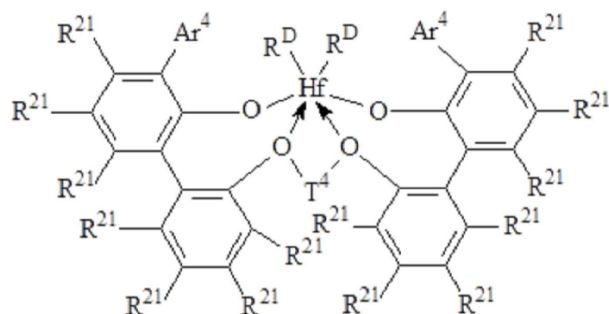
여기서, M은 지르코늄 또는 하프늄이고;

R^{20} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소를 제외하고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 2가 방향족 또는 불활성으로 치환된 방향족 기이고;

T^3 은 수소를 제외하고 3 내지 20개의 원자를 갖는 2가 하이드로카본 또는 실란 기, 또는 그의 불활성 치환된 유도체이고;

[0837] R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소를 제외하고 1 내지 20개 원자의 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 수소를 제외하고 1 내지 20개 원자의 2가 리간드 기이다.

[0838] 9. 상기 실시 양태 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 금속-리간드 착물이 다음 구조를 갖는, 조성물.



[0839] , 여기서

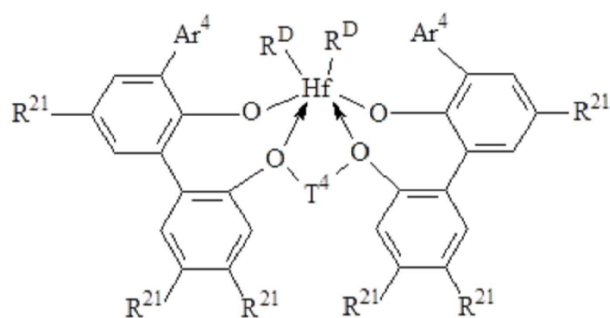
[0840] Ar^4 는 각각의 경우에 독립적으로, C_{6-20} 아릴 또는 이의 불활성 치환된 유도체, 특히 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일, 나프틸, 안트라센-5-일, 1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일이고;

[0841] T^4 는 각각의 경우에 독립적으로, 프로필렌-1,3-디일 기, 비스(알킬렌) 사이클로헥산-1,2-디일 기, 또는 각각 20개 이하의 탄소를 갖는, 1 내지 5개의 알킬, 아릴 또는 아르알킬 치환기로 치환된 이들의 불활성 치환된 유도체이고;

[0842] R^{21} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌, 알콕시 또는 수소를 제외하고 50개 이하의 원자의 아미노이고;

[0843] R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자의 하이드로카빌 또는 트리하이드로카빌실릴 기이거나, 또는 2개의 R^D 기는 함께 수소를 제외하고 40개 이하의 원자의 2가 하이드로카빌렌, 하이드로카바디일 또는 트리하이드로카빌실릴 기이다.

[0844] 10. 상기 실시 양태 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 금속-리간드 착물이 다음 구조를 갖는, 조성물.



[0845] , 여기서

[0846] Ar^4 는 각각의 경우에 독립적으로, 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일 또는 안트라센-5-일이고;

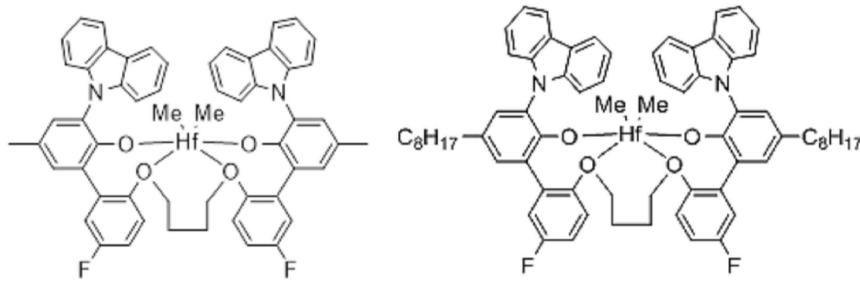
[0847] R^{21} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌, 알콕시 또는 수소를 제외하고 50개 이하의 원자의 아미노이고;

[0848] T^4 는 프로판-1,3-디일 또는 비스(메틸렌)사이클로헥사-1,2-디일이고;

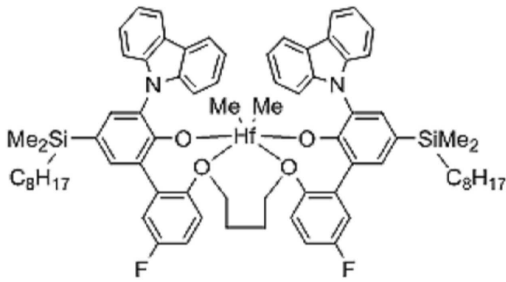
[0849] R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자의 하이드로카빌 또는 트리하이드로카빌실릴 기이거나, 2개의 R^D 기는 함께 수소를 제외하고 40개의 이하의 하이드로카빌렌, 하이드로카바디일 또는 하이드로카빌실란디일 기이다.

- [0850] 11. 상기 실시 양태 8 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 금속-리간드 착물이 다음으로 이루어진 군에서 선택되는, 조성물:

[0851]



[0852]



[0853]

12. 상기 실시 양태 중 어느 하나에 있어서, 사슬 셔틀링제가 1 내지 12개의 탄소를 갖는 하나 이상의 하이드로카빌 치환기를 함유하는 알루미늄, 아연 또는 갈륨 화합물인, 조성물.

[0854]

13. 다음을 포함하는 올레핀 중합 촉매 시스템:

[0855]

- (A) 제 1 올레핀 중합 전촉매,

[0856]

- (B) 제 2 올레핀 중합 전촉매, 및

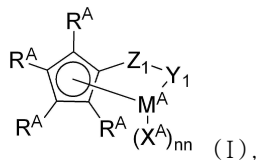
[0857]

- (C) 사슬 셔틀링제

[0858]

여기서, 제 2 올레핀 중합 전촉매는 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다:

[0859]



[0860]

여기서, M^A 는 +3 공식 산화 상태에 있는 3족 또는 란타넘족 금속이고;

[0861]

R^A 는 각각의 경우에 독립적으로, (C_1-C_{40}) 하이드로카빌; (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌; $Si(R^{B1})_3$; $Ge(R^{B1})_3$; $P(R^{B1})_2$; $N(R^{B1})_2$; OR^{B1} ; SR^{B1} ; NO_2 ; CN ; CF_3 ; $R^{B1}S(O)-$; $R^{B1}S(O)_2-$; $(R^{B1})_2C=N-$; $R^{B1}C(O)O-$; $R^{B1}OC(O)-$; $R^{B1}C(O)N(R)-$; $(R^{B1})_2NC(O)-$; 할로젠 원자; 수소 원자; 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0862]

임의로, 2개 이상의 R^A 기는 하나 이상의 고리 구조로 함께 결합될 수 있으며, 이러한 고리 구조는 각 고리 구조에 임의의 수소 원자를 제외하고 3 내지 50개의 원자를 갖고;

[0863]

nn 은 1 또는 2의 정수이고;

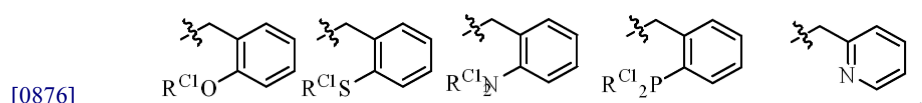
[0864]

$Z1$ 은 $[(R^{D1})_nG1]_m$ 이고, 여기서 $m = 1, 2, 3$ 또는 4이고, $G1$ 은 탄소, 규소, 게르마늄 또는 붕소로부터 독립적으로 선택되고; $G1$ 이 탄소, 규소 또는 게르마늄인 경우, $n=2$ 이고; $G1$ 이 붕소인 경우, $n=1$ 이고;

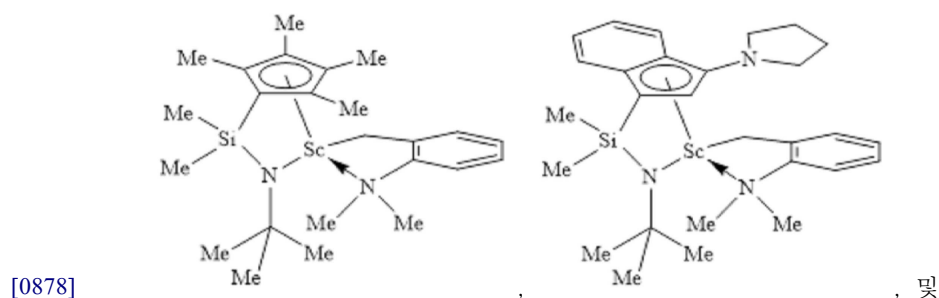
[0865]

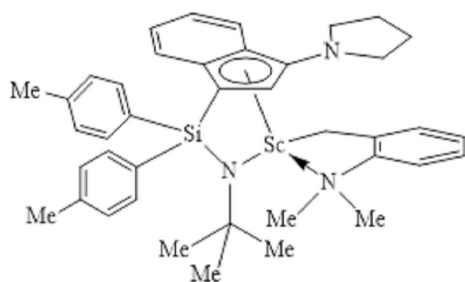
$Y1$ 은 M^A 및 $Z1$ 에 결합되고, $-O-$, $-S-$, $-NR^{E1}-$, 및 $-PR^{E1}-$ 이루어진 군에서 선택되고;

- [0866] R^{B1} , R^{D1} 또는 R^{E1} 은 각각 독립적으로 (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이고;
- [0867] 각 X^A 는 독립적으로 단 음이온성 또는 중성이며 여기서 $n > 0$ 이고, 각 X^A 는 (C_1-C_{40}) 하이드로카본, (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카본, (C_1-C_{40}) 하이드로카빌; (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌; $Si(R^{C1})_3$; $Ge(R^{C1})_3$; $P(R^{C1})_2$; $N(R^{C1})_2$; OR^{C1} ; SR^{C1} ; CN ; CF_3 ; $R^{C1}S(O)-$; $R^{C1}S(O)_2-$; $(R^{C1})_2C=N-$; $R^{C1}C(O)O-$; $R^{C1}OC(O)-$; $R^{C1}C(O)N(R)-$; $(R^{C1})_2NC(O)-$; 할로젠 원자; 또는 수소 원자이고;
- [0868] 각 R^{C1} 은 독립적으로 (C_1-C_{30}) 하이드로카빌 또는 (C_1-C_{30}) 헤테로하이드로카빌이고;
- [0869] 하이드로카빌, 헤테로하이드로카빌, $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^{C1})_2$, $N(R^{C1})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$, 하이드로카빌렌, 및 헤테로하이드로카빌렌 기 각각은 독립적으로, 비치환되거나 한 개 이상의 R^S 치환기로 치환되고;
- [0870] 각 R^S 은 독립적으로 할로젠 원자이고; 폴리플루오로 치환; 퍼플루오로 치환; 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬; F_3C- ; FCH_2O- ; F_2HCO- ; F_3CO- ; R_3Si- ; R_3Ge- ; $RO-$; $RS-$; $RS(O)-$; $RS(O)_2-$; R_2P- ; R_2N- ; $R_2C=N-$; $NC-$; $RC(O)O-$; $ROC(O)-$; $RC(O)N(R)-$; 또는 $R_2NC(O)-$ 이거나; 2개의 R^S 가 함께 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬렌을 형성하고, 여기서 각각의 R 은 독립적으로 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬이고;
- [0871] 임의로, R^{C1} 또는 R^S 는 M^A 와 부가적인 상호 작용을 가질 수 있다.
- [0872] 14. 실시 양태 13에 있어서, (D) 활성화제를 추가로 포함하는, 촉매 시스템.
- [0873] 15. 실시 양태 13 또는 14에 있어서, 상기 X^A 가 (C_1-C_{40}) 하이드로카빌, (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌, $Si(R^{C1})_3$ 또는 하이드리도 기인, 촉매 시스템.
- [0874] 16. 실시 양태 13 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 상기 X^A 가 치환된 벤질 또는 치환된 헤테로아릴벤질인, 촉매 시스템.
- [0875] 17. 실시 양태 13 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 상기 X^A 가 다음으로 이루어진 군에서 선택되는, 촉매 시스템:



- [0877] 18. 실시 양태 13 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 화학식 I의 구조가 다음 중 하나 이상을 포함하는, 촉매 시스템:





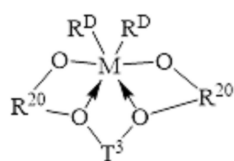
[0879]

[0880]

19. 실시 양태 13 내지 18 중 어느 하나에 있어서, 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A) 및 제 2 올레핀 중합 전촉매 (B)가 각각의 반응성 비 r_{1A} 및 r_{1B} 의 비 (r_{1A}/r_{1B})가 중합 조건 하에서 0.5 이하가 되도록 하는 반응성 비를 갖는, 촉매 시스템.

[0881]

20. 실시 양태 13 내지 19 중 어느 하나에 있어서, 제 1 올레핀 중합 전촉매 (A)가 화학식 III의 금속-리간드 착물을 포함하는, 촉매 시스템:



[0882]

(III):

[0883]

여기서, M은 지르코늄 또는 하프늄이고;

[0884]

R^{20} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소를 제외하고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 2가 방향족 또는 불활성으로 치환된 방향족 기이고;

[0885]

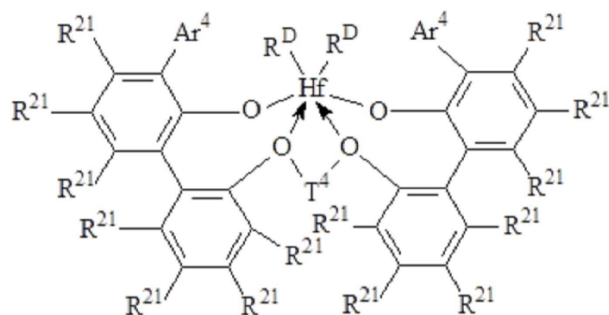
T^3 은 수소를 제외하고 3 내지 20개의 원자를 갖는 2가 하이드로카본 또는 실란 기, 또는 그의 불활성 치환된 유도체이고;

[0886]

R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 수소를 제외하고 1 내지 20개 원자의 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 수소를 제외하고 1 내지 20개 원자의 2가 리간드 기이다.

[0887]

21. 실시 양태 20에 있어서, 상기 화학식 III의 금속-리간드 착물이 다음 구조를 갖는, 촉매 시스템:



[0888]

, 여기서

[0889]

Ar^4 는 각각의 경우에 독립적으로, C_{6-20} 아릴 또는 이의 불활성 치환된 유도체, 특히 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일, 나프틸, 안트라센-5-일, 1,2,3,4,6,7,8,9-옥타하이드로안트라센-5-일이고;

[0890]

T^4 는 각각의 경우에 독립적으로, 프로필렌-1,3-디일 기, 비스(알킬렌) 사이클로헥산-1,2-디일 기, 또는 각각 20개 이하의 탄소를 갖는, 1 내지 5개의 알킬, 아릴 또는 아르알킬 치환기로 치환된 이들의 불활성 치환된 유도체이고;

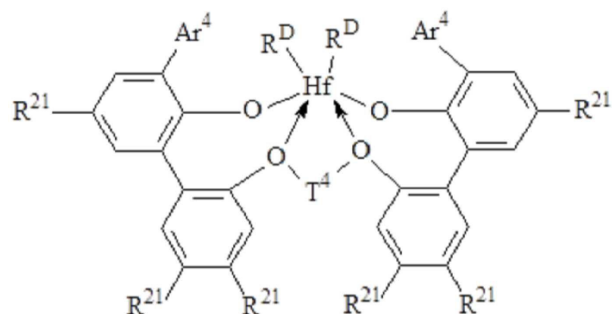
[0891]

R^{21} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 트리하이드로카빌실릴하이

드로카빌, 알콕시 또는 수소를 제외하고 50개 이하의 원자의 아미노이고;

[0892] R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자의 하이드로카빌 또는 트리하이드로카빌실릴 기이거나, 또는 2개의 R^D 기는 함께 수소를 제외하고 40개 이하의 원자의 2가 하이드로카빌렌, 하이드로카바디일 또는 트리하이드로카빌실릴 기이다.

[0893] 22. 실시 양태 20 또는 21에 있어서, 상기 화학식 III의 금속-리간드 착물이 다음 구조를 갖는, 촉매 시스템:



[0894] , 여기서

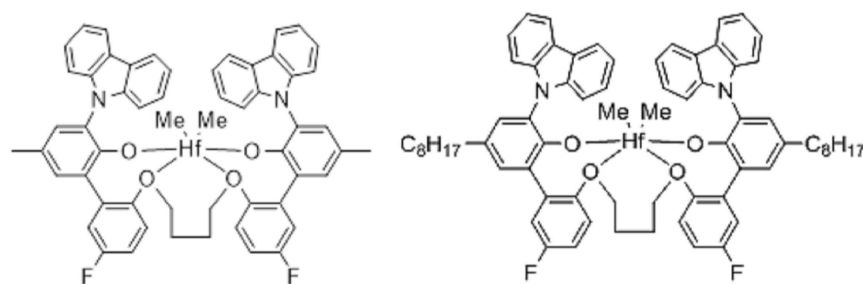
[0895] Ar^4 는 각각의 경우에 독립적으로, 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일 또는 안트라센-5-일이고,

[0896] R^{21} 은 각각의 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 하이드로카빌, 트리하이드로카빌실릴, 트리하이드로카빌실릴하이드로카빌, 알콕시 또는 수소를 제외하고 50개 이하의 원자의 아미노이고;

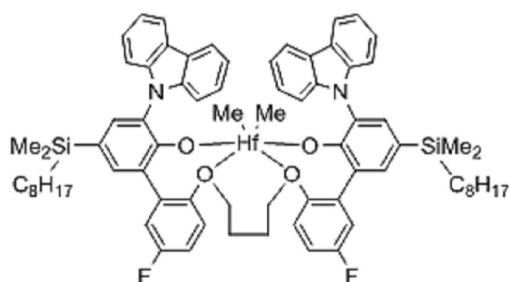
[0897] T^4 는 프로판-1,3-디일 또는 비스(메틸렌)사이클로헥사-1,2-디일이고;

[0898] R^D 는 각각의 경우에 독립적으로, 할로, 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자의 하이드로카빌 또는 트리하이드로카빌실릴 기이거나, 2개의 R^D 기는 함께 수소를 제외하고 40개의 이하의 하이드로카빌렌, 하이드로카바디일 또는 하이드로카빌실란디일 기이다.

[0899] 23. 실시 양태 20 내지 22 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 III의 금속-리간드 착물이 다음으로 이루어진 군에서 선택되는, 촉매 시스템:



[0900]



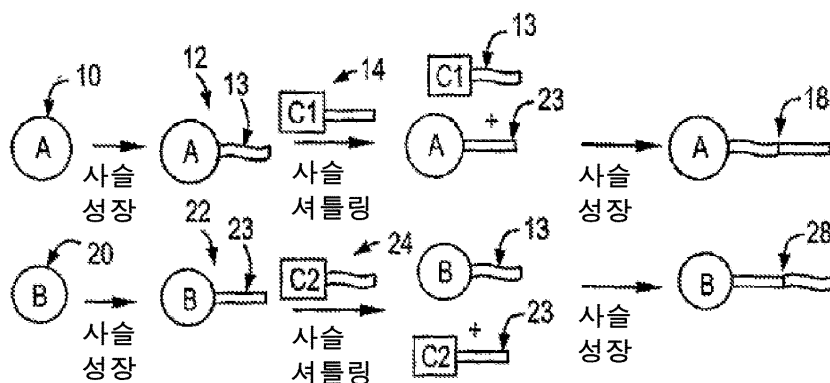
[0901]

[0902] 24. 실시 양태 13 내지 23 중 어느 하나에 있어서, 사슬 서플링제가 1 내지 12개의 탄소를 갖는 하나 이상의 하이드로카빌 치환기를 함유하는 알루미늄, 아연 또는 갈륨 화합물인, 촉매 시스템.

- [0903] 25. 부가 중합 조건 하에서 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 실시 양태 1 내지 12 중 어느 하나에 따른 조성물 또는 실시 양태 13 내지 24의 올레핀 중합 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는 다중-블록 공중합체의 제조 공정.
- [0904] 26. 부가 중합 조건 하에서 에틸렌 및 에틸렌 이외의 하나 이상의 공중합성 공단량체를 실시 양태 1 내지 12 중 어느 하나에 따른 조성물 또는 실시 양태 13 내지 24의 올레핀 중합 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는 다중-블록 공중합체의 제조 공정.
- [0905] 27. 부가 중합 조건 하에서 에틸렌 및 C3-8 알파-올레핀을 실시 양태 1 내지 12 중 어느 하나에 따른 조성물 또는 실시 양태 13 내지 24의 올레핀 중합 촉매 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는 다중-블록 공중합체의 제조 공정.
- [0906] 28. 실시 양태 25 내지 27 중 어느 하나에 있어서, 공정이 연속 용액 공정인, 공정.
- [0907] 29. 실시 양태 28에 있어서, 공정이 125℃ 초과 온도에서 수행되며, 30,000 초과 $\frac{g_{\text{중합체}}}{g_{\text{금속}}}$ 의 조합된 촉매 효율을 포함하는, 공정.
- [0908] 30. 실시 양태 25 내지 29 중 어느 하나에 따른 공정에 의해 제조된 다중-블록 공중합체로서, 여기서 상기 다중-블록 공중합체가, 중합된 형태로, 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 포함하고, 상기 공중합체가 그 내부에 공단량체 함량, 결정화도, 입체 규칙성, 균질성, 밀도, 용점, 또는 유리 전이 온도가 상이한 2개 이상의 세그먼트 또는 블록을 함유하는 다중-블록 공중합체.
- [0909] 31. 실시 양태 30에 있어서, 다중-블록 공중합체가, 중합된 형태로, 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체를 포함하고, 상기 공중합체가 그 내부에 공단량체 함량, 결정화도, 입체 규칙성, 균질성, 밀도, 용점, 또는 유리 전이 온도가 상이한 2개 이상의 세그먼트 또는 블록을 함유하는, 다중-블록 공중합체.
- [0910] 32. 실시 양태 30 또는 31에 있어서, 공중합체가 4.0 미만의 분자량 분포 Mw/Mn을 포함하는, 다중-블록 공중합체.
- [0911] 33. 실시 양태 30 내지 32 중 어느 하나에 있어서, 공중합체가
- [0912] 2.5 미만의 용융 지수 (ASTM D 1238 (190 °C/2.16 kg))를 포함하는, 다중-블록 공중합체.
- [0913] 34. 실시 양태 30 내지 33 중 어느 하나의 다중-블록 공중합체의 기능화된 유도체.
- [0914] 35. 실시 양태 30 내지 33 중 어느 하나에 있어서, 필름, 적어도 하나의 층의 다층 필름, 적어도 하나의 층의 적층체, 발포체, 섬유, 부직포, 사출 성형품, 블로우 성형품, 로토 성형품 또는 접착제의 형태로 다중-블록 공중합체를 포함하는, 다중-블록 공중합체.

도면

도면1



도면2

