	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0124171 (43) 공개일자 2013년11월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 10/02</i> (2006.01) <i>C08F 110/02</i> (2006.01) <i>C08F 4/64</i> (2006.01) <i>C08F 4/659</i> (2006.01)		(71) 출원인 티코나 게엠베하 독일 65843 슐츠바흐(타우누스) 암 유니시스-파크 1
(21) 출원번호 10-2012-7033704	(22) 출원일자(국제) 2011년07월01일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 로버트 도미니크 독일 46537 딘스라켄 시빌렌베그 19
(85) 번역문제출일자 2012년12월24일	(86) 국제출원번호 PCT/IB2011/002283	후펜 율리아 독일 47495 라인베르그 발라허 스트라쎄 54 (뒷면에 계속)
(87) 국제공개번호 WO 2012/004680 국제공개일자 2012년01월12일	(30) 우선권주장 61/361,703 2010년07월06일 미국(US)	(74) 대리인 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **고 분자량 폴리에틸렌의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 고 분자량 폴리에틸렌 제조 방법에 관한 것으로, 에틸렌은 약 20℃ 내지 90℃ 미만의 온도 및 약 4bar 내지 약 40bar의 압력을 포함하는 중합 조건 하에 페놀레이트 에터 리간드의 4족 금속 착물을 포함하는 촉매 조성물의 슬러리와 접촉된다.

(72) 발명자

뤼드케 케르스틴

독일 04416 마르크클리베르그 오이에르바크스 호프
10 이

린커 브존

독일 46569 훈세 암 티에펜 스테그 27

엘러스 엔스

독일 46499 함민켈른 크룸머 베그 18

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌을 페놀레이트 에터 리간드의 4족 금속 착물을 포함하는 촉매 조성물의 슬러리와 중합 조건 하에 접촉시키는 단계를 포함하는 고 분자량 폴리에틸렌의 제조 방법으로서, 상기 중합 조건은 약 20℃ 내지 90℃ 미만의 온도 및 4bar 내지 40bar의 압력을 포함하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

중합 조건이 50℃ 내지 85℃의 온도를 포함하는 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

중합 조건이 4bar 내지 20bar의 압력을 포함하는 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

4족 금속 착물이 미립자 지지체 상에 배치되는 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

미립자 지지체가 58 μm 미만, 바람직하게는 50 μm 미만, 보다 바람직하게는 30 μm 미만, 가장 바람직하게는 4 내지 20 μm 의 평균 입자 크기인 d50을 갖는 방법.

청구항 6

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서,

미립자 지지체가 0.6 미만의 전체 범위(span)($\log_{10}(d_{90}/d_{10})$)를 갖는 방법.

청구항 7

청구항 4 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

미립자 지지체가 무기 산화물, 바람직하게는 실리카를 포함하는 방법.

청구항 8

청구항 4 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

지지체 입자가 실질적으로 구형인 방법.

청구항 9

청구항 4 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

4족 금속 착물이 지지체 상에 침착되기 전에 지지체 입자가 유기 알루미늄 화합물로 처리되는 방법.

청구항 10

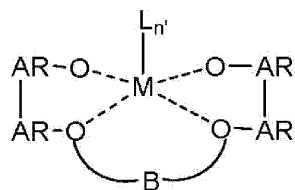
청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

4족 금속 착물이 비스(페놀레이트) 에터 리간드의 착물인 방법.

청구항 11

4족 금속 착물이 하기 화학식 V의 구조를 갖는 방법:

화학식 V



상기 식에서,

산소(O)로부터 M으로의 2개 이상의 결합은 공유 결합이고, 다른 결합은 배위 결합이고;

AR은 다른 AR 기와 동일하거나 상이할 수 있는 방향족 기이되, AR은 각각 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 및 선택적으로 치환된 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

B는 수소 원자 이외에 3 내지 50개의 원자를 갖는 가교 기이되, 선택적으로 치환된 2가 하이드로카빌 및 선택적으로 치환된 2가 헤테로원자-함유 하이드로카빌로 이루어진 군으로부터 선택되고;

M은 Hf 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이고;

L은 각각 독립적으로 M과 공유 결합, 배위 결합 또는 이온 결합을 형성하는 잔기이고;

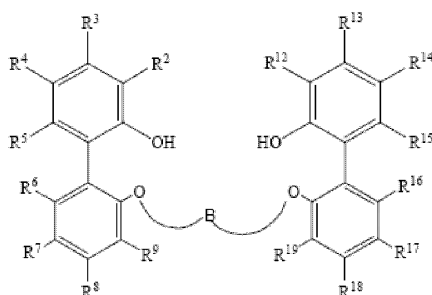
n'는 1, 2, 3 또는 4이다.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

페놀레이트 에터 리간드가 하기 화학식 II의 구조를 갖는 방법:

화학식 II



상기 식에서,

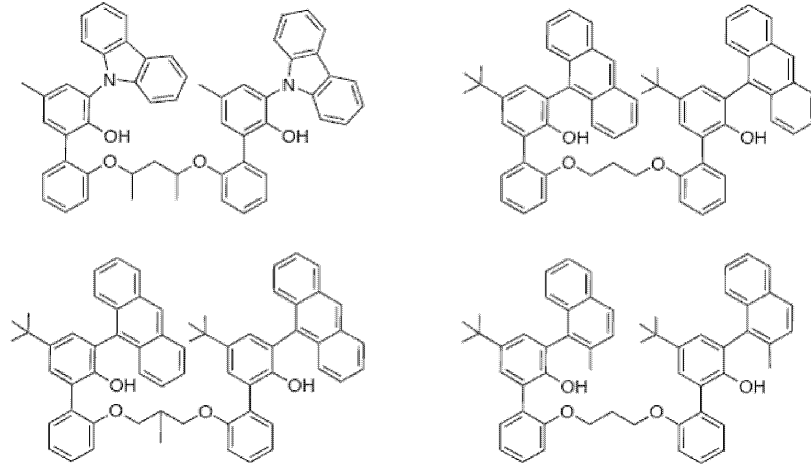
R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ 및 R¹⁹는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 및 선택적으로 치환된 하이드로카빌, 헤테로원자-함유 하이드로카빌, 알콕시, 아릴옥시, 실릴, 보릴, 포스피노, 아미노, 알킬티오, 아릴티오, 나이트로 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되되; 선택적으로 2개 이상의 R 기는 조합되어 고리 구조, 예를 들어 단일 고리 또는 다중 고리 구조를 형성할 수 있고, 상기 고리 구조는 고리내에 수소 원자 이외에 3 내지 12개의 원자를 갖고;

B는 수소 원자 이외에 3 내지 50개의 원자를 갖는 가교 기이되, 선택적으로 치환된 2가 하이드로카빌 및 선택적으로 치환된 2가 헤테로원자-함유 하이드로카빌로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

페놀레이트 에터 리간드가 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법:



청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

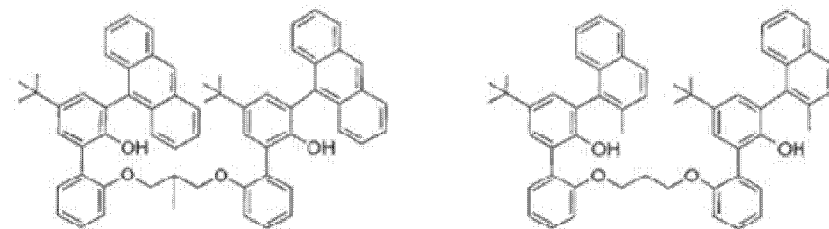
4족 금속이 지르코늄인 방법.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 고 분자량 폴리에틸렌 분말.

청구항 16

하기 화학식을 갖는 물질의 조성물:



청구항 17

4족 금속 화합물, 예를 들어 지르코늄 또는 하프늄 화합물, 및 청구항 16의 조성물을 포함하는 리간드의 착물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고 분자량 폴리에틸렌의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 용어 "고 분자량 폴리에틸렌"은 ASTM 4020에 의해 측정되었을 때 $3 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 이상의 분자량을 갖는 폴리에틸렌을 정의하는데 일반적으로 사용되고, 본원에 사용된 바와 같이 초고 분자량 폴리에틸렌 또는 VHMWPE(일반적으로 ASTM 4020에 의해 측정되었을 때 $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 이상 및 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 미만의 분자량을 갖는 폴리에틸렌으로서 특징지어진다) 및 극초고 분자량 폴리에틸렌 또는 UHMWPE(일반적으로 ASTM 4020에 의해 측정되었을 때 $3 \times$

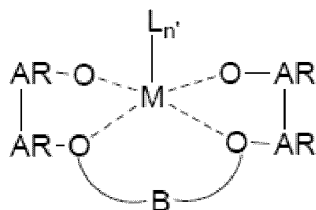
10^6 g/mol 이상의 분자량을 갖는 폴리에틸렌으로서 특징지어진다)를 포함하는 것으로 의도된다.

- [0003] 고 분자량 폴리에틸렌은 연마 내성, 표면 윤활성, 화학적 내성 및 충격 강도의 독특한 조합을 갖는 중요한 엔지니어링 플라스틱이다. 따라서, 고체 압축 성형된 형태에서, 이러한 물질은, 예를 들어 기계 부품, 라이닝, 펜더 및 정형외과 이식물에서 용도를 발견한다. 소결된 다공성 형태에서, 이들은, 예를 들어 필터, 에어레이터(aerator) 및 펜 nib(pen nib)에서 용도를 발견한다.
- [0004] 현재, 고 분자량 폴리에틸렌은 일반적으로 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매를 사용하여 제조된다(예를 들어, 유럽특허 제186995호, 독일특허 제3833445호, 유럽특허 제575840호 및 미국특허 제6,559,249호 참고). 그러나, 이러한 촉매는 제조될 수 있는 중합체의 분자량 및 분자량 분포에 관한 특정 제한을 갖는다. 따라서, 고 분자량 폴리에틸렌을 제조하기 위한 다른 촉매 시스템을 개발하는데 상당한 관심이 존재한다.
- [0005] 올레핀 중합을 위한 다른 공지된 촉매는 단일 부위 촉매이다. 기술의 현 상태에 따라서, 고 분자량 폴리에틸렌은 예외적인 경우에서만 경제적으로 불리한 조건하에 이러한 촉매에 의해 제조된다. 따라서, 이중의 강제된 기하구조의 촉매를 사용하여 고 분자량 폴리에틸렌은 단지 중간 활성 및 증가된 장쇄 분자를 갖도록 제조되고, 이는 감소된 경도 및 연마 특성을 야기할 수 있다. 소위 페녹시-이민 촉매를 사용하여, 고 분자량 폴리에틸렌은 단지 경제적으로 불리한 온도 수준에서 낮은 활성으로 수득된다. 이러한 메탈로센 촉매 및 다른 메탈로센 촉매의 예는 국제특허출원공개 제97/19959호, 제01/55231호, 문헌[Adv. Synth. Catal 2002, 344, 477-493], 유럽특허 제0798306호 및 제0643078호에 기술된다.
- [0006] 고 분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)을 제조하기에 잠재적으로 유용한 하나의 다른 촉매 시스템은 비스(페놀레이트) 에터 리간드의 4족 금속 착물, 예를 들어 국제특허출원공개 제2003/091262호 및 제2005/108406호(이의 전체 개시내용은 본원에 참고로서 혼입됨)에 개시된 것들을 포함한다. 그러나, 연구는, 비록 이러한 시스템이 지글러-나타 촉매에 의해서는 달성할 수 없는 분자량을 갖는 UHMWPE의 슬러리 상 중합에 효과적인 촉매를 제공하지만, 만족스러운 촉매 활성을 달성하는 것은 놀랍게도 좁게 정의된 한계 내에 가공 압력 및 온도를 유지시키는 것에 의존한다.
- [0007] 미국특허출원공개 제2008/0051537호는 1) 고체 미립자 고 표면적의 표면 개질된 무기 산화물 화합물을 포함하는 기재, 2) 비스(페놀레이트) 에터 리간드의 4족 금속 착물; 및 선택적으로 3) 금속 착물을 위한 활성화 조촉매를 포함하는 지지된 이중 촉매 조성물을 개시한다. 상기 촉매 조성물은 프로필렌, 2-메틸-4-부텐, 및 에틸렌과 하나 이상의 C_{3-8} α -올레핀, 특히 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 2-메틸-4-부텐 또는 1-옥텐의 혼합물의 제조에 유용한 것으로 여겨진다.

발명의 내용

- [0008] 하나의 양상에서, 본 발명은 에틸렌을 중합 조건 하에서 페놀레이트 에터 리간드의 4족 금속 착물을 포함하는 촉매 조성물의 슬러리와 접촉시키는 단계를 포함하는 고 분자량 폴리에틸렌의 제조 방법에 관한 것이고, 이 때 중합 조건은 약 20°C 내지 90°C 미만의 온도 및 약 4bar 내지 약 40bar의 압력을 포함한다.
- [0009] 적절하게는, 중합 조건은 약 50°C 내지 약 85°C의 온도 및 약 4bar 내지 약 20bar의 압력을 포함한다.
- [0010] 적절하게는, 4족 금속 착물은 미립자 지지체 상에 침착된다. 일반적으로 미립자 지지체는 58 μ m 미만, 예를 들어 50 μ m 미만, 예를 들어 약 4 내지 약 20 μ m의 평균 입자 크기(d50)를 갖는다. 하나의 양태에서, 미립자 지지체는 무기 산화물, 예를 들어 실리카를 포함한다.
- [0011] 적절하게는, 4족 금속 착물은 비스(페놀레이트) 에터 리간드의 착물이고, 예를 들어 리간드는 하기 화학식으로 나타낸다:

[0012] [화학식 V]



[0013]

[0014] 상기 식에서,

[0015] 산소(O)로부터 M으로의 2개 이상의 결합은 공유 결합이고, 다른 결합은 배위 결합이고;

[0016] AR은 다른 AR 기와 동일하거나 상이할 수 있는 방향족 기이되, AR은 각각 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 및 선택적으로 치환된 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0017] B는 수소 원자 이외에 3 내지 50개의 원자를 갖는 가교 기이되, 선택적으로 치환된 2가 하이드로카빌 및 선택적으로 치환된 2가 헤테로원자-함유 하이드로카빌로 이루어진 군으로부터 선택되고;

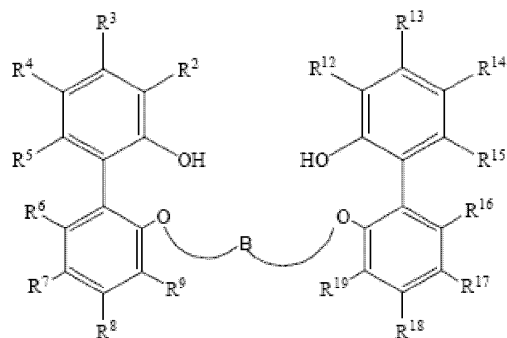
[0018] M은 Hf 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이고;

[0019] L은 각각 독립적으로 M과 공유 결합, 배위 결합 또는 이온 결합을 형성하는 잔기이고;

[0020] n'는 1, 2, 3 또는 4이다.

[0021] 하나의 양태에서, 비스(페놀레이트) 에터 리간드는 하기 화학식으로 나타낸다:

[0022] [화학식 II]



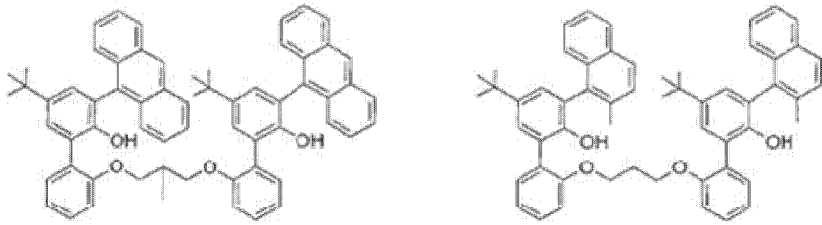
[0023]

[0024] 상기 식에서,

[0025] R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ 및 R¹⁹는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 및 선택적으로 치환된 하이드로카빌, 헤테로원자-함유 하이드로카빌, 알콕시, 아릴옥시, 실릴, 보릴, 포스피노, 아미노, 알킬티오, 아릴티오, 나이트로 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되되; 선택적으로 2개 이상의 R 기는 조합되어 고리 구조, 예를 들어 단일 고리 또는 다중 고리 구조를 형성할 수 있고, 상기 고리 구조는 고리내에 수소 원자 이외에 3 내지 12개의 원자를 갖고;

[0026] B는 수소 원자 이외에 3 내지 50개의 원자를 갖는 가교 기이되, 선택적으로 치환된 2가 하이드로카빌 및 선택적으로 치환된 2가 헤테로원자-함유 하이드로카빌로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0027] 추가 양상에서, 본 발명은 하기 화학식 중 하나를 갖는 물질의 조성물 및 올레핀, 특히 에틸렌을 중합하기 위한 촉매 조성물에 유용한 4족 금속 착물을 제조하는데 있어 리간드로서의 그 용도에 관한 것이다:



[0028]

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

활성 성분으로서, 페놀레이트 에터 리간드의 4족 금속 착물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에 ASTM 4020에 의해 측정되었을 때 $3 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 이상의 분자량을 갖는 폴리에틸렌의 제조 방법이 본원에 기술된다. 본 발명의 방법에서 방법의 온도 및 압력은 가공을 수월하게 하는데 필요한, 자유롭게 유동하는 분말의 형태로 중합된 생성물을 제조하면서 촉매 활성을 최대화하기 위해 조절된다.

[0030]

정의

[0031]

본원에 사용된 어구 "화학식에 의해 특징지어지는"은 제한적인 의미가 아니고, "포함하는"이 통상적으로 사용되는 방식과 동일한 방식으로 사용된다. 용어 "독립적으로 선택되는"은 해당 기, 예컨대 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 가 동일하거나 상이할 수 있음(예컨대, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 가 모두 치환된 알킬일 수 있거나, R^1 및 R^2 가 치환된 알킬이고 R^3 이 아릴 등일 수 있다)을 나타내기 위하여 본원에 사용된다. 단수의 사용은 복수의 사용을 포함하고, 반대도 마찬가지이다(예컨대, 하나의 핵산 용매는 핵산들을 포함한다). 명명된 R 기는 일반적으로 그러한 명칭을 갖는 R 기에 상응하는 것으로서 당해 분야에 인식되는 구조를 갖는다. 용어 "화합물" 및 "착물"은 일반적으로 본원에서 상호교환적으로 사용되지만, 당업자는 착물로서 특정 화합물을 인식할 수 있고, 반대도 마찬가지이다. 설명의 목적을 위해서, 대표적인 특정 기가 본원에 정의된다. 이러한 정의는 당업자에게 공지된 정의를 배제하지 않고 보충하고 설명할 의도이다.

[0032]

"선택적인" 또는 "선택적으로"는 이어서 기술되는 사건 또는 상황이 발생하거나 발생하지 않을 수 있음을 의미하고, 이러한 기술은 상기 사건 또는 상황이 발생하는 경우 및 발생하지 않는 경우를 포함한다. 예를 들어, 어구 "선택적으로 치환된 하이드로카빌"은 하이드로카빌 잔기가 치환되거나 치환되지 않을 수 있음을 의미하고, 이러한 기술은 비치환된 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 둘다를 포함한다.

[0033]

본원에 사용된 용어 "알킬"은 필수적이지는 않지만 전형적으로 1 내지 약 50개의 탄소 원자를 함유하는 분지되거나 비분지된 포화 탄화수소 기, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 옥틸, 데실 등, 및 사이클로알킬 기, 예컨대 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등을 지칭한다. 필수적이지는 않지만 일반적으로, 본원에서 알킬 기는 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. "치환된 알킬"은 하나 이상의 치환기(예컨대, 벤질 또는 클로로메틸)로 치환된 알킬을 지칭하고, 용어 "헤테로원자-함유 알킬" 및 "헤테로알킬"은 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 대체된 알킬을 지칭한다(예컨대, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 은 헤테로알킬의 예이다).

[0034]

본원에 사용된 용어 "알켄일"은 필수적이지는 않지만 전형적으로 2 내지 약 50개의 탄소 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 분지되거나 비분지된 탄화수소 기, 예컨대 에틸, n-프로펜일, 이소프로펜일, n-부틸, 이소부틸, 옥틸, 데킬 등을 지칭한다. 필수적이지는 않지만 일반적으로, 본원에서 알켄일 기는 2 내지 약 20개의 탄소 원자를 함유한다. "치환된 알켄일"은 하나 이상의 치환기로 치환된 알켄일이고, 용어 "헤테로원자-함유 알켄일" 및 "헤테로알켄일"은 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 대체된 알켄일을 지칭한다.

[0035]

본원에 사용된 용어 "알킨일"은 필수적이지는 않지만 전형적으로 2 내지 약 50개의 탄소 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 함유하는 분지되거나 비분지된 탄화수소 기, 예컨대 에틸, n-프로핀일, 이소프로핀일, n-부틸, 이소부틸, 옥틸, 데킬 등을 지칭한다. 필수적이지는 않지만 일반적으로, 본원에서 알킨일 기는 2 내지 약 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다. "치환된 알킨일"은 하나 이상의 치환기로 치환된 알킨일을 지칭하고, 용어 "헤테로원자-함유 알킨일" 및 "헤테로알킨일"은 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 대체된 알킨일을 지

칭한다.

- [0036] 용어 "방향족"은 고리 주위의 여러개의 결합을 가로질러 본질적으로 비편재된 불포화를 포함하는 이의 통상적인 의미로 사용된다. 본원에 사용된 용어 "아릴"은 방향족 고리를 함유하는 기를 지칭한다. 본원에서 아릴 기는 단일 방향족 고리 또는, 함께 융합되거나 공유 결합되거나 메틸렌 또는 에틸렌 잔기와 같은 공통 기에 연결된 다중 방향족 고리를 함유하는 기를 포함한다. 더욱 구체적인 아릴 기는 하나의 방향족 고리 또는 2 또는 3개의 융합되거나 연결된 방향족 고리, 예컨대, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 안트라센일 또는 펜안트렌일을 함유한다. 특정 양태에서, 아릴 치환기는 수소 이외에 1 내지 약 200의 원자, 전형적으로 수소 이외에 1 내지 약 50개의 원자, 특히 수소 이외에 1 내지 약 20개의 원자를 포함한다. 본원의 일부 양태에서, 다중-고리 잔기가 치환기이고, 이러한 양태에서 다중-고리 잔기가 적절한 원자에 부착될 수 있다. 예를 들어, "나프틸"은 1-나프틸 또는 2-나프틸일 수 있고; "안트라센일"은 1-안트라센일, 2-안트라센일 또는 9-안트라센일일 수 있고; "펜안트렌일"은 1-펜안트렌일, 2-펜안트렌일, 3-펜안트렌일, 4-펜안트렌일 또는 9-펜안트렌일일 수 있다.
- [0037] 본원에 사용된 용어 "알콕시"는 단일 말단 에터 연결기를 통해 결합된 알킬 기를 의도하고; 즉 "알콕시" 기는 알킬이 상기 정의된 바와 같은 -O-알킬로서 나타낼 수 있다. 용어 "아릴옥시"는 유사한 방식으로 사용되고, 하기 정의된 아릴을 갖는 -O-아릴로서 나타낼 수 있다. 용어 "하이드록시"는 -OH를 지칭한다.
- [0038] 유사하게, 본원에 사용된 용어 "알킬티오"는 단일 말단 티오에터 연결기를 통해 결합된 알킬 기를 의도하고; 즉, "알킬티오" 기는 알킬이 상기 정의된 바와 같은 -S-알킬로서 나타낼 수 있다. 용어 "아릴티오"가 유사하게 사용되고, 하기 정의된 아릴을 갖는 -S-아릴로서 나타낼 수 있다. 용어 "머캅토"는 -SH를 지칭한다.
- [0039] 용어 "알렌일"은 화학식 $-CH=CH_2$ 를 갖는 분자 단편을 지칭하기 위한 통상적인 의미로 본원에서 사용된다. "알렌일" 기는 하나 이상의 비-수소 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0040] 본원에 사용된 용어 "아릴"은 달리 특정되지 않는 한 단일 방향족 고리 또는, 함께 융합되거나 공유 결합되거나 메틸렌 또는 에틸렌 잔기와 같은 공통 기에 연결된 다중 방향족 고리를 함유하는 방향족 치환기를 지칭한다. 더욱 구체적인 아릴 기는 하나의 방향족 고리 또는 2 또는 3개의 융합되거나 연결된 방향족 고리, 예컨대, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 안트라센일, 펜안트렌일 등을 함유한다. 특정 양태에서, 아릴 치환기는 1 내지 약 200의 탄소 원자, 전형적으로 1 내지 약 50개의 탄소 원자, 특히 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는다. "치환된 아릴"은 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴 잔기(예컨대, 톨릴, 메시틸 및 퍼플루오로페닐)를 지칭하고, 용어 "헤테로원자-함유 아릴" 및 "헤테로아릴"은 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 대체된 아릴(예컨대, 티오펜, 피리딘, 피라진, 이속사졸, 피라졸, 피롤, 푸란, 티아졸, 옥사졸, 이미다졸, 이소티아졸, 옥사다리아졸, 트리아아졸 등과 같은 고리, 또는 이러한 고리의 벤조-융합된 유사체, 예컨대 인돌, 카바졸, 벤조푸란, 벤조티오펜 등이 용어 "헤테로아릴"에 포함된다)을 지칭한다. 본원의 일부 양태에서, 다중-고리 잔기는 치환기이고, 이러한 양태에서, 상기 다중-고리 잔기 적절한 원자에 부착될 수 있다. 예를 들어, "나프틸"은 1-나프틸 또는 2-나프틸일 수 있고; "안트라센일"은 1-안트라센일, 2-안트라센일 또는 9-안트라센일일 수 있고; "펜안트렌일"은 1-펜안트렌일, 2-펜안트렌일, 3-펜안트렌일, 4-펜안트렌일 또는 9-펜안트렌일일 수 있다.
- [0041] 용어 "할로" 및 "할로겐"은 클로로, 브로모, 플루오로 또는 요오도 치환기를 지칭하는 통상적인 의미로 사용된다.
- [0042] 용어 "헤테로사이클" 및 "헤테로사이클릭"은 고리내의 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자, 즉 탄소가 아닌 원자, 예컨대 질소, 산소, 황, 인, 붕소 또는 규소로 대체된, 하기 정의된 바와 같은 헤테로아릴 기를 비롯한, 고리-융합된 시스템을 포함하는 사이클릭 라디칼을 지칭한다. 헤테로사이클 및 헤테로사이클릭 기는 하기 정의된 헤테로아릴 기를 비롯한 포화 및 불포화 잔기를 포함한다. 헤테로사이클의 구체적인 예는 피롤리딘, 피롤린, 푸란, 테트라하이드로푸란, 티오펜, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 인돌 등, 및 이들의 임의의 이성질체를 포함한다. 추가의 헤테로사이클은, 예를 들어 문헌[Alan R. Katritzky, Handbook of Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, 1985] 및 문헌[Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A.R. Katritzky et al., eds, Elsevier, 2d. ed., 1996]에 기술되어 있다. 용어 "메탈로사이클"은 고리내의 하나 이상의 헤테로원자가 금속인 헤테로사이클을 지칭한다.
- [0043] 용어 "헤테로아릴"은 방향족 고리내에 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴 라디칼을 지칭한다. 구체적인 헤테로아릴 기는 티오펜, 피리딘, 피라진, 이속사졸, 피라졸, 피롤, 푸란, 티아졸, 옥사졸, 이미다졸, 이소티아졸, 옥사다리아졸, 트리아아졸, 및 이들 고리의 벤조-융합된 유사체, 예컨대 인돌, 카바졸, 벤조푸란, 벤조티오펜 등과 같은 헤테로방향족 고리를 함유하는 기를 포함한다.

- [0044] 더욱 일반적으로, 수식어 "헤테로" 또는 "헤테로원자-함유", 및 "헤테로알킬" 또는 "헤테로원자-함유 하이드로카빌 기"는 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 대체된 분자 또는 분자 단편을 지칭한다. 따라서, 예를 들어, 용어 "헤테로알킬"은 헤테로원자를 함유하는 알킬 치환기를 지칭한다. 용어 "헤테로원자-함유"는 일련의 가능성 있는 헤테로원자-함유 기를 소개하고, 이러한 용어를 이러한 군의 모든 구성원에게 적용할 의도이다. 즉, 어구 "헤테로원자-함유 알킬, 알켄일 및 알킨일"은 "헤테로원자-함유 알킬, 헤테로원자-함유 알켄일 및 헤테로원자-함유 알킨일"로서 해석된다.
- [0045] "하이드로카빌"은 1 내지 약 50개의 탄소 원자, 구체적으로 1 내지 약 24개의 탄소 원자, 가장 구체적으로 1 내지 약 16개의 탄소 원자를 함유하는 하이드로카빌 라디칼, 예컨대 분지되거나 비분지된 포화 또는 불포화 중, 예컨대 알킬 기, 알켄일 기, 아릴 기 등을 지칭한다. 용어 "저급 하이드로카빌"은 1 내지 6개의 탄소 원자, 구체적으로 1 내지 4개의 탄소 원자로 이루어진 하이드로카빌 기를 의도한다.
- [0046] 상기 정의중 일부에서 시사된 바와 같이, "치환된 하이드로카빌", "치환된 아릴", "치환된 알킬" 등에서 "치환된"은 하이드로카빌, 알킬, 아릴 또는 다른 잔기에서, 탄소 원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 하나 이상의 치환기, 예컨대 하이드록시, 알콕시, 알킬티오, 포스포노, 아미노, 할로, 실릴 등으로 대체됨을 의미한다. 용어 "치환된"이 일련의 가능성이 있는 치환된 기 앞에 나타나는 경우, 이러한 용어를 이러한 군의 모든 구성원에게 적용할 의도이다. 즉, 어구 "치환된 알킬, 알켄일 및 알킨일"은 "치환된 알킬, 치환된 알켄일 및 치환된 알킨일"로서 해석된다. 유사하게, "선택적으로 치환된 알킬, 알켄일 및 알킨일"은 "선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 알켄일 및 선택적으로 치환된 알킨일"로서 해석된다.
- [0047] 용어 "포화된"은 에틸, 사이클로헥실, 피롤리딘일 등과 같이 라디칼 기의 원자 사이에 이중 및 삼중 결합이 없음을 지칭한다. 용어 "불포화된"은 비닐, 알릴, 아세틸라이드, 옥사졸린일, 사이클로헥센일, 아세틸 등과 같이 라디칼 기의 원자 사이에 하나 이상의 이중 및 삼중 결합이 존재함을 지칭하고, 구체적으로 알켄일 및 알킨일 기, 및 하기 정의된 아릴 및 헤테로아릴 기에서와 같이 이중 결합이 비편재된 기를 포함한다.
- [0048] "2가 하이드로카빌", "2가 알킬", "2가 아릴" 등에서 "2가"는 하이드로카빌, 알킬, 아릴 또는 다른 잔기가 공유 결합인 2개의 결합 지점을 갖는 원자, 분자 또는 잔기에 대해 2개의 지점에서 결합됨을 의미한다.
- [0049] 본원에 사용된 용어 "실릴"은 $-SiZ^1Z^2Z^3$ 라디칼을 지칭하고, 이때 Z^1 , Z^2 및 Z^3 은 각각 독립적으로 수소, 및 선택적으로 치환된 알킬, 알켄일, 알킨일, 헤테로원자-함유 알킬, 헤테로원자-함유 알켄일, 헤테로원자-함유 알킨일, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0050] 본원에 사용된 용어 "보릴"은 $-BZ^1Z^2$ 기를 지칭하고, 이때 Z^1 및 Z^2 는 각각 상기 정의된 바와 같다. 본원에 사용된 용어 "포스포노"는 기 $-PZ^1Z^2$ 를 지칭하고, 이때 Z^1 및 Z^2 는 각각 상기 정의된 바와 같다. 본원에 사용된 용어 "포스핀"은 기 $-PZ^1Z^2Z^3$ 을 지칭하고, 이때 Z^1 , Z^2 및 Z^3 은 각각 상기 정의된 바와 같다. 용어 "아미노"는 기 $-NZ^1Z^2$ 를 지칭하기 위해 본원에서 사용되고, 이때 Z^1 및 Z^2 는 각각 상기 정의된 바와 같다. 용어 "아민"은 기 $-NZ^1Z^2Z^3$ 을 지칭하기 위하여 본원에서 사용되고, 이때 Z^1 , Z^2 및 Z^3 은 각각 상기 정의된 바와 같다.
- [0051] 본원에 사용된 다른 약어는 다음과 같다: "iPr" = 이소프로필; "tBu" = tert-부틸; "Me" = 메틸; "Et" = 에틸; "Ph" = 페닐; "Mes" = 메시틸(2,4,6-트라이메틸 페닐); "TFA" = 트라이플루오로아세트산; "THF" = 테트라하이드로퓨란; "Np" = 나프틸; "Cbz" = 카바졸릴; "Ant" = 안트라센일; 및 "H8-Ant" = 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로안트라센일; "Bn" = 벤질; "Ac" = CH_3CO ; "EA" = 에틸 아세트산; "Ts" = 토실(동의어로는, 파라톨루엔설폰일); "THP" = 테트라하이드로피란; "dppf" = 1,1'-비스(다이페닐포스포노)페로센; "MOM" = 메톡시메틸.
- [0052] "폴리에틸렌"은 90% 에틸렌-유도된 단위, 95% 에틸렌-유도된 단위, 또는 100% 에틸렌-유도된 단위로 제조된 중합체를 의미한다. 따라서, 폴리에틸렌은 단독중합체, 또는 다른 단량체 단위를 갖는 공중합체, 예컨대 삼원중합체일 수 있다. 본원에 기술된 폴리에틸렌은, 예를 들어 하나 이상의 다른 올레핀 및/또는 공단량체를 포함한다. 올레핀은, 예를 들어, 하나의 양태에서, 3 내지 16개의 탄소 원자, 다른 양태에서, 3 내지 12개의 탄소 원자, 다른 양태에서, 4 내지 10개의 탄소 원자, 또 다른 양태에서, 4 내지 8개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 예시적인 공단량체는 비제한적으로 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 4-메틸펜트-1-엔, 1-데켄, 1-도데켄, 1-헥사데켄 등을 포함한다. 폴리엔 공단량체, 예컨대 1,3-헥사다이엔, 1,4-헥사다이엔, 사이클로펜타다이엔, 다이사이클로펜타다이엔, 4-비닐사이클로헥스-1-엔, 1,5-사이클로옥타다이엔, 5-비닐리덴-2-노보

넨 및 5-비닐-2-노보넨이 또한 본원에 이용가능하다. 다른 양태는 에타크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0053] "고 분자량 폴리에틸렌"은 약 $3 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 조성물을 지칭하고, 본원에 사용된 바와 같이, 초고 분자량 폴리에틸렌 및 극초고 분자량 폴리에틸렌을 포함하는 것으로 의도된다. 본원의 목적을 위하여, 본원에 언급된 분자량은 마르골리스(Margolies) 방정식에 따라 측정된다("마르골리스 분자량").

[0054] "초고 분자량 폴리에틸렌"은 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 미만 및 약 $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 초과와 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 조성물을 지칭한다. 일부 양태에서, 초고 분자량 폴리에틸렌 조성물의 분자량은 약 $2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 미만이다.

[0055] "극초고 분자량 폴리에틸렌"은 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 조성물을 지칭한다. 일부 양태에서, 극초고 분자량 폴리에틸렌 조성물의 분자량은 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $30 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $20 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $10 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 또는 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $6 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 이다.

[0056] 용어 "쌍봉형(bimodal)"은 "쌍봉형 분자량 분포"를 갖는 중합체 또는 중합체 조성물, 예컨대 폴리에틸렌을 지칭한다. "쌍봉형" 조성물은 하나 이상의 확인가능한 고 분자량을 갖는 폴리에틸렌 성분 및 하나 이상의 확인가능한 저 분자량을 갖는 폴리에틸렌 성분, 예컨대, SEC 곡선(GPC 크로마토그램)상의 2개의 별개 피크를 포함할 수 있다. 2개 초과와 상이한 분자량 분포 피크를 갖는 물질은, 비록 이러한 물질이 또한 "다봉형(multimodal)" 조성물, 예컨대, 삼봉형 또는 심지어 사봉형 조성물 등으로 지칭될 수 있을지라도, "쌍봉형"으로서 간주된다.

[0057] "넓은 분자량 분포"에서 용어 "넓은"은 폴리에틸렌 조성물이 SEC 곡선(GPC 크로마토그램)상의 2개의 별개 피크를 갖지 않고 오히려 개별 성분 피크보다 넓은 단일 피크를 갖는 고 분자량 성분 및 저 분자량 성분의 배합물로 이루어진 경우를 포함한다.

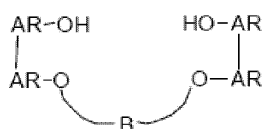
[0058] "극초고 분자량 폴리에틸렌 성분"은 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 쌍봉형(또는 다봉형) 조성물중 폴리에틸렌 성분을 지칭한다. 일부 양태에서, 극초고 분자량 폴리에틸렌 성분은 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $20 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $15 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $10 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 또는 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $6 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 의 중량 평균 분자량을 갖는다. 조성물이 2개 초과와 성분, 예컨대, 삼봉형 조성물을 포함하는 경우, 다봉형 조성물은 하나 초과와 극초고 분자량 성분을 가질 수 있다.

[0059] "초고 분자량 폴리에틸렌 성분"은 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 미만(예컨대, 약 $2.75 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 약 $2.5 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 약 $2.25 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 또는 약 $2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 미만) 및 약 $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 초과(예컨대, 약 $1.5 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 또는 약 $2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 초과)의 중량 평균 분자량을 갖는 쌍봉형(또는 다봉형) 조성물중 폴리에틸렌 성분을 지칭한다.

[0060] 리간드

[0061] 본 발명의 방법에 사용되는 촉매에 사용되는 리간드는 일반적으로 페놀레이트 에터 리간드, 더욱 구체적으로 비스(페놀레이트) 에터 리간드로서 정의될 수 있다. 예를 들어, 사용하기 적합한 리간드는 하기 화학식 I에 의해 특징지어질 수 있다:

[0062] [화학식 I]

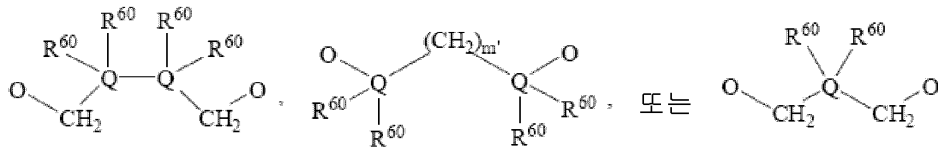


[0063]

[0064] 상기 식에서,

- [0065] 각각의 리간드는 금속 원자, 금속 전구체 또는 염기와 결합 반응에서 제거할 수 있는 2개 이상의 수소 원자를 갖고;
- [0066] AR은 다른 AR 기와 동일하거나 상이할 수 있는 방향족 기이되, 일반적으로, AR은 각각 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 및 선택적으로 치환된 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0067] B는 3 내지 50개의 원자(수소 원자는 계수하지 않음)를 갖는 가교 기이다.
- [0068] 하나의 바람직한 양태에서, B는 약 3 내지 약 20개의 탄소 원자(수소 원자를 포함하지 않음)의 가교이다.
- [0069] 일반적으로, "상부 방향족 고리"는 하이드록실이 이에 결합되거나 이의 일부인 고리이다. 유사하게, "하부 방향족 고리"는 산소가 이에 결합되거나 이의 일부인 고리이다. 일부 양태에서, AR-AR(즉, 하나의 상부 방향족 고리 및 상응하는 이의 하부 방향족 고리로부터 형성된 구조)은 바이아릴 중, 더욱 구체적으로 바이페닐이다.
- [0070] 일부 양태에서, 가교 기 B는 선택적으로 치환될 수 있는 2가 하이드로카빌 및 2가 헤테로원자-함유 하이드로카빌(예를 들어, 약 3 내지 약 20개의 탄소 원자를 포함함)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 구체적인 양태에서, B는 선택적으로 치환된 2가 알킬, 알켄일, 알킨일, 헤테로알킬, 헤테로알켄일, 헤테로알킨일, 아릴, 헤테로아릴 및 실릴로 이루어진 군으로부터 선택된다. 임의의 이러한 양태에서, 가교 기는 하나 이상의 선택적으로 치환된 하이드로카빌 또는 선택적으로 치환된 헤테로원자-함유 하이드로카빌 기, 예컨대 선택적으로 치환된 알킬, 알켄일, 알킨일, 헤테로알킬, 헤테로알켄일, 헤테로알킨일, 아릴 또는 헤테로아릴로 치환될 수 있다. 화학식 I에서 가교 기 B와 산소 원자 사이의 결합 외에 이러한 치환이 존재함에 유의하여야 한다. 2개 이상의 하이드로카빌 또는 헤테로원자-함유 하이드로카빌 기는 고리 구조내에 3 내지 50개의 원자(수소 원자는 계수하지 않음)를 갖는 고리 구조로 접합될 수 있다. 가교 기가 하나 이상의 고리 구조를 포함하는 일부 양태에서, 산소 원자로부터 연장하는 가교 원자의 하나 초과를 확인하는 것이 가능할 수 있고, 이러한 경우에, "가교"를 산소 원자 사이의 연결의 최단 경로로서, "치환기"를 가교내의 원자에 결합된 기로서 정의하는 것이 편리할 수 있다. 연결의 동등하게 짧은 경로인 2개의 대안이 존재하는 경우, 가교는 각각의 경로에 따라 정의될 수 있다.
- [0071] 또 다른 양태에서, B는 화학식 $-(Q(R^{40}_{2-z}))_z-$ 로 표시될 수 있고, 이때 Q는 각각 독립적으로 탄소 또는 규소일 수 있고, R^{40} 은 각각 독립적으로 수소, 선택적으로 치환된 하이드로카빌 및 선택적으로 치환된 헤테로원자-함유 하이드로카빌로 이루어진 군으로부터 선택된다. 2개 이상의 R^{40} 기는 고리 구조내에 3 내지 50개의 원자(수소 원자는 계수하지 않음)를 갖는 고리 구조로 접합될 수 있다. 이러한 양태에서, z'는 1 내지 10, 더욱 구체적으로 1 내지 5, 더욱 더 구체적으로 2 내지 5의 정수이고, z"는 0, 1 또는 2이다. 예를 들어, z"가 2인 경우, 어떠한 R^{40} 기도 Q와 연결되지 않고, 이는 하나의 Q가 제 2 Q에 다중 결합된 경우를 가능하게 한다. 더욱 구체적인 양태에서, R^{40} 은 수소, 할로젠, 및 선택적으로 치환된 알킬, 알켄일, 알킨일, 헤테로알킬, 헤테로알켄일, 헤테로알킨일, 아릴, 헤테로아릴, 알콕실, 아릴옥실, 실릴, 보릴, 포스피노, 아미노, 알킬티오, 아릴티오 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 B중 하나 이상의 R^{40} 기는 수소가 아니다. 상기 언급된 임의의 양태에서, B 기는 하나 이상의 키랄 중심을 포함할 수 있다. 따라서, 예를 들어, B는 화학식 $-(CHR^{50}-(CH_2)_m-CHR^{51})-$ 로 표시될 수 있고, 이때 R^{50} 및 R^{51} 은 선택적으로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, R^{50} 및 R^{51} 은 임의의 상대적인 배위(예컨대, 신(syn)/안티, 트레오/에리트로 등)로 배열될 수 있고, 리간드는 라세미 혼합물로서 또는 거울상 이성질체적으로 순수한 형태로 생성될 수 있다.
- [0072] 특정 양태에서, 가교 기 B는 산소 원자로부터 연장된 하나 이상의 가교 원자의 쇄를 포함하고, 산소 원자중 하나 또는 둘다에 인접하게 위치된 하나 이상의 가교 원자는 하나 이상의 치환기(상기한 바와 같이, 산소 원자중 하나 또는 둘다에 대한 결합 또는 쇄를 따라 이웃하는 가교 원자가 아님)에 결합되고, 이때 치환기는 선택적으로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 더욱 구체적인 양태에서, 가교 기 B는 선택적으로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 다수의 치환기에 의해, 산소 원자중 하나 또는 둘다에 인접한 각각의 가교 원자가 하나 이상의 치환기(또한, 산소 원자에 대한 결합 또는 이웃하는 가교 원자는 계수하지 않음)에 결합하도록 치환된다. 이러한 양태에서, 2개 이상의 치환기는 고리 구조내에 3 내지 50개의 원자(수소 원자는 계수하지 않음)를 갖는 고리 구조로 접합될 수 있다.

[0073] 따라서, 일부 양태에서, O-B-O 단편은 하기 화학식 중 하나에 의해 특징지어질 수 있다:

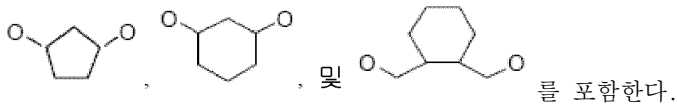


[0074]
[0075] 상기 식에서,
[0076] Q는 각각 독립적으로 탄소 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0077] R⁶⁰은 각각 독립적으로 수소, 및 선택적으로 치환된 하이드로카빌 및 헤테로원자-함유 하이드로카빌로 이루어진 군으로부터 선택되며, 하나 이상의 R⁶⁰ 치환기는 수소가 아니고, 상기 R⁶⁰ 치환기는 선택적으로 고리 구조내에 3 내지 50개의 원자(수소 원자는 계수하지 않음)를 갖는 고리 구조내로 접합되고;

[0078] m'는 0, 1, 2 또는 3이다.

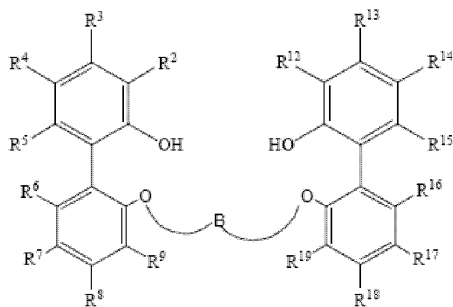
[0079] 이러한 양태의 특정 O-B-O 단편은, 예를 들어 O-(CH₂)₃-O, O-(CH₂)₄-O, O-CH(CH₃)-CH(CH₃)-O, O-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-O, O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O, O-CH₂-CH(CHMe₂)-CH₂-O, O-CH₂-CH(C₆H₅)-CH₂-O, O-CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-O, O-CH(C₂H₅)-CH₂-CH(C₂H₅)-O, O-CH(CH₃)CH₂CH₂CH(CH₃)-O, O-CH(C₆H₅)CH₂CH(C₆H₅)-O,



[0080] 다른 특정 가교 잔기는 본원에서 실시예 리간드 및 착물에서 개시된다.

[0081] 특정 양태에서, 리간드는 하기 화학식 II에 의해 특징지어질 수 있다:

[0082] 화학식 II



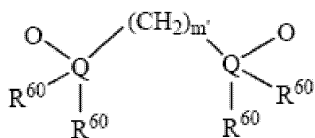
[0083]
[0084] 상기 식에서,
[0085] R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ 및 R¹⁹는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 선택적으로 치환된 하이드로카빌, 헤테로원자-함유 하이드로카빌, 알콕시, 아릴옥시, 실릴, 보릴, 포스피노, 아미노, 알킬티오, 아릴티오, 나이트로 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0086] 선택적으로 2개 이상의 R 기는 조합되어 고리 구조(예컨대, 단일 고리 또는 다중 고리 구조)를 형성할 수 있고, 상기 고리 구조는 고리내에 수소가 아닌 3 내지 12개의 원자를 갖고;

[0087] B는 상기 정의된 가교 기이다.

[0088] 더욱 구체적인 양태에서, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ 및 R¹⁹는 독립적으로 수소, 할로젠, 및 선택적으로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 실릴, 아미노, 알킬티오 및 아릴티오로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 양태에서, R² 및 R¹²중 하나 이상은 수소가 아니고, 또 다른 양태에서, R² 및 R¹²는 둘다 수소가 아니다.

[0089] 더욱 구체적인 양태에서, R^2 및 R^{12} 는 아릴 및 헤테로아릴(예컨대, 페닐, 치환된 페닐, 안트라젠일 카보질, 메시틸, 3,5-(t-Bu)₂-페닐 등)으로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는 상기 정의된 바와 같고; B는 하기 화학식과 같다:

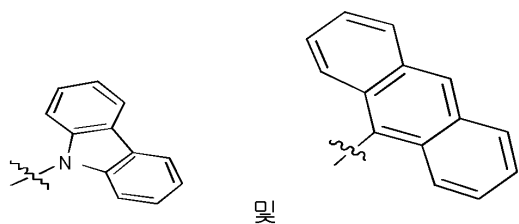


[0090]

[0091] 상기 식에서,

[0092] Q, R^{60} 및 m' 는 상기 정의된 바와 같다.

[0093] 또 다른 구체적인 양태에서, R^2 및 R^{12} 는 독립적으로 하기 화학식의 치환되거나 비치환된 잔기들로 이루어진 군으로부터 선택된다:



[0094]

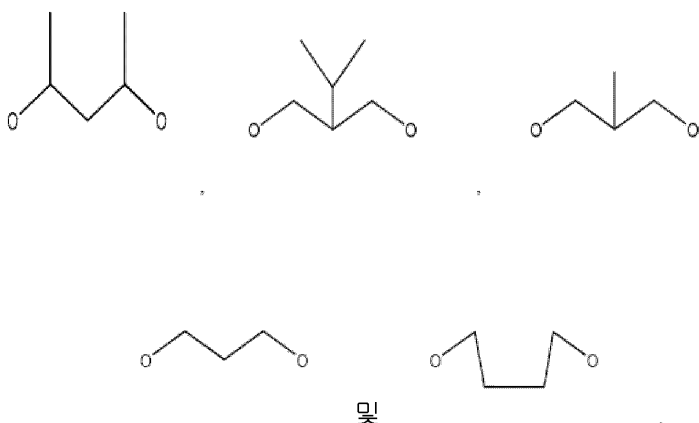
[0095] 상기 식에서,

[0096] 절단부는 분자의 나머지 부분에 대한 부착 지점이고;

[0097] R^4 및 R^{14} 는 각각 알킬이고;

[0098] R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{13} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는 수소이고;

[0099] B는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된다:

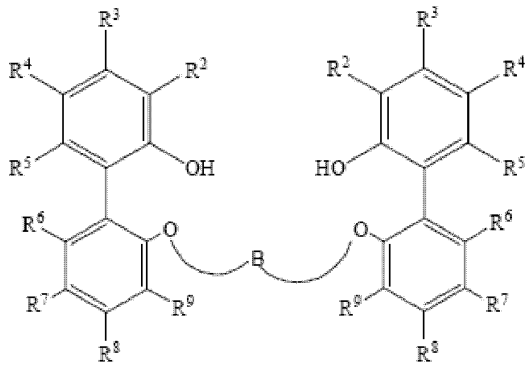


[0100]

[0101] 예시된 화학식은 예시 목적으로 제공되며 제한적인 의미로 간주해서는 안 된다. 예를 들어, 고리들 중 하나 이상은 예컨대 Me, iPr, Ph, Bn, tBu 등으로부터 선택되는 많은 치환기들 중 하나로 치환될 수 있다.

[0102] 더욱 구체적인 양태에서, 리간드는 하기 화학식 III에 의해 특징지어질 수 있다:

[0103] [화학식 III]



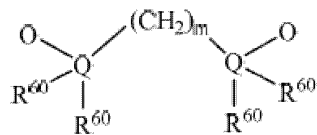
[0104]

[0105] 상기 식에서,

[0106] $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^9 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 및 선택적으로 치환된 알킬, 알켄일, 알킨일, 헤테로알킬, 헤테로알켄일, 헤테로알킨일, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥실, 실릴, 보릴, 포스피노, 아미노, 머캅토, 알킬티오 및 아릴티오, 나이트로 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0107] 나머지 치환기 B는 상기 정의된 바와 같다.

[0108] 더욱 구체적인 양태에서, R^2 는 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^4 는 알킬이고; R^3, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9 는 수소이고; B는 하기 화학식과 같다:

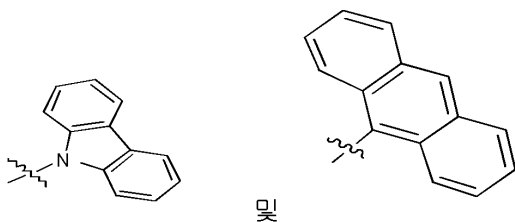


[0109]

[0110] 상기 식에서,

[0111] Q, R^{60} 및 m'는 상기 정의된 바와 같다.

[0112] 다른 구체적인 양태에서, R^2 는 치환되거나 비치환된 하기 화학식의 잔기들로 이루어진 군으로부터 선택된다:



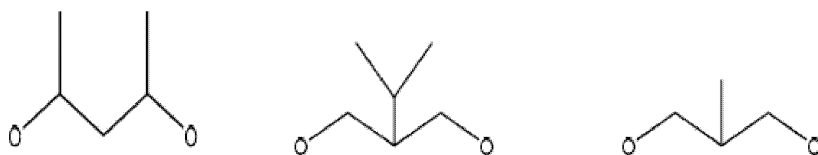
[0113]

[0114] 상기 식에서,

[0115] R^4 는 알킬이고;

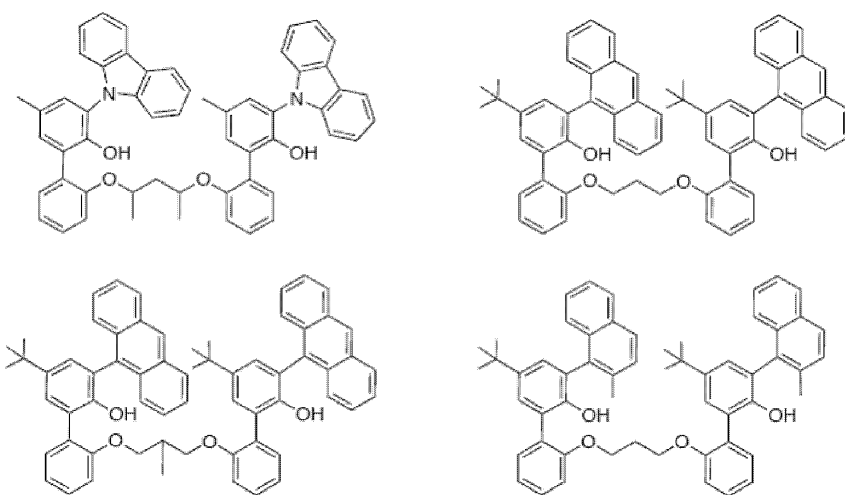
[0116] R^3, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9 는 상기 정의된 바와 같고;

[0117] B는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된다:



및

하나의 양태에서, 리간드는 하기 예시된 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된다:



리간드 제조

일반적으로, 본원에 개시된 리간드는 공지된 절차, 예를 들어 문헌[March, Advanced Organic Chemistry, Wiley, New York 1992 (4th Ed.)]에 기재된 절차를 사용하여 제조될 수 있다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 리간드는 리간드에 바람직한 변형에 따라 다양한 합성 경로를 사용하여 제조될 수 있다. 일반적으로, 리간드는 직접적으로 또는 가교 기와 연결되는 빌딩 블록을 제조함으로써 수렴적인 접근법으로 제조된다. R 기 치환기를 변형하여 빌딩 블록의 합성에 도입할 수 있다. 가교 기의 변형은 가교 기의 합성에 의해 도입될 수 있다. 또한, 적합한 리간드의 제조는 예를 들어 국제특허출원공개 제03/091262호, 제2005/0084106호, 미국특허 제 7,060,848호, 제7,091,292호, 제7,126,031호, 제7,241,714호, 제7,241,715호 및 제2008/0269470호에 상세하게 기재되어 있으며, 이의 전체 내용은 본원에 참고로서 인용된다.

금속 전구체 화합물

원하는 리간드가 형성되면, 이를 금속 원자, 이온, 화합물 또는 기타 금속 전구체 화합물과 조합시킬 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 상기 금속 전구체는 활성화된 금속 전구체로서, 보조 리간드와의 조합 또는 반응 이전에 활성화제(후술됨)와 조합 또는 반응하는 금속 전구체(후술됨)를 가리킨다. 일부 예에서, 생성물을 형성하는 경우, 리간드는 금속 화합물 또는 전구체와 조합되며 상기 조합의 생성물은 결정되지 않는다. 예를 들어, 리간드는 반응물, 활성화제, 스캐빈저 등과 함께 금속 또는 금속 전구체 화합물과 동시에 반응 용기에 첨가될 수 있다. 또한, 리간드는 예를 들어 탈양성자화 반응 또는 일부 다른 개질 반응을 통해 금속 전구체를 첨가하기 전 또는 그 후에 개질될 수 있다.

일반적으로, 금속 전구체 화합물은 화학식 $M(L)_n$ 에 의해 특징지어질 수 있고, 이때 M은 원소 주기율표 4족으로부터 선택되는 금속, 더욱 구체적으로는 Hf 및 Zr이다. 각각의 L은 수소, 할로젠, 선택적으로 치환된 알킬, 헤

테로알킬, 알릴, 다이엔, 알켄일, 헤테로알켄일, 알킨일, 헤테로알킨일, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 실릴, 아미노, 포스포노, 에터, 티오에터, 포스핀, 아민, 카복실레이트, 알킬티오, 아릴티오, 1,3-다이오네이트, 옥살레이트, 카보네이트, 나이트레이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 리간드이다. 선택적으로, 2개 이상의 L 기는 고리 구조내로 접합한다. 또한, 리간드 L 중의 하나 이상은 금속 M과 이온 결합할 수 있고, 예를 들어 L은 배위되지 않거나 느슨하게 배위되거나 약하게 배위된 음이온이고(예컨대, L은 활성화제와 함께 후술되는 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있음), 선택적으로 2개 이상의 L 기는 고리 구조에서 함께 결합될 수 있다(이들의 약한 상호작용의 자세한 검토는 문헌[Marks et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434] 참고). 첨자 n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이다. 금속 전구체는 단량체, 이량체 또는 더 고차의 것일 수 있다.

[0126] 적합한 하프늄 및 지르코늄 전구체의 구체적인 예는 HfCl_4 , $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Hf}(\text{NET}_2)_4$, $\text{Hf}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3))\text{Cl}_2$ 및 $\text{Hf}(\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph}))\text{Cl}_2$, 및 ZrCl_4 , $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NET}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{NET}_2)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3))\text{Cl}_2$ 및 $\text{Zr}(\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph}))\text{Cl}_2$ 를 포함하나, 이들에 국한되지 않는다. 또한, 이들 예시의 루이스 염기 부가물이 금속 전구체로서 적합하며, 예를 들면 에터, 아민, 티오에터, 포스핀 등이 루이스 염기로서 적합하다. 적합한 예는 $\text{MCl}_4(\text{THF})_2$, $\text{MCl}_4(\text{SMe}_2)_2$ 및 $\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)$ 를 포함한다(이 때 M은 Zr 또는 Hf). 활성화된 금속 전구체는 이온성 또는 쥘비터이온성(zwitterionic) 화합물, 예를 들어 $[\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 또는 $[\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]^+[\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (이때, M은 Zr 또는 Hf이다)일 수 있다. 활성화된 금속 전구체 또는 상기 이온성 화합물은 문헌[Pellecchia et al., Organometallics, 1994, 13, 298-302]; [Pellecchia et al., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 1160-1162]; [Pellecchia et al., Organometallics, 1993, 13, 3773-3775] 및 [Bochmann et al., Organometallics, 1993, 12, 633-640]에 기재된 방식으로 제조될 수 있으며, 이들은 각각 본원에 참고로서 인용된다.

[0127] 리간드 대 금속 전구체 화합물 비는 전형적으로 약 0.1:1 내지 약 10:1, 또는 약 0.5:1 내지 약 5:1, 또는 약 0.75:1 내지 약 2.5:1, 및 더욱 구체적으로는 약 1:1의 범위이다.

[0128] 상기 주지한 바와 같이, 또 다른 양태에서, 본 발명은 금속-리간드 착물에 관한 것이다. 일반적으로, 리간드(또는 선택적으로는 상술된 바와 같은 개질된 리간드)를 적합한 금속 전구체(및 선택적으로는 다른 성분, 예컨대 활성화제)와 혼합한 후에 또는 그와 동시에 상기 혼합물을 반응물(예컨대, 단량체)과 접촉시킨다. 리간드를 금속 전구체 화합물과 혼합하는 경우, 금속-리간드 착물이 형성될 수 있고, 이는 적합한 활성화제에 의해 지지되어, 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 지지된 촉매(또는 공-지지된 촉매)를 형성할 수 있다.

[0129] 금속-리간드 착물

[0130] 활성화제에 의해 지지되어 본 발명의 촉매를 형성할 수 있는 본 발명에 따른 금속-리간드 착물은 일반적으로 다수의 중복되는 방식 또는 다른 방식으로 기술될 수 있다. 따라서, 금속-리간드 착물은, 금속 원자의 최대 4개 배위결합 부위를 차지하는 2가 음이온성 킬레이트화 리간드를 갖는 착물로 기술될 수 있다. 또한, 금속-리간드 착물은, 금속 원자를 갖는 2개의 7원 메탈로사이클을 형성하는 2가 음이온성 리간드를 갖는 착물로 기술될 수 있다. 또한, 일부 양태에서, 금속-리간드 착물은, 금속 원자에 대한 결합 원자로서 산소를 사용하는 2가 음이온성 킬레이트화 리간드를 갖는 착물로 기술될 수 있다.

[0131] 또한, 일부 양태에서, 금속-리간드 착물은, 2개 이상의 근사(approximate) C_2 대칭적 착물 이성질체에서 배위결합할 수 있는 리간드를 갖는 착물로 기술될 수 있다. "근사 C_2 대칭"이란 리간드가 금속과 배위결합하여 리간드 부분이 근사 C_2 대칭적인 방식으로 리간드 L을 향해 금속 중심 둘레에서 4-사분면을 차지하도록 하는 것을 의미하며, "근사"란 예를 들어 가교의 영향을 비롯하여 대칭에 영향을 주는 다수의 인자로 인해 정 대칭(true symmetry)이 존재할 수 없음을 의미한다. 이러한 양태에서, 금속 주위 리간드의 정합(conformation)은 λ 또는 δ 로서 기술될 수 있다. 서로에 대해 거울상 이성질체 또는 부분입체 이성질체일 수 있는 2개 이상의 이성질체 착물을 형성할 수 있다. 하나 이상의 키랄 중심을 함유하는 리간드(예컨대, 키랄 중심을 갖는 치환된 가교)의 경우, 부분입체 이성질체성 금속 리간드 착물이 형성될 수 있다. 특정 리간드-금속 전구체 조합에 의해 형성된

부분입체 이성질체 착물은 부분입체 이성질체의 혼합물로 사용되거나, 분리되어 부분입체 이성질체적으로 순수한 착물로 사용될 수 있다.

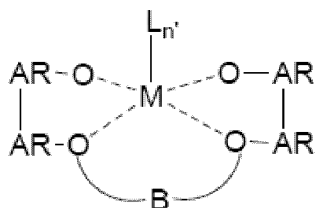
[0132] 이들 이성질체 구조는, 착물화 반응의 입체화학에 강한 영향을 줄 수 있는 적절히 치환된 리간드(예컨대, 후술되는 킬레이트화 비스-아마이드, 비스-페놀 또는 다이엔 리간드)를 함유하는 적합한 금속 전구체를 사용함으로써 개별적으로 형성될 수 있다. 문헌[Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 8093-8094], [LoCoco et al., Organometallics, 2003, 22, 5498-5503] 및 [Chen et al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 42-43]에 기재된 바와 같이, 생성되는 가교 메탈로센 착물의 입체화학을 제어하기 위해, 킬레이트화 리간드를 함유하는 4족 금속 착물을, 가교 비스-사이클로펜타다이엔일 리간드와의 착물화 반응에서 금속 전구체로 사용할 수 있음이 공지되어 있다. 적절히 치환된 킬레이트화 리간드를 함유하는 동족 4족 금속 전구체의, 본원에 기재된 가교 비스(바이-아릴) 리간드와의 착물화 반응에서의 사용은, 생성 키랄 근사 C₂-대칭적 금속-리간드 착물의 입체화학에 영향을 주기 위한 기전을 제공할 수 있다. 하나 이상의 키랄 중심을 갖는 적절히 치환된 킬레이트화 리간드를 함유하는 동족 키랄성 4족 금속 전구체의 사용은, 생성 키랄 근사 C₂-대칭적 금속-리간드 착물의 절대 입체화학에 영향을 주기 위한 기전을 제공할 수 있다. 하나 이상의 키랄 중심을 갖는 적절히 치환된 킬레이트화 리간드를 함유하는 실질적으로 거울상 이성질체적으로 순수한 4족 금속 전구체의 사용은, 본 발명의 거의 거울상 이성질체적으로 또는 부분입체 이성질체적으로 순수한 근사 C₂-대칭적 금속-리간드 착물을 제조하기 위한 기전을 제공할 수 있다.

[0133] 일부 경우에는, 키랄 시약을 사용하여 부분입체 이성질체/거울상 이성질체 분해능에 의해 거울상 이성질체 또는 부분입체 이성질체의 혼합물을 분리할 수 있다(예를 들면, 문헌[Ringwald et al., J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, pp. 1524-1527] 참고).

[0134] 다양한 부분입체 이성질체 착물은, 중합용 촉매로 사용되는 경우, 상이한 중합 성능을 가지므로, 예를 들어 쌍봉형 분자량 및/또는 조성 분포를 갖는 중합체 생성물을 형성할 수 있다.

[0135] 하나의 양태에서, 본 발명의 촉매로 사용되는 금속-리간드 착물은 하기 화학식 V에 의해 특징지어질 수 있다:

[0136] 화학식 V



[0137]

상기 식에서,

[0138]

AR, M, L, B 및 n'은 상기 정의된 바와 같고;

[0139]

점선은 금속 원자와의 가능한 결합을 나타내며, 이들 점선중 2개 이상은 공유 결합이다.

[0140]

이와 관련하여, L_{n'}는 금속 M이 n'개의 L 기에 결합하는 것을 나타낸 것임에 유의해야 한다.

[0141]

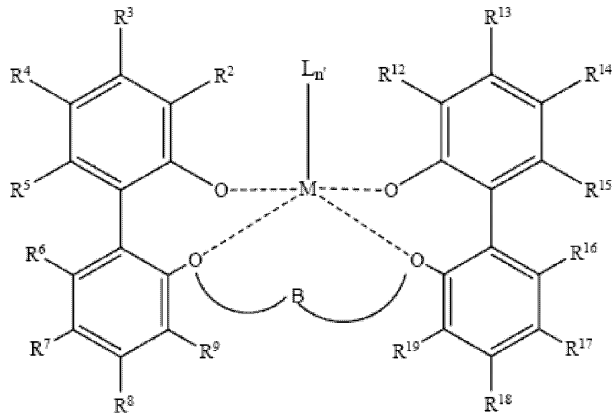
또한, 하나의 바람직한 양태에서, B는 약 3 내지 약 50개의 탄소 원자(수소 원자는 포함하지 않음)의 가교 기이고, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 약 20개의 탄소 원자의 가교 기임에 유의해야 한다.

[0142]

더욱 구체적으로, 본원에 사용된 금속-리간드 착물은 하기 화학식 VI에 의해 특징지어질 수 있다:

[0143]

[0144] [화학식 VI]



[0145]

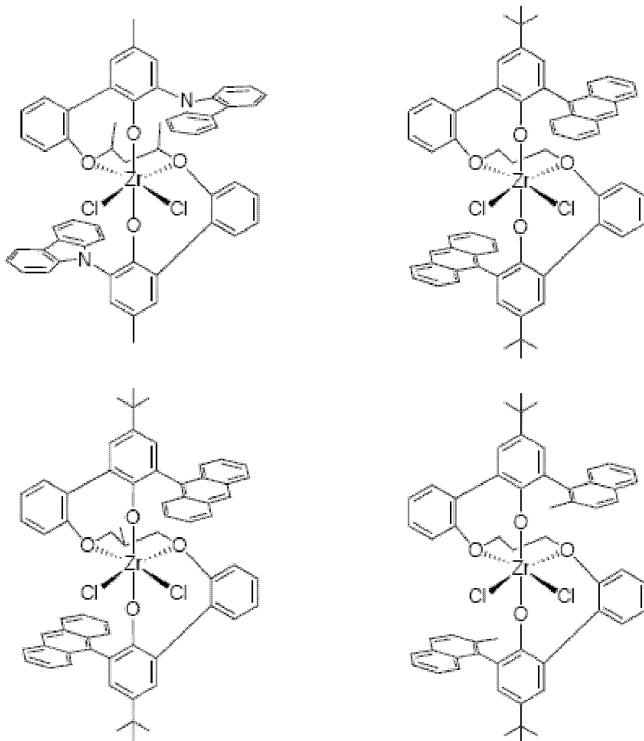
[0146] 상기 식에서,

[0147] R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는 상기 화학식 II에 대해 정의된 바와 같고;

[0148] M, L, n' 및 B는 상기 정의된 바와 같고 또한 화학식 V와 관련하여 설명된 바와 같고;

[0149] 점선은 금속 원자와의 가능한 결합을 나타내되, 이들 점선중 2개 이상은 공유 결합이다.

[0150] 적합한 금속-리간드 착물의 구체적인 예는 하기 화학식을 포함한다:

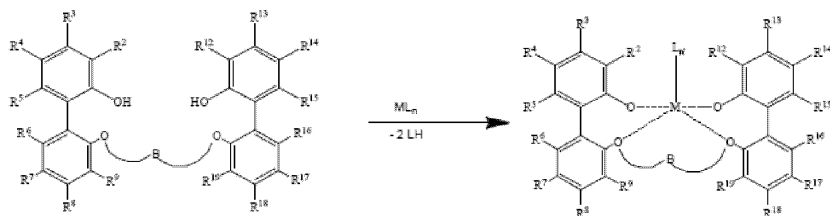


[0151]

[0152] **금속-리간드 착물 제조**

[0153] 금속-리간드 착물은, 예를 들어 착물화를 수행하기 위한 조건하에 금속 전구체와 리간드를 조합하는 것과 같은 당업자에게 공지된 기법에 의해 형성될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 착물은 하기 일반 반응식에 따라 제조될 수 있다:

[0154] [반응식 13]



[0155]

[0156] 반응식 13에 나타난 바와 같이, 반응식에서 수소(H)와 결합하는 것으로 도시된 2개 이상의 이탈 기 리간드 L을 제거할 수 있는 조건하에 화학식 II의 리간드를 금속 전구체 $M(L)_n$ 과 조합한다. 다른 공지된 착물화 경로를 사용하여 이탈 기 리간드가 다른 잔기(예컨대, Li, Na 등)와 결합하는 다른 반응식, 예를 들어 리간드 L이 다른 잔기와 반응하는 반응(예컨대, 리간드의 알칼리 금속 염을 사용하고 염을 제거하여 착물화 반응을 수행하는 반응)을 사용할 수도 있다.

[0157] **촉매 지지체**

[0158] 상기된 금속-리간드 착물은 본 발명의 지지된 촉매를 획득하기 위해 미립자 지지체상에 지지된다. 적합한 지지체는 실리카, 알루미나, 점토, 제올라이트, 마그네슘 클로라이드, 폴리스티렌, 치환된 폴리스티렌 등을 포함한다. 무기 산화물 지지체 및 특히 실리카 지지체가 통상적으로 바람직하다.

[0159] 지지체의 평균 입자 크기(d_{50})가 $58\mu m$ 미만, 일반적으로 $50\mu m$ 이하, 예를 들어 $30\mu m$ 미만, 예를 들어 약 4 내지 $20\mu m$ 인 것을 보장하는 것이 종종 바람직하다. 따라서, 상기 범위내로 지지체의 입자 크기를 조절함으로써 일반적으로 촉매의 활성이 개선된다는 것을 발견하였다. 또한 지지체의 입자 크기 및 형태는 주어진 지지체로 제조되는 중합체 입자 형태 및 크기에 영향을 미친다.

[0160] 또한, 일부 경우에 지지체가 0.6 미만의 전체 범위(span)($\log_{10}(d_{90}/d_{10})$)를 갖는 것이 바람직하다.

[0161] 금속-리간드 착물을 담지하기 전에, 지지체는 일반적으로 활성화제(예를 들어 후술된 하나 이상의 활성화제) 및 특히 유기알루미늄 화합물, 예를 들어 알루미늄, 예를 들어 메틸 알루미늄(MAO)으로 처리된다. 몇몇 경우에 지지체를 처리하기 위해 PMAO-IP를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 처리는 적합한 온도, 약 500 내지 약 900 $^{\circ}C$, 예를 들어 약 600 $^{\circ}C$ 에서, 바람직하게는 비산화 환경, 예를 들어 질소에서의 지지체의 하소를 포함할 수 있다. 이어서, 하소된 생성물은 활성화 물질의 공급원이 첨가된 적합한 용매, 예를 들어 액체 탄화수소, 예를 들어 헵탄으로 슬러리화되고, 약 50 $^{\circ}C$ 까지 가열될 수 있다. 용매를 제거하고 건조시킨 후 금속-리간드 착물을 수용하기에 적합한, 처리된 지지체가 획득된다.

[0162] 지지체상에 금속-리간드 착물을 담지하는 것은 일반적으로 적합한 액체 탄화수소에서 지지체를 슬러리화하고 적합한 휘저음, 예를 들어 교반과 함께 적합한 용매에서 건조 불활성 기체, 예를 들어 질소 또는 아르곤 보호 대기 하에 약 1 내지 약 3시간 동안 금속 착물을 첨가함으로써 달성된다.

[0163] 하나의 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 100 μmol 이다. 다른 양태에서, 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 100 μmol 이고, 다른 양태에서 지지된 촉매 1g 당 약 4 내지 약 100 μmol 이다. 다른 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 50 μmol 이다. 다른 양태에서, 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 50 μmol 이고, 다른 양태에서 지지된 촉매 1g 당 약 4 내지 약 50 μmol 이다. 다른 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 25 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 25 μmol , 또는 지지된 촉매 1g 당 약 4 내지 약 25 μmol 이다. 다른 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 20 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 20 μmol , 또는 지지된 촉매 1g 당 약 4 내지 약 20 μmol 이다. 추가 양태에서, 지지체상에 침착되는 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 15 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 15 μmol , 또는 지지된 촉매 1g 당 약 4 내지 약 15 μmol 이다. 추가 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 10 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 10 μmol , 또는 심지어 지지된 촉매 1g 당 약 3 내지 약 10 μmol 이다. 다른 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 2 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 4 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 10 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 20 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 30 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 40 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 50 μmol , 또는 심지어 지

지된 촉매 1g 당 약 100 μmol 이다.

[0164] 2개의 상이한 금속-리간드 착물이 유기 또는 무기 지지체에 침착되어 2개의 성분이 공-지된 촉매를 형성할 수 있다. 이러한 2개의 성분의 촉매는 쌍봉형 극초고 분자량 폴리에틸렌의 생산에 특히 유용하다. 하나의 양태에서, 지지체상에 침착된 2개의 금속-리간드 착물의 총 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 100 μmol 이다. 다른 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 총 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 100 μmol 이고, 다른 양태에서 지지된 촉매 1g 당 약 4 내지 약 100 μmol 이다. 하나의 양태에서, 지지체상에 침착된 2개의 금속-리간드 착물의 총 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 50 μmol 이다. 다른 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 총 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 50 μmol 이고, 다른 양태에서 지지된 촉매 1g 당 약 4 내지 약 50 μmol 이다. 추가 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 25 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 25 μmol , 또는 지지된 촉매 1g 당 약 4 내지 약 25 μmol 이다. 다른 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 20 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 20 μmol , 또는 지지된 촉매 1g 당 약 4 내지 약 20 μmol 이다. 추가 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 내지 약 10 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 2 내지 약 10 μmol , 또는 심지어 지지된 촉매 1g 당 약 4 내지 약 10 μmol 이다. 다른 양태에서, 지지체상에 침착된 금속-리간드 착물의 담지량은 지지된 촉매 1g 당 약 1 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 2 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 4 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 10 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 20 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 30 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 40 μmol , 지지된 촉매 1g 당 약 50 μmol , 또는 심지어 지지된 촉매 1g 당 약 100 μmol 이다.

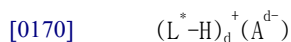
[0165] 2개의 금속-리간드 착물이 지지체상에 침착되는 경우, 제1 착물 대 제2 착물의 몰 비는 약 1:1일 수 있거나, 다르게는, 지지된 2-성분 착물은 착물 중 하나를 다른 착물에 비해 몰 과량(molar excess)으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 착물 대 제2 착물의 비는 약 1:2, 약 1:3, 약 1:5, 약 1:10, 약 1:20 또는 그 이상일 수 있다. 하나의 양태에서, 지지체상에 침착된 제1 금속-리간드 착물 대 제2 금속-리간드 착물의 비는 약 1:1 내지 1:10이고, 다른 양태에서 약 1:1 내지 약 1:5이다. 또한, 비는 필요에 따라 조정될 수 있고, 고 분자량 성분과 저 분자량 폴리에틸렌 성분 사이에 표적 스플릿(target split)을 갖는 쌍봉형 조성물을 수득하기 위해 실험적으로 측정될 수 있다.

[0166] 금속-리간드 착물용 활성화제

[0167] 상기 금속-리간드 착물은 하나 이상의 적합한 활성화제와 조합되는 경우, 활성 중합 촉매이다. 광범위하게, 활성화제는 알루미늄 산, 루이스 산, 브뢴스테드 산, 상용가능한 비간섭 활성화제 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 하기 참고문헌(전체가 참고로서 본원에 혼입됨)에서, 상이한 조성물 또는 금속 착물과 함께 사용하기 위한 상기 유형의 활성화제가 교시되어 있다: 미국특허 제5,599,761호, 미국특허 제5,616,664호, 미국특허 제5,453,410호, 미국특허 제5,153,157호, 미국특허 제5,064,802호, 유럽특허출원공개 제277,004호 및 문헌[Marks et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434]. 일부 양태에서, 이온성 또는 이온 형성 활성화제가 바람직하다. 다른 양태에서, 알루미늄 산 활성화제가 바람직하다.

[0168] 하나의 양태에서, 활성화제로서 유용한 적합한 이온 형성 화합물은 양성자를 제공할 수 있는 브뢴스테드 산 양이온 및 불활성의 상용가능한 비간섭 음이온 A^- 를 포함한다. 적합한 음이온은 전하-함유 금속 또는 준금속 코어를 포함하는 단일 배위 착물을 함유하는 것을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 기계론적으로 음이온은 충분히 불안정하여 올레핀, 다이올레핀 및 불포화 화합물 또는 다른 중성 루이스 염기, 예를 들어 에터 또는 나이트릴에 의해 대체되어야 한다. 적합한 금속은 알루미늄, 금 및 백금을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 적합한 준금속은 붕소, 인 및 규소를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 물론 단일 금속 또는 준금속 원자를 함유하는 배위 착물을 포함하는, 음이온 함유 화합물이 널리 공지되어 있고, 그러한 많은 화합물, 특히 음이온 부분에 단일 붕소 원자를 포함하는 화합물이 시판중이다.

[0169] 특히 상기 활성화제는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



[0171] 상기 식에서,

[0172] L^* 는 중성 루이스 염기이고;

- [0173] $(L^*-H)^+$ 는 브뢴스테드 산이고;
- [0174] A^{d-} 는 d-의 전하를 갖는 비간섭의 상용가능한 음이온이고, d는 1 내지 3의 정수이다.
- [0175] 보다 구체적으로, A^{d-} 는 하기 화학식에 상응한다:
- [0176] $(M'^{3+}Q_h)^{d-}$
- [0177] 상기 식에서,
- [0178] h는 4 내지 6의 정수이고;
- [0179] h-3은 d이고;
- [0180] M'는 주기율표의 13족으로부터 선택된 원소이고;
- [0181] Q는 독립적으로 수소, 다이알킬아미도, 할로젠, 알콕시, 아릴옥시, 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌 라디칼(예컨대 할로젠 치환된 하이드로카빌, 예를 들어 과할로젠화된 하이드로카빌 라디칼)로 이루어진 군으로부터 선택되되, 상기 Q는 20개 이하의 탄소를 갖는다.
- [0182] 보다 구체적인 양태에서, d는 1이고, 즉 반대 이온이 단일 음성 전하를 갖고 화학식 A^- 에 상응한다.
- [0183] 붕소 또는 알루미늄을 포함하는 활성화제는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:
- [0184] $(L^*-H)^+(JQ_4)^-$
- [0185] 상기 식에서,
- [0186] L^* 는 상기 정의된 바와 같고;
- [0187] J는 붕소 또는 알루미늄이고;
- [0188] Q는 불화된 C_{1-20} 하이드로카빌 기이다.
- [0189] 가장 구체적으로, Q는 독립적으로 불화된 아릴 기, 예를 들어 펜타플루오로페닐 기(즉, C_6F_5 기) 또는 3,5-비스(CF_3) $_2C_6H_3$ 기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 개선된 촉매의 제조에서 활성화 조촉매로 사용될 수 있는 붕소 화합물의 예시적이고 비제한적인 예는 삼치환된 암모늄 염, 예를 들어 트라이메틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이(t-부틸)암모늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라-(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, N,N-다이메틸-(2,4,6-트라이메틸아닐리늄)테트라페닐보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이(s-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸-(2,4,6-트라이메틸아닐리늄) 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스-(2,3,4,6-테트라플루오로페닐보레이트 및 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스-(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 다이알킬 암모늄 염, 예를 들어 다이(i-프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 다이사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 및 삼치환된 포스포늄 염, 예를 들어 트라이페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이(o-톨릴)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 트라이(2,6-다이메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트; $HNMe(C_{18}H_{37})_2^+B(C_6F_5)_4^-$; $HNPh(C_{18}H_{37})_2^+B(C_6F_5)_4^-$, $((4-n-Bu-Ph)NH(n-헥실))_2^+B(C_6F_5)_4^-$ 및 $((4-n-Bu-Ph)NH(n-데실))_2^+B(C_6F_5)_4^-$ 이다. 구체적인 $(L^*-H)^+$ 양이온은 N,N-다이알킬아닐리늄 양이온, 예를 들어 $HNMe_2Ph^+$, 치환된 N,N-다이알킬아닐리늄 양이온, 예를 들어 $(4-n-Bu-C_6H_4)NH(n-C_6H_{13})_2^+$ 및 $(4-n-Bu-C_6H_4)NH(n-C_{10}H_{21})_2^+$ 및

$\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2^+$ 이다. 음이온의 구체적인 예는 테트라키스(3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트 및 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다. 일부 양태에서, 구체적인 활성화제는 $\text{PhNMe}_2\text{H}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 이다.

[0190] 다른 적합한 이온 형성 활성화제는 하기 화학식으로 나타내는 양이온성 산화제 및 비간섭의 상용가능한 음이온의 염을 포함한다:

[0191] $(\text{Ox}^{\text{e}+})_d(\text{A}^{\text{d}-})_e$

[0192] 상기 식에서,

[0193] $\text{Ox}^{\text{e}+}$ 는 $\text{e}+$ 의 전하를 갖는 양이온성 산화제이고;

[0194] e 는 1 내지 3의 정수이고;

[0195] $\text{A}^{\text{d}-}$ 및 d 는 상기 정의된 바와 같다.

[0196] 양이온성 산화제의 예는 페로세늄, 하이드로카빌-치환된 페로세늄, Ag^+ 또는 Pb^{2+} 를 포함한다. $\text{A}^{\text{d}-}$ 의 구체적인 양태는 활성화 조촉매, 특히 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 포함하는 브뢴스테드 산에 대해 상기 정의된 음이온이다.

[0197] 다른 적합한 이온 형성 활성화 조촉매는 하기 화학식으로 나타내는 카르베늄 이온 또는 실릴 양이온과 비간섭의 상용가능한 음이온의 염인 화합물을 포함한다:

[0198] C^+A^-

[0199] 상기 식에서,

[0200] C^+ 는 C_{1-100} 카르베늄 이온 또는 실릴 양이온이고;

[0201] A^- 는 상기 정의된 바와 같다.

[0202] 바람직한 카르베늄 이온은 트라이틸 양이온, 즉 트라이페닐카르베늄이다. 실릴 양이온은 하기 화학식의 양이온에 의해 특징지어질 수 있다:

[0203] $\text{Z}^4\text{Z}^5\text{Z}^6\text{Si}^+$

[0204] 상기 식에서,

[0205] Z^4 , Z^5 및 Z^6 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 선택적으로 치환된 알킬, 알켄일, 알킨일, 헤테로알킬, 헤테로알켄일, 헤테로알킨일, 아릴, 헤테로아릴, 알콕실, 아릴옥실, 실릴, 보릴, 포스피노, 아미노, 머캅토, 알킬티오, 아릴티오 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0206] 일부 양태에서, 구체적인 활성화제는 $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 이다.

[0207] 다른 적합한 활성화 조촉매는 하기 화학식으로 나타내는 염인 화합물을 포함한다:

[0208] $(\text{A}^{*+a})_b(\text{Z}^*\text{J}^*_j)^{-c}_d$

[0209] 상기 식에서,

[0210] A^* 는 전하 $+a$ 의 양이온이고;

[0211] Z^* 는 1 내지 50개, 특히 1 내지 30개의 원자의 음이온 기이고(수소 원자는 계수하지 않음), 추가로 2개 이상의 루이스 염기 부위를 포함하고;

[0212] J^* 는 각각 독립적으로 Z^* 의 하나 이상의 루이스 염기 부위에 배위된 루이스 산이고, 선택적으로 2개 이상의 상기

J* 기는 다중의 루이스 산 작용기를 갖는 잔기에서 함께 접합될 수 있고;

[0213] j는 2 내지 12의 수이고;

[0214] a, b, c 및 d는 1 내지 3의 정수이되, a x b는 c x d와 같다(본원에 참고로서 혼입된 국제특허출원공개 제 99/42467호 참고).

[0215] 다른 양태에서, 이들 활성화 조촉매의 음이온 부분은 하기 화학식에 의해 특징지어질 수 있다:

[0216] $((C_6F_5)_3M''-LN-M''(C_6F_5)_3)^-$

[0217] 상기 식에서,

[0218] M''는 붕소 또는 알루미늄이고;

[0219] LN은 연결 기이고, 특히 시아나이드, 아자이드, 다이시아나미드 및 이미다졸리드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0220] 양이온 부분은 특히 4차 아민이다(예를 들어, 본원에 참고로서 혼입된 문헌[LaPointe, et al., J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9560-9561] 참고).

[0221] 또한, 적합한 활성화제는 루이스 산, 예를 들어 트리스(아릴)보란, 트리스(치환된 아릴)보란, 트리스(아릴)알란 및 트리스(치환된 아릴)알란으로 이루어진 군으로부터 선택된 것들, 예컨대 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 같은 활성화제를 포함한다. 다른 유용한 이온 형성 루이스 산은 2개 이상의 루이스 산 부위를 갖는 것들, 예를 들어 국제특허출원공개 제99/06413호 또는 문헌[Piers, et al. "New Bifunctional Perfluoroaryl Boranes: Synthesis and Reactivity of the ortho-Phenylene-Bridged Diboranes 1,2-(B(C₆F₅)₂)₂C₆X₄(X = H, F)", J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3244-3245]에 기재된 것들을 포함한다(둘다 본원에 참고로서 혼입된다). 다른 유용한 루이스 산은 당업자에게 자명하다. 일반적으로, 루이스 산 활성화제의 군은 이온 형성 활성화제의 군내에 있고 (이 일반적인 법칙에 예외가 있을 수 있지만) 상기 군은 아래 열거된 13족의 시약의 군을 배제하는 경향이 있다. 이온 형성 활성화제의 조합이 사용될 수 있다.

[0222] 다른 일반적인 활성화제 또는 중합 반응에 유용한 화합물이 사용될 수 있다. 이들 화합물은 어떤 문맥에서는 활성화제일 수 있지만 또한 중합 시스템에서는 다른 기능, 예를 들어 금속 중심의 알킬화 또는 불순물의 포집을 수행할 수 있다. 이들 화합물은 "활성화제"의 일반적인 정의내에 있지만 본원에서 이온 형성 활성화제로 간주되지 않는다. 이들 화합물은 하기 화학식에 의해 특징지어질 수 있는 13족 시약을 포함한다:

[0223] $G^{13}R^{50}_{3-p}D_p$

[0224] 상기 식에서,

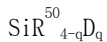
[0225] G¹³은 B, Al, Ga, In 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0226] p는 0, 1 또는 2이고;

[0227] R⁵⁰은 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 선택적으로 치환된 알킬, 알켄일, 알킨일, 헤테로알킬, 헤테로알켄일, 헤테로알킨일, 아릴, 헤테로아릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0228] D는 각각 독립적으로 할로젠, 수소, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 머캅토, 알킬티오, 아릴티오, 포스피노 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 양태에서 13족 활성화제는 올리고머 또는 중합체 알루미늄 산 화합물, 예를 들어 메틸알루미늄 산 및 이들의 공지된 개질체이다(예를 들어 문헌[Barron, "Alkylaluminum oxanes, Synthesis, Structure and Reactivity", pp33-67 in "Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties and Technology", Edited by J. Schiers and W. Kaminsky, Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2000] 및 이에 인용된 참고문헌 참고). 다른 양태에서, 화학식 M'R⁵⁰_{2-p}D_p로 정의되는 2가 금속 시약이 사용될 수 있고, 이러한 양태에서 p'는 0 또는 1이고 R⁵⁰ 및 D는 상기 정의된 바와 같다. M'는 금속이고 Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 양태에서, 화학식 M''R⁵⁰에 의해 정의된 알칼리 금속 시약이 사용될 수 있고, 이러한 양태에서 R⁵⁰은

상기 정의된 바와 같다. M"는 알칼리 금속이고, Li, Na, K, Rb, Cs 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가적으로, 수소 및/또는 실란이 촉매 조성물에 사용될 수 있거나, 중합 시스템에 첨가될 수 있다. 실란은 하기 화학식에 의해 특징지어질 수 있다:



상기 식에서,

R^{50} 은 상기 정의된 바와 같고;

q는 1, 2, 3 또는 4이고;

D는 상기 정의된 바와 같되, 수소인 하나 이상의 D가 존재한다.

활성화제 또는 활성화제의 조합은 유기 또는 무기 지지체에 지지될 수 있다. 적합한 지지체는 실리카, 알루미늄, 점토, 제올라이트, 마그네슘 클로라이드, 폴리스티렌, 치환된 폴리스티렌을 포함한다. 활성화제는 금속-리간드 착물과 공-지지될 수 있다. 적합한 지지체는 상기 "촉매 지지체"란 표제의 섹션에 보다 충분히 기재되어 있다.

(조성물 또는 착물이 촉매로서 사용되었는지 아니든지) 사용된 금속:활성화제의 물 비는 구체적으로 1:10,000 내지 100:1, 보다 구체적으로 1:5000 내지 10:1, 가장 구체적으로 1:10 내지 1:1의 범위이다. 본 발명의 하나의 양태에서, 상기 화합물의 혼합물이 사용되고, 특히 13족 시약의 조합 및 이온 형성 활성화제가 사용된다. 13족 시약 대 이온 형성 활성화제의 물 비는 구체적으로 1:10,000 내지 1,000:1, 보다 구체적으로 1:5,000 내지 100:1, 가장 구체적으로 1:100 내지 100:1이다. 다른 양태에서, 이온 형성 활성화제는 13족 시약과 조합된다. 다른 양태는 약 1당량의 선택적으로 치환된 N,N-다이알킬아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 5 내지 30당량의 13족 시약을 갖는 상기 화합물들의 조합이다. 일부 양태에서, 약 30 내지 2,000당량의 올리고머 또는 중합체 알루미늄산 활성화제, 예를 들어 개질된 알루미늄산(예컨대, 알킬알루미늄산)이 사용될 수 있다.

슬러리 상 에틸렌 중합

상기된 바와 같이 활성화제와 조합되는 경우, 본원에 기재된 지지된 금속-리간드 착물 촉매는 특히 에틸렌의 슬러리 상 중합에 사용되어 초고 및 극초고 분자량 폴리에틸렌 또는 하나 이상의 VHMWPE 또는 UHMWPE 성분을 포함하는 쌍봉형 중합체 조성물을 생산하기에 매우 적합하다.

중합에 영향을 미치기 위해 지지된 촉매 및 활성화제가 적합한 용매, 일반적으로 약 4 내지 약 14개의 탄소 원자, 예를 들어 약 8 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 액체 탄화수소로 초기에 슬러리화된다. 또한, 탄화수소 용매의 전도성을 증가시키기 위해 효과적인 화합물이 용매의 약 5 내지 40부피ppm 미만, 예를 들어 약 20 내지 약 30부피ppm의 양으로 슬러리에 첨가된다. 일반적으로 정전기 방지제는 폴리설펜 공중합체, 중합체 폴리아민 및 지용성 설펜 산 중 하나 이상을 포함한다. 적합한 정전기 방지제는 옥타스탯(Octastat, 등록상표) 2000, 2500, 3000, 5000 또는 스탯세이프(Statsafe, 등록상표) 2500, 3000, 5000, 6000, 6633 또는 아트머(Atmer, 등록상표)이다. 또한, 슬러리는 포집제, 예를 들어 알킬 마그네슘 화합물을 전형적으로 탄화수소 용매 1ℓ 당 약 0.05mmol 내지 약 16mmol, 예를 들어 약 0.5 내지 약 16mmol의 양으로 함유할 수 있다.

그리고나서 생성된 촉매 슬러리는 전형적으로 약 20℃ 내지 90℃ 미만, 예를 들어 약 50℃ 내지 약 85℃, 예를 들어 약 65℃ 내지 약 85℃의 온도 및 약 4bar 내지 약 40bar, 예를 들어 약 4bar 내지 약 20bar, 예를 들어 약 4bar 내지 약 10bar의 압력에서 약 15분 내지 약 600분, 예를 들어 약 15분 내지 약 300분의 시간 동안을 포함하는 중합 조건 하에 에틸렌과 접촉한다.

제조되는 폴리에틸렌 분자량의 조절은 전형적으로 에틸렌 공급의 약 0부피% 내지 약 10부피% 양의 수소 첨가에 의해 영향을 받는다.

폴리에틸렌 생성물

상기 슬러리 중합 공정의 산물은 ASTM 4020에 따라 측정되었을 때 $3 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 이상, 예를 들어 약 $3 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 내지 약 $30 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 또는 약 $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $20 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 또는 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $20 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 또는 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $10 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 또는 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $6 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 분말이다. 분말은 단봉형 분자량 분포 또는 쌍봉형 분자량 분포를 가질 수 있고, 후자의

경우에 분말의 제1 부분이 약 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $30 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 의 분자량을 갖고, 제2 부분 분말이 약 $0.3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 약 $10 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 의 분자량을 갖는다. 일반적으로, 제2의 더 낮은 분자량 분율의 양은 0 내지 40%이다.

[0243] 또한, 본 발명의 폴리에틸렌 분말은 전형적으로 약 10 내지 약 $1,500 \mu\text{m}$, 일반적으로 약 50 내지 약 $1,000 \mu\text{m}$, 종종 약 60 내지 약 $700 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기(d_{50})를 갖는다. 이때, 본원에서 언급된 폴리에틸렌 분말 입자 크기 측정은 ISO 13320에 따른 레이저 회절 방법에 의해 취득된다.

[0244] 본 발명의 폴리에틸렌 분말의 벌크 밀도는 전형적으로 약 0.13 내지 약 0.5 g/ml , 일반적으로 약 0.2 내지 약 0.5 g/ml , 특히 약 0.25 내지 약 0.5 g/ml 이다. 본원에서 언급된 폴리에틸렌 분말 벌크 밀도 측정은 DIN 53466에 의해 취득된다.

[0245] 또한, 폴리에틸렌 분말은 전형적으로 약 60 내지 85%의 결정화도 및 약 2 내지 약 30의 분자량 분포(M_w/M_n)를 갖는다.

[0246] 폴리에틸렌 제품의 용도

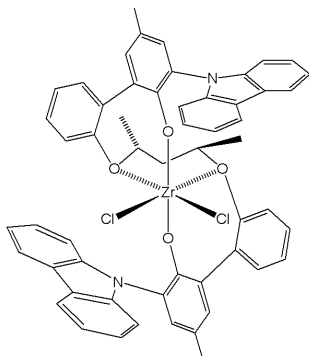
[0247] 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리에틸렌 분말은 VHMWPE 및 UHMWPE의 통상적인 형태에 관해 현재 예상되는 모든 용도에 사용될 수 있다. 따라서, 분말은, 예를 들어, 기계 부품, 라이닝, 펜더 및 정형외과 이식물에 사용하기 위한 형상화된 제품으로 압축 성형되거나 램(ram) 압출될 수 있다. 다르게는, 분말은 개별 중합체 입자의 표면이 그 접촉 점에서 융합하여 다공성 구조를 형성할 때까지 약 140°C 내지 약 300°C 의 온도에서 주형에서 소결될 수 있다.

[0248] 본 발명은 이제 하기 비제한적인 실시예를 참고하여 더욱 구체적으로 기술된다.

[0249] 실시예에서, UHMWPE를 실리카 지지된 ZrCl_2 비스(페놀레이트) 에터 착물 및 트리아소부틸알루미늄(TIBA) 공촉매의 존재 하에 에틸렌의 슬러리 상 중합에 의해 제조하였다. 실리카 지지된 착물을 하기 과정에 따라 제조하였다:

[0250] 사전에 진공하에 5시간 동안 600°C 에서 하소된 실리카(500 mg)를 8 ml 설파이드 바이알에 위치시켰다. 상기 실리카를 톨루엔(3.5 ml)중에서 슬러리화시키고, PMAO-IP(아즈코-노벨(Azko-Nobel))(톨루엔중 1.5 M 용액 2.333 ml)를 교반하는 실리카/톨루엔 슬러리에 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 30분 동안 슬러리화시키고, 이어서, 50°C 까지 가열하였다. 이어서, 톨루엔을 연속적인 교반 및 50°C 에서의 가열과 함께 질소 스트림에 의해 제거하였다. 무수 물질을 2.5시간 후에 취득하였다. 상기 제조법을 상이한 8 ml 바이알에서 3회 반복하였다. 상기 물질을 추가 시간 동안 50°C 에서 진공하에 더욱 건조하여 2.94 g 의 PMAO-IP/실리카 지지된 활성화제를 생성하였다. 생성된 지지된 촉매는 PMAO-IP/실리카 1 g 당 4.98 mmol Al 의 Al 담지량을 가졌다.

[0251] 이어서, 각각 PMAO-IP 처리된 실리카 지지체를 하기 화학식을 갖는 ZrCl_2 비스(페놀레이트) 에터 착물의 톨루엔 용액으로 슬러리화시켰다:



[0252]

[0253] 비스(페놀레이트) 에터 리간드를 국제특허출원공개 제2005/108406호에 기술된 바와 같이 합성하고, 80 내지 100°C 에서 1 내지 3시간 동안 톨루엔중 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{EtO})$ 로 착물화시켰다. 반응 혼합물을 농축하고, 밤새 -30°C 까지 냉각하였다. 펜탄을 냉각 전에 농축된 톨루엔 반응 혼합물에 첨가하였다. 착물을 결정질 물질로서 취득하고, 톨루엔에 용해시켜 4.0 mM 의 착물 농도를 갖는 용액을 취득하였다. 교반시키면서, 생성된 용액(3.0 ml , $12.0 \mu\text{mol}$)을 8 ml 바이알내의 헵탄(3.0 ml)중 PMAO-IP/실리카(4.98 mmol Al/g)(300 mg)의 슬러리에 첨가하였다.

슬러리를 잘 진탕하고, 실온에서 2시간 동안 교반시키고, 이어서 실온에서 격막을 통해 주사를 사용하는 작은 N_2 스트림으로 건조하였다. 이는 약 1.5시간이 걸렸다. 황색(약간 주황색) 물질을 진공하에 더욱 건조하였다. 생성된 지지된 촉매는 PMAO-IP/실리카 1g 당 4.98mmol Al의 Al 담지량 및 최종 촉매 1g 당 40 μ mol의 전이 금속 담지량을 가졌다.

[0254] 실시예 1

[0255] 먼저 아르곤으로 씻어내고나서 탄화수소 용매(C_8 내지 C_{12} 지방족 탄화수소의 혼합물)(1.5 ℓ)와 알루미늄 알킬 (TEA 200mmol/ ℓ)의 혼합물로 처리한 3 ℓ 반응기에서 에틸렌 중합을 수행하였다. 15 내지 30분의 처리 시간 후에 액체를 비웠다. 그리고나서 반응기를 30ppm의 농도 수준에 달하는 적정량의 옥타스탯(등록상표) 2000과 함께 2 ℓ 의 탄화수소 용매로 채우고 교반 하에(750rpm) 20 $^{\circ}$ C로 가열시켰다. 2ml의 100중량% 트리이소부틸알루미늄(TIBA; 8mmol) 용액을 질소 흐름 하에 반응기에 첨가하고 반응기를 7bar 에틸렌 압력에서 가압하였다.

[0256] 글러브 박스(glove-box)에서 100mg의 상기된 지지된 착물(4 μ mol 금속에 해당)의 무게를 달아 적하 깔대기(dropping funnel)에 넣고 30ml의 탄화수소 용매에 현탁하였다. 그리고나서 적하 깔대기의 내용물을 아르곤 흐름 하에 금속 카트리지로 옮기고 카트리지를 밀봉하고 9bar 아르곤 하에서 가압하였다. 온도, 에틸렌 흐름, 에틸렌 압력과 같은 매개변수를 모니터링하면서 촉매 현탁액을 반응기로 주입하였다. 주입 후에 카트리지를 40ml 탄화수소 용매로 세정하였다. 반응을 50분 후에 종료하였다.

[0257] 실시예 2

[0258] 중합 온도가 40 $^{\circ}$ C인 것 외에는 실시예 1에서와 같은 동일한 중합 조건을 사용하였다. 반응을 58분 후에 종료하였다.

[0259] 실시예 3

[0260] 중합 온도가 70 $^{\circ}$ C인 것 외에는 실시예 1에서와 동일한 중합 조건을 사용하였다. 280분의 반응 시간 후에 에틸렌 공급을 끝내고 반응기를 실온으로 냉각시키고 환기시키고 1시간 동안 질소로 씻어내고 중합체 슬러리를 버킷에 수집하였다. 그리고나서 중합체를 여과하고 이소프로판올로 세척하고 밤새 80 $^{\circ}$ C에서 건조시켰다. 3140g/g의 촉매 활성과 등가인 수득량 314g의 자유롭게 유동하는 분말을 수득하였다(표 1 참조).

[0261] 실시예 4

[0262] 중합 온도가 80 $^{\circ}$ C인 것 외에는 실시예 1에서와 동일한 중합 조건을 사용하였다. 156분의 반응 시간 후에 에틸렌 공급을 끝내고 반응기를 실온으로 냉각시키고 환기시키고 1시간 동안 질소로 씻어내고 중합체 슬러리를 버킷에 수집하였다. 그리고나서 중합체를 여과하고 이소프로판올로 세척하고 밤새 80 $^{\circ}$ C에서 건조시켰다. 4000g/g의 촉매 활성과 등가인 수득량 200g의 자유롭게 유동하는 분말을 수득하였다(표 1 참조).

[0263] 실시예 5

[0264] TIBA 대신에 부틸옥틸마그네슘(BOM; 8mmol)의 20중량% 헵탄 용액 9.2ml를 첨가한 것 외에는 실시예 1과 동일한 중합 조건을 사용하였다. 온도는 80 $^{\circ}$ C였다. 210분의 반응 시간 후에 에틸렌 공급을 끝내고 반응기를 실온으로 냉각시키고 환기시키고 1시간 동안 질소로 씻어내고 중합체 슬러리를 버킷에 수집하였다. 그리고나서 중합체를 여과하고 이소프로판올로 세척하고 밤새 80 $^{\circ}$ C에서 건조시켰다. 5780g/g의 촉매 활성과 등가인 수득량 289g의 자유롭게 유동하는 분말을 수득하였다(표 1 참조).

[0265] 실시예 6

[0266] TIBA 대신에 부틸옥틸마그네슘(BOM; 8mmol)의 20중량% 헵탄 용액 9.2ml를 첨가한 것 외에는 실시예 1과 동일한 중합 조건을 사용하였다. 온도는 80 $^{\circ}$ C이고 압력은 9bar였다. 170분의 반응 시간 후에 에틸렌 공급을 끝내고 반응기를 실온으로 냉각시키고 환기시키고 1시간 동안 질소로 씻어내고 중합체 슬러리를 버킷에 수집하였다. 그리고나서 중합체를 여과하고 이소프로판올로 세척하고 밤새 80 $^{\circ}$ C에서 건조시켰다. 8760g/g의 촉매 활성과 등가인 수득량 438g의 자유롭게 유동하는 분말을 수득하였다(표 1 참조).

[0267] [표 1]

실시예	P에틸렌 (bar)	T (℃)	반응 시간 (분)	생산성 (kg/g)
1	7	20	50	-
2	7	40	58	-
3	7	70	280	3140
4	7	80	156	4000
5	7	80	210	5780
6	9	80	170	8760

[0268]