



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0062369
(43) 공개일자 2020년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/64 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 4/64 (2013.01)
C08F 10/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014897(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년12월10일
심사청구일자 2020년05월25일
(62) 원출원 특허 10-2015-7016829
원출원일자(국제) 2013년12월10일
심사청구일자 2018년11월26일
(85) 번역문제출일자 2020년05월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/073976
(87) 국제공개번호 WO 2014/105411
국제공개일자 2014년07월03일
(30) 우선권주장
61/746,151 2012년12월27일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
클로진 저지
미국 48642 미시건주 미들랜드 파크우드 드라이브
2209
피게로아 루쓰
미국 48640 미시건주 미들랜드 리버체이스 1490
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 류현경, 김영

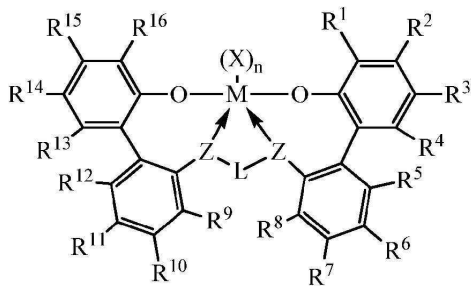
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 올레핀 중합을 위한 촉매계

(57) 요약

본 발명은 올레핀 중합을 위한 전촉매 및 촉매계, 이를 사용하여 중합된 올레핀계 중합체 및 그의 제조 방법을 제공한다. 한 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하는 전촉매를 제공한다.

<화학식 I>



(52) CPC특허분류

C08F 210/16 (2013.01)

C08F 4/64186 (2013.01)

C08F 4/64193 (2013.01)

(72) 발명자

토마스 폴리코틸 제이

미국 48642 미시건주 미들랜드 안드레 스트리트 4310

드미리스 메멧

미국 77584 텍사스주 필랜드 벤딩 스프링 드라이브
2319

데자르댕 실비

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 월넛 스트리트 430

카푸르 엠리둘라

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 듀베리 드라이브
235

퐁텐 필립 피

미국 77008 텍사스주 휴스턴 922 더블유 18번가

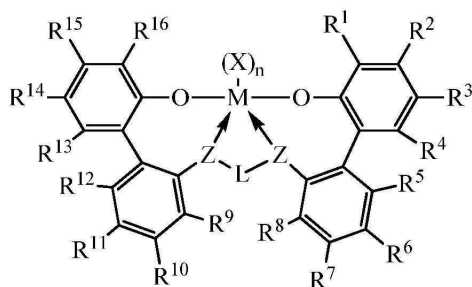
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하는 전촉매.

<화학식 I>



상기 식에서,

M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고, 각각은 독립적으로 +2, +3 또는 +4의 형식적 산화 상태로 존재하고; n은 0 내지 3의 정수이고, n이 0인 경우에 X는 부재하고;

각각의 X는 독립적으로 중성, 일음이온성 또는 이음이온성인 한자리 리간드이고; X 및 n은 화학식 I의 금속-리간드 착물이 전체로 중성이 되도록 하는 방식으로 선택되고;

각각의 Z는 O이고;

L은 (C₃-C₄₀)히드로카르빌렌 또는 (C₃-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌이고, 여기서 (C₃-C₄₀)히드로카르빌렌은 화학식 I에서 Z 원자를 연결하는 3-탄소 원자 내지 10-탄소 원자 링커 백본을 포함하는 부분을 갖고, (C₃-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌은 화학식 I에서 Z 원자를 연결하는 3-원자 내지 10-원자 링커 백본을 포함하는 부분을 갖고, 여기서 (C₃-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌의 3-원자 내지 10-원자 링커 백본의 각각의 3 내지 10개의 원자는 독립적으로 탄소 원자 또는 헤테로원자이고, 여기서 각각의 헤테로원자는 독립적으로 Si(R^C)₂ 또는 Ge(R^C)₂이고, 여기서 독립적으로 각각의 R^C는 (C₁-C₃₀)히드로카르빌이고;

R²⁻⁴, R⁵⁻⁷, R⁸⁻⁹, R¹⁰⁻¹² 및 R¹³⁻¹⁵는 독립적으로 (C₁-C₄₀)히드로카르빌, (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌, Si(R^C)₃, CN, CF₃, 할로젠 원자 및 수소로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 독립적으로 각각의 R^C는 (C₁-C₃₀)히드로카르빌이고;

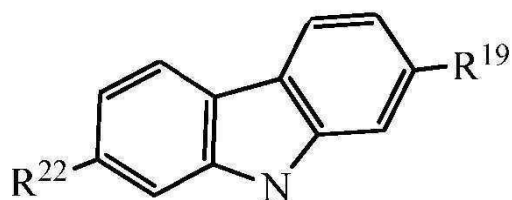
여기서,

R⁸이 H인 경우에, R⁹는 (C₁-C₄₀)히드로카르빌이고,

R⁹가 H인 경우에, R⁸은 (C₁-C₄₀)히드로카르빌이고;

R¹ 및 R¹⁶은 하기 화학식 II의 라디칼로부터 선택되고;

<화학식 II>



각각의 R^{22} 및 R^{19} 는 독립적으로 (C_1-C_{40}) 히드로카르빌 또는 $Si(R^C)_3$ 로부터 선택된다.

청구항 2

제1항의 하나 이상의 전촉매; 및

하나 이상의 조촉매

의 반응 생성물을 포함하며, 여기서 화학식 I의 하나 이상의 금속-리간드 착물의 총 몰수 대 하나 이상의 조촉매의 총 몰수의 비가 1:10,000 내지 100:1인, 촉매계.

청구항 3

올레핀 중합 조건 하에 제2항의 하나 이상의 촉매계의 존재 하에 하나 이상의 α -올레핀을 중합시켜 올레핀계 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 중합 방법.

청구항 4

올레핀 중합 조건 하의 제2항의 하나 이상의 촉매계 존재 하의 하나 이상의 α -올레핀 중합 반응 생성물을 포함하는 올레핀계 중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, R^3 및 R^{14} 는 독립적으로 tert-옥틸 또는 tert-부틸로부터 선택되는 전촉매.

청구항 6

제1항에 있어서, R^8 및 R^9 는 독립적으로 메틸, 에틸, 2-프로필, 클로로, 플루오로 또는 $-NMe_2$ 로부터 선택되는 전촉매.

청구항 7

제1항에 있어서, R^6 및 R^{11} 은 독립적으로 메틸, 클로로 또는 플루오로로부터 선택되는 전촉매.

청구항 8

제1항에 있어서, 각각의 R^{19} 및 각각의 R^{22} 는 독립적으로 tert-부틸, n-프로필, 2-프로필, 시클로헥실, $-SiMe_3$, $-Si(Me)_2(tBu)$, $-CH_2Si(Me)_3$, 3,5-디-tert-부틸페닐, 3,5-디-메틸페닐, 또는 페닐로부터 선택되는 전촉매.

청구항 9

제1항에 있어서, 각각의 R^{19} 및 각각의 R^{22} 는 tert-부틸인 전촉매.

청구항 10

제1항에 있어서, 각각의 R^{19} 및 각각의 R^{22} 는 tert-부틸이고; R^3 및 R^{14} 는 tert-옥틸이고; R^6 및 R^{11} 은 플루오로이

고; R⁸은 수소이고; R⁹는 메틸인 전촉매.

청구항 11

제1항에 있어서, 각각의 R¹⁹ 및 각각의 R²²는 tert-부틸이고; R³ 및 R¹⁴는 tert-옥틸이고; R⁶ 및 R¹¹은 플루오로이
고; R⁸ 및 R⁹는 메틸인 전촉매.

청구항 12

제1항에 있어서, 각각의 R¹⁹ 및 각각의 R²²는 tert-부틸이고; R³ 및 R¹⁴는 tert-옥틸이고; R⁶ 및 R¹¹은 플루오로이
고; R⁸ 및 R⁹는 메틸이고; L은 -CH₂Si(Et)₂CH₂-인 전촉매.

청구항 13

제1항에 있어서, 각각의 R¹⁹ 및 각각의 R²²는 tert-부틸이고; R³ 및 R¹⁴는 tert-옥틸이고; R⁶ 및 R¹¹은 플루오로이
고; R⁸은 수소이고; R⁹는 메틸이고; L은 -CH₂Si(Et)₂CH₂-인 전촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본원은 2012년 12월 27일자로 출원된 미국 가출원 제61/746,151호의 이익을 청구한다.

[0003] 본 발명은 올레핀 중합을 위한 전촉매(procatalyst) 및 촉매계, 이를 사용하여 중합된 올레핀계 중합체, 상기 중합체로부터 생성된 물품 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체는 각종 촉매계에 의해 생성된다. 올레핀계 중합체의 중합 방법에 사용된 상기 촉매계의 선택은 상기 올레핀계 중합체의 특징 및 특성에 기여하는 중요한 인자이다.

[0005] 폴리에틸렌은 광범위한 물품의 제조에서의 사용에 대해 공지되어 있다. 폴리에틸렌 중합 방법은, 다양한 수지를 각종 응용분야에 사용하기에 적합하도록 하는 상이한 물리적 특성을 갖는 광범위한 폴리에틸렌 수지를 생성하기 위해 다수의 관점에서 변경될 수 있다. 일반적으로 폴리에틸렌은, 에틸렌 단량체 및 임의로 통상적으로 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알파 올레핀 공단량체를 순환 펌프에 의해 루프 반응기 주위에서 가압 하에 하나 이상의 촉매계의 존재 하에 순환시키는 용액 상 루프 반응기 내에서 생성될 수 있는 것으로 공지되어 있다. 에틸렌 단량체 및 임의의 하나 이상의 공단량체는 액체 희석제, 예컨대 알칸 또는 이소알칸, 예를 들어 이소부탄 중에 존재한다. 수소가 또한 반응기에 첨가될 수 있다. 폴리에틸렌을 생성하기 위한 촉매계는 통상적으로 크롬계 촉매계, 지글러 나타(Ziegler Natta) 촉매계 및/또는 분자 (메탈로센 또는 비-메탈로센) 촉매계를 포함할 수 있다. 희석제 및 촉매계 중의 반응물을 루프 반응기 주위에서 상승된 중합 온도에서 순환시켜, 하나 이상의 공단량체가 존재하는지의 여부에 따라 폴리에틸렌 단독중합체 및/또는 공중합체를 생성한다. 주기적으로 또는 연속적으로, 미반응 에틸렌 및 하나 이상의 임의적인 공단량체와 함께 희석제 중에 용해된 폴리에틸렌 생성물을 포함한 반응 혼합물의 일부를 루프 반응기로부터 제거한다. 루프 반응기로부터 제거할 때 반응 혼합물을 처리하여 폴리에틸렌 생성물을 희석제 및 미반응 반응물로부터 제거할 수 있으며, 희석제 및 미반응 반응물은 통상적으로 루프 반응기로 다시 재순환시킨다. 대안적으로, 반응 혼합물을 제2 반응기, 예를 들어 제2 폴리에틸렌 분획을 생성할 수 있는 제1 루프 반응기에 직렬로 연결된 루프 반응기로 보낼 수 있다.

[0006] 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 중합에 적합한 촉매계 개발에 대한 연구 노력에도 불구하고, 보다 높은 반응 온도에서 에틸렌에 대한 높은 선택성을 나타내고; 이에 따라 상대적으로 보다 높은 반응 온도에서 보다 고분자량 중합체의 생성을 용이하게 하는 전촉매 및 촉매계가 여전히 요구되고 있다. 추가로, 개선된 특성을 갖는 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 개발하는데 있어서의 연구 노력에도

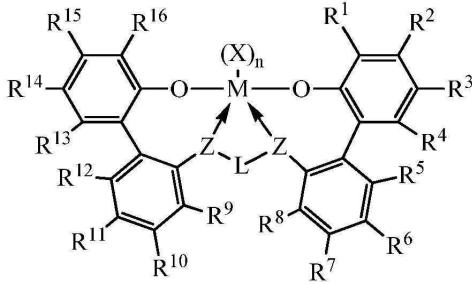
불구하고, 개선된 특성을 갖는 폴리에틸렌이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

본 발명은 올레핀 중합을 위한 전촉매 및 촉매계, 이를 사용하여 중합된 올레핀계 중합체 및 그의 제조 방법을 제공한다.

한 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하는 전촉매를 제공한다.

<화학식 I>



상기 식에서,

M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고, 각각은 독립적으로 +2, +3 또는 +4의 형식적 산화 상태로 존재하고;

n은 0 내지 3의 정수이고, n이 0인 경우에 X는 부재하고;

각각의 X는 독립적으로 중성, 일음이온성 또는 이음이온성인 한자리 리간드이거나; 또는 2개의 X는 함께 중성, 일음이온성 또는 이음이온성인 두자리 리간드를 형성하고;

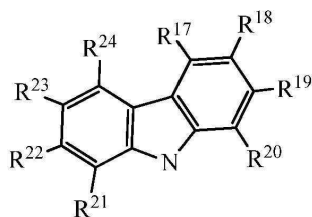
X 및 n은 화학식 I의 금속-리간드 착물이 전체로 중성이 되도록 하는 방식으로 선택되고;

각각의 Z는 독립적으로 O, S, N(C₁-C₄₀)히드로카르빌 또는 P(C₁-C₄₀)히드로카르빌이고;

L은 (C₃-C₄₀)히드로카르빌렌 또는 (C₃-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌이고, 여기서 (C₃-C₄₀)히드로카르빌렌은 (L이 결합된) 화학식 I에서 Z 원자를 연결하는 3-탄소 원자 내지 10-탄소 원자 링커 백본을 포함하는 부분을 갖고, (C₃-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌은 화학식 I에서 Z 원자를 연결하는 3-원자 내지 10-원자 링커 백본을 포함하는 부분을 갖고, 여기서 (C₃-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌의 3-원자 내지 10-원자 링커 백본의 각각의 3 내지 10개의 원자는 독립적으로 탄소 원자 또는 헤테로원자이고, 여기서 각각의 헤테로원자는 독립적으로 O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P) 또는 N(R^N)이고, 여기서 독립적으로 각각의 R^C는 (C₁-C₃₀)히드로카르빌이고, 각각의 R^P는 (C₁-C₃₀)히드로카르빌이고; 각각의 R^N은 (C₁-C₃₀)히드로카르빌이거나 또는 부재하고;

R¹⁻²⁴는 (C₁-C₄₀)히드로카르빌, (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, 할로젠 원자, 수소 원자 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 적어도 R¹, R¹⁶ 또는 둘 다는 하기 화학식 II를 포함하고, 바람직하게는 R¹ 및 R¹⁶은 동일하고;

[0019] <화학식 II>



[0020]

[0021] R^{22} 가 H인 경우에, R^{19} 는 (C_1-C_{40}) 히드로카르빌; (C_1-C_{40}) 헤테로히드로카르빌; $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ 또는 할로젠 원자이고/거나;

[0022]

R^{19} 가 H인 경우에, R^{22} 는 (C_1-C_{40}) 히드로카르빌; (C_1-C_{40}) 헤테로히드로카르빌; $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ 또는 할로젠 원자이고/거나;

[0023]

바람직하게는, R^{22} 및 R^{19} 는 둘 다 (C_1-C_{40}) 히드로카르빌; (C_1-C_{40}) 헤테로히드로카르빌; $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ 또는 할로젠 원자이고/거나;

[0024]

R^8 이 H인 경우에, R^9 는 (C_1-C_{40}) 히드로카르빌; (C_1-C_{40}) 헤테로히드로카르빌; $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ 또는 할로젠 원자이고/거나;

[0025]

R^9 가 H인 경우에, R^8 은 (C_1-C_{40}) 히드로카르빌; (C_1-C_{40}) 헤테로히드로카르빌; $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ 또는 할로젠 원자이고/거나;

[0026]

바람직하게는, R^8 및 R^9 는 둘 다 (C_1-C_{40}) 히드로카르빌; (C_1-C_{40}) 헤테로히드로카르빌; $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ 또는 할로젠 원자이고/거나;

[0027]

임의로 2개 이상의 R 기 (예를 들어, R^{9-15} , R^{9-13} , R^{9-12} , R^{2-8} , R^{4-8} , R^{5-8})는 함께 고리 구조로 합해질 수 있으며, 상기 고리 구조는 임의의 수소 원자를 배제하여 고리 내에 3 내지 50개의 원자를 갖는다.

[0028]

각각의 아릴, 헤테로아릴, 히드로카르빌, 헤테로히드로카르빌, $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, 히드로카르빌렌 및 헤테로히드로카르빌렌 기는 독립적으로 비치환되거나 또는 1개 이상의 R^S 치환기로 치환된다.

[0029]

각각의 R^S 는 독립적으로 할로젠 원자, 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, 또는 R^S 중 2개는 함께 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬렌을 형성하고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬이다.

[0030] 임의로 2개 이상의 R 기 (예를 들어, R^{17-24} , R^{17-20} , R^{20-24} 로부터)는 함께 고리 구조로 합해질 수 있으며, 상기 고리 구조는 임의의 수소 원자를 제외하고 고리에서 3 내지 50개의 원자를 갖는다.

[0031] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기 기재된 바와 같은 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하는 전촉매 및 하나 이상의 조촉매를 포함하는 촉매계를 제공한다.

[0032] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 병렬로, 직렬로 또는 그의 조합으로 연결된 하나 이상의 중합 반응기 내에서의 적어도 하나 이상의 본 발명의 촉매계 및 임의로 하나 이상의 기타 촉매계의 존재 하의 하나 이상의 α -올레핀의 중합 반응을 포함하는 올레핀계 중합체를 제공한다.

[0033] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 (1) 적어도 하나 이상의 본 발명의 촉매계 및 임의로 하나 이상의 기타 촉매계를 제공하는 단계; (2) 병렬로, 직렬로 또는 그의 조합으로 연결된 하나 이상의 중합 반응기 내에서 적어도 하나 이상의 본 발명의 촉매계 및 임의로 하나 이상의 기타 촉매계의 존재 하에 하나 이상의 α -올레핀을 중합시키는 단계; 및 (3) 그에 의해 올레핀계 중합체를 생성하는 단계를 포함하는, 올레핀계 중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0034] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기 기재된 본 발명의 올레핀계 중합체를 포함하는 물품을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 본 발명의 예시를 위해, 도면에서 예시인 형태로 제시하지만, 본 발명은 제시된 정확한 배치 및 수단에 제한되는 않는 것으로 이해하여야 한다.

도 1 내지 20은 각각 수학적 1 내지 20을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

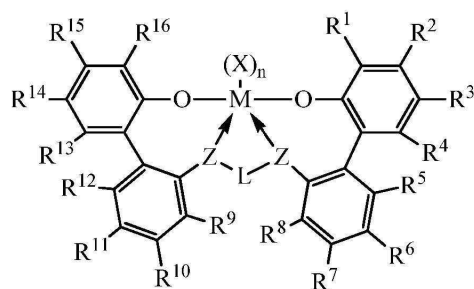
[0036] 본 발명은 올레핀 중합을 위한 전촉매 및 촉매계, 이를 사용하여 중합된 올레핀계 중합체 및 그의 제조 방법을 제공한다.

[0037] 본 발명에 의한 촉매계는 전촉매 성분 및 조촉매 성분을 포함한다.

[0038] 전촉매 성분

[0039] 본 발명에 의한 전촉매 성분은 하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함한다.

[0040] <화학식 I>



[0041]

[0042] 상기 식에서,

[0043] M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고, 각각은 독립적으로 +2, +3 또는 +4의 형식적 산화 상태로 존재하고;

[0044] n은 0 내지 3의 정수이고, n이 0인 경우에 X는 부재하고;

[0045] 각각의 X는 독립적으로 중성, 일음이온성 또는 이음이온성인 한자리 리간드이거나; 또는 2개의 X는 함께 중성, 일음이온성 또는 이음이온성인 두자리 리간드를 형성하고;

[0046] X 및 n은 화학식 I의 금속-리간드 착물이 전체로 중성이 되도록 하는 방식으로 선택되고;

[0047] 각각의 Z는 독립적으로 O, S, N(C₁-C₄₀)히드로카르빌 또는 P(C₁-C₄₀)히드로카르빌이고;

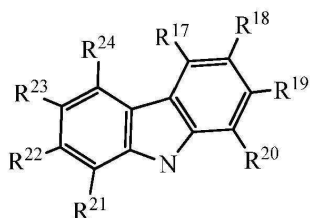
[0048] L은 (C₃-C₄₀)히드로카르빌렌 또는 (C₃-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌이고, 여기서 (C₃-C₄₀)히드로카르빌렌은 (L이 결합

된) 화학식 I에서 Z 원자를 연결하는 3-탄소 원자 내지 10-탄소 원자 링커 백본을 포함하는 부분을 갖고, (C₃-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌은 화학식 I에서 Z 원자를 연결하는 3-원자 내지 10-원자 링커 백본을 포함하는 부분을 갖고, 여기서 (C₃-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌의 3-원자 내지 10-원자 링커 백본의 3 내지 10개의 원자 각각은 독립적으로 탄소 원자 또는 헤테로원자이고, 여기서 각각의 헤테로원자는 독립적으로 O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P) 또는 N(R^N)이고, 여기서 독립적으로 각각의 R^C는 (C₁-C₃₀)히드로카르빌이고, 각각의 R^P는 (C₁-C₃₀)히드로카르빌이고; 각각의 R^N은 (C₁-C₃₀)히드로카르빌이거나 또는 부재하고;

[0049] R¹⁻²⁴는 (C₁-C₄₀)히드로카르빌, (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, 할로젠 원자, 수소 원자 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0050] R¹, R¹⁶ 또는 둘 다는 하기 화학식 II를 포함하고, 바람직하게는 R¹ 및 R¹⁶은 동일하다.

[0051] <화학식 II>



[0052]

[0053] R²²가 H인 경우에, R¹⁹는 (C₁-C₄₀)히드로카르빌; (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- 또는 할로젠 원자이고;

[0054] R¹⁹가 H인 경우에, R²²는 (C₁-C₄₀)히드로카르빌; (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- 또는 할로젠 원자이고;

[0055] 바람직하게는, R²² 및 R¹⁹는 둘 다 (C₁-C₄₀)히드로카르빌; (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- 또는 할로젠 원자이고;

[0056] R⁸이 H인 경우에, R⁹는 (C₁-C₄₀)히드로카르빌; (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- 또는 할로젠 원자이고; R⁹가 H인 경우에, R⁸은 (C₁-C₄₀)히드로카르빌; (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- 또는 할로젠 원자이고;

[0057] 바람직하게는, R⁸ 및 R⁹는 둘 다 (C₁-C₄₀)히드로카르빌; (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-

또는 할로젠 원자이고;

[0058] 임의로 2개 이상의 R 기 (R^{9-13} 또는 R^{4-8} 로부터의 것)는 함께 고리 구조로 합해질 수 있으며, 상기 고리 구조는 임의의 수소 원자를 배제하여 고리 내에 3 내지 50개의 원자를 갖는다.

[0059] 각각의 아릴, 헤테로아릴, 히드록카르빌, 헤테로히드록카르빌, $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R^C)_2 C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2 NC(O)-$, 히드록카르빌렌 및 헤테로히드록카르빌렌 기는 독립적으로 비치환되거나 또는 1개 이상의 R^S 치환기로 치환되고;

[0060] 각각의 R^S 는 독립적으로 할로젠 원자, 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, 또는 R^S 중 2개는 함께 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬렌을 형성하고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 비치환된 (C_1-C_{18}) 알킬이다.

[0061] 임의로 2개 이상의 R 기 (R^{20-24} 로부터의 것)는 함께 고리 구조로 합해질 수 있으며, 상기 고리 구조는 임의의 수소 원자를 배제하여 고리 내에 3 내지 50개의 원자를 갖는다.

[0062] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명은 통상의 화학적 기 용어를 사용하여 본원에 기재된 화학식 I의 하나 이상의 금속-리간드 착물을 사용한다. 특정한 탄소 원자-함유 화학적 기 (예를 들어, (C_1-C_{40}) 알킬)를 기재하는데 사용된 경우에, 괄호 표현 (C_1-C_{40}) 은 화학적 기의 비치환 버전이 개수 x의 탄소 원자 내지 개수 y의 탄소 원자를 포함하는 것을 의미하는 형태 " (C_x-C_y) "에 의해 나타낼 수 있으며, 여기서 각각의 x 및 y는 독립적으로 화학적 기에 대해 기재된 바와 같은 정수이다. 화학적 기의 R^S 치환된 버전은 R^S 의 특성에 따라 y개를 초과하는 탄소 원자를 함유할 수 있다. 따라서, 예를 들어 비치환된 (C_1-C_{40}) 알킬은 1 내지 40개의 탄소 원자 ($x=1$ 및 $y=40$)를 함유한다. 화학적 기가 1개 이상의 탄소 원자-함유 R^S 치환기에 의해 치환된 경우에, 치환된 (C_x-C_y) 화학적 기는 y개를 초과하는 총 탄소 원자를 포함할 수 있으며; 즉 탄소 원자-함유 치환기(들)-치환된 (C_x-C_y) 화학적 기의 탄소 원자의 총 개수는 y 플러스 각각의 탄소 원자-함유 치환기(들)의 탄소 원자의 개수의 합계와 같다. 본원에 명시되지 않은 화학적 기의 임의의 원자는 수소 원자인 것으로 이해된다.

[0063] 일부 실시양태에서, 화학식 I의 금속-리간드 착물의 각각의 화학적 기 (예를 들어, X, L, R^{1-24} 등)는 비치환일 수 있으며, 즉 치환기 R^S 를 사용하지 않고 정의될 수 있으며, 단 상기 언급된 조건이 충족되어야 한다. 다른 실시양태에서, 화학식 I의 금속-리간드 착물의 화학적 기 중 1개 이상은 독립적으로 치환기 R^S 중 1개 이상을 함유한다. 바람직하게는, 모든 화학적 기를 고려하여, 화학식 I의 금속-리간드 착물에서 총 20개 이하의 R^S , 보다 바람직하게는 총 10개 이하의 R^S , 보다 바람직하게는 총 5개 이하의 R^S 가 존재한다. 본 발명의 화합물이 2개 이상의 치환기 R^S 를 함유하는 경우에, 각각의 R^S 는 독립적으로 동일하거나 또는 상이한 치환된 화학적 기에 결합된다. 2개 이상의 R^S 가 동일한 화학적 기에 결합되는 경우, 이들은 경우에 따라 화학적 기의 과치환까지 또는 과치환을 포함하는 동일한 화학적 기에서 독립적으로 동일하거나 또는 상이한 탄소 원자 또는 헤테로원자에 결합된다.

[0064] 용어 "과치환"은 상응하는 비치환 화합물 또는 관능기의 탄소 원자 또는 헤테로원자에 결합된 각각의 수소 원자 (H)가 경우에 따라 치환기 (예를 들어, R^S)에 의해 치환되는 것을 의미한다. 용어 "다치환"은 상응하는 비치환 화합물 또는 관능기의 탄소 원자 또는 헤테로원자에 결합된 수소 원자 (H)의 전부는 아니지만 2개 이상 각각이 경우에 따라 치환기 (예를 들어, R^S)에 의해 결합된다는 것을 의미한다. (C_1-C_{18}) 알킬렌 및 (C_1-C_8) 알킬렌 치환기는 경우에 따라 상응하는 모노시클릭 또는 비시클릭 비치환 화학적 기의 비시클릭 또는 트리시클릭 유사체인 치환된 화학적 기를 형성하는데 특히 유용하다.

- [0065] 본원에 사용된 용어 "(C₁-C₄₀)히드로카르빌"은 1 내지 40개의 탄소 원자의 탄화수소 라디칼을 의미하고, 용어 "(C₁-C₄₀)히드로카르빌렌"은 1 내지 40개의 탄소 원자의 탄화수소 디라디칼을 의미하고, 각각의 탄화수소 라디칼 및 디라디칼은 독립적으로 방향족 (6개 이상의 탄소 원자) 또는 비-방향족, 포화 또는 불포화, 직쇄 또는 분지쇄, 시클릭 (비시클릭을 포함한 모노시클릭 및 폴리시클릭, 융합된 및 비-융합된 폴리시클릭; 3개 이상의 탄소 원자) 또는 비-시클릭 또는 그의 2개 이상 조합이며; 각각의 탄화수소 라디칼 및 디라디칼은 독립적으로 또 다른 탄화수소 라디칼 및 디라디칼과 동일하거나 또는 상이하며, 각각 및 독립적으로 비치환되거나 또는 1개 이상의 R^S에 의해 치환된다.
- [0066] 바람직하게는, (C₁-C₄₀)히드로카르빌은 독립적으로 비치환 또는 치환된 (C₁-C₄₀)알킬, (C₃-C₄₀)시클로알킬, (C₃-C₂₀)시클로알킬-(C₁-C₂₀)알킬렌, (C₆-C₄₀)아릴 또는 (C₆-C₂₀)아릴-(C₁-C₂₀)알킬렌이다. 보다 바람직하게는, 각각의 상기 언급된 (C₁-C₄₀)히드로카르빌 기는 독립적으로 최대 20개의 탄소 원자 (즉, (C₁-C₂₀)히드로카르빌), 보다 바람직하게는 최대 12개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0067] 용어 "(C₁-C₄₀)알킬" 및 "(C₁-C₁₈)알킬"은 각각 비치환되거나 또는 1개 이상의 R^S에 의해 치환된 1 내지 40개의 탄소 원자 또는 1 내지 18개의 탄소 원자의 포화 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼을 의미한다. 비치환된 (C₁-C₄₀)알킬의 예로는 비치환된 (C₁-C₂₀)알킬; 비치환된 (C₁-C₁₀)알킬; 비치환된 (C₁-C₅)알킬; 메틸; 에틸; 1-프로필; 2-프로필; 1-부틸; 2-부틸; 2-메틸프로필; 1,1-디메틸에틸; 1-펜틸; 1-헥실; 1-헵틸; 1-노닐; 및 1-데실이다. 치환된 (C₁-C₄₀)알킬의 예로는 치환된 (C₁-C₂₀)알킬, 치환된 (C₁-C₁₀)알킬, 트리플루오로메틸 및 (C₄₅)알킬이다. (C₄₅)알킬은 예를 들어 각각 (C₁₈-C₅)알킬인 1개의 R^S에 의해 치환된 (C₂₇-C₄₀)알킬이다. 바람직하게는, 각각 (C₁-C₅)알킬은 독립적으로 메틸, 트리플루오로메틸, 에틸, 1-프로필, 1-메틸에틸 또는 1,1-디메틸에틸이다.
- [0068] 용어 "(C₆-C₄₀)아릴"은 6 내지 40개의 탄소 원자의 비치환 또는 (1개 이상의 R^S에 의해) 치환된 모노시클릭, 비시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 라디칼을 의미하며, 적어도 6 내지 14개의 탄소 원자는 방향족 고리 탄소 원자이고, 모노시클릭, 비시클릭 또는 트리시클릭 라디칼은 각각 1, 2 또는 3개의 고리를 포함하고; 1개의 고리는 방향족이고, 2 또는 3개의 고리는 독립적으로 융합 또는 비-융합되고, 2 또는 3개의 고리 중 1개 이상은 방향족이다. 비치환된 (C₆-C₄₀)아릴의 예로는 비치환된 (C₆-C₂₀)아릴; 비치환된 (C₆-C₁₈)아릴; 2-(C₁-C₅)알킬-페닐; 2,4-비스(C₁-C₅)알킬-페닐; 페닐; 플루오레닐; 테트라히드로플루오레닐; 인다세닐; 헥사히드로인다세닐; 인데닐; 디히드로인데닐; 나프틸; 테트라히드로나프틸; 및 페난트렌이 있다. 치환된 (C₆-C₄₀)아릴의 예로는 치환된 (C₆-C₂₀)아릴; 치환된 (C₆-C₁₈)아릴; 2,4-비스[(C₂₀)알킬]-페닐; 폴리플루오로페닐; 펜타플루오로페닐; 및 플루오렌-9-온-1-일이 있다.
- [0069] 용어 "(C₃-C₄₀)시클로알킬"은 비치환되거나 또는 1개 이상의 R^S에 의해 치환된 3 내지 40개의 탄소 원자의 포화 시클릭 탄화수소 라디칼을 의미한다. 기타 시클로알킬 기 (예를 들어, (C₃-C₁₂)알킬))는 유사한 방식으로 정의된다. 비치환된 (C₃-C₄₀)시클로알킬의 예로는 비치환된 (C₃-C₂₀)시클로알킬, 비치환된 (C₃-C₁₀)시클로알킬, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 및 시클로데실이 있다. 치환된 (C₃-C₄₀)시클로알킬의 예로는 치환된 (C₃-C₂₀)시클로알킬, 치환된 (C₃-C₁₀)시클로알킬, 시클로펜타논-2-일 및 1-플루오로시클로헥실이 있다.
- [0070] (C₁-C₄₀)히드로카르빌렌의 예로는 비치환 또는 치환된 (C₆-C₄₀)아릴렌, (C₃-C₄₀)시클로알킬렌 및 (C₁-C₄₀)알킬렌 (예를 들어, (C₁-C₂₀)알킬렌)이 있다. 일부 실시양태에서, 디라디칼은 동일한 탄소 원자 (예를 들어, -CH₂-)이거나 또는 이웃하는 탄소 원자 (즉, 1,2-디라디칼) 위에 존재하거나 또는 1개, 2개 또는 그보다 많은 개재하는 탄소 원자에 의해 이격되어 있다 (예를 들어, 각각 1,3-디라디칼, 1,4-디라디칼 등). 바람직하게는 1,2-, 1,3-, 1,4- 또는 α, ω-디라디칼이고, 보다 바람직하게는 1,2-디라디칼이다. α, ω-디라디칼은 라디칼 탄소 사이를 이격하는 최대 탄소 백본을 갖는 디라디칼이다. (C₆-C₁₈)아릴렌, (C₃-C₂₀)시클로알킬렌 또는 (C₂-C₂₀)알킬렌의 1,2-디라디칼, 1,3-디라디칼 또는 1,4-디라디칼 버전이 더욱 바람직하다.

- [0071] 용어 "(C₁-C₄₀)알킬렌"은 비치환되거나 또는 1개 이상의 R^S에 의해 치환된 1 내지 40개의 탄소 원자의 포화 직쇄 또는 분지쇄 디라디칼을 의미한다 (즉, 라디칼은 고리 원자 위에 존재하지 않음). 비치환된 (C₁-C₄₀)알킬렌의 예로는 비치환된 1,2-(C₂-C₁₀)알킬렌을 비롯한 비치환된 (C₁-C₂₀)알킬렌; 1,3-(C₃-C₁₀)알킬렌; 1,4-(C₄-C₁₀)알킬렌; -CH₂-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, $\begin{array}{c} | \\ -CH_2CHCH_3 \end{array}$, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈- 및 -(CH₂)₄C(H)(CH₃)-을 들 수 있다. 치환된 (C₁-C₄₀)알킬렌의 예로는 치환된 (C₁-C₂₀)알킬렌, -CF₂-, -C(O)- 및 -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (즉, 6,6-디메틸 치환된 노르말-1,20-에이코실렌)이 있다. 상기 언급된 바와 같이 2개의 R^S는 함께 (C₁-C₁₈)알킬렌을 형성하며, 또한 치환된 (C₁-C₄₀)알킬렌의 예로는 1,2-비스(메틸렌)시클로펜탄, 1,2-비스(메틸렌)시클로헥산, 2,3-비스(메틸렌)-7,7-디메틸-비시클로[2.2.1]헵탄 및 2,3-비스(메틸렌)비시클로[2.2.2]옥탄을 들 수 있다.
- [0072] 용어 "(C₃-C₄₀)시클로알킬렌"은 비치환되거나 또는 1개 이상의 R^S에 의해 치환된 3 내지 40개의 탄소 원자의 시클릭 디라디칼 (즉, 라디칼은 고리 원자 위에 있음)을 의미한다. 비치환된 (C₃-C₄₀)시클로알킬렌의 예로는 1,3-시클로프로필렌, 1,1-시클로프로필렌 및 1,2-시클로헥실렌이 있다. 치환된 (C₃-C₄₀)시클로알킬렌의 예로는 2-옥소-1,3-시클로프로필렌 및 1,2-디메틸-1,2-시클로헥실렌이 있다.
- [0073] 용어 "(C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌"은 1 내지 40개의 탄소 원자의 헤테로탄화수소 라디칼을 의미하며, 용어 "(C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌"은 1 내지 40개의 탄소 원자의 헤테로탄화수소 디라디칼을 의미하고, 각각의 헤테로탄화수소는 독립적으로 1개 이상의 헤테로원자 O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; Ge(R^C)₂; P(R^P); 및 N(R^N)을 가지며, 여기서 독립적으로 각각의 R^C는 비치환된 (C₁-C₁₈)히드로카르빌이고, 각각의 R^P는 비치환된 (C₁-C₁₈)히드로카르빌이고; 각각의 R^N은 비치환된 (C₁-C₁₈)히드로카르빌이거나 또는 부재한다 (예를 들어, N이 -N= 또는 삼-탄소 치환된 N을 포함하는 경우에 부재함). 헤테로탄화수소 라디칼 및 각각의 헤테로탄화수소 디라디칼은 화학식 I에서의 헤테로원자에 또는 또 다른 헤테로히드로카르빌 또는 헤테로히드로카르빌렌의 헤테로원자에 결합시에 탄소 원자 위에 존재하는 것이 바람직하기는 하지만, 독립적으로 그의 탄소 원자 또는 헤테로원자 위에 존재한다. 각각의 (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌 및 (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌은 독립적으로 비치환되거나 또는 (1개 이상의 R^S에 의해) 치환된, 방향족 또는 비-방향족, 포화 또는 불포화, 직쇄 또는 분지쇄, 시클릭 (모노시클릭 및 폴리시클릭, 융합된 및 비-융합된 폴리시클릭 포함) 또는 비-시클릭 또는 이들 중 2종 이상의 조합이며; 이들 각각은 각각 서로 동일하거나 또는 상이하다.
- [0074] 바람직하게는, (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌은 독립적으로 비치환되거나 또는 치환된 (C₁-C₄₀)헤테로알킬, (C₁-C₄₀)히드로카르빌-O-, (C₁-C₄₀)히드로카르빌-S-, (C₁-C₄₀)히드로카르빌-S(O)-, (C₁-C₄₀)히드로카르빌-S(O)₂-, (C₁-C₄₀)히드로카르빌-Si(R^C)₂-, (C₁-C₄₀)히드로카르빌-Ge(R^C)₂-, (C₁-C₄₀)히드로카르빌-N(R^N)-, (C₁-C₄₀)히드로카르빌-P(R^P)-, (C₂-C₄₀)헤테로시클로알킬, (C₂-C₁₉)헤테로시클로알킬-(C₁-C₂₀)알킬렌, (C₃-C₂₀)시클로알킬-(C₁-C₁₉)헤테로알킬렌, (C₂-C₁₉)헤테로시클로알킬-(C₁-C₂₀)헤테로알킬렌, (C₁-C₄₀)헤테로아릴, (C₁-C₁₉)헤테로아릴-(C₁-C₂₀)알킬렌, (C₆-C₂₀)아릴-(C₁-C₁₉)헤테로알킬렌 또는 (C₁-C₁₉)헤테로아릴-(C₁-C₂₀)헤테로알킬렌이다. 용어 "(C₄-C₄₀)헤테로아릴"은 총 1 내지 40개의 탄소 원자 및 1 내지 4개의 헤테로원자의 비치환 또는 (1개 이상의 R^S에 의해) 치환된 모노시클릭, 비시클릭 또는 트리시클릭 헤테로방향족 탄화수소 라디칼을 의미하며, 모노시클릭, 비시클릭 또는 트리시클릭 라디칼은 1, 2 또는 3개의 고리를 포함하며, 여기서 각각 2 또는 3개의 고리는 독립적으로 융합 또는 비-융합되고, 2 또는 3개의 고리 중 1개 이상은 헤테로방향족이다. 기타 헤테로아릴 기 (예를 들어, (C₄-C₁₂)헤테로아릴)는 유사한 방식으로 정의된다. 모노시클릭 헤테로방향족 탄화수소 라디칼은 5-원 또는 6-원 고리이다. 5-원 고리는 1 내지 4개의 탄소 원자 및 4 내지 1개의 헤테로원자를 각각 갖고, 각각의 헤테로원자는 O, S, N 또는 P, 바람직하게는 O, S 또는 N이다. 5-원 고리 헤테로방향족 탄화수소

라디칼의 예로는 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; 및 테트라졸-5-일이 있다. 6-원 고리는 4 또는 5개의 탄소 원자 및 2 또는 1개의 헤테로원자를 가지며, 헤테로원자는 N 또는 P, 바람직하게는 N이다. 6-원 고리 헤테로방향족 탄화수소 라디칼의 예로는 피리딘-2-일; 피리미딘-2-일; 및 피라진-2-일을 들 수 있다. 비시클릭 헤테로방향족 탄화수소 라디칼은 바람직하게는 융합된 5,6- 또는 6,6-고리계이다. 융합된 5,6-고리계 비시클릭 헤테로방향족 탄화수소 라디칼의 예로는 인돌-1-일; 및 벤즈이미다졸-1-일이 있다. 융합된 6,6-고리계 비시클릭 헤테로방향족 탄화수소 라디칼의 예로는 퀴놀린-2-일; 및 이소퀴놀린-1-일이 있다. 트리시클릭 헤테로방향족 탄화수소 라디칼은 바람직하게는 융합된 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6-; 또는 6,6,6-고리계이다. 융합된 5,6,5-고리계의 예로는 1,7-디히드로피롤로[3,2-f]인돌-1-일이 있다. 융합된 5,6,6-고리계의 예로는 1H-벤조[f]인돌-1-일이 있다. 융합된 6,5,6-고리계의 예로는 9H-카르바졸-9-일이 있다. 융합된 6,5,6-고리계의 예로는 9H-카르바졸-9-일이 있다. 융합된 6,6,6-고리계의 예로는 아크리딘-9-일이 있다.

[0075] 일부 실시양태에서, (C_4-C_{40}) 헤테로아릴은 2,7-이치환된 카르바졸릴 또는 3,6-이치환된 카르바졸릴이고, 보다 바람직하게는 각각의 R^S 는 독립적으로 페닐, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸, 더욱 보다 바람직하게는 2,7-디(tert-부틸)-카르바졸릴, 3,6-디(tert-부틸)-카르바졸릴, 2,7-디(tert-옥틸)-카르바졸릴, 3,6-디(tert-옥틸)-카르바졸릴, 2,7-디페닐카르바졸릴, 3,6-디페닐카르바졸릴, 2,7-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-카르바졸릴 또는 3,6-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-카르바졸릴이다.

[0076] 상기 언급된 헤테로알킬 및 헤테로알킬렌 기는 각각 (C_1-C_{40}) 개의 탄소 원자 또는 경우에 따라 수개의 탄소 원자 및 상기 정의된 바와 같은 1개 이상의 헤테로원자 $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)$, $N(R^N)$, N, O, S, $S(O)$ 및 $S(O)_2$ 를 함유하는 포화 직쇄 또는 분지쇄 라디칼 또는 디라디칼이며, 여기서 각각의 헤테로알킬 및 헤테로알킬렌 기는 독립적으로 비치환되거나 또는 1개 이상의 R^S 에 의해 치환된다.

[0077] 비치환된 (C_2-C_{40}) 헤테로시클로알킬의 예로는 비치환된 (C_2-C_{20}) 헤테로시클로알킬, 비치환된 (C_2-C_{10}) 헤테로시클로알킬, 아지리딘-1-일, 옥세탄-2-일, 테트라히드로푸란-3-일, 피롤리딘-1-일, 테트라히드로티오펜-S,S-디옥시드-2-일, 모르폴린-4-일, 1,4-디옥산-2-일, 핵사히드로아제핀-4-일, 3-옥사-시클로옥틸, 5-티오-시클로노닐 및 2-아자-시클로데실이 있다.

[0078] 용어 "할로겐 원자"는 플루오린 원자 (F), 염소 원자 (Cl), 브로민 원자 (Br) 또는 아이오딘 원자 (I) 라디칼을 의미한다. 바람직하게는 각각의 할로겐 원자는 독립적으로 Br, F 또는 Cl 라디칼, 보다 바람직하게는 F 또는 Cl 라디칼이다. 용어 "할라이드"는 플루오라이드 (F^-), 클로라이드 (Cl^-), 브로마이드 (Br^-) 또는 아이오다이드 (I^-) 음이온을 의미한다.

[0079] 본원에 달리 나타내지 않는 한, 용어 "헤테로원자"는 O, S, $S(O)$, $S(O)_2$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)$ 또는 $N(R^N)$ 을 의미하며, 여기서 독립적으로 각각의 R^C 는 비치환된 (C_1-C_{18}) 히드로카르빌이고, 각각의 R^P 는 비치환된 (C_1-C_{18}) 히드로카르빌이고; 각각의 R^N 은 비치환된 (C_1-C_{18}) 히드로카르빌이거나 또는 부제한다 (N이 -N=을 포함하는 경우에 부제함). 바람직하게는 본 발명의 화합물 또는 착물에서 게르마늄 (Ge) 원자는 부제한다.

[0080] 바람직하게는, 화학식 I의 금속-리간드 착물에서 $S(O)$ 또는 $S(O)_2$ 디라디칼 관능기에서 O-S 결합이 아닌 O-O, S-S 또는 O-S 결합은 부제한다. 보다 바람직하게는, 화학식 I의 금속-리간드 착물에서 $S(O)$ 또는 $S(O)_2$ 디라디칼 관능기에서 O-S 결합이 아닌 O-O, N-N, P-P, N-P, S-S 또는 O-S 결합은 부제한다.

[0081] 용어 "포화"는 탄소-탄소 이중 결합, 탄소-탄소 삼중 결합 및 (헤테로원자-함유 기에서) 탄소-질소, 탄소-인 및 탄소-규소 이중 결합이 결여되어 있는 것을 의미한다. 포화 화학적 기가 1개 이상의 치환기 R^S 에 의해 치환된 경우에, 1개 이상의 이중 및/또는 삼중 결합은 임의로 치환기 R^S 에서 존재할 수 있거나 또는 존재하지 않을 수 있다. 용어 "불포화"는 만약 있다면 치환기 R^S 에서 또는 만약 있다면 (헤테로)방향족 고리에서 존재할 수 있는 임의의 상기 이중 결합을 포함하지 않는, 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합, 탄소-탄소 삼중 결합 및 (헤테로원

자-함유 기에서) 탄소-질소, 탄소-인 및 탄소-규소 이중 결합을 함유하는 것을 의미한다.

[0082] M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이다. 한 실시양태에서, M은 지르코늄 또는 하프늄이고, 또 다른 실시양태에서, M은 하프늄이다. 일부 실시양태에서, M은 +2, +3 또는 +4의 형식적 산화 상태로 존재한다. 일부 실시양태에서, n은 0, 1, 2 또는 3이다. 각각의 X는 독립적으로 중성, 일음이온성 또는 이음이온성인 한자리 리간드이거나; 또는 2개의 X는 함께 중성, 일음이온성 또는 이음이온성인 두자리 리간드를 형성한다. X 및 n은 화학식 I의 금속-리간드 착물이 전체로 중성이 되도록 하는 방식으로 선택된다. 일부 실시양태에서, 각각의 X는 독립적으로 한자리 리간드이다. 한 실시양태에서, 2개 이상의 X 한자리 리간드가 존재하는 경우에, 각각의 X는 동일하다. 일부 실시양태에서, 한자리 리간드는 일음이온성 리간드이다. 일음이온성 리간드는 -1의 알짜 형식적 산화 상태를 갖는다. 각각의 일음이온성 리간드는 독립적으로 히드ريد, (C₁-C₄₀)히드로카르빌 카르보음이온, (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌 카르보음이온, 할라이드, 니트레이트, 카르보네이트, 포스페이트, 술페이트, HC(O)O⁻, (C₁-C₄₀)히드로카르빌C(O)O⁻, HC(O)N(H)⁻, (C₁-C₄₀)히드로카르빌C(O)N(H)⁻, (C₁-C₄₀)히드로카르빌C(O)N((C₁-C₂₀)히드로카르빌)⁻, R^KR^LB⁻, R^KR^LN⁻, R^KO⁻, R^KS⁻, R^KR^LP⁻ 또는 R^MR^KR^LSi⁻일 수 있으며, 여기서 각각의 R^K, R^L 및 R^M은 독립적으로 수소, (C₁-C₄₀)히드로카르빌 또는 (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌이거나, 또는 R^K와 R^L은 함께 (C₂-C₄₀)히드로카르빌렌 또는 (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌을 형성하고, R^M은 상기 정의된 바와 같다.

[0083] 일부 실시양태에서, X의 1개 이상의 한자리 리간드는 독립적으로 중성 리간드이다. 한 실시양태에서, 중성 리간드는 R^XNR^KR^L, R^KOR^L, R^KSR^L 또는 R^XPR^KR^L인 중성 루이스 염기 기이며, 여기서 각각의 R^X는 독립적으로 수소, (C₁-C₄₀)히드로카르빌, [(C₁-C₁₀)히드로카르빌]₃Si, [(C₁-C₁₀)히드로카르빌]₃Si(C₁-C₁₀)히드로카르빌 또는 (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌이고, 각각의 R^K 및 R^L은 독립적으로 상기 정의된 바와 같다.

[0084] 일부 실시양태에서, 각각의 X는 할로젠 원자, 비치환된 (C₁-C₂₀)히드로카르빌, 비치환된 (C₁-C₂₀)히드로카르빌C(O)O⁻ 또는 R^KR^LN-인 한자리 리간드이며, 여기서 각각의 R^K 및 R^L은 독립적으로 비치환된 (C₁-C₂₀)히드로카르빌이다. 일부 실시양태에서, 각각의 한자리 리간드 X는 염소 원자, (C₁-C₁₀)히드로카르빌 (예를 들어, (C₁-C₆)알킬 또는 벤질), 비치환된 (C₁-C₁₀)히드로카르빌C(O)O⁻ 또는 R^KR^LN-이며, 여기서 각각의 R^K 및 R^L은 독립적으로 비치환된 (C₁-C₁₀)히드로카르빌이다.

[0085] 일부 실시양태에서, 2개 이상의 X가 존재하며, 2개의 X는 함께 두자리 리간드를 형성한다. 일부 실시양태에서, 두자리 리간드는 중성 두자리 리간드이다. 한 실시양태에서, 중성 두자리 리간드는 화학식 (R^D)₂C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)₂의 디엔이며, 각각의 R^D는 독립적으로 H, 비치환된 (C₁-C₆)알킬, 페닐 또는 나프틸이다. 일부 실시양태에서, 두자리 리간드는 일음이온성-모노(루이스 염기) 리간드이다. 일음이온성-모노(루이스 염기) 리간드는 화학식 D의 1,3-디오네이트: R^E-C(O⁻)=CH-C(=O)-R^E (D)일 수 있으며, 여기서 각각의 R^D는 독립적으로 H, 비치환된 (C₁-C₆)알킬, 페닐 또는 나프틸이다.

[0086] 일부 실시양태에서, 두자리 리간드는 이음이온성 리간드이다. 이음이온성 리간드는 -2의 알짜 형식적 산화 상태를 갖는다. 한 실시양태에서, 각각의 이음이온성 리간드는 독립적으로 카르보네이트, 옥살레이트 (즉, ⁻O₂CC(O)O⁻), (C₂-C₄₀)히드로카르빌렌 디카르보음이온, (C₁-C₄₀)헤테로히드로카르빌렌 디카르보음이온, 포스페이트 또는 술페이트이다.

[0087] 상기 언급한 바와 같이, X의 개수 및 전하 (중성, 일음이온성, 이음이온성)는 화학식 I의 금속-리간드 착물이 전체로 중성이 되도록 M의 형식적 산화 상태에 따라 선택된다.

[0088] 일부 실시양태에서, 각각의 X는 동일하며, 각각의 X는 메틸; 에틸; 1-프로필; 2-프로필; 1-부틸; 2,2,-디메틸프로필; 트리메틸실릴메틸; 페닐; 벤질; 또는 클로로이다. 일부 실시양태에서, n은 2이고, 각각의 X는 동일하다.

[0089] 일부 실시양태에서, 2개 이상의 X는 상이하다. 일부 실시양태에서, n은 2이고, 각각의 X는 메틸; 에틸; 1-프로

필; 2-프로필; 1-부틸; 2,2,-디메틸프로필; 트리메틸실릴메틸; 페닐; 벤질; 및 클로로 중 상이한 하나이다.

[0090] 정수 n 은 X 의 개수를 나타낸다. 한 실시양태에서, n 은 2 또는 3이며, 2개 이상의 X 는 독립적으로 일음이온성 한자리 리간드이고, 제3의 X 는 존재하는 경우에 중성 한자리 리간드이다. 일부 실시양태에서, n 은 2이며, 2개 이상의 X 는 함께 두자리 리간드를 형성한다. 일부 실시양태에서, 두자리 리간드는 2,2-디메틸-2-실라프로판-1,3-디일 또는 1,3-부타디엔이다.

[0091] 각각의 Z 는 독립적으로 O , S , $N(C_1-C_{40})$ 히드로카르빌 또는 $P(C_1-C_{40})$ 히드로카르빌이다. 일부 실시양태에서, 각각의 Z 는 상이하다. 일부 실시양태에서, 1개의 Z 는 O 이고, 1개의 Z 는 NCH_3 이다. 일부 실시양태에서, 1개의 Z 는 O 이고, 1개의 Z 는 S 이다. 일부 실시양태에서, 1개의 Z 는 S 이고, 1개의 Z 는 $N(C_1-C_{40})$ 히드로카르빌 (예를 들어, NCH_3)이다. 일부 실시양태에서, 각각의 Z 는 동일하다. 일부 실시양태에서, 각각의 Z 는 O 이다. 일부 실시양태에서, 각각의 Z 는 S 이다. 일부 실시양태에서, 각각의 Z 는 $N(C_1-C_{40})$ 히드로카르빌 (예를 들어, NCH_3)이다. 일부 실시양태에서 1개 이상의, 일부 실시양태에서 각각의 Z 는 $P(C_1-C_{40})$ 히드로카르빌 (예를 들어, PCH_3)이다.

[0092] L 은 (C_3-C_{40}) 히드로카르빌렌 또는 (H 가 아닌 3 내지 40개의 원자)헤테로히드로카르빌렌이며, 여기서 (C_3-C_{40}) 히드로카르빌렌은 (L 이 결합된) 화학식 I에서 Z 원자를 연결하는 3-탄소 원자 내지 10-탄소 원자 링커 백본을 포함하는 부분을 갖고, (H 가 아닌 3 내지 40개의 원자)헤테로히드로카르빌렌은 화학식 I에서 Z 원자를 연결하는 3-원자 내지 10-원자 링커 백본을 포함하는 부분을 갖고, 여기서 (H 가 아닌 3 내지 40개의 원자)헤테로히드로카르빌렌의 3-원자 내지 10-원자 링커 백본의 각각의 3 내지 10개의 원자는 독립적으로 탄소 원자 또는 헤테로원자이고, 여기서 각각의 헤테로원자는 독립적으로 $C(R^C)_2$, O , S , $S(O)$, $S(O)_2$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)$ 또는 $N(R^N)$ 이고, 여기서 각각의 헤테로원자는 독립적으로 R^C 는 (C_1-C_{30}) 히드로카르빌이고, 각각의 R^P 는 (C_1-C_{30}) 히드로카르빌이고; 각각의 R^N 은 (C_1-C_{30}) 히드로카르빌이거나 또는 부재한다. 일부 실시양태에서, L 은 (C_3-C_{40}) 히드로카르빌렌이다. 바람직하게는 L 의 (C_3-C_{40}) 히드로카르빌렌의 3-탄소 원자 내지 10-탄소 원자 링커 백본을 포함하는 상기 언급된 부분은 3-탄소 원자 내지 10-탄소 원자를 포함하고, 보다 바람직하게는 L 이 결합된 화학식 I에서 Z 원자를 연결하는 3-탄소 원자 또는 4-탄소 원자 링커 백본을 포함한다. 일부 실시양태에서, L 은 3-탄소 원자 링커 백본 (예를 들어, L 은 $-CH_2CH_2CH_2-$; $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$; $-CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)-$; $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 임); 1,3-시클로펜탄-디일; 또는 1,3-시클로헥산-디일을 포함한다. 일부 실시양태에서, L 은 4-탄소 원자 링커 백본 (예를 들어, L 은 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$; $-CH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2-$; 1,2-비스(메틸렌)시클로헥산; 또는 2,3-비스(메틸렌)-비시클로[2.2.2]옥탄임)을 포함한다. 일부 실시양태에서, L 은 5-탄소 원자 링커 백본 (예를 들어, L 은 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 또는 1,3-비스(메틸렌)시클로헥산임)을 포함한다. 일부 실시양태에서, L 은 6-탄소 원자 링커 백본 (예를 들어, L 은 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 또는 1,2-비스(에틸렌)시클로헥산임)을 포함한다.

[0093] 일부 실시양태에서, L 은 (C_3-C_{40}) 히드로카르빌렌이며, L 의 (C_3-C_{40}) 히드로카르빌렌은 (C_3-C_{12}) 히드로카르빌렌, 보다 바람직하게는 (C_3-C_8) 히드로카르빌렌이다. 일부 실시양태에서, (C_3-C_{40}) 히드로카르빌렌은 비치환된 (C_3-C_{40}) 알킬렌이다. 일부 실시양태에서, (C_3-C_{40}) 히드로카르빌렌은 치환된 (C_3-C_{40}) 알킬렌이다. 일부 실시양태에서, (C_3-C_{40}) 히드로카르빌렌은 비치환된 (C_3-C_{40}) 시클로알킬렌 또는 치환된 (C_3-C_{40}) 시클로알킬렌이며, 여기서 각각의 치환기는 독립적으로 R^S 이고, 바람직하게는 R^S 는 독립적으로 (C_1-C_4) 알킬이다.

[0094] 일부 실시양태에서, L 은 비치환된 (C_3-C_{40}) 알킬렌이고, 일부 다른 실시양태에서 L 은 비-시클릭 비치환된 (C_3-C_{40}) 알킬렌이고, 더욱 보다 바람직하게는 비-시클릭 비치환된 (C_2-C_{40}) 알킬렌은 $-CH_2CH_2CH_2-$, 시스- $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$, 트랜스- $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2-$ 이다. 일부 실시양태에서, L 은 트랜스-1,2-비스(메틸렌)시클로펜탄, 시스-1,2-비스(메틸렌)시클로펜탄, 트랜스-1,2-비스(메틸렌)시클로헥산 또는 시스-1,2-비스(메틸렌)시클로헥산이다. 일부 실시양태에서, (C_1-C_{40}) 알킬렌-치환된 (C_1-C_{40}) 알킬렌은 엑소-2,3-비스(메틸렌)비시클로[2.2.2]옥탄 또는 엑소-2,3-비스(메틸렌)-7,7-디메틸-비시클로[2.2.1]헵탄이다. 일부 실시양태에서, L 은

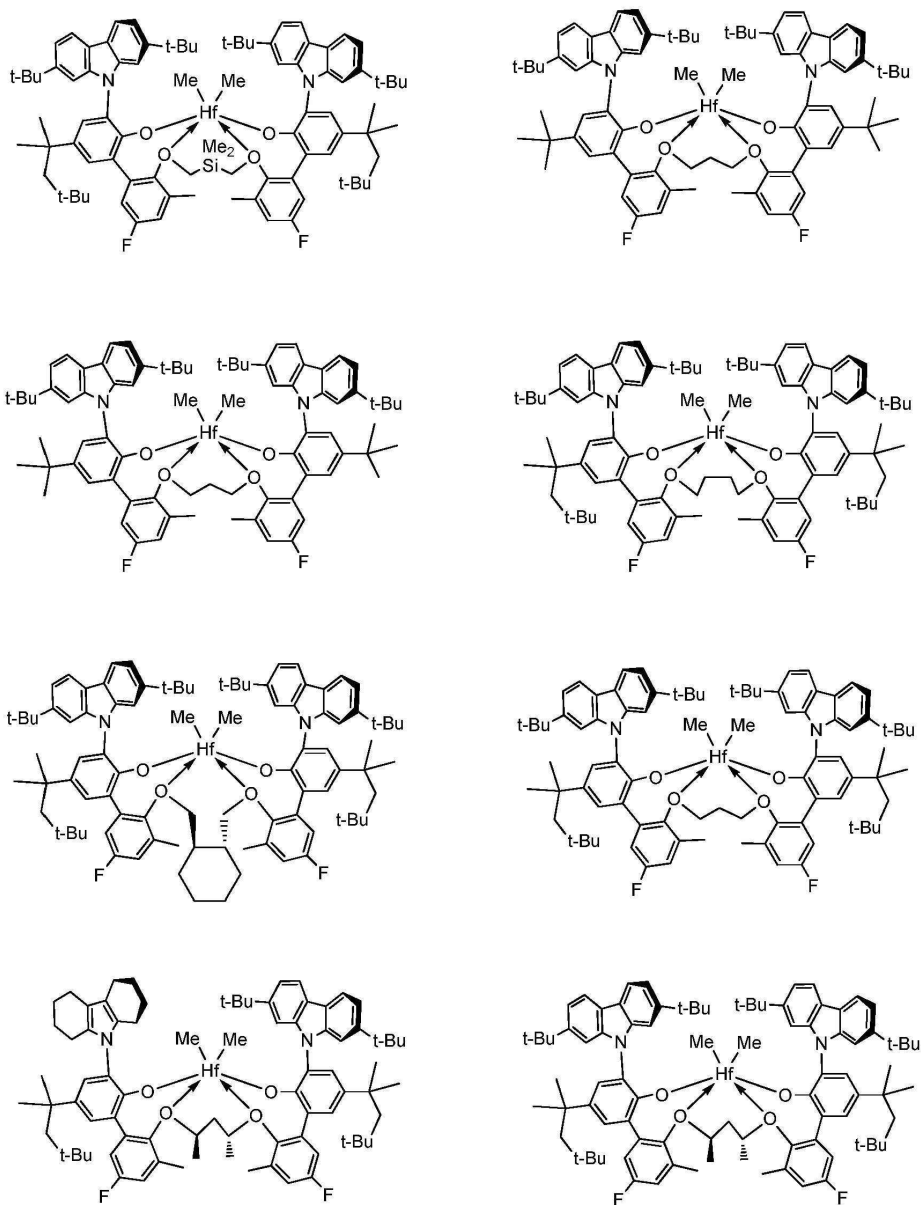
비치환된 (C_3-C_{40})시클로알킬렌이고, 일부 다른 실시양태에서, L은 시스-1,3-시클로펜탄-디일 또는 시스-1,3-시클로헥산-디일이다. 일부 실시양태에서, L은 치환된 (C_3-C_{40})시클로알킬렌이고, 보다 바람직하게는 L은 (C_1-C_{40})알킬렌-치환된 (C_3-C_{40})시클로알킬렌이고, 일부 다른 실시양태에서, L은 엑소-비시클로[2.2.2]옥타-2,3-디일인 (C_1-C_{40})알킬렌-치환된 (C_3-C_{40})시클로알킬렌이다.

[0095]

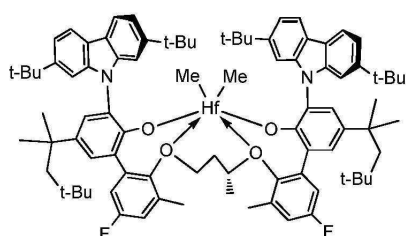
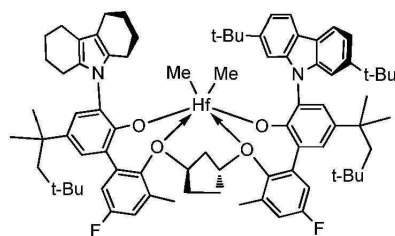
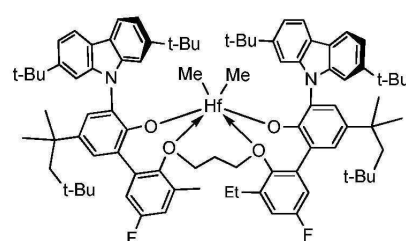
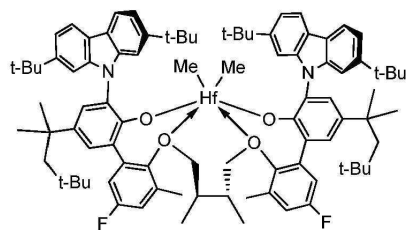
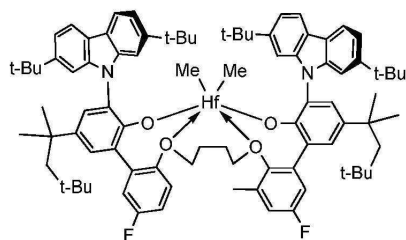
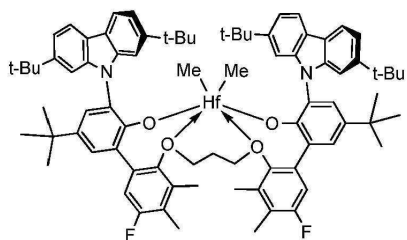
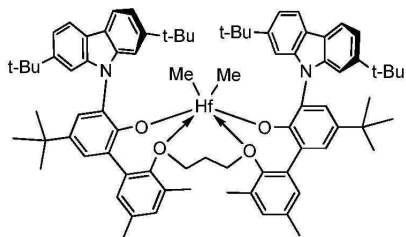
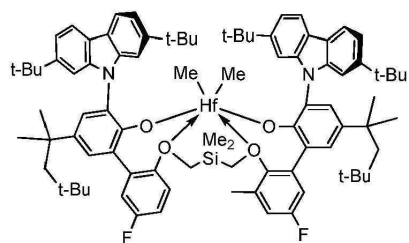
일부 실시양태에서, L은 (3 내지 40개의 원자)헤테로히드로카르빌렌이다. 일부 실시양태에서, L의 (3 내지 40개의 원자)헤테로히드로카르빌렌의 3-원자 내지 6-원자 링커 백본을 포함하는 상기 언급된 부분은 3-원자 내지 5-원자를 포함하고, 일부 다른 실시양태에서는 L이 결합된 화학식 I에서 Z 원자를 연결하는 3-원자 또는 4-원자 링커 백본을 포함한다. 일부 실시양태에서, L은 3-원자 링커 백본 (예를 들어, L은 $-CH_2CH_2CH(OCH_3)-$, $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$ 또는 $-CH_2Ge(CH_3)_2CH_2-$ 임)을 포함한다. " $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$ "는 2,2-디메틸-2-실라프로판의 1,3-디라디칼로서 본원에서 지칭될 것이다. 일부 실시양태에서, L은 4-원자 링커 백본 (예를 들어, L은 $-CH_2CH_2OCH_2-$ 또는 $-CH_2P(CH_3)CH_2CH_2-$ 임)을 포함한다. 일부 실시양태에서, L은 5-원자 링커 백본 (예를 들어, L은 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2-$ 임)을 포함한다. 일부 실시양태에서, L은 6-원자 링커 백본 (예를 들어, L은 $-CH_2CH_2C(OCH_3)_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2S(O)_2CH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2S(O)CH_2CH_2CH_2-$ 임)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 3-원자 내지 6-원자 링커 백본의 3 내지 6개의 원자 각각은 탄소 원자이다. 일부 실시양태에서, 1개 이상의 헤테로원자는 $C(R^C)_2$ 이다. 일부 실시양태에서, 1개 이상의 헤테로원자는 $Si(R^C)_2$ 이다. 일부 실시양태에서, 1개 이상의 헤테로원자는 O이다. 일부 실시양태에서, 1개 이상의 헤테로원자는 $N(R^N)$ 이다. 일부 실시양태에서, $-Z-L-Z-$ 에서 S(O) 또는 S(O)₂ 디라디칼 관능기에서 O-S 결합이 아닌 O-O, S-S 또는 O-S 결합은 부재한다. 일부 다른 실시양태에서, $-Z-L-Z-$ 에서 S(O) 또는 S(O)₂ 디라디칼 관능기에서 O-S 결합이 아닌 O-O, N-N, P-P, N-P, S-S 또는 O-S 결합은 부재한다. 일부 실시양태에서, (3 내지 40개의 원자)헤테로히드로카르빌렌은 (H가 아닌 3 내지 11개의 원자)헤테로히드로카르빌렌이고, 일부 다른 실시양태에서, (3 내지 7개의 원자)헤테로히드로카르빌렌이다. 일부 실시양태에서, L의 (3 내지 7개의 원자)헤테로히드로카르빌렌은 $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$; $-CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$; 또는 $CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$ 이다. 일부 실시양태에서, L의 (C_1-C_7)헤테로히드로카르빌렌은 $-CH_2Si(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2Si(CH_2CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2Si(\text{이소프로필})_2CH_2-$, $-CH_2Si(\text{테트라메틸렌})CH_2-$ 또는 $-CH_2Si(\text{펜타메틸렌})CH_2-$ 이다. $-CH_2Si(\text{테트라메틸렌})CH_2-$ 는 1-실라시클로펜탄-1,1-디메틸렌으로 지칭한다. $-CH_2Si(\text{펜타메틸렌})CH_2-$ 는 1-실라시클로헥산-1,1-디메틸렌으로 지칭한다.

[0096]

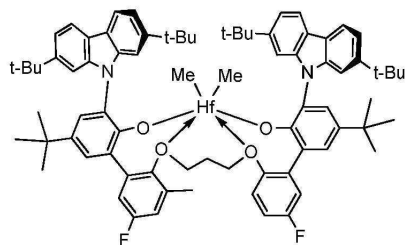
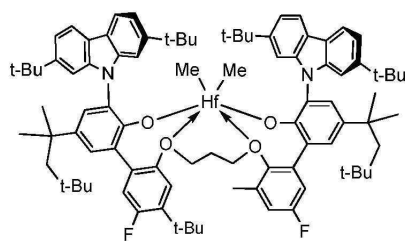
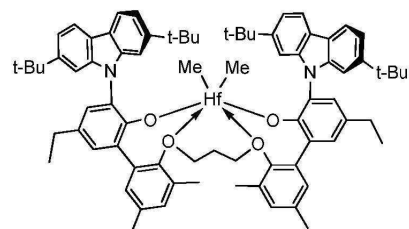
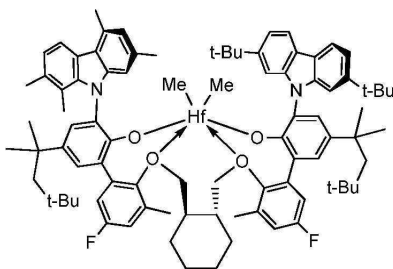
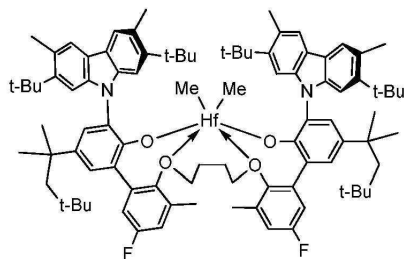
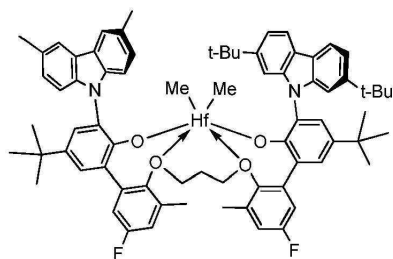
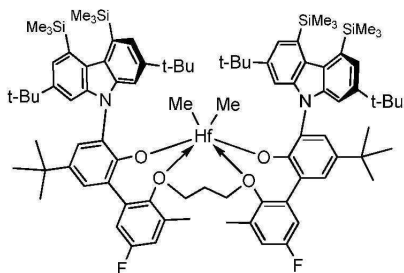
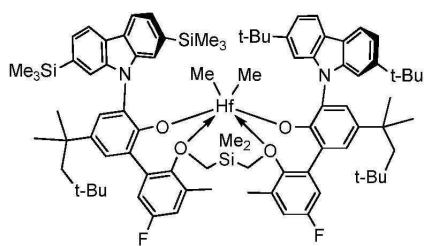
일부 실시양태에서, 화학식 I의 금속-리간드 착물은 하기 화학식 중 임의의 하나의 금속-리간드 착물이다.



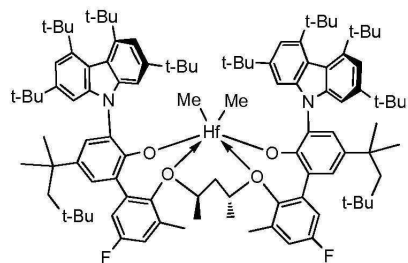
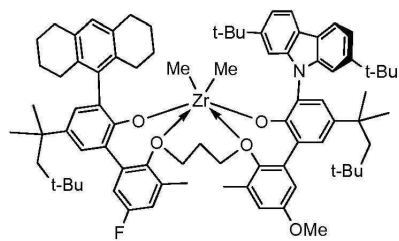
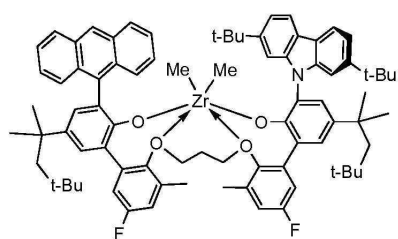
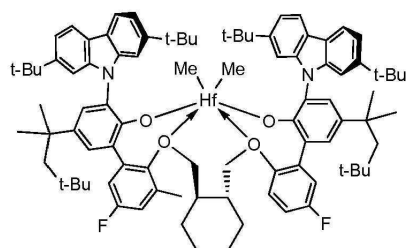
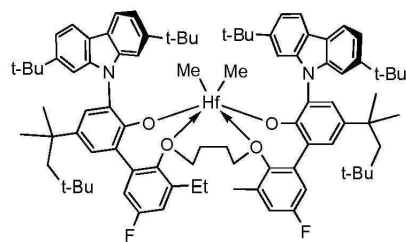
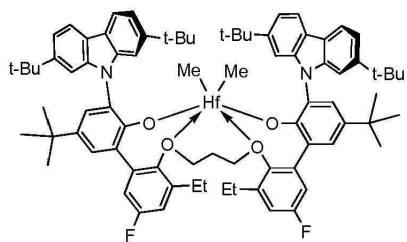
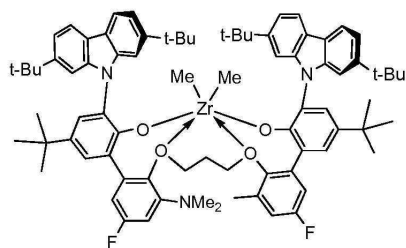
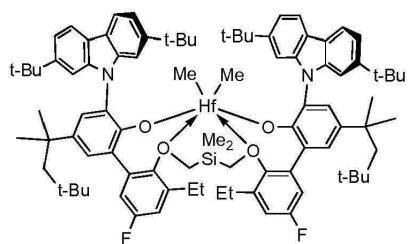
[0097]



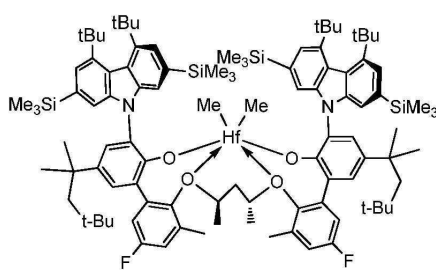
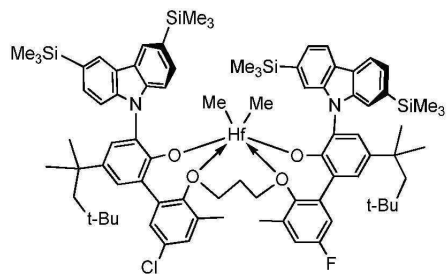
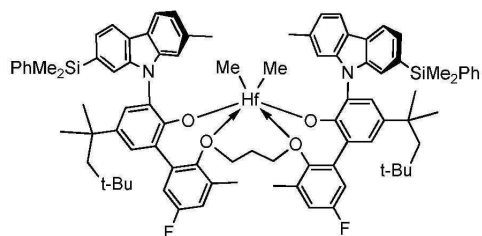
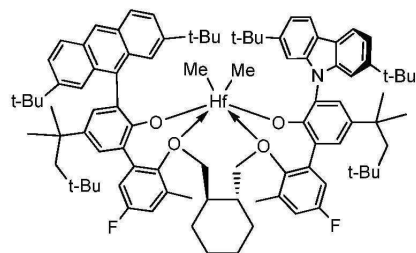
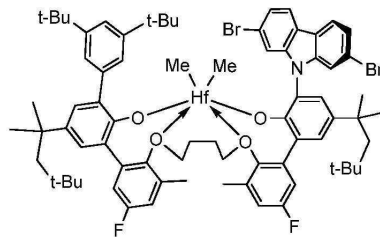
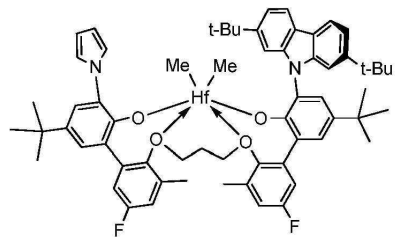
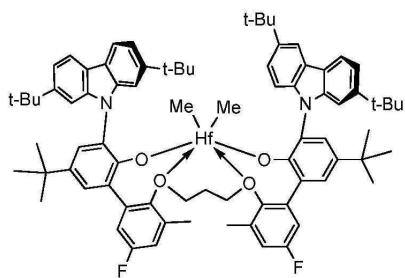
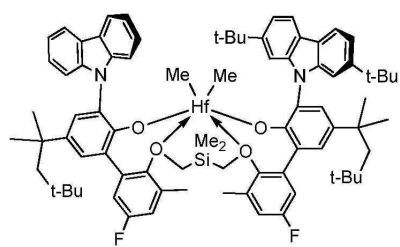
[0098]



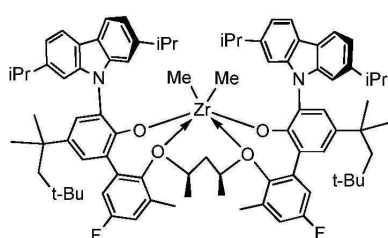
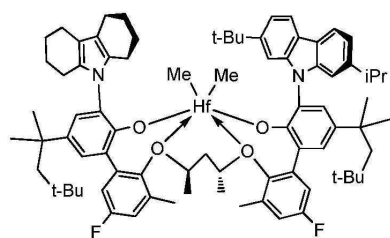
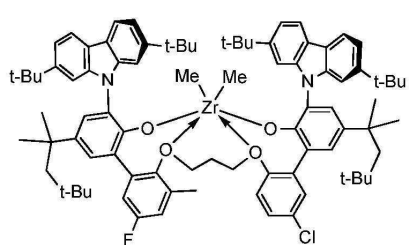
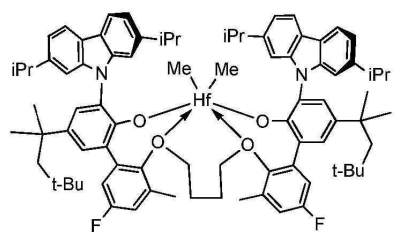
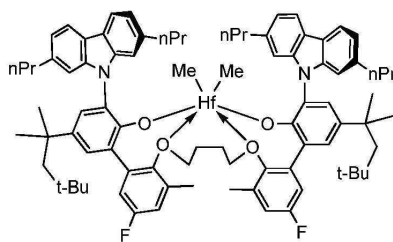
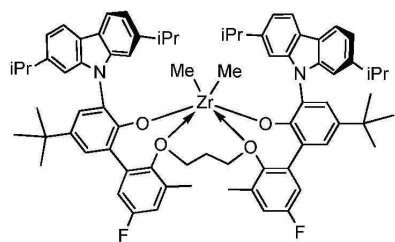
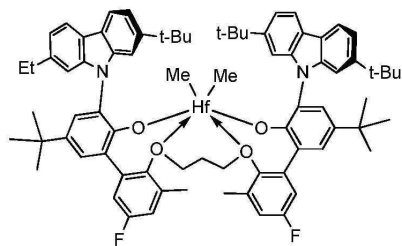
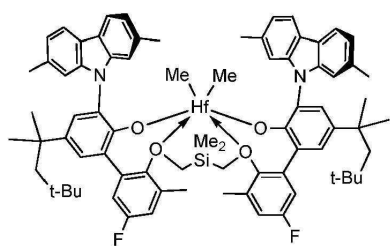
[0099]



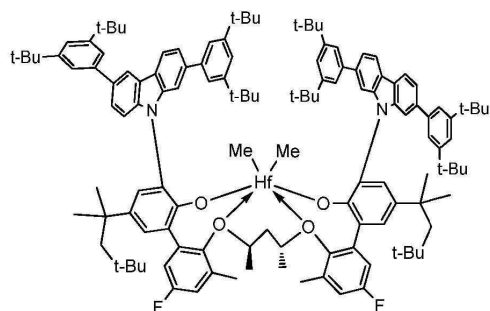
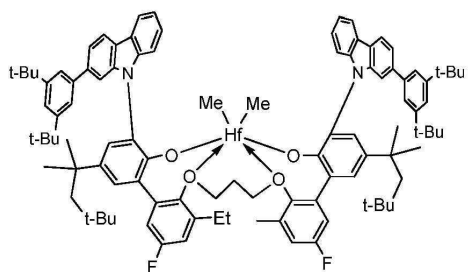
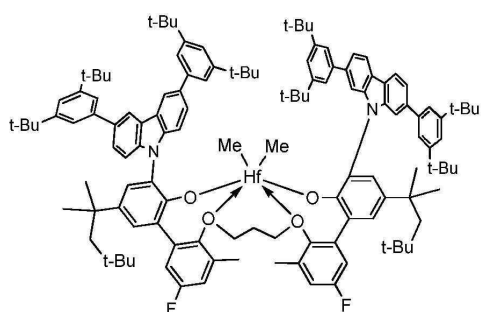
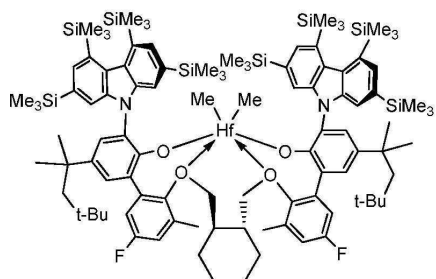
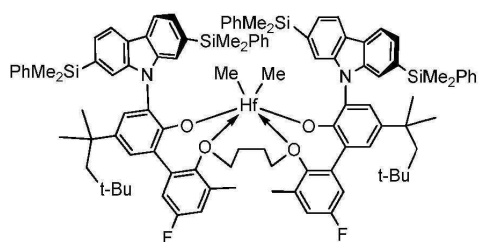
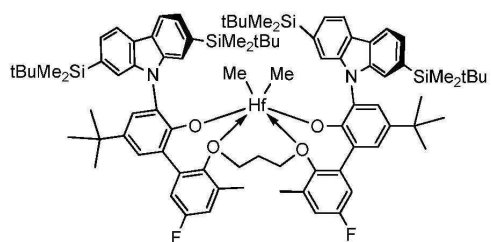
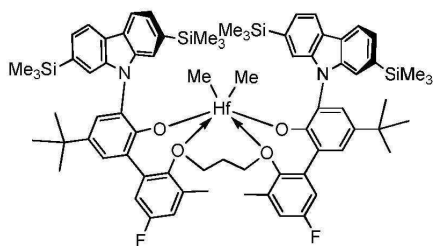
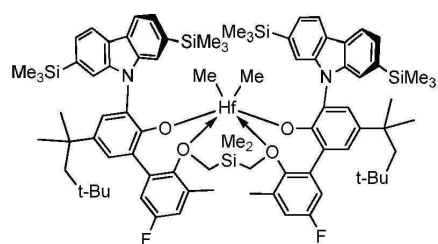
[0100]



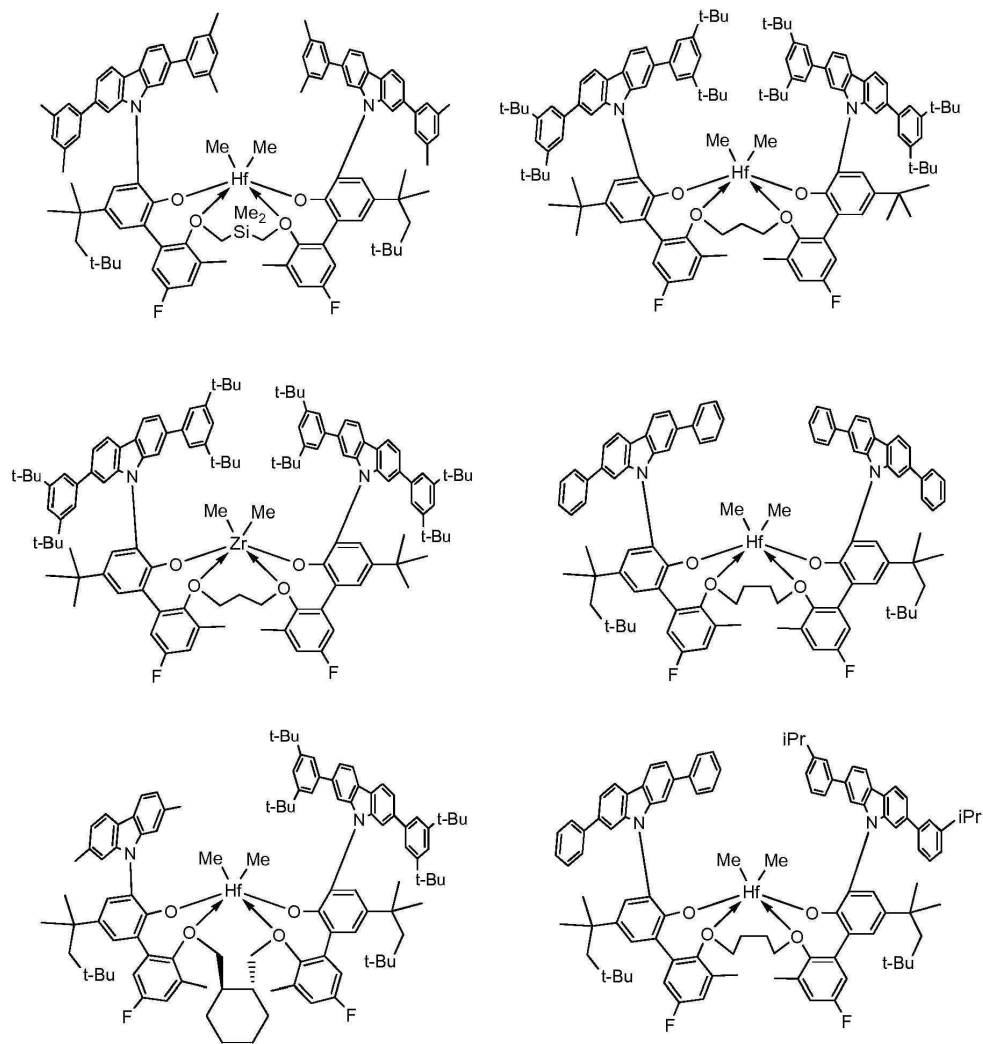
[0101]



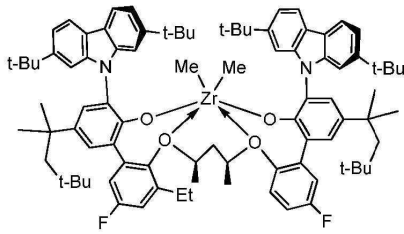
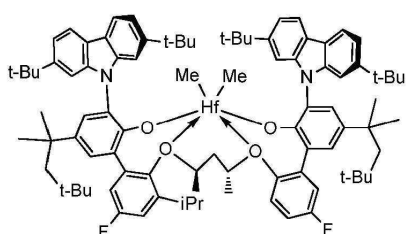
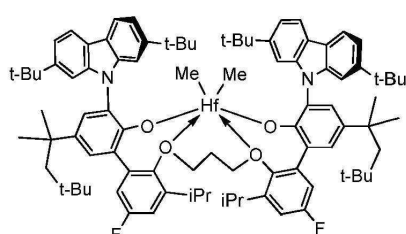
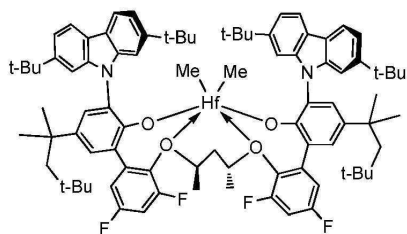
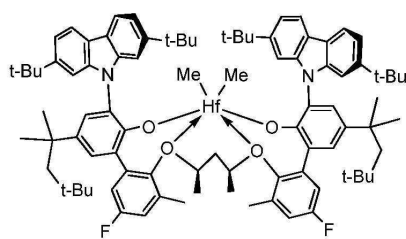
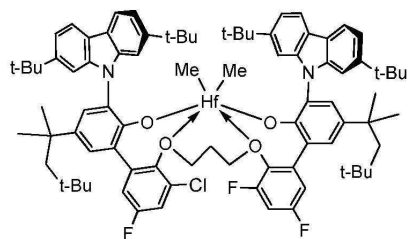
[0102]



[0103]



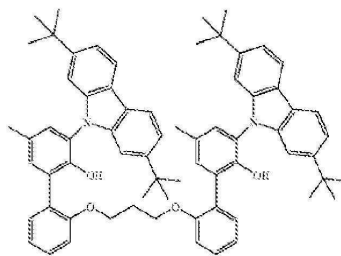
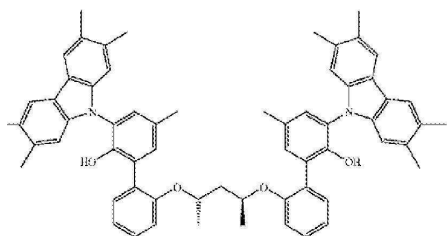
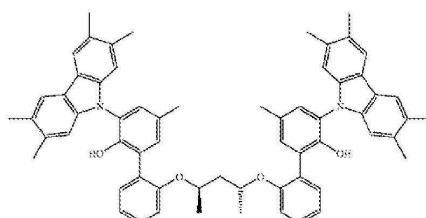
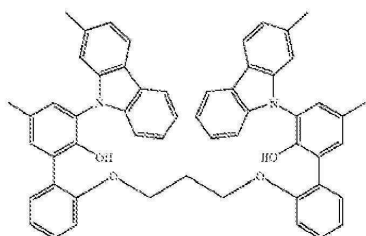
[0104]



[0105]

[0106]

한 실시양태에서, 화학식 I의 금속-리간드 착물은 상기 기재된 바와 같은 금속-리간드 착물 중 임의의 하나의 금속-리간드 착물이며, 단 상기 화학식 I의 금속-리간드 착물은 임의의 하나의 하기 리간드 구조를 함유하는 하나 이상의 금속-리간드 착물은 배제한다.



[0107]

[0108]

조촉매 성분

[0109]

화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하는 전촉매는, 활성화 조촉매와 접촉시키거나 또는 그와 조합함으로써 또는 금속계 올레핀 중합 반응과 함께 사용하기 위한 당업계에 공지된 것과 같은 활성화 기법을 사용함으로써 촉매적으로 활성화로 된다. 본원에 사용하기에 적합한 활성화 조촉매로는 알킬 알루미늄; 중합체 또는 올리고머 알루미늄 산 (알루미늄 산으로도 공지됨); 중성 루이스산; 및 비-중합체, 비-배위, 이온-형성 화합물 (산화 조건 하의 이러한 화합물의 사용 포함)을 들 수 있다. 적합한 활성화 기법으로는 벌크 전기분해를 들 수 있다. 상기

활성화 조촉매 및 기법 중 하나 이상의 조합도 또한 고려한다. 용어 "알킬 알루미늄"은 모노알킬 알루미늄 디히드ريد 또는 모노알킬알루미늄 디하라이드, 디알킬 알루미늄 히드ريد 또는 디알킬 알루미늄 할라이드 또는 트리알킬알루미늄을 의미한다. 알루미늄 산 및 그의 제조는 예를 들어 미국 특허 번호 (USPN) US 6,103,657에 공지되어 있다. 바람직한 중합체 또는 올리고머 알루미늄 산의 예로는 메틸알루미늄 산, 트리이소부틸알루미늄-개질된 메틸알루미늄 산 및 이소부틸알루미늄 산을 들 수 있다.

[0110] 예시적인 루이스산 활성화 조촉매로는 본원에 기재된 바와 같은 1 내지 3개의 히드로카르빌 치환기를 함유하는 13족 금속 화합물이다. 일부 실시양태에서, 예시적인 13족 금속 화합물은 트리(히드로카르빌)-치환된-알루미늄 또는 트리(히드로카르빌)-붕소 화합물이다. 일부 다른 실시양태에서, 예시적인 13족 금속 화합물은 트리(히드로카르빌)-치환된-알루미늄이거나 또는 트리(히드로카르빌)-붕소 화합물은 트리((C₁-C₁₀)알킬)알루미늄 또는 트리((C₆-C₁₈)아릴)붕소 화합물 및 그의 할로젠화 (과할로젠화 포함) 유도체이다. 일부 다른 실시양태에서, 예시적인 13족 금속 화합물은 트리스(플루오로-치환된 페닐)보란이고, 다른 실시양태에서, 트리스(펜타플루오로페닐)보란이다. 일부 실시양태에서, 활성화 조촉매는 트리스((C₁-C₂₀)히드로카르빌) 보레이트 (예를 들어, 트리틸 테트라플루오로보레이트) 또는 트리((C₁-C₂₀)히드로카르빌)암모늄 테트라((C₁-C₂₀)히드로카르빌)보란 (예를 들어, 비스(옥타데실)메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보란)이다. 본원에 사용된 용어 "암모늄"은 ((C₁-C₂₀)히드로카르빌)₄N⁺, ((C₁-C₂₀)히드로카르빌)₃N(H)⁺, ((C₁-C₂₀)히드로카르빌)₂N(H)₂⁺, (C₁-C₂₀)히드로카르빌N(H)₃⁺ 또는 N(H)₄⁺인 질소 양이온을 의미하며, 여기서 각각의 (C₁-C₂₀)히드로카르빌은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0111] 중성 루이스산 활성화 조촉매의 예시적인 조합으로는 트리((C₁-C₄)알킬)알루미늄 및 할로젠화 트리((C₆-C₁₈)아릴)붕소 화합물, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 조합을 포함하는 혼합물을 들 수 있다. 다른 예시적 실시양태는 상기 중성 루이스산 혼합물과, 중합체 또는 올리고머 알루미늄 산과의 조합, 및 단일의 중성 루이스산, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란과, 중합체 또는 올리고머 알루미늄 산과의 조합이 있다. (금속-리간드 착물):(트리(펜타플루오로-페닐보란):(알루미늄 산) [예를 들어, (4족 금속-리간드 착물):(트리(펜타플루오로-페닐보란):(알루미늄 산)]의 몰수의 비의 예시적 실시양태는 1:1:1 내지 1:10:30이고, 다른 예시적 실시양태는 1:1:1.5 내지 1:5:10이다.

[0112] 다수의 활성화 조촉매 및 활성화 기법은 하기 USPN: US 5,064,802; US 5,153,157; US 5,296,433; US 5,321,106; US 5,350,723; US 5,425,872; US 5,625,087; US 5,721,185; US 5,783,512; US 5,883,204; US 5,919,983; US 6,696,379; 및 US 7,163,907에서 상이한 금속-리간드 착물에 관하여 이미 교시되어 있다. 적합한 히드로카르빌옥시드의 예는 US 5,296,433에 개시되어 있다. 첨가 중합 촉매에 적합한 브린스테드산 염의 예는 US 5,064,802; US 5,919,983; US 5,783,512에 개시되어 있다. 첨가 중합 촉매에 대한 활성화 조촉매로서 양이온 산화제 및 비-배위 혼화성 음이온의 적합한 염의 예는 US 5,321,106에 개시되어 있다. 첨가 중합 촉매에 대한 활성화 조촉매로서 적합한 카르베늄 염의 예는 US 5,350,723에 개시되어 있다. 첨가 중합 촉매에 대한 활성화 조촉매로서 적합한 실릴리늄 염의 예는 US 5,625,087에 개시되어 있다. 알콜, 머캅탄, 실란올 및 옥심과 트리(펜타플루오로페닐)보란의 적합한 착물의 예는 US 5,296,433에 개시되어 있다. 이들 촉매 중 일부는 또한 US 6,515,155 B1의 칼럼 50, 라인 39으로부터 시작하여 칼럼 56, 라인 55까지의 부분에 기재되어 있으며, 단지 상기 부분은 본원에 참조로 포함된다.

[0113] 일부 실시양태에서, 하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하는 전촉매는 하나 이상의 조촉매, 예컨대 양이온 형성 조촉매, 강 루이스산 또는 그의 조합과의 조합에 의해 활성화되어 활성 촉매 조성물을 형성할 수 있다. 사용하기에 적합한 조촉매로는 중합체 또는 올리고머 알루미늄 산, 특히 메틸 알루미늄 산 뿐만 아니라 불활성, 혼화성, 비-배위, 이온 형성 화합물을 들 수 있다. 예시적인 적합한 조촉매로는 메틸 알루미늄 산 (MMAO), 비스(수소화 탈로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-) 아민 (RIBS-2), 트리에틸 알루미늄 (TEA) 및 그의 임의의 조합을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0114] 일부 실시양태에서, 상기 활성화 조촉매 중 하나 이상은 서로 조합되어 사용된다. 특히 바람직한 조합은 트리((C₁-C₄)히드로카르빌)알루미늄, 트리((C₁-C₄)히드로카르빌)보란 또는 암모늄 보레이트와, 올리고머 또는 중합체 알루미늄 산 화합물과의 혼합물이다.

[0115] 화학식 I의 하나 이상의 금속-리간드 착물의 총 몰수 대 활성화 조촉매 중 하나 이상의 총 몰수의 비는

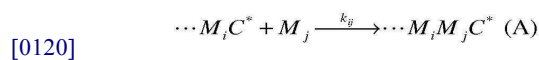
1:10,000 내지 100:1이다. 일부 실시양태에서, 상기 비는 1:5,000 이상, 일부 다른 실시양태에서, 1:1,000 이상; 10:1 이하, 일부 다른 실시양태에서, 1:1 이하이다. 알루미늄산만을 활성화 조촉매로서 사용하는 경우에, 바람직하게는 사용되는 알루미늄산의 몰비는 화학식 I의 금속-리간드 착물의 몰수의 100배 이상이다. 트리스(펜타플루오로페닐)보란만을 활성화 조촉매로서 사용하는 경우에, 일부 다른 실시양태에서, 사용되는 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 몰수 대 화학식 I의 하나 이상의 금속-리간드 착물의 총 몰수의 비는 0.5:1 내지 10:1이고, 일부 다른 실시양태에서, 1:1 내지 6:1이고, 일부 다른 실시양태에서, 1:1 내지 5:1이다. 잔류 활성화 조촉매는 일반적으로 화학식 I의 하나 이상의 금속-리간드 착물의 총 몰량과 대략 등몰량으로 사용된다.

[0116] 촉매계 특성

[0117] 본원에 기재된 바와 같이, 하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하는 전촉매 및 하나 이상의 조촉매를 포함하는 본 발명의 촉매 조성물은 하기에 추가로 정의된 바와 같이 100 초과; 예를 들어 150 초과 또는 200 초과 범위의 반응성 비 r_1 을 갖는다.

[0118] 본 발명의 촉매에 대한 입체 상호작용은 본 발명의 방법 중에 입체적으로 더 큰 α -올레핀 (또는 기타 더 큰 올레핀 공단량체)보다 선택성이 더 큰 에틸렌의 중합을 유발하는 것 (즉, 본 발명의 촉매는 α -올레핀의 존재 하에 에틸렌을 우선적으로 중합시키는 것)으로 여겨진다. 다시, 어떠한 이론에 얽매이지는 않지만, 이러한 입체 상호작용은 화학식 I의 금속-리간드 착물을 사용하여 또는 그로부터 생성된 본 발명의 촉매가, 본 발명의 촉매가 α -올레핀에 접근하는 것보다는 에틸렌이 M에 접근하게 하는 형태를 실질적으로 더 용이하게 채택하게 하거나, 또는 반응성 형태를 더 용이하게 채택하게 하거나, 또는 둘 다를 유발하는 것으로 여겨진다. 본 발명의 방법에서 본 발명의 촉매를 사용한 에틸렌 및 α -올레핀 사이의 중합률 (즉, 선택성)의 차이는 반응성 비 r_1 을 특징으로 할 수 있다.

[0119] 삽입된 최종 단량체의 실체는 후속 단량체가 삽입되는 비율을 지시하는 랜덤 공중합체의 경우, 말단 공중합 모델을 사용한다. 이러한 모델에서 삽입 반응은 하기 유형 (A)를 가지며,



[0121] 여기서, C^* 는 촉매를 나타내고, M_i 는 단량체 i 를 나타내고, k_{ij} 는 하기 속도 반응식 (B)를 갖는 속도 상수이다.

[0122]
$$R_{pij} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (B)$$

[0123] 반응 매체 중 공단량체 몰 분율 ($i=2$)은 하기 방정식 (C)에 의해 정의된다.

[0124]
$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (C)$$

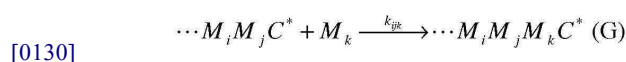
[0125] 공단량체 조성에 대한 단순화된 방정식은 하기 (D)와 같이 문헌 [George Odian, Principles of Polymerization, Second Edition, John Wiley and Sons, 1970]에 기재된 바와 같이 유도될 수 있다:

[0126]
$$F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (D)$$

[0127] 이러한 방정식으로부터, 중합체에서의 공단량체의 몰 분율은 하기 (E)와 같은 삽입 속도 상수에 관하여 정의된 반응 매체 중 공단량체의 몰 분율 및 2종의 온도 의존성 반응성 비에만 단독으로 의존한다.

[0128]
$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (E)$$

[0129] 대안적으로, 끝에서 두번째 공중합 모델에서, 성장중인 중합체 사슬에 삽입된 최종 2개의 단량체의 실체는 후속 단량체 삽입의 속도를 지시한다. 중합 반응은 하기 형태 (G)를 가지며,



[0131] 각각의 속도 방정식은 하기 (H)이다.

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

[0133] 공단량체 함유량은 하기 (I)와 같이 계산될 수 있으며 (다시 문헌 [George Odian, 상동]에 개시된 바와 같음),

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

[0135] 여기서 X는 하기 (J)로서 정의되고,

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

[0137] 반응성 비는 하기 (K)로서 정의된다.

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

[0139] 이러한 모델에 대해 또한 중합체 조성은 반응기 내의 온도 의존성 반응성 비 및 공단량체 몰 분율만의 함수이다. 역 공단량체 또는 단량체 삽입이 발생할 수 있을 때 또는 2종 초과 단량체의 혼성중합의 경우에도 마찬가지로 그러하다.

[0140] 상기 모델에 사용하기 위한 반응성 비는 널리 공지된 이론 기법을 사용하여 예측될 수 있거나 또는 실제의 중합 데이터로부터 실험에 의해 유도될 수 있다. 적합한 이론 기법은 예를 들어 문헌 [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 1197-1203]에 개시되어 있다. 상업적으로 입수가능한 소프트웨어 프로그램을 사용하여 실험으로부터 유도된 데이터로부터 반응성 비를 유도하는 것을 도울 수 있다. 이러한 소프트웨어의 일례로는 미국 02141-2201 매사추세츠주 케임브리지 카날 파크 10 소재의 아스펜 테크놀로지, 인크.(Aspen Technology, Inc.)로부터의 아스펜 플러스(Aspen Plus)를 들 수 있다.

[0141] 따라서, 본 발명에 의한 에틸렌계 중합체의 제조 방법은 α-올레핀의 존재 하에 폴리(에틸렌 α-올레핀) 공중합체의 풍부한 폴리에틸렌 (예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌) 또는 풍부한 폴리에틸렌 세그먼트를 선택적으로 생성하며, 이에 의해 실질적으로 비-중합된다. 에틸렌계 중합체의 제조 방법은 올레핀 중합 조건을 사용한다. 일부 실시양태에서, 올레핀 중합 조건은 독립적으로 1종 이상의 기타 성분의 존재 하에 하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하는 전촉매 및 하나 이상의 조촉매의 반응에 의해 형성되는 촉매를 계내 생성한다. 이러한 기타 성분으로는 (i) 올레핀 단량체; (ii) 화학식 I의 또 다른 금속-리간드 착물; (iii) 촉매계 중 1종 이상; (iv) 하나 이상의 사슬 왕복제(chain shuttling agent); (v) 하나 이상의 촉매 안정화제; (vi) 하나 이상의 용매; 및 (vii) 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0142] 특히 바람직한 본 발명의 촉매는 에틸렌계 중합체를 생성하는 방법에서 (C₃-C₄₀) α-올레핀의 존재 하에 에틸렌을 중합시키기 위한 높은 선택성을 달성할 수 있는 것이며, 높은 선택성은 상기 기재된 반응성 비 r₁을 특징으로 한다. 바람직하게는 본 발명의 방법에 대해, 반응성 비 r₁은 50 초과, 보다 바람직하게는 100 초과, 더욱 보다 바람직하게는 150 초과, 더욱 보다 바람직하게는 200 초과이다. 본 발명의 방법에 대한 반응성 비 r₁이 무한대에 근접하는 경우에, 이에 의해 생성된 풍부한 폴리에틸렌 내로 (또는 위에) α-올레핀을 도입하는 것은 0 몰 퍼센트 (mol%)에 근접한다.

[0143] 본원에 기재된 바와 같은 전촉매 및 하나 이상의 조촉매를 포함하는 본 발명의 촉매 조성물은 활성 금속 중심 그램당 중합체 1,000,000 g 초과, 예를 들어 활성 금속 중심 그램당 중합체 2,000,000 g 초과 범위의 촉매 효율을 갖는다. 촉매 효율은 용액 중합 방법에 사용되는 촉매 양에 대해 생성된 중합체의 양에 관하여 측정하며,

여기서 중합 온도는 130℃ 이상, 예를 들어 170 내지 195℃ 범위이고, 에틸렌 농도는 5 g/l 초과, 예를 들어 6 g/l 초과이고, 에틸렌 전환율은 70% 초과, 예를 들어 80% 초과 또는 대안적으로 90% 초과이다.

[0144] 전촉매의 제조 방법

[0145] 일부 실시양태에서, 본 발명의 리간드는 공지의 절차를 사용하여 생성될 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 리간드는 리간드에서 요구되는 변동에 따라 각종 합성 경로를 사용하여 생성될 수 있다. 일반적으로, 빌딩 블록이 생성되며, 이는 이어서 가교 기와 함께 연결된다. R 기 치환기에서의 변동은 빌딩 블록의 합성에 도입될 수 있다.

[0146] 가교에서의 변동은 가교기의 합성과 함께 도입된다. 본 발명의 범주 내의 특정한 리간드는 하기 제시된 반응식에 따라 생성될 수 있으며, 여기서 빌딩 블록을 우선 생성한 후 함께 커플링시킨다. 이들 빌딩 블록을 사용하는 여러 상이한 방식이 존재한다. 한 실시양태에서, 일반적으로 각각의 임의로 치환된 페닐 고리는 별개의 빌딩 블록으로서 생성된다. 그 후, 원하는 임의로 치환된 페닐은 비페닐 빌딩 블록으로 조합된 후, 함께 가교된다. 또 다른 실시양태에서, 임의로 치환된 페닐 빌딩 블록은 함께 가교된 후, 추가의 임의로 치환된 페닐 빌딩 블록을 첨가하여 가교된 비아릴 구조를 형성한다. 사용된 출발 물질 또는 시약은 일반적으로 상업적으로 입수가능하거나 또는 통상의 합성 수단을 통해 생성된다.

[0147] 하기 반응식에서, 용어 리간드는 전촉매로의 유기 전구체를 지칭한다. 전촉매는 리간드와 적합한 금속성 (티타늄, 지르코늄 또는 하프늄) 전구체와의 반응으로부터 유래한다.

[0148] 통상의 유기 치환기는 하기 주요 시스템에서와 같이 약칭하였다.

[0149] Me = 메틸

[0150] Et = 에틸

[0151] Ph = 페닐

[0152] t-Bu = 3급 부틸

[0153] i-Pr = 이소프로필

[0154] n-Bu = 부틸

[0155] Me₂Si = 디메틸실릴

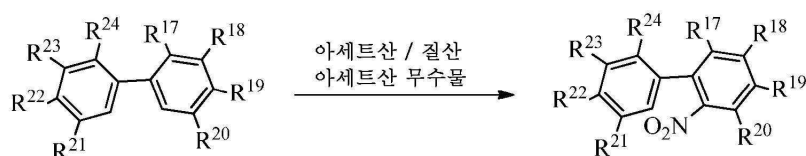
[0156] Me₃Si = 트리메틸실릴

[0157] Me₂PhSi = 디메틸페닐실릴

[0158] DME = 디메톡시에탄

[0159] THF = 테트라히드로푸란

[0160] 1. 치환된 니트로-1,1'-비페닐의 제조

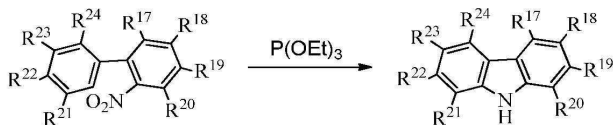


[0161]

[0162] 원하는 치환된 1,1'-비페닐 (약 56 mmol)에 실은 수조에 담긴 플라스크 내의 아세트산 무수물 (약 300 ml)을 첨가한다. 현탁액에 아세트산 (약 15 ml, 262 mmol) 및 발연 질산 (약 9.0 ml, 191 mmol)의 혼합물을 약 10분의 기간에 걸쳐 가압 평형장치 첨가 깔때기를 통하여 서서히 적가한다. 그 후, 기체 크로마토그래피/질량 분광분석법 (GC/MS)으로 모니터링하여 나타난 바와 같이 반응이 완료될 때까지 혼합물을 교반한다. 그 후, 혼합물을 약 2.5 l의 빙수에 첨가하고, 약 1-2시간 동안 교반한다. 침전물을 진공 여과에 의해 수집하고, 약 100 ml 분획의 빙수로 2회 세정한다. 이러한 미정제 물질을 약 250 ml의 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 물 (약 250 ml)에 이어서 1M 수성 NaOH (약 250 ml)로 세정한다. 유기 상을 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 여

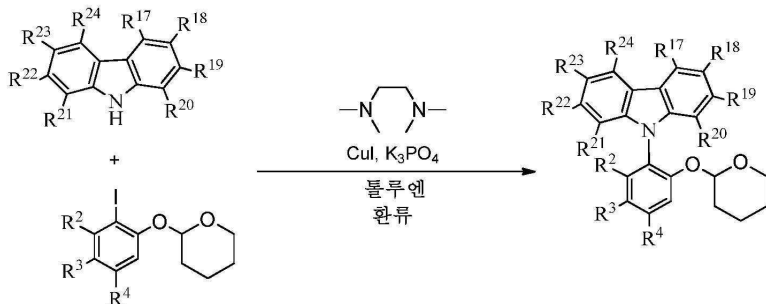
과하고, 고진공 하에 농축시킨다. 그 후, 미정제 물질을 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제한다.

[0163] 2. 치환된-9H-카르바졸의 제조



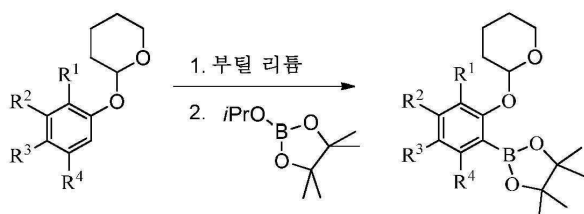
글로벌 박스 내의 원하는 치환된 2-니트로-1,1'-비페닐 (약 25 mmol)에 트리에틸포스파이트 (약 31.0 ml, 180 mmol)를 첨가한다. 혼합물을 글로벌 박스로부터 꺼내어 후드에 넣고, 질소 대기 하에 두고, GC/MS에 의해 반응 진행을 모니터링하면서 온화한 환류 (약 175℃ 맨틀 온도) 하에 가열한다. 일단 반응이 완료된 것으로 결정되면, 이를 냉각시키고, 응축기를 반응으로부터 제거하고, 트리에틸포스파이트를 진공 하에 짧은 경로 칼럼으로 약 75℃ (맨틀 온도)에서 수 ml의 액체가 남을 때까지 증류시켰다. 그 후, 추가의 증류가 발생하지 않을 때까지 플라스크를 약 125℃로 추가로 가열한다. 그 후, 잔류물을 실온으로 냉각되도록 한 후, 희석하고, 약 100 ml의 1:1 메탄올:빙수로 세정하고, 여과한다. 침전물을 진공 여과에 의해 분리하고, 반응 플라스크 내에 잔존하는 잔류물을 약 300 ml의 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과하고, 농축시켜 미정제 물질을 얻는다. 그 후, 이러한 미정제물을 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제한다.

[0166] 3. 치환된-9-(2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페닐)-9H-카르바졸의 제조:



글로벌 박스 내의 250 ml 3구 둥근 바닥 플라스크에 원하는 치환된 2-(2-아이오도펜옥시)테트라히드로-2H-피란 (약 52 mmol), 원하는 치환된 카르바졸 (약 29 mmol), K₃PO₄ (약 23.40 g, 110.24 mmol), 무수 CuI (약 0.22 g, 1.16 mmol), 무수 톨루엔 (약 85 ml) 및 N,N'-디메틸에틸렌디아민 (약 0.45 ml, 4.18 mmol)을 첨가한다. 플라스크를 글로벌 박스로부터 꺼내어 후드에 넣고, 환류 가열한다. 반응 진행은 GC/MS 분석에 의해 모니터링하고, 일부 경우에서 추가의 무수 CuI (약 0.2 g, 1.05 mmol)를 무수 톨루엔 (약 0.9 ml) 중에 슬러리로 만들고, N,N'-디메틸에틸렌디아민 (약 0.45 ml, 4.18 mmol)을 혼합물에 첨가하고, 전환이 완료된 것으로 관찰될 때까지 환류 하에 가열을 지속한다. 그 후, 반응을 실온으로 냉각되도록 하고, 작은 실리카 플러그를 통하여 여과하고, 테트라히드로푸란으로 세정하고, 농축시켜 미정제 생성물을 얻는다. 이러한 미정제 물질을 재결정화 또는 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제할 수 있다.

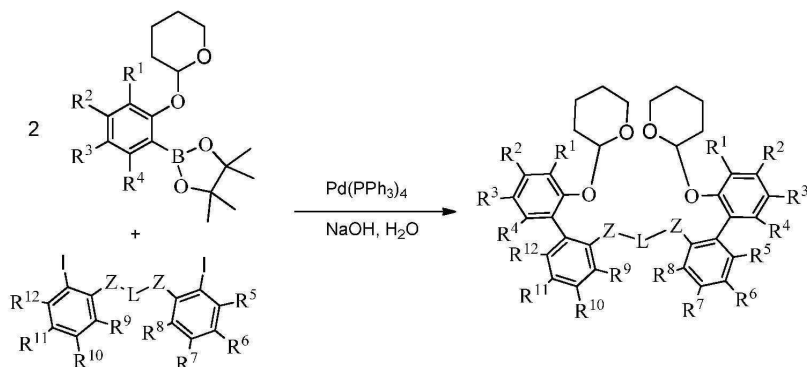
[0169] 4. 치환된-2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)의 제조:



약 0-10℃에서 N₂ 대기 하에 오븐 건조된 3구 둥근 바닥 플라스크에 원하는 2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페닐 (약 14 mmol) 및 무수 테트라히드로푸란 (약 90 ml)을 첨가한다. 이 용액을 약 0-10℃ (빙수조)로 약 15분 동안 냉각시키고, hexan 중의 2.5 M n-부틸리튬 (약 14 ml, 35.00 mmol)을 서서히 첨가한다. 약 4시간 동안 교반 후, 2-이소-프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 (약 7.0

ml, 34 mmol)을 서서히 첨가한다. 반응을 실온으로 가온시키기 이전에 혼합물을 1시간 동안 약 0-10℃에서 교반하고, 추가의 약 18시간 동안 교반한다. 반응 혼합물에 저온의 포화 수성 중탄산나트륨 (약 75 ml)을 첨가한다. 혼합물을 약 4개의 50 ml 분획의 메틸렌 클로라이드로 추출한다. 유기 상을 합하고, 저온의 포화 수성 중탄산나트륨 (약 200 ml), 염수 (약 200 ml)로 세정한 후, 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 여과하고, 농축시켜 미정제 생성물을 얻고, 이를 아세토니트릴 (약 75 ml) 중에서 슬러리로 만들고, 1시간 동안 실온에서 방치한 후, 진공 여과에 의해 고체를 분리한다. 고체를 작은 분획의 저온의 아세토니트릴로 세정하고, 고진공 하에 건조시켜 생성물을 얻는다.

[0172] 5a. 보호된 리간드의 제조 (방법 1, 동시 이중 스즈키(Suzuki) 반응).



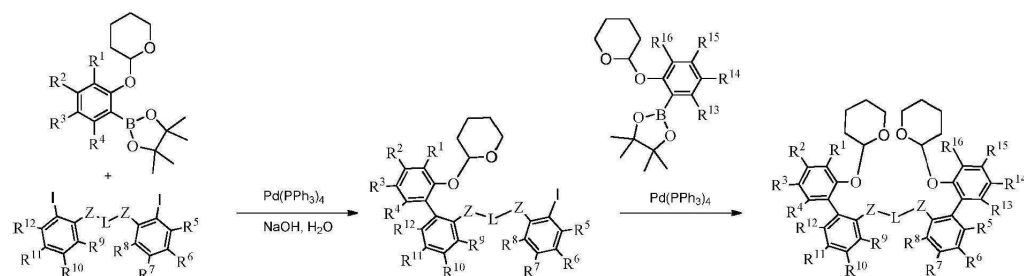
[0173]

[0174]

N₂ 대기 하에 둥근 바닥 플라스크에 원하는 치환된-2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일 (약 9.9 mmol), 디메톡시에탄 (약 120 ml), 물 (약 35 ml) 중의 NaOH (약 1.30 g, 32.5 mmol)의 용액, 테트라히드로푸란 (약 60 ml) 및 원하는 연결된 비스-2-아이오도아릴 중 (약 4.7 mmol)을 첨가한다. 그 후, 시스템을 N₂로 약 15분 동안 퍼징시키고, Pd(PPh₃)₄ (약 303 mg, 0.26 mmol)를 첨가한다. 혼합물을 환류 하에 약 85℃에서 약 48시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각되게 한다. 냉각시키자 마자, 침전물이 반응 플라스크 내에 형성되고, 이를 진공 여과에 의해 분리하고, 고진공 하에 1시간 동안 건조시켜 미정제 보호된 리간드를 얻는다. 이러한 보호된 리간드는 그 다음 단계에서 그 상태로 사용될 수 있다.

[0175]

5b. 보호된 리간드의 제조 (방법 2, 순차적 스즈키 반응)

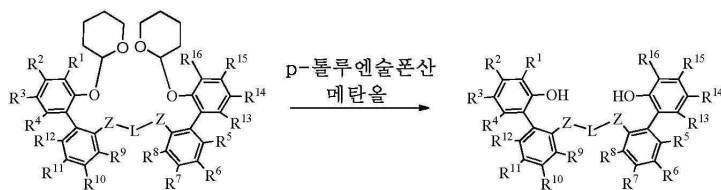


[0176]

[0177]

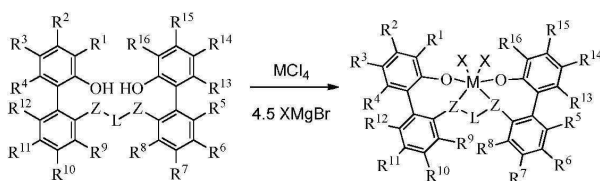
N₂ 대기 하에 둥근 바닥 플라스크에 원하는 치환된-2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일 (4.7 mmol), 디메톡시에탄 (약 120 ml), 물 (약 35 ml) 중의 NaOH (약 1.30 g, 32.5 mmol)의 용액, 테트라히드로푸란 (약 60 ml) 및 원하는 연결된 비스-2-아이오도아릴 중 (약 4.7 mmol)을 첨가한다. 시스템을 N₂로 약 15분 동안 퍼징하고, Pd(PPh₃)₄ (약 303 mg, 0.26 mmol)를 첨가한다. 혼합물을 환류 하에 약 85℃에서 약 48시간 동안 가열하고, 이때 제2 치환된-2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일 (약 4.7 mmol)을 추가의 Pd(PPh₃)₄ (약 303 mg, 0.26 mmol)와 함께 첨가한다. 생성된 혼합물을 다시 환류 하에 약 85℃에서 약 48시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각되게 한다. 냉각시키자마자 침전물을 반응 플라스크 내에서 형성하고, 진공 여과에 의해 분리하고, 고진공 하에 1시간 동안 건조시켜 미정제 보호된 리간드를 얻는다. 이러한 보호된 리간드는 그 다음 단계에서 그 상태로 사용할 수 있다.

6. 리간드의 제조



미정제 보호된 리간드에 1:1 메탄올/테트라히드로푸란 (약 200 ml) 및 약 100 mg의 p-톨루엔술폰산 1수화물의 혼합물을 첨가한다. 용액을 약 60℃에서 약 8시간 동안 가열한 후, 냉각시키고, 농축시킨다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 (약 250 ml) 중에 용해시키고, 염수 (약 250 ml)로 세정하고, 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 실리카 겔 패드를 통하여 여과한 후, 농축시킨다. 이러한 미정제 물질은 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제한다.

7. 전촉매 제조의 예



리간드 (약 0.38 mmol) 및 MCl_4 (약 0.38 mmol)를 약 35 ml의 저온 (약 -30℃) 톨루엔 중에 현탁시킨다. 이 혼합물에 XMgBr의 3M 디에틸 에테르 용액 약 0.56 ml를 첨가한다. 약 1-24 시간 교반 후, 특정한 리간드에 따라 용매를 감압 하에 제거한다. 잔류물에 약 20 ml의 톨루엔에 이어서 약 25 ml의 헥산을 첨가한다. 그 후, 현탁액을 여과하고, 용매를 감압하에 제거하여 원하는 전촉매를 얻는다.

올레핀계 중합체

하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하는 하나 이상의 전촉매 및 하나 이상의 조촉매를 포함하는 본 발명의 촉매 조성물은 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체 및 프로필렌계 중합체, 예를 들어 프로필렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체를 포함하나 이에 제한되지는 않는 각종 올레핀계 중합체를 생성하는데 사용될 수 있다.

에틸렌계 중합체

에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 단독중합체 및/또는 혼성중합체 (공중합체 포함)는 0.860 내지 0.973 g/cm³ 범위의 밀도를 갖는다. 0.860 내지 0.973 g/cm³의 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어 밀도는 0.860, 0.880, 0.885, 0.900, 0.905, 0.910, 0.915 또는 0.920 g/cm³의 하한치 내지 0.973, 0.963, 0.960, 0.955, 0.950, 0.925, 0.920, 0.915, 0.910 또는 0.905 g/cm³의 상한치일 수 있다.

본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 단독중합체 및/또는 혼성중합체 (공중합체 포함)는 1000C당 0.0 내지 3의 장쇄 분지도 (LCB) 범위의 장쇄 분지 빈도를 갖는다.

본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 본 발명에 의한 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 단독중합체 및/또는 혼성중합체 (공중합체 포함)는 2.0 이상 범위의 분자량 분포 (M_w/M_n) (통상의 GPC 방법에 의해 측정함)를 갖는다. 2 이상의 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 2 내지 10 범위의 분자량 분포 (M_w/M_n)를 가질 수 있거나; 또는 대안적으로 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 2 내지 5 범위의 분자량 분포 (M_w/M_n)를 가질 수 있다.

본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 20,000 g/mol 이상의 범위내, 예를 들어 20,000 내지 350,000 g/mol 범

위의 분자량 (M_w)을 갖는다.

- [0191] 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 0.1 내지 200 g/10 min 범위의 용융 지수 (I_2)를 갖는다. 0.1 내지 200 g/10 min의 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 그리고 본원에 개시되며; 예를 들어 용융 지수 (I_2)는 0.1, 0.2, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 또는 150 g/10 min의 하한치 내지 0.9, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100, 150 또는 200 g/10 min의 상한치일 수 있다.
- [0192] 한 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 5 내지 30 범위의 용융 유동비 (I_{10}/I_2)를 갖는다. 5 내지 30의 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어 용융 유동비 (I_{10}/I_2)는 5, 5.5, 6, 6.5, 8, 10, 12, 15, 20 또는 25의 하한치 내지 5.5, 6, 6.5, 8, 10, 12, 15, 20, 25 또는 30의 상한치일 수 있다.
- [0193] 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 1.0 이상; 예를 들어 1.0 내지 10.0; 또는 대안적으로, 1.0 내지 8.0; 또는 대안적으로 1.0 내지 7.0; 또는 대안적으로 1.0 내지 5.0; 또는 대안적으로 1.0 내지 4.0; 또는 대안적으로 1.0 내지 3.0; 또는 대안적으로 1.0 내지 2.0 범위의 제로 전단 점도비 (ZSVR)를 갖는다.
- [0194] 한 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체 1백만부당 본 발명의 촉매계로부터 잔존하는 금속 잔류물 및/또는 금속 산화물 잔류물 0.01 중량부 이상을 더 포함할 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체에서 촉매계로부터 잔존하는 금속 잔류물 및/또는 금속 산화물 잔류물은 참조 표준물로 보정된 X선 형광법 (XRF)에 의해 측정될 수 있다.
- [0195] 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예컨대 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함)는 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 20 중량 퍼센트 미만을 포함할 수 있다. 18 중량 퍼센트 미만의 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예컨대 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함)는 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 15 중량 퍼센트 미만; 또는 대안적으로 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 10 중량 퍼센트 미만; 또는 대안적으로 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 1 내지 20 중량 퍼센트; 또는 대안적으로 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 1 내지 10 중량 퍼센트를 포함할 수 있다.
- [0196] 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예컨대 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함)는 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 10 mol% 미만을 포함할 수 있다. 10 몰 퍼센트 미만의 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예컨대 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함)는 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 7 몰 퍼센트 미만; 또는 대안적으로 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 4 몰 퍼센트 미만; 또는 대안적으로 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 3 몰 퍼센트 미만; 또는 대안적으로 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 0.5 내지 10 몰 퍼센트; 또는 대안적으로 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 0.5 내지 3 몰 퍼센트를 포함할 수 있다.
- [0197] α -올레핀 공단량체는 통상적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 예를 들어 α -올레핀 공단량체는 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 예시적인 α -올레핀 공단량체로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 및 4-메틸-1-펜텐을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 하나 이상의 α -올레핀 공단량체는 예를 들어 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군으로부터; 또는 대안적으로 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0198] 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 에틸렌으로부터 유래한 단위 80 중량 퍼센트 이상을 포함할 수 있다. 80 중량 퍼센트 이상의 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 에틸렌으로부터 유래한 단위 82 중량 퍼센트 이상; 또는 대안적으로 에틸렌으로부터 유래한 단위 85 중량 퍼센트 이상; 또는 대안적으로 에틸렌으로부터 유래한 단위 90 중량 퍼센트 이상; 또는 대안적으로 에틸렌으로부터 유래한 단위 80 내지 100 중량 퍼센트; 또는 대안적으로 에틸렌으로부터 유래한 단위 90 내지 100 중량 퍼센트를 포함할 수 있다.
- [0199] 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 에틸렌으로부터 유래한 단위 90 몰 퍼센트 이상을 포함할 수 있다. 90 몰 퍼센트 이상의 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 에틸렌으로부터 유래한 단위 93 몰 퍼센트 이상; 또는 대안적으로 에틸렌으로부터 유래한 단위 96 몰 퍼센트 이상; 또는 대안적으로 에틸렌으로부터 유래한 단위 97 몰 퍼센트 이상; 또는 대안적으로 에틸렌으로부터 유래한 단위 90 내지 100 몰 퍼센트; 또는 대안적으로 90 내지 99.5; 또는 대안적으로 에틸렌으로부터 유래한 단위 97 내지 99.5 몰 퍼센트를 포함할 수 있다.
- [0200] 임의의 통상의 중합 방법은 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체를 생성하는데 사용될 수 있다. 이러한 통상의 중합 방법으로는 하나 이상의 통상의 반응기, 예를 들어 루프 반응기, 등온 반응기, 유동상 기체 상 반응기, 교반 탱크 반응기, 병렬, 직렬 배치 반응기 및/또는 그의 임의의 조합을 사용한 용액 중합 방법, 기체 상 중합 방법, 슬러리 상 중합 방법 및 그의 조합을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0201] 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 예를 들어 하나 이상의 루프 반응기, 등온 반응기 및 그의 조합을 사용하여 용액 상 중합 방법에 의해 생성될 수 있다.
- [0202] 일반적으로, 용액 상 중합 방법은 하나 이상의 잘 교반된 반응기, 예컨대 하나 이상의 루프 반응기 또는 하나 이상의 구체 등온 반응기 내에서 120 내지 300°C; 예를 들어 160 내지 190°C 범위의 온도 및 300 내지 1,500 psi; 예를 들어 400 내지 750 psi 범위의 압력에서 실시된다. 용액 상 중합 방법에서의 체류 시간은 통상적으로 2 내지 30분; 예를 들어 10 내지 20분 범위이다. 에틸렌, 하나 이상의 용매, 하나 이상의 촉매계, 예를 들어 본 발명의 촉매계, 임의로 하나 이상의 조촉매 및 임의로 하나 이상의 공단량체를 하나 이상의 반응기에 연속적으로 공급한다. 예시적인 용매로는 이소파라핀을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 예를 들어 상기 용매는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손모빌 케미칼 캄파니(ExxonMobil Chemical Co.)가 상표명 이소파르 (ISOPAR) E로 상업적으로 입수가능하다. 그 후, 에틸렌계 중합체 및 용매의 생성된 혼합물을 반응기로부터 제거하고, 에틸렌계 중합체를 분리한다. 용매는 통상적으로 용매 회수 유닛, 즉 열 교환기 및 증기 액체 분리기 드럼을 통해 회수한 후, 중합 시스템으로 다시 재순환시킨다.
- [0203] 한 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 이중 반응기 시스템, 예를 들어 이중 루프 반응기 시스템 내에서 용액 중합에 의해 생성될 수 있으며, 여기서 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀은 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 촉매계 및 임의로 하나 이상의 조촉매의 존재 하에 중합된다. 한 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 이중 반응기 시스템, 예를 들어 이중 루프 반응기 시스템 내에서 용액 중합에 의해 생성될 수 있으며, 여기서 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀은 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 촉매계 및 임의로 하나 이상의 기타 촉매의 존재 하에 중합된다. 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 촉매계는 제1 반응기 또는 제2 반응기 내에서, 임의로 하나 이상의 기타 촉매와 조합하여 사용될 수 있다. 한 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 용액 중합에 의해 이중 반응기 시스템, 예를 들어 이중 루프 반응기 시스템 내에서 생성될 수 있으며, 여기서 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀은 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 촉매계의 존재 하에 둘 다의 반응기 내에서 중합된다.
- [0204] 또 다른 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 용액 중합에 의해 단일 반응기 시스템, 예를 들어 단일 루프 반응기 시스템 내에서 생성될 수 있으며, 여기서 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀은 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 촉매계 및 임의로 하나 이상의 조촉매의 존재 하에 중합된다.
- [0205] 또 다른 실시양태에서, 에틸렌계 중합체는 용액 중합에 의해 단일 반응기 시스템, 예를 들어 단일 루프 반응기

시스템 내에서 생성될 수 있으며, 여기서 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀은 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 촉매계, 임의로 하나 이상의 기타 촉매 및 임의로 하나 이상의 조촉매의 존재 하에 중합된다.

[0206] 하기 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함하는 전촉매는 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 조촉매, 예를 들어 양이온 형성 조촉매, 강 루이스산 또는 그의 조합과 합하여 활성화되어 활성 촉매 조성물을 형성할 수 있다. 사용하기에 적합한 조촉매로는 중합체 또는 올리고머 알루미늄옥산, 특히 메틸 알루미늄옥산 뿐만 아니라 불활성, 혼화성, 비-배위, 이온 형성 화합물을 들 수 있다. 예시적인 적합한 조촉매로는 개질 메틸 알루미늄옥산 (MMAO), 비스(수소화 탈로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-) 아민 (RIBS-2), 트리에틸 알루미늄 (TEA) 및 그의 조합을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0207] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 용액 중합에 의해 이중 반응기 시스템, 예를 들어 이중 루프 반응기 시스템 내에서 생성될 수 있으며, 여기서 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀은 하나 이상의 촉매계의 존재 하에 중합된다.

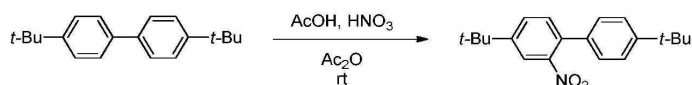
[0208] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 용액 중합에 의해 단일 반응기 시스템, 예를 들어 단일 루프 반응기 시스템 내에서 생성될 수 있으며, 여기서 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 α -올레핀은 하나 이상의 촉매계의 존재 하에 중합된다.

[0209] 본 발명의 에틸렌계 중합체, 예를 들어 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 예컨대 α -올레핀의 혼성중합체 (공중합체 포함) 및/또는 단독중합체는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 대전방지제, 컬러 인헌서, 염료, 윤활제, 안료, 일차 산화방지제, 이차 산화방지제, 가공 조제, UV 안정화제 및 그의 조합을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 본 발명의 에틸렌계 중합체는 임의의 양의 첨가제를 함유할 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체는 본 발명의 에틸렌계 중합체 및 하나 이상의 첨가제의 중량을 기준으로 하여 상기 첨가제의 중량함의 약 0 내지 약 10%를 포함할 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체는 유기 또는 무기 충전제를 비롯한 (이에 한정되지 않음) 충전제를 더 포함할 수 있다. 상기 충전제, 예를 들어 탄산칼슘, 탈크, $Mg(OH)_2$ 는 본 발명의 에틸렌계 중합체 및 하나 이상의 첨가제 및/또는 충전제의 중량을 기준으로 하여 약 0 내지 약 20%의 수준으로 존재할 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체는 하나 이상의 중합체와 추가로 블렌딩되어 블렌드를 형성할 수 있다.

[0210] 실시예

[0211] 하기 실시예는 본 발명을 예시하지만, 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것은 아니다. 비교 전촉매 2 및 3의 제조는 각각 WO 2007136496 및 US 2011/0282018에 기재되어 있으며, 이는 비교 전촉매 2 및 3을 교시하는 정도로 본원에 참조로 포함된다.

[0212] 촉매의 실제 합성에 대한 구체적인 실시양태

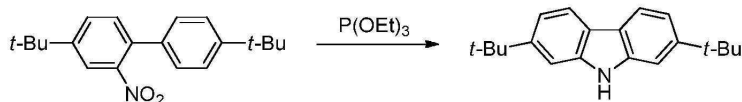


[0213]

[0214] 4,4'-di-tert-부틸-2-니트로-1,1'-비페닐의 제조

[0215] 4,4'-di-tert-부틸비페닐 (15.00 g, 56.30 mmol)에 실온 수조에 담긴 플라스크 내의 아세트산 무수물 (300 mL)을 첨가하였다. 현탁액에 아세트산 (15 mL, 261.81 mmol) 및 발연 질산 (9.0 mL, 191.43 mmol)의 혼합물을 10분의 기간에 걸쳐 가압 평형장치 첨가 깔때기를 통해 서서히 첨가하였다. 고체는 용액이 되었으며, 황색으로 변색되었다. 혼합물을 30분 동안 교반하고, 반응 완료를 나타내는 GC/MS에 의해 체크하였다. 혼합물을 2.5 L의 빙수에 첨가하고, 1 시간 15분 동안 교반하였다. 황색 침전물을 진공 여과에 의해 수집하고, 2개의 100 mL 분획의 빙수로 세정하였다. 이러한 미정제 고체를 250 mL의 메틸렌 클로라이드 중에 용해시켰다. 용액을 물 (250 mL) 및 1M 수성 NaOH (250 mL)로 세정하였다. 유기 상을 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 여과하고, 고진공 하에 농축시켜 미정제물을 황색 고체로서 얻었다. 칼럼 카트리지로의 장전을 위해 미정제물을 최소량의 클로로포름 중에 용해시켰다. 이스코(ISCO) 기기 내의 그레이스 레벨러리스(Grace Reveleris) 330 g 칼럼 P/N 5146135를 사용하고 그리고 핵산 중의 10-20% 클로로포름의 구배로 용리시키는 플래쉬 크로마토그래피에 의해 미정제물을 정제하여 11.04 g (63.0%)의 생성물을 담황색 고체로서 얻었다.

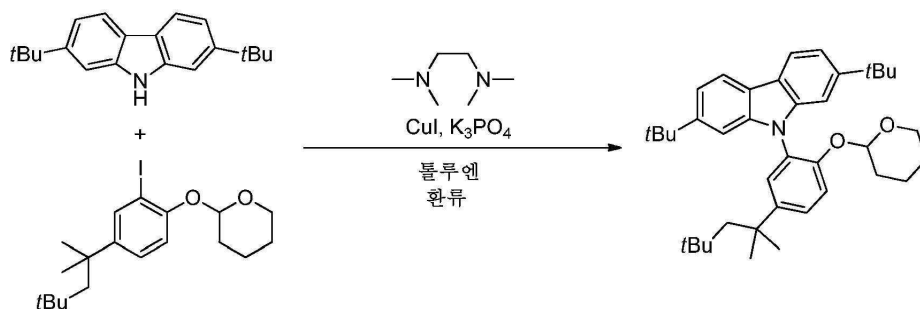
^1H NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TMS}$) δ 7.80 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.60 (dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.35 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TMS}$) δ 151.72, 150.93, 149.22, 134.24, 133.20, 131.55, 129.26, 127.55, 125.58, 120.85, 34.86, 34.59, 31.29, 31.05.



2,7-디-tert-부틸-9H-카르바졸의 제조

글로벌 박스 내의 4,4'-디-tert-부틸-2-니트로-1,1'-비페닐 (8.00 g, 25.69 mmol)에 트리에틸포스파이트 (31.0 ml, 179.82 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 글로벌 박스로부터 꺼내고, 후드에 넣었다. 혼합물을 질소 대기 하에 두고, GC/MS에 의해 반응 진행을 모니터링하면서 온화한 환류 (175°C 맨틀 온도) 하에 가열하였다. 반응이 완료된 것으로 결정되자마자 (4 시간) 이를 냉각시키고, 응축기를 반응으로부터 꺼내고, 수 ml의 액체가 잔존할 때까지 트리에틸포스파이트를 진공 하에 짧은 경로 칼럼으로 75°C (맨틀 온도)에서 증류시켰다. 플라스크를 125°C로 추가로 가열하고, 추가의 증류는 실시하지 않았다 (잔존하는 액체는 매우 높은 온도에서 비등하는 예상되는 부산물인 트리에틸포스파이트일 수 있다). 잔류물을 실온으로 냉각되도록 한 후, 희석하고, 약 100 ml의 1:1 메탄올:빙수로 세정하고, 여과하였다. 침전물을 진공 여과에 의해 분리하고, 반응 플라스크 내에 잔존하는 끈적이는 잔류물을 약 300 ml의 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과하고, 농축시켜 9.41 g의 미정제물을 황색 오일로서 얻었다 (약 80% 카르바졸 생성물). 이러한 미정제물을 헥산 중의 25% 메틸렌 클로라이드 중에서 취하고, 동일한 농도의 용리제 및 그레이스 레벨러리스 330g 칼럼을 사용하는 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하여 4.70 g (66%)의 순수한 화합물을 백색 분말로서 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.37 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 7.26 (dd, $J = 8.3, 1.6$ Hz, 2H), 1.40 (s, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6) δ 148.93, 140.04, 120.97, 119.48, 117.29, 107.01, 77.25, 77.00, 76.75, 35.05, 31.79.

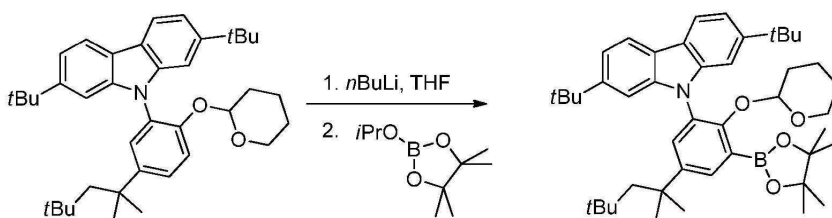


2,7-디-tert-부틸-9-(2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페닐)-9H-카르바졸의 제조

글로벌 박스 내의 250 ml 3구 둥근 바닥 플라스크에 2-(2-아이오도-4-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)펜옥시)테트라히드로-2H-피란 (21.74 g, 52.22 mmol), 2,7-디-tert-부틸카르바졸 (8.03 g, 28.73 mmol), K_3PO_4 (23.40 g, 110.24 mmol), 무수 CuI (0.22 g, 1.16 mmol), 무수 톨루엔 (85 ml) 및 N,N'-디메틸에틸렌디아민 (0.45 ml, 4.18 mmol)을 첨가하였다. 플라스크를 글로벌 박스로부터 꺼내어 후드에 넣고, N_2 하에 125°C (가열 맨틀 온도)에서 가열하였다. 24 시간 후, GC 분석은 약 76% 전환율을 나타내며, 그에 의해 무수 톨루엔 (0.9 ml) 및 N,N'-디메틸에틸렌디아민 (0.45 ml, 4.18 mmol) 중에 슬러리화된 추가의 무수 CuI (0.2 g, 1.05 mmol)를 첨가하고, 125°C에서 추가의 72시간 동안 교반을 지속하였다. 총 96 시간 후 GC 분석은 미량의 카르바졸이 잔존한다는 것을 나타낸다. 반응을 실온으로 냉각시키고, 작은 실리카 플러그를 통하여 여과하고, 테트라히드로푸란으로 세정하고, 농축시켜 24.47 g의 미정제 생성물을 암갈색 오일로서 얻었다. 이러한 미정제물을 고온의 헥산 (50 ml)으로부터 재결정시켜 GC에 의해 98.12% 순수한 13.48 g (90.9%)의 회백색 분말을 얻었다.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.00 (dd, $J = 8.2, 0.5$ Hz, 2H), 7.44-7.49 (m, 2H), 7.45 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.30 (dt, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 2H), 7.19 (dd, $J = 1.7, 0.5$ Hz, 1H), 7.10 (dd, $J = 1.7, 0.5$ Hz, 1H), 5.25 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 3.71 (td, $J = 10.9, 2.9$ Hz, 1H), 3.47 (dt, $J = 11.2, 4.0$ Hz, 1H), 1.76 (ABq, $J = 14.6$ Hz, 2H), 1.42 (s, 6H), 1.36 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 1.12-1.32 (m, 6H), 0.83 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151.18, 148.58, 148.51, 144.34, 142.00, 141.98, 127.78, 126.72, 126.44, 120.82, 120.73, 119.12, 119.08, 117.16, 117.10, 116.60, 106.88, 106.55, 97.19, 61.64, 57.13, 38.27, 35.10, 35.08, 32.48, 31.86, 31.81, 31.74, 31.43, 30.10, 25.01, 17.86.

[0224]



[0225]

[0226]

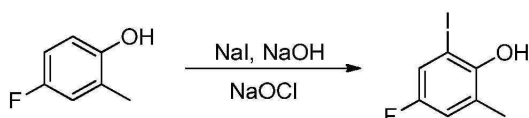
2,7-디-tert-부틸-9-(2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페닐)-9H-카르바졸의 제조

[0227]

0-10℃에서 N_2 대기 하에 오븐 건조된 3구 둥근 바닥 플라스크에 2,7-디-tert-부틸-9-(2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페닐)-9H-카르바졸 (7.70 g, 13.56 mmol) 및 무수 테트라히드로푸란 (90 ml)을 첨가하였다. 이러한 용액을 약 15분 동안 0-10℃ (빙수조)로 냉각시키고, hexan 중의 2.5 M n-부틸리튬 (14 ml, 35.00 mmol)을 서서히 첨가하였다. 4시간 동안 교반한 후, 2-이소-프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 (7.0 ml, 34.31 mmol)을 서서히 첨가하였다. 혼합물을 1시간 동안 0-10℃에서 교반한 후, 반응이 실온으로 가온되도록 하고, 추가의 18시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 저온의 포화 수성 중탄산나트륨 (75 ml)을 첨가하였다. 혼합물을 4개의 50 ml 분획의 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 유기 상을 합하고, 저온의 포화 수성 중탄산나트륨 (200 ml), 염수 (200 ml)로 세정한 후, 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 여과하고, 농축시켜 9.43 g의 미정제물을 황금색 발포체로서 얻었다. 이러한 미정제물을 아세토니트릴 (75 ml) 중에 슬러리화하고, 1시간 동안 실온에서 방치한 후, 진공 여과에 의해 고체를 분리하였다. 고체를 작은 분획의 저온의 아세토니트릴로 세정하고, 고진공 하에 건조시켜 8.12 g (86.3%)의 생성물을 백색 분말로서 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.97 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.29 (ddd, $J = 8.2, 4.5, 1.7$ Hz, 2H), 7.20 (dd, $J = 12.9, 1.2$ Hz, 2H), 5.02 (t, $J = 2.8$ Hz, 1H), 2.81 (td, $J = 10.8, 2.8$ Hz, 1H), 2.69 (dt, $J = 10.2, 2.9$ Hz, 1H), 1.75 (ABq, $J = 14.6$ Hz, 2H), 1.41 (s, 6H), 1.40 (s, 12H), 1.36 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 1.31-0.94 (m, 6H), 0.82 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, cdCl_3) δ 156.00, 148.68, 148.53, 145.66, 141.80, 141.74, 133.45, 130.47, 129.15, 120.86, 120.61, 118.93, 118.88, 117.04, 107.51, 107.14, 100.80, 83.59, 61.08, 57.08, 38.40, 35.09, 32.49, 31.93, 31.80, 31.53, 31.16, 29.95, 25.06, 25.03, 24.89, 17.99.

[0228]



[0229]

[0230]

4-플루오로-2-아이오도-6-메틸페놀의 제조

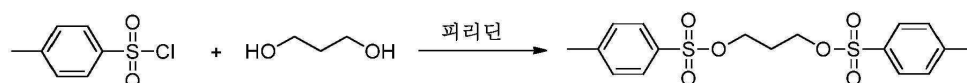
[0231]

N_2 대기 하에 0-10℃에서 첨가 깔때기가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 메탄올 (150 ml), 4-플루오로-2-메틸페놀

(10.00 g, 79.28 mmol), NaI (14.29 g, 95.34 mmol) 및 NaOH (3.92 g, 98.00 mmol)를 첨가하였다. 이러한 용액을 약 15분 동안 0-10℃에서 교반한 후, NaOCl (시판 표백제 중의 5% v/v로부터 155 ml, 104.11 mmol)을 2시간의 기간에 걸쳐 적가하였다. 표백제 첨가를 완료한 후, 반응을 추가의 1시간 동안 0-10℃에서 교반하였다. GC 분석은 약 50% 전환율을 나타내며, 그에 의해 추가의 NaI (7.16 g, 47.77 mmol) 및 표백제 (75 ml, 50.38 mmol)를 (한번에) 첨가하고, 또 다른 1시간 동안 0-10℃에서 교반하였다. 이때 GC 분석은 완전 전환을 나타내며, 그에 의해 50 ml의 10 중량 퍼센트의 수성 티오황산나트륨을 반응 혼합물에 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물을 5% HCl로 산성으로 만들고, 메틸렌 클로라이드 (500 ml)로 추출하고, 500 ml 각각의 10 중량 퍼센트 수성 티오황산나트륨, 물에 이어서 염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통하여 여과한 후, 농축시켜 암적색 오일을 얻었다. 이러한 미정제물을 헥산 중의 2% 에틸 아세테이트로 용리시키는 그레이스(Grace) 기기 내에서 그레이스 레벨러리스 330 g 칼럼 P/N 5146135를 사용하는 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하여 13.69 g (68.5%)의 순수한 생성물을 회백색 고체로서 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.19 (ddd, $J = 7.5, 3.0, 0.6$ Hz, 1H), 6.88 – 6.82 (m, 1H), 5.09 (d, $J = 0.5$ Hz, 1H), 2.28 (s, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156.12 (d, $J = 242.5$ Hz), 149.49 (d, $J = 2.7$ Hz), 125.59 (d, $J = 7.8$ Hz), 121.50 (d, $J = 25.2$ Hz), 118.08 (d, $J = 22.4$ Hz), 84.09 (d, $J = 9.6$ Hz), 17.38 (d, $J = 1.2$ Hz). ^{19}F -NMR (CDCl_3) δ -123.15 (t, $J = 8.2$ Hz).

[0232]



[0233]

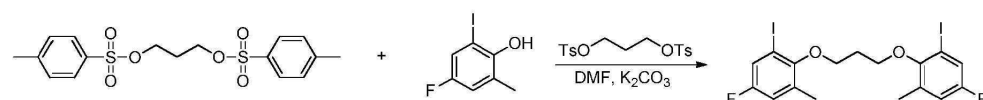
[0234] 프로판-1,3-디일 비스(4-메틸벤젠설포네이트)의 제조

[0235]

N_2 대기 하의 둥근 바닥 플라스크에 무수 피리딘 (50 ml) 중의 1,3-프로판디올 (19.25 g, 252.96 mmol)의 용액을 2시간의 기간에 걸쳐 0-10℃에서 냉각시킨 무수 피리딘 (200 ml) 중의 4-메틸벤젠-1-설포닐 클로라이드 (115.74 g, 607.10 mmol)의 용액에 적가하였다. 반응 혼합물을 추가의 4시간 동안 0-10℃에서 교반한 후, 빙수 (500 ml)에 붓고, 이때 회백색 고체가 침전되었다. 이러한 침전물을 진공 여과에 의해 수집하고, 저온수 (200 ml)로 세정하고, 황산 (10 중량 퍼센트, 200 ml), 1M 수성 탄산나트륨 (200 ml) 및 다시 물 (200 ml)로 희석하였다. 이러한 젖은 생성물을 아세톤으로부터 재결정시켜 82.35 g (84.7%)의 생성물을 백색 결정으로서 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.33 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 4.05 (t, $J = 6.0$ Hz, 4H), 2.43 (s, 6H), 1.98 (p, $J = 6.0$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.99, 132.59, 129.90, 127.79, 65.82, 28.62, 21.57.

[0236]



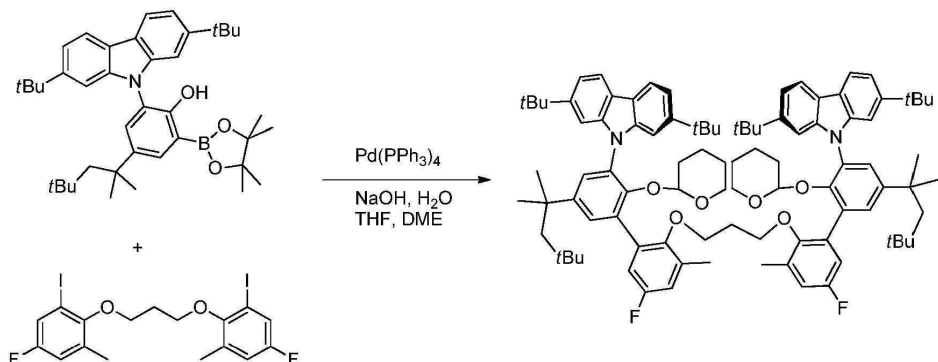
[0237]

[0238] 1,3-비스(4-플루오로-2-아이오도-6-메틸페녹시)프로판의 제조

[0239]

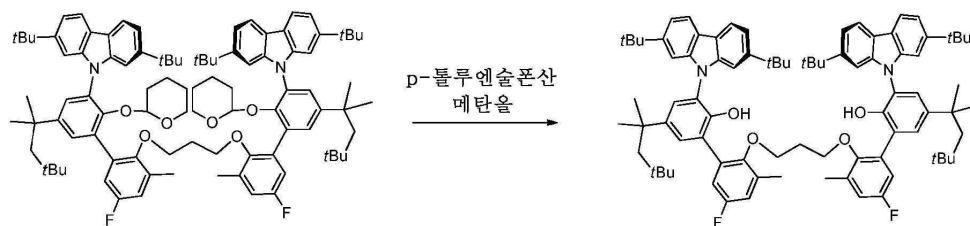
N,N-디메틸포름아미드 (250 ml)에 2-아이오도-4-플루오로-6-메틸페놀 (13.09 g, 51.94 mmol), 프로판-1,3-디일 비스(4-메틸벤젠설포네이트) (9.99 g, 25.98 mmol) 및 K_2CO_3 (15.08 g, 109.11 mmol)를 첨가하였다. 이 혼합물을 100℃에서 30분 동안 가열한 후, 무수 상태로 농축시켰다. 잔류물을 50/50 메틸렌 클로라이드/물의 혼합물 (200 ml) 중에 취하고, 메틸렌 클로라이드 (3×100 ml)로 추출하였다. 유기 상을 500 ml 각각의 2N 수성 NaOH, 물에 이어서 염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통하여 여과하고, 농축시켜 9.80 g (69.4%)의 생성물을 백색 분말로서 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.31 (m, 2H), 6.88 (m, 2H), 4.08 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 2.44 (p, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.34 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, cdCl_3) δ 158.44 (d, $J = 247.1$ Hz), 153.56 (d, $J = 3.0$ Hz), 133.09 (d, $J = 8.3$ Hz), 123.39 (d, $J = 24.8$ Hz), 117.92 (d, $J = 22.3$ Hz), 91.35 (d, $J = 9.5$ Hz), 70.13 (d, $J = 1.0$ Hz), 31.04, 17.43 (d, $J = 1.2$ Hz). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -118.17 (t, $J = 8.1$ Hz).



1,3-비스((3'-(2,7-디-tert-부틸-9H-카르바졸-9-일)-5-플루오로-3-메틸-2'-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-5'-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-일)옥시)프로판의 제조

N_2 대기 하에 둥근 바닥 플라스크에 2,7-디-tert-부틸-9-(2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페닐)-9H-카르바졸 (7.52 g, 9.89 mmol) (HPLC에 의해 91.2%의 순도에 기초하여 조절한 mmol), 디메톡시에탄 (120 ml), 물 (35 ml) 중의 NaOH (1.30 g, 32.50 mmol)의 용액, 테트라히드로푸란 (60 ml) 및 1,3-비스(4-플루오로-2-아이오도-6-메틸헥소시)프로판 (2.56 g, 4.70 mmol)을 첨가하였다. 시스템을 N_2 로 약 15분 동안 퍼징하고, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (303 mg, 0.26 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 85°C 에서 48시간 동안 환류 가열한 후, 실온으로 냉각되도록 하였다. 냉각시키자마자 침전물이 반응 플라스크 내에서 형성되고, 이를 진공 여과에 의해 분리하고, 고진공 하에 1시간 동안 건조시켜 6.10 g의 미정제 보호된 리간드를 얻었다. 이러한 보호된 리간드는 그 다음 단계에서 그 상태로 사용하였다.

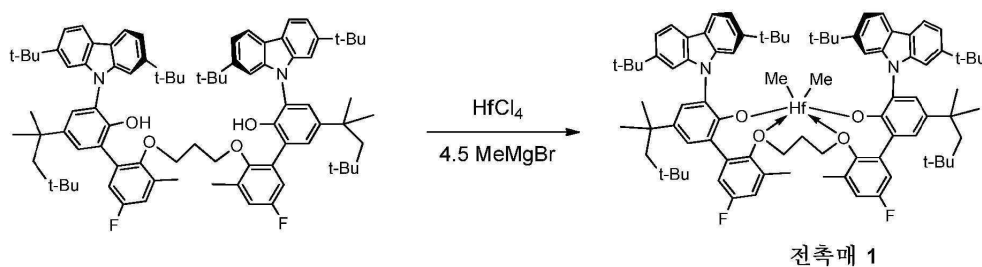


2',2''-(프로판-1,3-디일비스(옥시))비스(3-(2,7-디-tert-부틸-9H-카르바졸-9-일)-5'-플루오로-3'-메틸-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-올) (DOC-6156 리간드)의 제조

미정제 보호된 리간드에 1:1 메탄올/테트라히드로푸란 (200 ml) 및 약 100 mg의 p-톨루엔설폰산 1수화물의 혼합물을 첨가하였다. 용액을 60°C 에서 8시간 동안 가열한 후, 냉각되도록 하고, 농축시켰다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 (250 ml) 중에 용해시키고, 염수 (250 ml)로 세정하고, 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통하여 여과한 후, 농축시켜 4.92 g의 미정제 리간드를 얻었다. 이러한 미정제물을 헥산 중의 2% 에틸 아세테이트로 용리시키는 이스코 기기에서 그레이스 레밸러리스 330 g 칼럼 P/N 5146135를 사용하는 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하여 4.23 g (71.7%)의 순수한 생성물을 백색 분말로서 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.03 (dd, $J = 8.2, 0.5$ Hz, 4H), 7.44 (dd, $J = 5.1, 2.4$ Hz, 4H), 7.33 (dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, 4H), 7.00 (dd, $J = 8.8, 3.0$ Hz, 1H), 6.84 (ddd, $J = 8.7, 3.1, 0.6$ Hz, 1H), 6.18 (s, 2H), 3.66 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 1.97 (s, 6H), 1.76 (s, 3H), 1.74 (pent, $J = 6.4$ Hz, 2H), 1.40 (s, 12H), 1.30 (s, 36H), 0.83 (s, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 158.82 (d, $J = 243.2$ Hz), 150.16 (d, $J = 2.5$ Hz), 149.09, 147.76, 142.87, 141.68, 133.48 (d, $J = 8.6$ Hz), 132.89 (d, $J = 8.7$ Hz), 129.12, 127.50, 126.28 (d, $J = 1.5$ Hz), 124.99, 121.07, 119.51, 117.74, 117.18 (d, $J = 22.5$ Hz), 116.07 (d, $J = 23.1$ Hz), 106.20, 70.87, 57.17, 38.25, 35.06, 32.51, 31.91, 31.75, 31.66, 30.73, 16.44, 16.43. ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -118.80 (t, $J = 8.5$ Hz). HRMS (ESI, $\text{M} + \text{NH}_4^+$): (m/z) $\text{C}_{85}\text{H}_{108}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_4$ 에 대한 계산치 1272.830, 실측치 1272.830.

[0247]



[0248]

[0249]

전촉매 1의 제조

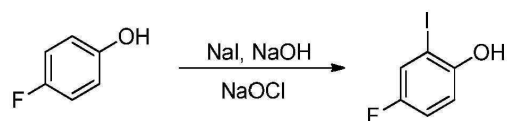
[0250]

리간드 (0.4778 g, 0.38 mmol) 및 HfCl_4 (0.122 g, 0.38 mmol)를 35 ml의 저온 (-30°C) 톨루엔 중에 현탁시켰다. 이러한 혼합물에 MeMgBr 의 3M 디에틸 에테르 용액 0.56 ml를 첨가하였다. 반응 혼합물은 약 20분 동안 담황색을 유지한 후, 짙어지기 시작하였다. 1.5 시간 교반 후, 용매를 감압하에 제거하였다. 잔류물에 20 ml의 톨루엔에 이어서 25 ml의 헥산을 첨가하였다. 현탁액을 여과하여 무색 용액을 얻었다. 용매를 감압 하에 제거하여 0.367 g의 백색 고체를 얻었다. 수율 66.0%. X선 분석에 대한 결정은 NMR 시험관 내에서 C_6D_6 로부터 성장시켰다.

[0251]

^1H NMR (400 MHz, 톨루엔) δ 8.14 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 7.30 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 2H), 6.86 (dd, $J = 8.9, 3.2$ Hz, 2H), 6.12 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 3.49 (dt, $J = 9.9, 4.9$ Hz, 2H), 3.27 (dt, $J = 10.5, 5.5$ Hz, 2H), 1.72 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H), 1.59 (d, $J = 14.4$ Hz, 11H), 1.57 (s, 18H), 1.36 – 1.31 (m, 2H), 1.27 (s, 6H), 1.26 (s, 6H), 1.25 (s, 18H), 1.12 (s, 6H), 0.87 (s, 18H), -0.93 (s, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, 톨루엔) δ 160.47 (d, $J = 246.3$ Hz), 153.83, 149.41 (d, $J = 2.7$ Hz), 149.38, 147.86, 142.19, 141.51, 140.54, 135.89 (d, $J = 8.6$ Hz), 135.11 (d, $J = 8.9$ Hz), 130.45 (d, $J = 1.4$ Hz), 128.34, 127.81, 126.82, 123.46, 120.93, 120.27, 118.93, 117.48, 117.34 (d, $J = 23.5$ Hz), 117.21 (d, $J = 22.5$ Hz), 109.65, 107.68, 76.14, 57.86, 50.94, 38.28, 35.48, 35.24, 33.08, 32.76, 32.40, 32.02, 31.68, 30.32, 29.96, 16.45. ^{19}F NMR (376 MHz, 벤젠- d_6) δ -115.22 (t, $J = 8.6$ Hz).

[0252]



[0253]

4-플루오로-2-아이오도페놀의 제조

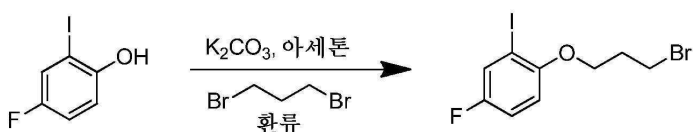
[0254]

0-10 $^\circ\text{C}$ 에서의 메탄올 (200 ml)에 4-플루오로페놀 (8.00 g, 71.37 mmol), NaI (12.84 g, 85.64 mmol) 및 NaOH (3.43 g, 85.64 mmol)를 첨가하였다. 이러한 용액을 약 15분 동안 0-10 $^\circ\text{C}$ 에서 교반한 후, NaOCl (시판 표백제로부터 5 중량 퍼센트 용액 133 ml, 92.77 mmol)을 1 시간에 걸쳐 적가하고, 추가의 1시간 동안 0-10 $^\circ\text{C}$ 에서 교

반하였다. 반응을 10 중량 퍼센트의 수성 티오황산나트륨 (50 ml)으로 켄칭시킨 후, 반응 혼합물을 10% HCl로 산성으로 만들었다. 유기 용액을 메틸렌 클로라이드 (300 ml)로 추출하고, 500 ml 각각의 10 중량 퍼센트의 티오황산나트륨, 물에 이어서 염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통하여 여과한 후, 농축시켜 미정제 화합물을 얻었다. 이러한 미정제물을 헥산으로부터 재결정화에 의해 정제하여 11.52 g (67.8%)의 화합물을 백색 결정으로서 얻었다.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.36 (dd, $J = 7.6, 2.9$ Hz, 1H), 6.97 (ddd, $J = 8.9, 7.7, 2.9$ Hz, 2H), 6.92 (dd, $J = 9.0, 4.9$ Hz, 1H), 5.10 (s, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, 클로로포름-d) δ 156.42 (d, $J = 243.0$ Hz), 151.45 (d, $J = 2.6$ Hz), 124.34 (d, $J = 25.3$ Hz), 116.83 (d, $J = 23.1$ Hz), 115.08 (d, $J = 7.8$ Hz), 84.23 (d, $J = 9.0$ Hz). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -122.52 (td, $J = 7.6, 4.9$ Hz).

[0255]



[0256]

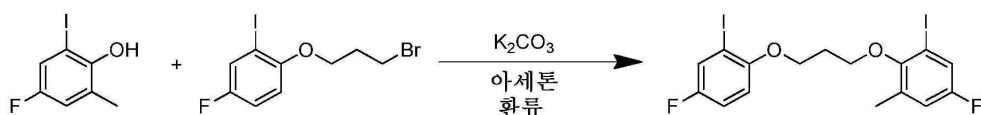
[0257] 1-(3-브로모프로폭시)-4-플루오로-2-아이오도벤젠의 제조

[0258]

3구 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대, 격막, 응축기 및 질소 기체 도입관을 장착하였다. 플라스크에 4-플루오로-2-아이오도페놀 (7.0020 g, 29.420 mmol), 탄산칼륨 (8.2954 g, 60.020 mmol), 1,3-디브로모프로판 (59.00 ml, 581.262 mmol) 및 아세톤 (200 ml)을 가하였다. 완전 용해될 때까지 혼합물을 교반하고, 밤새 환류시켰다. 용액을 GC/MS 분석 (아세톤 중에 희석된 0.1 ml의 샘플 및 필터)에 대해 샘플링하여 반응 완료를 결정하였다. 16.5 시간 후, 반응을 실온으로 냉각되도록 하고, 진공 여과에 의해 여과하였다. 둥근 바닥 플라스크를 아세톤 (2×20 ml)으로 세정하고, 마찬가지로 여과하였다. 여과액을 회진 증발에 의해 농축시켜 아세톤을 제거하였다. 잔존하는 황색 용액을 진공 하에 (80 - 100°C 가열 맨틀 온도) 증류시켜 잔존하는 1,3-디브로모프로판을 제거하였다. 미정제 갈색 오일이 남았으며, 이를 ^1H NMR에 의해 분석하였다. 갈색 오일을 소량의 헥산 중에 용해시키고, 생성물이 용리될 때까지 330 g 그레이스 칼럼을 사용하여 이스코 콤비플래쉬(CombiFlash) 시스템에서 및 2개의 칼럼 부피에 대해 헥산 중의 0-5% 에틸 아세테이트에 이어서 헥산 중의 5% 에틸 아세테이트로 증가시킨 구배를 사용하여 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 분획을 TLC 및 GC/MS에 의해 분석하였다. 순수한 분획을 합하고, 회진 증발에 의해 농축시켜 황색 오일로서 생성물을 얻었다. 황색 오일을 고진공 하에 건조시켜 8.99 g (85.1%)을 얻었다.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.47 (dd, $J = 7.6, 3.0$ Hz, 1H), 6.99 (ddd, $J = 9.0, 7.8, 3.0$ Hz, 1H), 6.73 (dd, $J = 9.0, 4.6$ Hz, 1H), 4.07 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H), 3.68 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.32 (p, $J = 6.2$ Hz, 2H). ^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 156.64 (d, $J = 243.6$ Hz), 153.60 (d, $J = 2.6$ Hz), 125.81 (d, $J = 24.9$ Hz), 115.49 (d, $J = 22.5$ Hz), 112.22 (d, $J = 8.2$ Hz), 67.02, 32.08, 30.15. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -121.86 - -121.97 (m).

[0259]



[0260]

[0261] 5-플루오로-2-(3-(4-플루오로-2-아이오도페옥시)프로폭시)-1-아이오도-3-메틸벤젠의 제조

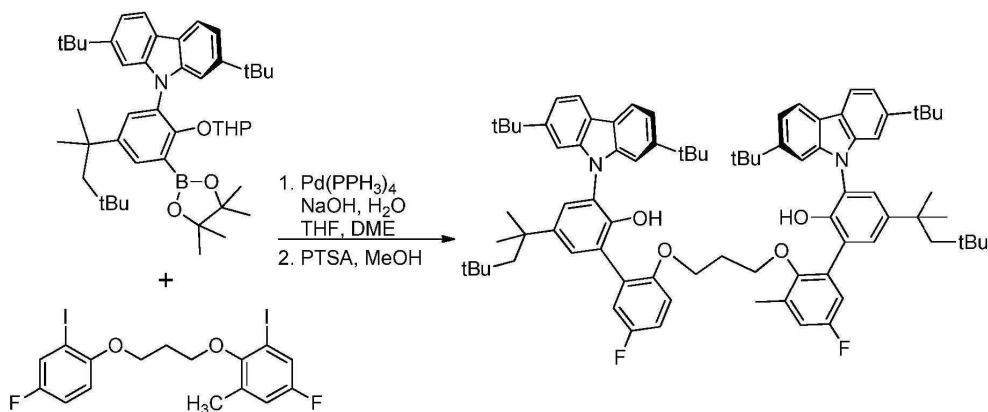
[0262]

3구 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대, 격막, 응축기 및 질소 기체 도입관을 장착하였다. 플라스크에 1-(3-브로모프로폭시)-4-플루오로-2-아이오도벤젠 (8.9856 g, 25.032 mmol), 4-플루오로-2-아이오도-6-메틸페놀 (6.3096 g, 25.036 mmol), 탄산칼륨 (7.400 g, 53.542 mmol) 및 아세톤 (165 ml)을 가하였다. 완전 용해될 때까지 혼합물을 교반하고, 밤새 환류시켰다. 용액을 GC/MS 분석 (아세톤 중에 희석된 0.1 ml의 샘플 및 필터)에 대해 샘플링하여 완료를 결정하였다. 16 시간 후, 반응을 실온으로 냉각되도록 하고, 진공 여과에 의해 여과하

였다. 둥근 바닥 플라스크를 아세톤 (2×20 ml)으로 세정하고, 마찬가지로 여과하였다. 여과액을 회전 증발에 의해 농축시켜 미정제 생성물을 암갈색 오일로서 얻었다. 미정제 생성물을 ¹H NMR에 대해 분석하였다. 암갈색 오일을 소량의 헥산 중에 용해시키고, 이스코 콤비플래쉬 시스템 위에서 2 칼럼 부피에 대해 헥산 중의 0-5% 에틸 아세테이트에 이어서 헥산 중의 5% 에틸 아세테이트로 증가시키는 구배 및 330 g 그레이스 칼럼을 사용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 생성물이 용리될 때까지 정제하였다. 분획을 TLC 및 GC/MS에 의해 분석하였다. 순수한 분획을 합하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 순수한 생성물을 황색 고체로서 얻었다. 황색 고체를 고진공 하에 건조시켜 11.55 g (87.1%)을 얻었다.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 (dd, *J* = 7.6, 3.0 Hz, 1H), 7.29 (ddd, *J* = 7.5, 3.0, 0.7 Hz, 1H), 7.01 (ddd, *J* = 9.0, 7.8, 3.0 Hz, 1H), 6.85 (ddd, *J* = 8.6, 3.0, 0.8 Hz, 1H), 6.76 (dd, *J* = 9.0, 4.6 Hz, 1H), 4.25 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H), 4.07 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 2.34 (p, *J* = 5.9 Hz, 2H), 2.27 (d, *J* = 0.7 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 158.73 (d, *J* = 181.2 Hz), 156.28 (d, *J* = 178.1 Hz), 153.85 (d, *J* = 2.1 Hz), 153.05 (d, *J* = 3.1 Hz), 133.14 (d, *J* = 8.2 Hz), 125.99 (d, *J* = 25.1 Hz), 123.26 (d, *J* = 24.8 Hz), 117.89 (d, *J* = 22.2 Hz), 115.55 (d, *J* = 22.4 Hz), 111.75 (d, *J* = 8.1 Hz), 91.33 (d, *J* = 9.3 Hz), 85.81 (d, *J* = 8.2 Hz), 68.89 (d, *J* = 1.3 Hz), 65.82, 29.86, 17.22 (d, *J* = 1.3 Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -117.93 – -118.11 (m), -122.39 – -122.55 (m).

[0263]



[0264]

[0265]

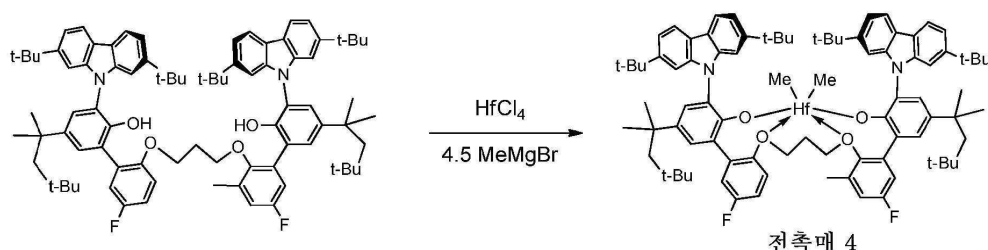
3-(2,7-디-tert-부틸-9H-카르바졸-9-일)-2'-(3-((3'-(2,7-디-tert-부틸-9H-카르바졸-9-일)-5-플루오로-2'-히드록시-5'-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-일)옥시)프로폭시)-5'-플루오로-3'-메틸-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-올의 제조

[0266]

3구 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대, 격막, 응축기 및 질소 기체 도입관을 장착하였다. 플라스크에 2,7-디-tert-부틸-9-(2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페닐)-9H-카르바졸 (9.4182 g, 13.575 mmol), 1,2-DME (170 ml), 물 (49 ml) 중의 NaOH (1.8145 g, 45.438 mmol)의 용액, THF (57 ml) 및 5-플루오로-2-(3-(4-플루오로-2-아이오도펜옥시)프로폭시)-1-아이오도-3-메틸벤젠 (3.4233 g, 6.458 mmol)을 가하였다. 용액을 교반하고, 질소로 약 15분 동안 퍼징한 후, Pd(PPh₃)₄ (0.5432 g, 0.470 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 85℃에서 19시간 동안 환류 가열하고, TLC (헥산 중의 5% 에틸 아세테이트)에 의해 완료에 대해 체크하였다. 19 시간 후, 반응을 실온으로 냉각되도록 하였다. 혼합물을 상 분리를 위해 분별 깔때기로 옮겼다. 유기 상을 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 진공 여과에 의해 여과하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 발포 황금색 오렌지색 고체 (22.73 g)를 미정제 보호된 리간드로서 얻었다. 미정제 리간드를 ¹H NMR에 의해 분석하였다. 미정제 보호된 리간드를 테트라히드로푸란 (250 ml) 및 메탄올 (250 ml) 중의 혼합물 중에 용해시킨 후, 60℃로 가열하였다. 용액이 산성이 될 때까지 용액에 p-톨루엔설폰산 1수화물 (3.0380 g, 15.971 mmol)을 첨가하였다. 반응을 60℃에서 밤새 교반하고, 완료에 대해 TLC (헥산 중의 5% 에틸 아세테이트)에 의해 체크하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 한 후, 회전 증발에 의해 농축시켜 갈색의 끈적이는 고체 (15.13 g)를 얻었다. 고체를 ¹H NMR에 의해 분석하였다. 미정제 생성물을 클로로포름 중에 용해시키고, 실리카 겔을 첨가하였다. 슬러리를 회전 증발에 의해 농축시켜 건조 분말

상 혼합물을 얻었다. 분말상 혼합물을 이스코 콤비플래쉬 시스템에 가하고, 생성물이 용리될 때까지 330 g 그 레이스 칼럼 및 헥산 중의 2-5% 에틸 아세테이트의 구배를 사용하여 실시하였다. 분획을 TLC에 의해 분석하였다. 순수한 분획을 합하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 생성물을 담황색 결정질 고체로서 얻었다. 미량의 에 틸 아세테이트를 제거하기 위해, 고체를 디클로로메탄 중에 용해시키고, 회전 증발에 의해 농축시켜 담황색 결정질 고체를 얻었다 (2회 반복). 고체를 고진공 하에 건조시켜 6.17 g (77.0%)을 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.12 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.43 (q, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H), 7.38 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H), 7.19 (dd, $J = 8.9, 3.2$ Hz, 1H), 7.17 (dd, $J = 1.6, 0.7$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H), 7.09 (dd, $J = 8.8, 3.4$ Hz, 1H), 6.88 (ddd, $J = 8.6, 3.1, 0.9$ Hz, 1H), 6.79 (ddd, $J = 8.9, 7.8, 3.1$ Hz, 1H), 6.63 (s, 1H), 6.48 (dd, $J = 9.1, 4.5$ Hz, 1H), 5.71 (s, 1H), 3.96 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.69 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 2.01 (s, 3H), 1.88 (p, $J = 6.0$ Hz, 2H), 1.83 (s, 2H), 1.79 (s, 2H), 1.49 (s, 6H), 1.44 (s, 6H), 1.37 (s, 18H), 1.36 (s, 18H), 0.89 (s, 9H), 0.87 (s, 9H). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -118.16 (t, $J = 8.7$ Hz), -122.85 – -122.93 (m).

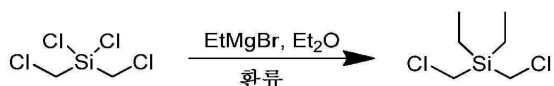


전촉매 4의 제조

반응을 질소 대기 하에 글로브 박스 내에 설치하였다. 병에 HfCl_4 (0.1033 g, 0.3225 mmol) 및 톨루엔 (20 mL)을 가하였다. 슬러리를 글로브 박스 냉동기 내에서 30분 동안 -25°C 로 냉각시켰다. 교반중인 저온의 슬러리에 디에틸 에테르 중의 3.0 M 메틸마그네슘 브로마이드 (0.45 mL, 1.35 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 강하게 2분 동안 교반하였다. 고체는 용해되었으나, 반응 용액은 뿌연 황색이 되었다. 혼합물에 리간드 (0.4000 g, 0.3221 mmol)를 고체로서 첨가하였다. 고체를 함유하는 바이알을 톨루엔 (2.0 mL)으로 행구었다. 행구 용매를 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응은 NMR에 의해 추적하였다. 1.5시간 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 여과하였다 (프릿 중간 깔때기). 케이크를 2개의 10 mL 분획의 톨루엔으로 세정하였다. 무색의 여과 용액에 헥산 (5 mL)을 첨가하고, 진공 하에 농축시켜 백색 고체를 얻었다. 고체에 톨루엔 (30 mL)을 첨가하고, 고체의 거의 전부가 용해될 때까지 교반하였다. 그 후, 헥산 (25 mL)을 첨가하였다. 뿌연 황색 용액을 여과하고 (주사기 필터), 고진공 하에 농축시켜 0.4317 g (92.5%)의 Hf-착물을 황갈색 고체로서 얻었다.

X선에 대한 분석 샘플은 벤젠- d_6 으로부터 재결정화에 의해 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 8.20 (dd, $J = 8.2, 0.5$ Hz, 1H), 8.15 (dt, $J = 8.3, 0.6$ Hz, 2H), 8.04 (dd, $J = 8.3, 0.6$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.73 (ddd, $J = 13.7, 1.7, 0.6$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 1H), 7.41 (dd, $J = 3.2, 1.6$ Hz, 1H), 7.39 (dd, $J = 3.2, 1.9$ Hz, 2H), 7.35 (dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.94 (dt, $J = 9.1, 3.2$ Hz, 2H), 6.26 (ddd, $J = 8.9, 7.4, 3.2$ Hz, 1H), 6.13 (dd, $J = 8.7, 3.1$ Hz, 1H), 5.69 (dd, $J = 8.9, 5.0$ Hz, 1H), 3.79 (dt, $J = 10.0, 5.2$ Hz, 1H), 3.66 (dt, $J = 10.2, 4.9$ Hz, 1H), 3.52 (dt, $J = 9.7, 5.6$ Hz, 1H), 3.16 (dt, $J = 10.5, 5.2$ Hz, 1H), 1.64 – 1.56 (m, 2H), 1.49 (s, 9H), 1.44 (s, 9H), 1.37 – 1.29 (m, 2H), 1.26 (s, 10H), 1.25 (s, 6H), 1.20 – 1.17 (m, 6H), 0.89 (s, 9H), 0.80 (s, 9H), -0.69 (s, 2H), -1.10 (s, 2H). ^{19}F NMR (376 MHz, C_6D_6) δ -113.82 (ddd, $J = 9.0, 7.3, 5.0$ Hz), -115.71 (t, $J = 8.4$ Hz).



[0273]

[0274]

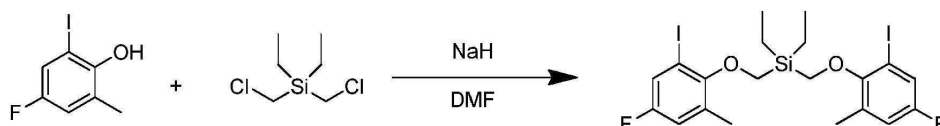
비스(클로로메틸)디에틸실란의 제조: 3구 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대, 2개의 격막, 응축기 및 질소 기체 도입관을 장착하였다. 플라스크를 질소 대기 하에 두고, 에틸마그네슘 브로마이드 (40 ml, 120 mmol) 및 디에틸 에테르 (60 ml)를 가하였다. 용액에 비스(클로로메틸디클로로실란) (9.5002 g, 47.993 mmol)을 주사기에 의해 첨가하였다. 혼합물을 환류 가열하였다. 수분 후, 뿌연 백색의 혼합물은 투명하게 되었으며, 백색 침전물이 관찰되었다. 반응을 5시간 동안 환류시킨 후, 밤새 실온에서 정치시켰다. 혼합물을 여과하고, 케이크를 2개의 30 ml 분획의 디에틸 에테르로 세정하였다. 여과액을 서서히 교반하고, 0℃ (빙수조)로 냉각하고, 0.1 M 수성 HCl (29 ml)을 첨가 깔때기를 통하여 서서히 첨가하였다. 0.1M HCl을 첨가하면서, 고체는 발포되기 시작하였다. 혼합물을 분별 깔때기로 옮기고, 백색 고체가 남았다. 상을 분리하고, 백색의 탁한 수성층을 2개의 15 ml 분획의 디에틸 에테르로 추출하였다. 유기 상을 합하고, 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 진공 여과에 의해 여과하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 미정제 생성물을 담황색 오일로서 얻었다. 미정제 오일을 고진공 하에 1시간 동안 건조시켜 7.6709 g (86.3%)의 생성물을 얻었다.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 2.94 (d, *J* = 0.4 Hz, 4H), 1.03 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 0.80 (q, *J* = 7.8 Hz, 3H).

[0275]

[0276]

참고문헌: Anderson, W. K.; Kasliwal, R.; Houston, D. M.; Wang, Y.; Narayanan, V. L.; Haugwitz, R. D.; Plowman, J. J. Med. Chem. 1995, 38, 3789-3797.



[0277]

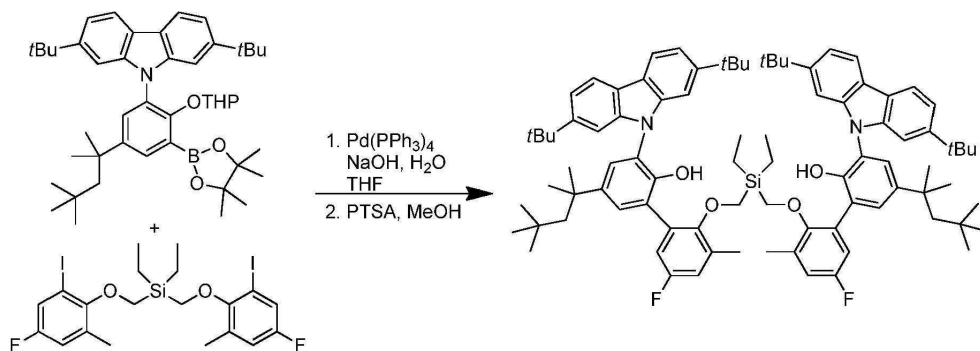
[0278]

디에틸비스((4-플루오로-2-아이오도-6-메틸페녹시)메틸)실란의 제조: 3구 둥근 바닥 플라스크에 응축기, 2개의 격막, 자기 교반 막대 및 질소 기체 도입관을 장착하였다. 플라스크를 질소 대기 하에 두고, 수소화나트륨 (95 %, 0.4137 g, 16.376 mmol) 및 무수 N,N-디메틸포름아미드 (8.5 ml)를 가하였다. 슬러리를 0℃로 냉각시키고, 무수 N,N-디메틸포름아미드 (8.5 ml) 중의 4-플루오로-2-아이오도-6-메틸페놀 (4.2466 g, 16.850 mmol)의 용액을 주사기에 의해 반응 (수소 방출)의 제어를 유지하도록 하는 속도로 서서히 첨가하였다. 얼음조를 제거하고, 생성된 붉은색 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 그 후, 무수 N,N-디메틸포름아미드 (4.5 ml) 중의 비스(클로로메틸)디에틸실란 (1.3002 g, 7.022 mmol)의 용액을 주사기에 의해 첨가하였다. 반응 혼합물을 17시간 동안 60℃로 가열하였다. 반응을 실온으로 냉각시킨 후, 0℃ (빙수조)로 냉각시켰다. 냉각된 용액에 물 (21.5 ml)을 서서히 첨가하였다. 혼합물을 분별 깔때기에 옮길 때 진한 슬림(slim)이 플라스크의 바닥에 남았다. 플라스크를 일부 에틸 아세테이트로 세정하여 슬림을 용해시키고, 용액을 분별 깔때기에 두었다. 상을 분리하고, 수성 상을 3개의 25 ml 분획의 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기 상을 합하고, 1M 수산화나트륨 (35 ml)에 이어서 염수 (21.5 ml)로 세정하였다. 유기 상을 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 진공 여과에 의해 여과하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 미정제 생성물을 적갈색 오일로서 얻었다. 오일을 소량의 헥산 중에 용해시키고, 생성물이 용리될 때까지 2 칼럼 부피에 대해 헥산 중의 0-5% 디클로로메탄, 나머지는 헥산 중의 5% 디클로로메탄의 구배 및 330 g 그레이스 칼럼을 사용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 순수한 분획을 합하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 생성물을 무색 오일로서 얻었다. 미량의 헥산을 제거하기 위해 오일을 디클로로메탄 중에 용해시키고, 회전 증발에 의해 농축시켜 무색 오일을 얻었다 (2회 반복). 오일을 고진공 하에 건조시켜 3.1112 g (71.9%)의 생성물을 뿌연 백색 고체로서 얻었다.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.29 (ddd, *J* = 7.7, 3.1, 0.8 Hz, 2H), 6.85 (ddd, *J* = 8.8, 3.1, 0.9 Hz, 2H), 3.86 (s, 4H), 2.32 (s, 6H), 1.21 (t, *J* = 7.9 Hz, 6H), 1.10 – 0.99 (m, 4H).

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -118.50 (t, *J* = 8.1 Hz).

[0279]



[0280]

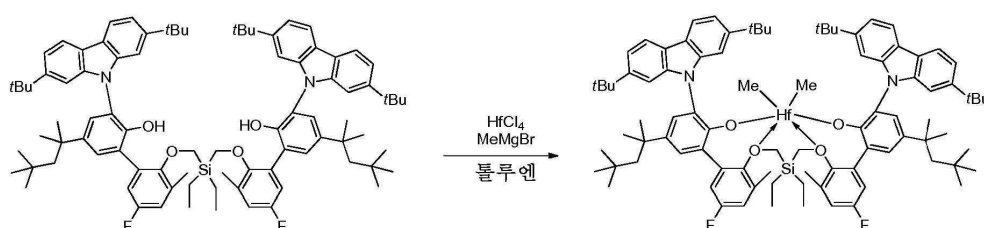
[0281]

2',2''-(((디에틸실란디일)비스(메틸펜))비스(옥시))비스(3-(2,7-디-tert-부틸-9H-카르바졸-9-일)-5'-플루오로-3'-메틸-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-올)의 제조: 3구 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대, 2개의 격막, 응축기 및 질소 기체 도입관을 장착하였다. 플라스크에 2,7-디-tert-부틸-9-(2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페닐)-9H-카르바졸 (7.4057 g, 10.674 mmol), 물 (33 mL) 중의 수산화나트륨 (1.3599 g, 33.998 mmol)의 용액, 테트라히드로푸란 (165 mL) 및 디에틸비스((4-플루오로-2-아이오도-6-메틸펜옥시)메틸)실란 (2.9865 g, 4.846 mmol)을 가하였다. 용액을 교반하고, 질소로 약 45분 동안 퍼징시킨 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (0.4079 g, 0.3529 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 60℃에서 23시간 동안 환류 가열하고, 완료에 대해 HPLC에 의해 분석하였다. 24 시간 후, 반응이 실온으로 냉각되도록 하였다. 유기 상을 분리하고, 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 진공 여과에 의해 여과하였다. 고체를 디클로로메탄으로 행구었다. 여과액을 회전 증발에 의해 농축시켜 끈적이는 황금색 오렌지색 고체를 미정제 보호된 리간드 (10.9973 g)로서 얻었다. 리간드를 클로로포름 중에 용해시키고, 실리카 겔을 첨가하였다. 슬러리를 회전 증발에 의해 농축시켜 실리카 겔의 건조 분말상 혼합물을 얻었다. 분말상 혼합물을 이스코 콤비플래쉬 시스템에 가하고, 생성물이 용리될 때까지 6 칼럼 부피 (CV)에 대해 헥산 중의 30% 클로로포름을 3 CV에 대해 헥산 중의 50% 클로로포름으로 증가시키고, 나머지는 헥산 중의 50% 클로로포름인 구매 및 330 g 그레이스 칼럼을 사용하여 실시하였다. 순수한 분획을 합하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 백색 결정질 고체 (6.4445 g)를 얻었다. 고체를 테트라히드로푸란 (33 mL) 및 메탄올 (33 mL)의 혼합물 중에 용해시킨 후, 60℃로 가열하였다. 용액에 파라-톨루엔술폰산 1수화물 (0.1858 g, 0.9767 mmol)을 첨가하였다. 반응을 60℃에서 밤새 교반하고, 실온으로 냉각되도록 하였다. 혼합물을 회전 증발에 의해 농축시켜 미정제 담황색 결정질 고체 (5.9845 g)를 얻었다. 고체를 클로로포름 중에 용해시키고, 실리카 겔을 첨가하였다. 슬러리를 회전 증발에 의해 농축시켜 실리카 겔 및 리간드의 건조 분말상 혼합물을 얻었다. 분말상 혼합물을 이스코 콤비플래쉬 시스템에 가하고, 생성물이 용리될 때까지 헵탄 중의 2% 에틸 아세테이트의 구매 및 330 g 그레이스 칼럼을 사용하여 실시하였다. 순수한 분획을 합하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 황색 결정질 고체를 얻었다. 미량의 헵탄을 제거하기 위해, 고체를 디클로로메탄 중에 용해시키고, 회전 증발에 의해 농축시켜 황색 결정질 고체를 얻었다 (2회 반복). 고체를 고진공 하에 건조시켜 3.9614 g (61.6%)의 황색 결정질 고체를 얻었다.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.99 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.47 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.30 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 4H), 7.15 (넓은 s, 4H), 6.94 (dd, *J* = 8.9, 3.1 Hz, 2H), 6.87 (dd, *J* = 8.6, 3.2 Hz, 2H), 6.48 (넓은 s, 2H), 3.45 (s, 4H), 2.08 (s, 6H), 1.73 (s, 4H), 1.39 (s, 12H), 1.29 (s, 36H), 0.79 (s, 18H), 0.35 (넓은 s, 10H).

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -118.32 – -119.14 (넓은 s).

[0282]



[0283]

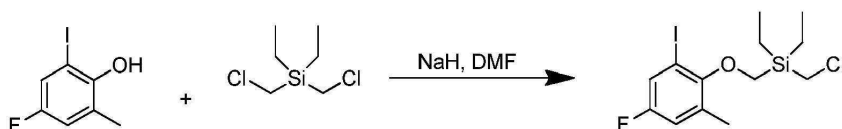
[0284]

전촉매 5의 제조: 반응을 글로브 박스 내에서 질소 대기 하에 설치하였다. 병에 HfCl_4 (0.1258 g, 0.3928 mmol) 및 톨루엔 (24 mL)을 가하였다. 슬러리를 글로브 박스 냉동기 내에서 30분 동안 -25°C 로 냉각시켰다. 교반 중인 저온의 슬러리에 디에틸 에테르 중의 3.0 M 메틸마그네슘 브로마이드 (0.55 mL, 1.65 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 2분 동안 강하게 교반하였다. 고체는 용액이 되었으나, 반응 용액은 뿌연 황색이 되었다. 혼합물에 리간드 (0.5023 g, 0.3783 mmol)를 고체로서 첨가하였다. 고체를 함유하는 플라스크를 톨루엔 (3.0 mL)으로 헹구었다. 헹굼 용매를 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 5.5시간 동안 교반하였다. 황색 혼합물에 헥산 (12 mL)을 첨가하고, 현탁액을 여과하였다. 투명한 황색 용액을 진공 하에 밤새 농축시켜 0.412 g (71.0%)의 생성물을 황색 고체로서 얻었다.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ 8.19 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.10 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.49 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 2H), 7.41 – 7.33 (m, 4H), 6.93 (dd, $J = 8.9, 3.2$ Hz, 2H), 6.14 (dd, $J = 8.2, 3.3$ Hz, 2H), 3.91 (d, $J = 14.1$ Hz, 2H), 3.47 (d, $J = 14.1$ Hz, 2H), 1.62 (d, $J = 14.6$ Hz, 2H), 1.57 (d, $J = 14.4$ Hz, 2H), 1.53 (s, 18H), 1.26 (d, $J = 2.5$ Hz, 30H), 1.13 (s, 6H), 0.82 (s, 18H), 0.56 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H), 0.26 – 0.06 (m, 4H), -0.72 (s, 6H).

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, C_6D_6) δ -116.35 (t, $J = 8.3$ Hz).

[0285]



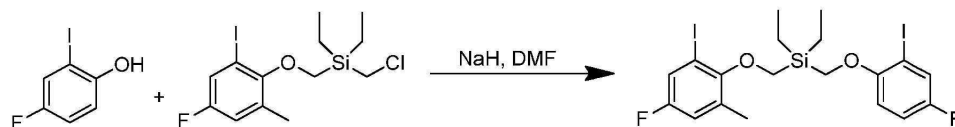
[0286]

[0287]

(클로로메틸)디에틸((4-플루오로-2-아이오도-6-메틸페녹시)메틸)실란의 제조: 3구 둥근 바닥 플라스크에 2개의 격막 및 질소 기체 도입관을 장착하였다. 플라스크를 질소 대기 하에 두고, 수소화나트륨 (95%, 0.2496 g, 10.400 mmol)을 가하고, 무수 N,N-디메틸포름아미드 (10.0 mL)를 주사기에 의해 첨가하였다. 슬러리를 빙수조에 의해 0°C 로 냉각시켰다. 반응 (수소 발생)의 제어를 유지하는 속도로 슬러리에 무수 N,N-디메틸포름아미드 (10.0 mL) 중의 4-플루오로-2-아이오도-6-메틸페놀 (2.4753 g, 9.822 mmol)의 용액을 주사기에 의해 첨가하였다. 빙수조를 제거하고, 생성된 갈색 용액을 30분 동안 실온에서 교반하였다. 또 다른 3구 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대, 2개의 격막, 첨가 깔때기 및 질소 기체 도입관을 장착하였다. 플라스크를 질소 대기 하에 두고, 무수 N,N-디메틸포름아미드 (12.5 mL) 중의 비스(클로로메틸)디에틸실란 (5.4571 g, 29.471 mmol)의 용액으로 주사기에 의해 첨가하였다. 무수 N,N-디메틸포름아미드 중의 4-플루오로-2-아이오도-6-메틸페놀 및 수소화나트륨의 반응으로부터의 상기 페녹시드 용액을 첨가 깔때기에 주사기에 의해 첨가하였다. 용액을 무수 N,N-디메틸포름아미드 중의 비스(클로로메틸)디에틸실란의 용액에 실온에서 적가하였다. 1 시간 후, 반응이 완료된 것으로 결정되었다. 플라스크의 바닥에서의 고체는 진공 여과에 의해 여과하였으며, 2개의 5 mL 분획의 에틸 아세테이트로 세정하였다. 여과액을 둥근 바닥 플라스크로 옮기고, 0°C (빙수조)로 냉각시켰다. 냉각된 용액에 첨가 깔때기에 의해 (반응의 제어를 유지하는 속도로) 1M 수성 HCl (16.5 mL)을 서서히 첨가하였다. 반응을 회전 증발 (배쓰 온도= $60-75^\circ\text{C}$)에 의해 농축시켜 N,N-디메틸포름아미드를 가능한 한 많이 제거하였다. 잔존하는 용액을 물 (33 mL) 중에서 취하고, 분별 깔때기로 옮긴 후, 에틸 아세테이트 (33 mL)를 첨가하였다. 상을 분리하였다. 수성 상을 에틸 아세테이트 (4×33 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 물 (33 mL)로 세정하였다. 작은 에멀전이 2개의 상 사이에 형성되었다. 약간의 물을 첨가하고, 깔때기를 빙빙 돌렸다 (에멀전이 없어질 때까지 반복하였다). 상이 분리되었으며, 유기 상을 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 진공 여과에 의해 여과하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 미정제 적갈색 오일을 얻었다. 생성물이 용리될 때까지 100% 헥산의 구배 및 330 g 그레이스 칼럼을 사용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 오일을 정제하였다. 순수한 분획을 합하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 생성물을 담황색 오일로서 얻었다. 미량의 에틸 아세테이트 및 헥산을 제거하기 위해, 오일을 디클로로메탄 중에 용해시키고, 회전 증발에 의해 농축시켜 담황색 오일을 얻었다 (2회 반복). 오일을 고진공 하에 건조시켜 2.0211 g (51.4%)의 생성물을 담황색 오일로서 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.29 (ddq, $J = 7.5, 3.1, 0.6$ Hz, 1H), 6.85 (ddq, $J = 8.7, 3.1, 0.7$ Hz, 1H), 3.74 (s, 2H), 3.09 (s, 2H), 2.31 (t, $J = 0.6$ Hz, 3H), 1.14 – 1.08 (m, 6H), 0.94 – 0.86 (m, 4H).

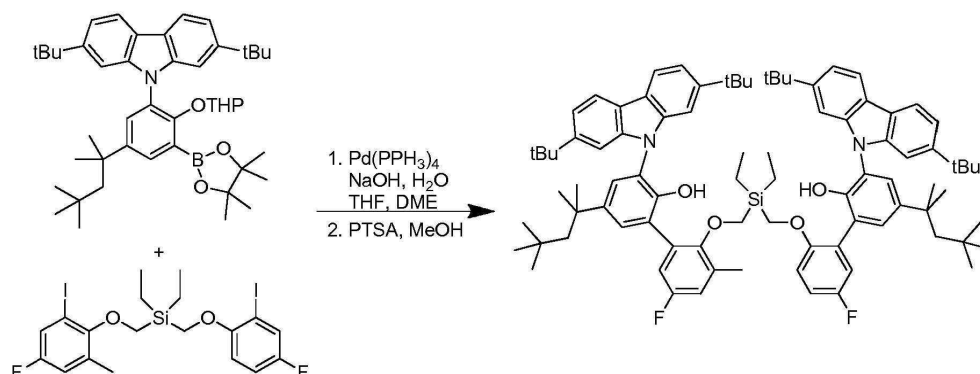
^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -118.34 (t, $J = 8.0$ Hz).



디에틸((4-플루오로-2-아이오도-6-메틸페녹시)메틸)((4-플루오로-2-아이오도페녹시)메틸)실란의 제조: 3구 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대, 2개의 격막, 응축기 및 질소 기체 도입관을 장착하였다. 플라스크를 질소 대기 하에 두고, 수소화나트륨 (0.2750 g, 11.458 mmol) 및 무수 N,N-디메틸포름아미드 (10 mL)를 가하였다. 용액을 0°C (빙수조)로 냉각시켰다. 무수 N,N-디메틸포름아미드 (10 mL) 중의 4-플루오로-2-아이오도페놀 (2.4893 g, 10.459 mmol)의 용액을 주사기에 의해 서서히 첨가하여 반응 (수소 방출)의 제어 유지하였다. 생성된 혼합물을 30분 동안 실온에서 교반하였다. 무수 N,N-디메틸포름아미드 (4.5 mL) 중의 (클로로메틸)디에틸((4-플루오로-2-아이오도-6-메틸페녹시)메틸)실란 (3.4893 g, 8.707 mmol)의 용액을 주사기로 실온에서 서서히 첨가하였다. 생성된 갈색 용액을 60°C에서 교반하였다. 18.5 시간 후, 반응이 실온으로 냉각되도록 하였다. 반응을 0°C (빙수조)로 추가로 냉각시키고, 물 (25 mL)을 (반응의 제어를 유지하는 속도로) 첨가하였다. 고체가 첨가 중에 형성되고, 첨가후 유지되었다. 혼합물을 1목 둥근 바닥 플라스크에 옮겼다. 고체를 디클로로메탄 중에 용해시키고, 플라스크로 옮겼다. 혼합물을 회전 증발에 의해 농축시켜 (조 온도=60-75°C) N,N-디메틸포름아미드를 가능한 한 많이 제거하였다. 나머지 용액을 물 (30 mL) 중에서 취하고, 분별 깔때기로 옮긴 후, 에틸 아세테이트 (30 mL)를 첨가하였다. 상을 분리하였다. 수성 상을 4개의 30 mL 분획의 에틸 아세테이트로 추출하였다. 합한 유기 상을 2개의 21 mL 분획의 1M 수성 NaOH로 세정하였다. 유기 상을 염수 (25 mL)로 세정하고, 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 진공 여과에 의해 여과하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 미정제 오렌지색 오일 (4.7914 g)을 얻었다. 생성물이 용리될 때까지 1 칼럼 부피 (CV)에 대해 100% 헥산을 1 CV에 걸쳐 헥산 중의 5% 에틸 아세테이트로 증가시키고, 나머지는 헥산 중의 5% 에틸 아세테이트인 구배 및 330 g 그레이스 칼럼을 사용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 미정제 오일을 정제하였다. 순수한 분획을 합하고, 회전 증발에 의해 농축시켜 생성물을 황색 오일로서 얻었다. 미량의 에틸 아세테이트 및 헥산을 제거하기 위해, 오일을 디클로로메탄 중에 용해시키고, 회전 증발에 의해 농축시켜 황색 오일을 얻었다 (2회 반복). 오일을 고진공 하에 건조시켜 3.7015 g (70.6%)의 생성물을 황색 오일로서 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.48 (dd, $J = 7.6, 3.0$ Hz, 1H), 7.29 (ddd, $J = 7.6, 3.0, 0.7$ Hz, 1H), 7.03 (ddd, $J = 9.1, 7.8, 3.0$ Hz, 1H), 6.88 (dd, $J = 9.1, 4.6$ Hz, 1H), 6.83 (ddd, $J = 8.7, 3.1, 0.8$ Hz, 1H) 3.91 (s, 2H), 3.88 (s, 2H), 2.27 (t, $J = 0.7$ Hz, 3H), 1.21 – 1.14 (m, 6H), 1.03 – 0.95 (m, 4H).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -118.35 (dd, $J = 8.4, 7.7$ Hz), -123.07 (td, $J = 7.7, 4.6$ Hz).

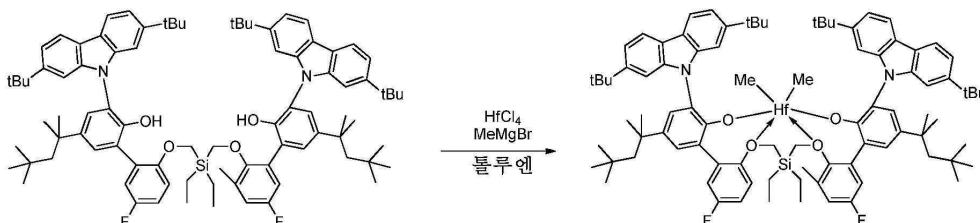


[0293]

3-(2,7-디-tert-부틸-9H-카르바졸-9-일)-2'-((((3'-(2,7-디-tert-부틸-9H-카르바졸-9-일)-5-플루오로-2'-히드록시-5'-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-일)옥시)메틸)디에틸실릴)메톡시)-5'-플루오로-3'-메틸-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-올의 제조: 3구 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대, 2개의 격막, 응축기 및 질소 기체 도입관을 장착하였다. 플라스크를 질소 대기 하에 두고, 2,7-디-tert-부틸-9-(2-((테트라히드로-2H-피란-2-일)옥시)-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페닐)-9H-카르바졸 (5.2419 g, 7.555 mmol), 1,2-디메톡시에탄 (85 ml), 물 (25 ml) 중의 수산화나트륨 (0.9106 g, 22.765 mmol)의 용액, 테트라히드로푸란 (30 ml) 및 디에틸((4-플루오로-2-아이오도펜옥시)메틸)실란 (1.9770 g, 3.283 mmol)을 가하였다. 용액을 교반하고, 질소로 약 15분 동안 퍼징한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (0.2755 g, 0.2384 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 85℃에서 환류 가열하였다. 20 시간 후, 반응을 실온으로 냉각되게 하였다. 혼합물을 상 분리를 위해 분별 깔때기로 옮겼다. 유기 상을 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 진공 여과에 의해 여과하였다. 고체를 디클로로메탄 (2×20 ml)으로 행구었다. 여과액을 회전 증발에 의해 농축시켜 끈적이는 황금색 오렌지색 고체를 미정제 보호된 리간드 (15.6875 g)로서 얻었다. 미정제 보호된 리간드를 테트라히드로푸란 (65 ml) 및 메탄올 (65 ml)의 혼합물 중에 용해시킨 후, 60℃로 가열하였다. 파라-톨루엔술포산 1수화물 (0.2492 g, 1.310 mmol)을 용액에 첨가하였다. 반응을 60℃에서 밤새 교반하고, 완료에 대해 TLC에 의해 체크하였다. 리간드를 끈적이는 황금색 오렌지색 고체 (15.3856 g)로 농축시켰다. 리간드를 클로로포름 중에 용해시키고, 실리카 겔을 첨가하였다. 슬러리를 회전 증발에 의해 농축시켜 실리카 겔 및 리간드의 건조 분말상 혼합물을 얻었다. 분말상 혼합물을 2개의 별도의 칼럼으로 분할하였다. 2개의 칼럼을 이스코 콤비플래쉬 시스템에 가하고, 330 g 그레이스 칼럼을 사용하여 실시하였다. 생성물이 용리될 때까지 제1의 칼럼을 헥산 중의 30% 디클로로메탄의 구배를 사용하여 실시하였다. 분획을 TLC에 의해 분석하고, 생성물을 함유하는 모든 분획을 회전 증발에 의해 농축시켜 회백색 결정질 고체를 얻었다. 고체를 고진공 하에 건조시켜 1.4 g을 얻었다. 생성물이 용리될 때까지 제2 칼럼을 2 칼럼 부피에 대해 헥산 중의 30% 디클로로메탄을 헥산 중의 35% 디클로로메탄으로 증가시키는 구배를 사용하여 실시하였다. 분획을 TLC에 의해 분석하고, 리간드와 기타 불순물의 조합을 나타냈다. 대부분의 생성물을 함유하는 모든 분획을 회전 증발에 의해 농축시켜 2.1863 g의 회백색 결정질 고체를 얻었다. 고체를 클로로포름 중에 용해시키고, 실리카 겔을 첨가하였다. 슬러리를 회전 증발에 의해 농축시켜 실리카 겔 및 리간드의 건조 분말상 혼합물을 얻었다. 분말상 혼합물을 이스코 콤비플래쉬 시스템에 가하고, 생성물이 용리될 때까지 330 g 그레이스 칼럼 및 헥산 중의 30% 디클로로메탄에 이어서 헥산 중의 35% 디클로로메탄로 증가되는 구배를 사용하여 실시하였다. 리간드를 함유하는 분획을 회전 증발에 의해 농축시켜 회백색 결정질 고체를 얻었다. 고체를 고진공 하에 건조시켜 0.4672 g의 회백색 결정질 고체를 얻었다. 전체 수율은 회백색 결정질 고체로서 1.8672 g (23.1%)의 생성물이었다.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.05 (dd, $J = 8.2, 0.6$ Hz, 2H), 7.99 (dd, $J = 8.3, 0.7$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.32-7.28 (m, 4H), 7.24 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.00 (dd, $J = 8.9, 3.2$ Hz, 1H), 6.95 (dd, $J = 9.0, 3.2$ Hz, 1H), 6.82 (dd, $J = 8.7, 3.0$ Hz, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.65 (ddd, $J = 8.9, 7.8, 3.1$ Hz, 1H), 6.18 (dd, $J = 9.1, 4.5$ Hz, 1H), 5.64 (s, 1H), 3.60-3.47 (넓은 m, 2H), 3.38 (s, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.74 (넓은 s, 2H), 1.69 (s, 2H), 1.40 (s, 6H), 1.35-1.33 (m, 6H), 1.30 (s, 18H), 1.28 (s, 18H), 0.79 (s, 9H), 0.77 (s, 9H), 0.43 (t, $J = 7.7$ Hz, 6H), 0.36-0.31 (넓은 m, 4H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -118.46 (t, $J = 8.9$ Hz), -123.65 (m).

[0294]



[0295]

[0296]

전촉매 6의 제조: 반응을 질소 대기 하에 글로브 박스 내에 설치하였다. 병에 HfCl_4 (0.0489 g, 0.1522 mmol) 및 톨루엔 (12 ml)을 가하였다. 슬러리를 -25℃로 글로브 박스 냉동기 내에서 30분 동안 -25℃에서

냉각시켰다. 교반 중인 저온의 슬러리에 디에틸 에테르 중의 저온의 3.0 M 메틸마그네슘 브로마이드 (0.20 mL, 0.60 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 2분 동안 강하게 교반하였다. 고체가 용액이 되고, 반응 용액은 뿌연 담황색이 되었다. 혼합물에 리간드 (0.2000 g, 0.1522 mmol)를 고체로서 반응의 제어가 유지되는 속도로 첨가하였다. 고체를 함유하는 플라스크를 톨루엔 (약 2 mL)으로 행구었다. 행굼 용매를 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 갈색의 혼합물에 헥산 (12 mL)을 첨가하였다. 혼합물을 여과하였다. 여과액을 고진공 하에 농축시켜 0.2341 g (101.1%)의 원하는 생성물을 얻었다. 파잉의 덩어리는 고체 중의 잔류 톨루엔의 트랩에 기인하였다.

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 8.19 (dd, *J* = 8.2, 0.5 Hz, 1H), 8.18 – 8.15 (m, 2H), 8.04 (dd, *J* = 8.3, 0.6 Hz, 1H), 7.82 (ddd, *J* = 2.4, 1.7, 0.6 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.72 (dd, *J* = 1.7, 0.6 Hz, 1H), 7.66 (dd, *J* = 1.8, 0.6 Hz, 1H), 7.63 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.47 – 7.44 (two m, 2H), 7.41 (ddd, *J* = 8.3, 6.7, 1.7 Hz, 2H), 7.35 (dd, *J* = 8.3, 1.7 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.99 – 6.95 (two m, 2H), 6.55 (ddd, *J* = 9.1, 7.3, 3.2 Hz, 1H), 6.11 (ddd, *J* = 8.4, 3.2, 0.7 Hz, 1H), 5.44 (dd, *J* = 9.1, 4.8 Hz, 1H), 4.51 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H), 4.37 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H), 3.41 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H), 3.28 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H), 1.60 (s, 2H), 1.54 (s, 2H), 1.45 (s, 8H), 1.41 (s, 8H), 1.33 (d, *J* = 1.1 Hz, 4H), 1.28 (d, *J* = 0.4 Hz, 17H), 1.23 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 0.92 (s, 0H), 0.83 (s, 9H), 0.82 (s, 8H), 0.54 (td, *J* = 7.9, 2.7 Hz, 6H), 0.25 – 0.09 (m, 3H), 0.10 – -0.06 (m, 1H), -0.58 (d, *J* = 0.5 Hz, 3H), -1.07 (d, *J* = 0.5 Hz, 3H).

¹⁹F NMR (376 MHz, C₆D₆) δ -116.21(m), -116.30 (t, *J* = 8.8 Hz).

[0297]

[0298]

단일 반응기 내에서의 에틸렌계 중합체의 제조

[0299]

모든 원료 물질 (에틸렌, 1-옥텐) 및 프로세스 용매 (엑손모빌 코포레이션 (ExxonMobil Corporation)이 상표명 이소파르 E로 시판하는 좁은 비점 범위의 고순도 이소파라핀 용매)를 반응 환경에 투입하기 이전에 분자체로 정제하였다. 수소는 고순도 등급으로 가압 실린더 내에서 공급되므로, 추가로 정제하지 않았다. 반응기 단량체 공급물 (에틸렌) 스트림은 기계적 압축기에 의해 525 psig에서의 반응 압력보다 높은 압력으로 가압한다. 용매 및 공단량체 (1-옥텐) 공급물을 기계적 양 변위 펌프에 의해 525 psig에서의 반응 압력 이상으로 가압하였다. 정제된 용매 (이소파르 E)를 사용하여 명시된 성분 농도로 개개의 촉매 성분을 수동 배치 희석하고, 525 psig에서 반응 압력 이상으로 가압한다. 모든 반응 생성물 유량은 질량 유량계로 측정하고, 독립적으로 컴퓨터 자동화된 밸브 제어 시스템으로 제어한다.

[0300]

연속 용액 중합 반응기는 액체가 가득찬, 비-단열, 등온, 순환중인 및 독립적으로 제어된 루프로 이루어졌다. 반응기는 모두 새로운 용매, 단량체, 공단량체, 수소 및 촉매 성분 공급물의 독립적 제어를 갖는다. 반응기로의 합한 용매, 단량체, 공단량체 및 수소 공급물은 공급물 스트림을 열 교환기에 통과시켜 5°C 내지 50°C 사이의 어느 것 그리고 통상적으로 25°C로 조절된 온도이다. 중합 반응기로의 새로운 공단량체 공급물을 용매 공급물 중에 공급한다. 각각의 중합 반응기로의 전체 새로운 공급물을 각각의 주입 위치 사이의 대략 동일한 반응기 부피를 갖는 2개의 위치에서 반응기에 주입한다. 새로운 공급물은 통상적으로 전체 새로운 공급물 질량 유량의 절반을 수용하는 각각의 주입기로 제어한다. 촉매 성분을 특수 설계된 주입 스팅거를 통하여 중합 반응기에 주입하고, 반응기 이전에 접촉 시간 없이 반응기 내의 동일한 상대적 위치로 각각 별도로 주입한다. 일차 촉매 성분 공급물을 컴퓨터 제어하여 명시된 목표에서 반응기 단량체 농도를 유지한다. 일차 촉매 성분에 대한 계산된 명시된 몰비를 기준으로 하여 조촉매 성분을 공급한다. 각각의 새로운 주입 위치 (공급물 또는 촉매) 직후, 케닉스(Kenics) 정적 혼합 엘리먼트를 사용하여 공급물 스트림을 순환중인 중합 반응기 내용물과 혼합한다. 다량의 반응열을 제거하는 역할을 하는 열 교환기를 통하여 그리고 명시된 온도에서 등온 반응 환경을 유지하는 역할을 하는 냉매측의 온도로 각각의 반응기의 내용물을 연속 순환시킨다. 각각의 반응기 루프 주위에서의 순환은 스크류 펌프에 의해 제공된다.

[0301]

제1의 중합 반응기로부터의 유출물 (용매, 단량체, 공단량체, 수소, 촉매 성분 및 용융된 중합체 함유)은 제1 반응기 루프에서 배출되고, 제어 밸브 (명시된 목표에서 제1 반응기의 압력을 유지하는 역할을 하는) 제어 밸브를 통과한다. 스트림이 반응기에서 배출되면, 물과 접촉되어 반응을 중지시킨다. 또한, 다양한 첨가제, 예컨대 산화방지제를 이 시점에서 첨가할 수 있다. 그 후, 스트림을 케닉스 정적 혼합 엘리먼트의 또다른 세트를 거쳐 촉매 킬(kill) 및 첨가제를 고르게 분산시킨다.

[0302] 첨가제 첨가 후, 유출물 (용매, 단량체, 공단량체, 수소, 촉매 성분 및 용융된 중합체 함유)을 기타 저비등 반응 성분으로부터 중합체의 분리를 위한 제조에서 스트림 온도를 증가시키기 위해 열 교환기에 통과시킨다. 그 후, 용매, 수소 및 미반응 단량체 및 공단량체로부터 중합체를 제거하는 2 단계 분리 및 탈휘발화 시스템에 스트림을 투입한다. 반응기에 다시 투입하기 이전에 재순환된 스트림을 정제한다. 수중 펠릿화를 위해 특수 설계된 다이를 통하여 분리 및 탈휘발화된 중합체 용융물을 펄핑시키고, 균일한 고체 펠릿으로 절단하고, 건조시키고, 호퍼로 옮겼다. 초기 중합체 특성의 확인 후, 고체 중합체 펠릿을 보관을 위해 박스에 수동으로 넣었다. 각각의 박스는 통상적으로 약 1,200 파운드의 중합체 펠릿을 보유한다.

[0303] 탈휘발화 단계에서 제거된 비-중합체 부분은 시스템으로부터 벤트 분해(vent destruction) 유닛으로 제거되는 (이는 제조 유닛에서 재순환됨) 대부분의 에틸렌을 분리하는 다양한 공정 단계에 통과된다. 대부분의 용매는 정제 층을 통과한 후 다시 반응기로 재순환시킨다. 이러한 용매는 여전히 미반응 공-단량체를 가질 수 있으며, 이는 반응기로 다시 유입되기 이전에 새로운 공-단량체로 보강된다. 이러한 공-단량체의 보강은 생성물 밀도 제어 방법의 필수 부분이다. 이러한 재순환 용매는 여전히 일부 수소를 가질 수 있으며, 그 후 새로운 수소로 보강되어 중합체 분자량 목표를 달성한다. 매우 소량의 용매는 촉매 스트림 중의 용매 캐리어로 인하여 공-생성물로서 시스템에서 배출되며, 소량의 용매는 시판 등급의 공-단량체의 일부가 된다.

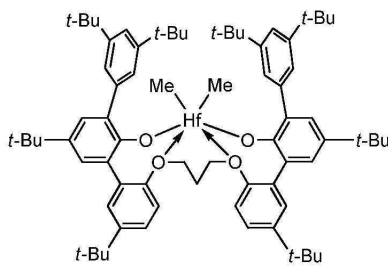
[0304] 비교 PE-A, 비교 PE-B, 비교 PE-C, 비교 PE-D, 본 발명 PE-1, 본 발명 PE-2 및 본 발명 PE-3에 대해 상기 기재된 바와 같이 단일 반응기 내의 중합 조건은 하기 표 1에 보고한다. 비교 PE-A, 비교 PE-B, 비교 PE-C, 비교 PE-D, 본 발명 PE-1, 본 발명 PE-2 및 본 발명 PE-3에 대한 특성을 시험하였으며, 하기 표 1에 보고한다.

[0305] <표 1>

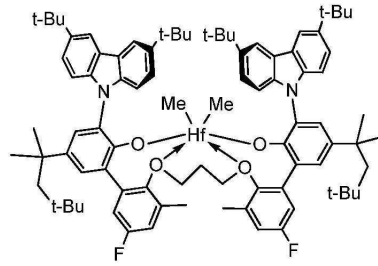
	단위	비교 PE-A	비교 PE-B	비교 PE-C	비교 PE-D	본 발명 PE-1	본 발명 PE-2	본 발명 PE-3
전촉매	n/a	2	3	3	2	1	1	1
활성화제	n/a	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
스캐빈저	n/a	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO
반응기 온도	°C	190	180	180	190	180	180	190
C2 전환	%	91.7	92.0	91.0	91.6	92.0	90.2	91.3
H2 농축	mol %	0.17	0.06	0.33	0.19	0.5	0.49	0.01
C8/C2 몰비	단위 없음	0.0974	0.0974	0.0759	0.0549	0.0974	0.1560	0.3607
C2 공급물	(g/L)	7.1	6.0	9.3	6.9	6.1	10.0	7.0
Al/ 촉매	단위 없음	13.7	24.8	22.4	15.1	25.0	24.0	25.1
효율 ^a	10 ⁶ lb 중합체 / lb M	0.59	2.79	3.59	0.80	2.56	3.38	2.22
r ₁₂	단위 없음	25.6	98.1	87.8	24.9	208.8	207.6	290.0
밀도	g/cm ³	0.9109	0.9290	0.9326	0.9219	0.9370	0.9375	0.9219
I ₂	g/10min	0.94	0.94	0.93	0.52	0.98	1.03	0.51
I ₁₀ /I ₂	g/10min	8.89	8.36	8.08	10.72	5.39	5.37	6.10
M _w	g/mol	88838	95531	95814	93879	115016	113785	126312
M _n	g/mol	45553	39990	38992	45450	58285	60016	62996
PDI (M _w /M _n)	단위 없음	2.04	2.39	2.46	2.07	1.97	1.90	2.01
T _m (DSC)	°C	105.4	121.1	124.0	117.3	128.0	125.8	117.9
T _c (DSC)	°C	93.3	108.7	110.6	103.1	114.9	113.3	104.8
장쇄 분지 (LCB)	LCB / 10000 C	측정되지 않음	측정되지 않음	0.331	0.177	0.132	0.154	측정되지 않음
수지 중 Zr 양	ppm(w)	1.6 ± 0.1	n.d.	n.d.	1.2 ± 0.1	n.d.	n.d.	n.d.
수지 중 Hf 양	ppm(w)	n.d.	0.29 ± 0.01	0.16 ± 0.01	n.d.	0.27 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.28 ± 0.01
수지 중 Al 양	ppm(w)	7.8 ± 0.4	1.7 ± 0.1	2.7 ± 0.2	5.8 ± 0.3	1.9 ± 0.1	1.4 ± 0.1	2.1 ± 0.2

[0306]

[0307] a. 효율 단위에 대해, M은 촉매 중의 활성 금속을 나타낸다.



전촉매 2



전촉매 3

[0308]

[0309]

이중 반응기 내에서의 에틸렌계 중합체의 제조

[0310]

모든 원료 물질 (에틸렌, 1-옥텐) 및 프로세스 용매 (엑손모빌 코퍼레이션이 상표명 이소파르 E로 시판하는 좁은 비점 범위의 고순도 이소파라핀 용매)를 반응 환경에 투입하기 이전에 분자체로 정제하였다. 수소는 고순도 등급으로 가압 실린더 내에서 공급되므로, 추가로 정제하지 않았다. 반응기 단량체 공급물 (에틸렌) 스트림은 기계적 압축기에 의해 반응 압력보다 높은 압력, 대략 750 psig으로 가압한다. 용매 및 공단량체 (1-옥텐) 공급물을 기계적 양 변위 펌프에 의해 반응 압력보다 높은 압력, 대략 750 psig 이상으로 가압한다. 정제된 용매 (이소파르 E)를 사용하여 명시된 성분 농도로 개개의 촉매 성분을 수동 배치 희석하고, 반응 압력보다 높은 압력, 약 750 psig으로 가압한다. 모든 반응 생성물 유량은 질량 유량계로 측정하고, 독립적으로 컴퓨터 자동화된 밸브 제어 시스템으로 제어하였다.

[0311]

본 발명에 의한 연속 용액 중합 반응기 시스템은 직렬 구조로 작동하는 액체가 가득찬, 비-단열, 등은, 순환중인 및 독립적으로 제어된 2개의 루프로 이루어졌다. 각각의 반응기는 모두 새로운 용매, 단량체, 공단량체, 수소 및 촉매 성분 공급물의 독립적 제어를 갖는다. 각각의 반응기로의 합한 용매, 단량체, 공단량체 및 수소 공급물은 독립적으로 공급물 스트림을 열 교환기에 통과시켜 5°C 내지 50°C 사이의 어느 것 그리고 통상적으로 40°C로 조절된 온도이다. 중합 반응기로의 새로운 공단량체 공급물을 수동으로 정렬하여 제1 반응기, 제2 반응기 또는 공통의 용매인 3가지 선택 중 하나로 공단량체를 첨가한 후, 분할된 용매 공급물에 비례하는 두 반응기 사이에서 분할시킬 수 있다. 각각의 중합 반응기로의 새로운 공급물 전부를 각각의 주입 위치 사이의 대략 동일한 반응기 부피를 갖는 반응기에 대해 2개의 위치에서 반응기에 주입한다. 새로운 공급물은 통상적으로 전체 새로운 공급물 질량 유량의 절반을 수용하는 각각의 주입기로 제어한다. 촉매 성분을 특수 설계된 주입 스텝거를 통하여 중합 반응기에 주입하고, 반응기 이전에 접촉 시간 없이 반응기 내의 동일한 상대적 위치로 각각 별도로 주입한다. 일차 촉매 성분 공급물을 컴퓨터 제어하여 명시된 목표에서 반응기 단량체 농도를 유지한다. 일차 촉매 성분에 대한 계산된 명시된 물비를 기준으로 하여 조촉매 성분을 공급한다. 각각의 새로운 주입 위치 (공급물 또는 촉매) 직후, 케닉스 정적 혼합 엘리먼트를 사용하여 공급물 스트림을 순환중인 중합 반응기 내용물과 혼합한다. 다량의 반응열을 제거하는 역할을 하는 열 교환기를 통하여 그리고 명시된 온도에서 등은 반응 환경을 유지하는 역할을 하는 냉매측의 온도로 각각의 반응기의 내용물을 연속 순환시킨다. 각각의 반응기 루프 주위에서의 순환은 스크류 펌프에 의해 제공된다. 제1의 중합 반응기로부터의 유출물 (용매, 단량체, 공단량체, 수소, 촉매 성분 및 용융된 중합체 함유)은 제1 반응기 루프에서 배출되고, (명시된 목표에서 제1 반응기의 압력을 유지하는 역할을 하는) 제어 밸브를 통과시키고, 유사한 설계의 제2 중합 반응기에 주입한다. 스트림이 반응기에서 배출되면, 물과 접촉되어 반응을 중지시킨다. 또한, 다양한 첨가제, 예컨대 산화방지제들이 시점에서 첨가할 수 있다. 그 후, 스트림을 케닉스 정적 혼합 엘리먼트의 또다른 세트를 거쳐 촉매 킬 및 첨가제를 고르게 분산시킨다.

[0312]

첨가제 첨가 후, 유출물 (용매, 단량체, 공단량체, 수소, 촉매 성분 및 용융된 중합체 함유)을 열 교환기에 통과시켜 기타 저비등 반응 성분으로부터 중합체의 분리를 위한 제조에서의 스트림 온도를 증가시킨다. 그 후, 용매, 수소 및 미반응 단량체 및 공단량체로부터 중합체를 제거하는 2 단계 분리 및 탈휘발화 시스템에 스트림을 투입한다. 반응기에 다시 투입하기 이전에 재순환된 스트림을 정제한다. 수증 펄릿화를 위해 특수 설계된 다이를 통하여 분리 및 탈휘발화 중합체 용융물을 펌핑시키고, 균일한 고체 펄릿으로 절단하고, 건조시키고, 호퍼로 옮겼다. 그 후, 중합체 특성을 입증한다.

[0313]

탈휘발화 단계에서 제거된 비-중합체 부분은 시스템으로부터 벤트 분해 유닛으로 제거되는 (그러나, 이는 제조 유닛에서 재순환됨) 대부분의 에틸렌을 분리하는 다양한 장치 부재에 통과된다. 대부분의 용매는 정제 층을 통

과한 후 다시 반응기로 재순환시킨다. 이러한 용매는 여전히 미반응 공-단량체를 가질 수 있으며, 이는 반응기로 다시 투입되기 이전에 새로운 공-단량체로 보강된다. 이러한 공-단량체의 보강은 생성물 밀도 제어 방법의 필수 부분이다. 이러한 재순환 용매는 여전히 일부 수소를 가질 수 있으며, 그 후 새로운 수소로 보강되어 중합체 분자량 목표를 달성한다. 매우 소량의 용매는 촉매 스트림 중의 용매 캐리어로 인하여 공-생성물로서 시스템에서 배출되며, 소량의 용매는 시판 등급의 공-단량체의 일부가 된다.

[0314] 비교 PE-E, 비교 PE-F, 본 발명 PE-4 및 본 발명 PE-5에 대해 상기 기재된 바와 같이 이중 반응기 시스템내의 중합 조건은 하기 표 2 및 표 3에 보고한다. 비교 PE-E, 비교 PE-F, 본 발명 PE-4 및 본 발명 PE-5에 대한 특성을 시험하였으며, 하기 표 2 및 표 3에 보고한다.

[0315] <표 2>

측정	단위	비교 PE-E			본 발명 PE-4		
		반응기 1	반응기 2	전체	반응기 1	반응기 2	전체
전촉매	n/a	2	3	n/a	2	1	n/a
활성화제	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a
스캐빈저	n/a	MMAO	MMAO	n/a	MMAO	MMAO	n/a
반응기 온도	°C	150	180	n/a	150	180	n/a
C ₂ 전환	%	92.5	87.5	n/a	92.5	87.3	n/a
H ₂ 농축	mol %	0.170	0.262	n/a	0.170	0.668	n/a
C ₈ /C ₂ 몰비	단위 없음	0.2145	0.0728	n/a	0.2145	0.2630	n/a
C ₂ 공급물	(g/L)	5.00	9.60	n/a	4.94	9.20	n/a
Al / 촉매	단위 없음	25.3	25.7	n/a	25.3	26.0	n/a
효율	10 ⁶ lb 중합체 / lb Ti	1.52	2.50	n/a	1.52	2.60	n/a
밀도	g/cm ³	n/a	n/a	0.9121	n/a	n/a	0.9115
I ₂	g/10min	n/a	n/a	1.05	n/a	n/a	1.06
I ₁₀ /I ₂	g/10min	n/a	n/a	7.7	n/a	n/a	6.9
M _w	g/mol	n/a	n/a	101,278	n/a	n/a	107,611
M _n	g/mol	n/a	n/a	40,427	n/a	n/a	48,139
PDI (M _w /M _n)	단위 없음	n/a	n/a	2.51	n/a	n/a	2.24
T _m (DSC)	°C	n/a	n/a	83, 122	n/a	n/a	85, 122
T _c (DSC)	°C	n/a	n/a	70, 108	n/a	n/a	74, 108
장쇄 분지 (LCB)	LCB / 10000 C	n/a	n/a	0.261	n/a	n/a	0.153
수지 중 Zr 양	ppm(w)	n/a	n/a	n.d	n/a	n/a	n.d
수지 중 Hf 양	ppm(w)	n/a	n/a	0.17 ± 0.01	n/a	n/a	0.14 ± 0.01
수지 중 Al 양	ppm(w)	n/a	n/a	3.8 ± 0.2	n/a	n/a	3.5 ± 0.2

[0316]

[0317] <표 3>

측정	단위	비교 PE-F			본 발명 PE-5		
		반응기 1	반응기 2	전체	반응기 1	반응기 2	전체
전촉매	n/a	2	3	n/a	2	1	n/a
활성화제	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a	RIBS-2	RIBS-2	n/a
스캐빈저	n/a	MMAO	MMAO	n/a	MMAO	MMAO	n/a
반응기 온도	°C	150	180	n/a	150	180	n/a
C2 전환	%	92.7	87.6	n/a	92.5	87.8	n/a
H2 농축	mol %	0.134	0.524	n/a	0.134	0.996	n/a
C8/C2 몰비	단위 없음	0.2068	0.1740	n/a	0.2068	0.3034	n/a
C2 공급물	(g/L)	4.85	9.70	n/a	5.10	9.80	n/a
Al / 촉매	단위 없음	25.1	25.1	n/a	25.0	24.8	n/a
효율	10 ⁶ lb 중합체 / lb Ti	1.96	3.90	n/a	1.85	6.10	n/a
밀도	g/cm ³	n/a	n/a	0.9133	n/a	n/a	0.9122
I ₂	g/10min	n/a	n/a	0.92	n/a	n/a	0.95
I ₁₀ /I ₂	g/10min	n/a	n/a	8.3	n/a	n/a	6.9
M _w	g/mol	n/a	n/a	100,393	n/a	n/a	105,851
M _n	g/mol	n/a	n/a	34,882	n/a	n/a	46,986
PDI (M _w /M _n)	단위 없음	n/a	n/a	2.88	n/a	n/a	2.25
T _M (DSC)	°C	n/a	n/a	90, 121	n/a	n/a	87, 121
T _C (DSC)	°C	n/a	n/a	79, 105	n/a	n/a	76, 107
장쇄 분지 (LCB)	LCB / 10000 C	n/a	n/a	0.314	n/a	n/a	0.168
수지 중 Zr 양	ppm(w)	n/a	n/a	n.d	n/a	n/a	n.d
수지 중 Hf 양	ppm(w)	n/a	n/a	0.09 ± 0.01	n/a	n/a	0.05 ± 0.01
수지 중 Al 양	ppm(w)	n/a	n/a	2.8 ± 0.2	n/a	n/a	2.7 ± 0.2

[0318]

[0319]

2 ℓ 배치 반응기 내에서의 에틸렌계 중합체의 제조

[0320]

중합 반응은 140°C 및 190°C에서 실시하였다. 2 ℓ 파르(Parr) 반응기를 중합에 사용하였다. 모든 공급물을 반응기에 투입하기 이전에 알루미늄 및 Q-5TM 촉매 (엥겔하드 케미칼스 인크.(Engelhard Chemicals Inc.)로부터 입수가 가능)의 칼럼에 통과시켰다. 전촉매 및 활성화제 용액은 글로브 박스 내에서 취급하였다. 140°C에서 교반된 2 ℓ 반응기에 약 605 g의 혼합 알칸 용매 및 300 g의 1-옥텐 공단량체를 가하였다. 반응기가 중합 온도에 도달하면서, 10 μmol의 MMAO를 미량의 O₂ 및 물에 대한 스캐빈저로서 반응기에 첨가하였다. 일단 상기 온도에서, 반응기를 288 psig에서 에틸렌으로 포화시켰다. 190°C에서 2 ℓ 반응기에 약 520 g의 혼합 알칸 용매 및 300 g의 1-옥텐 공단량체를 가하였다. 반응기가 중합 온도에 도달되면서, 10 μmol의 MMAO를 미량의 O₂ 및 물에 대한 스캐빈저로서 반응기에 첨가하였다. 일단 상기 온도에서, 반응기를 400 psig에서 에틸렌으로 포화시켰다. 톨루엔 중의 묽은 용액으로서 전촉매 및 활성화제를 혼합하고, 촉매 첨가 탱크로 옮기고, 반응기에 주입하였다. 중합 조건을 10분 동안 유지하고, 필요에 따라 에틸렌을 첨가하였다. 반응 용기로부터 내부 냉각 코일을 통하여 열을 연속적으로 제거하였다. 생성된 용액을 반응기로부터 제거하고, 약 67 mg의 힌더드 페놀 산화방지제 (시바 가이거 코포레이션(Ciba Geigy Corporation)으로부터의 이르가노스(Irganox)TM 1010) 및 133 mg의 인 안정화제 (시바 가이거 코포레이션로부터의 이르가포스(Irgafos)TM 168)를 함유하는 10 ml의 톨루엔 용액의 첨가에 의해 안정화시켰다. 중합 실시 사이에서, 850 g의 혼합 알칸을 반응기에 첨가한 세정 사이클을 실시하고, 반응기를 160°C로 가열하였다. 그 후, 새로운 중합 실시를 개시하기 직전에 가열된 용매를 반응기로부터 비웠다. 140°C의 최종 세트점의 온도-경사 진공 오븐내에서 약 12시간 동안 건조시켜 중합체를 회수하였다.

[0321]

배치 반응기 실시예 1-12 (BRE 1-12)는 하기 표 4 및 표 5에 보고된 조건에 의해 상기 공정에 의해 생성하였으며, BRE 1-12는 그의 특성에 대해 시험하고, 그 특성을 하기 표 4 및 표 5에 제시한다.

실시에 번호	온도 (°C)	이소파르 E (g)	옥텐 (g)	압력 (psi)	촉매 명칭	에틸렌		수율 (g)	효율 (g 중합체/g 금속)	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	옥텐	
						초기 (g)	추가 (g)						몰 %	몰 %
BRE-1	140	605	300	288	1	44.3	12.1	29.8	8,347.807	121.4	711.453	3.22	1.0	
BRE-2	140	605	300	288	5	44.5	2.6	9.2	2,577.175	121.6	1,154.476	2.69	1.1	
BRE-3	140	605	300	288	5	44.2	3.4	12	2,689.226	120.5	1,386.068	2.35	0.7	
BRE-4	190	520	300	400	5	43.9	7.6	9.7	2,173.791	121.2	213.791	2.14	0.9	
BRE-5	190	520	300	400	5	44.5	10.2	11.6	649.896	116.0	448.585	2.90	1.2	

활성화제: RIBS-2; 스캐빈저: MMAO₅ 구동 시간 = 10 min

4>
변

[0322]

[0323]

5> 5>

환상화제: RIBS-2; 스캐빈저: MMAO; 구동 시간 = 10 min

실시에 번호	온도 (°C)	이소파르 E (g)	옥텐 (g)	압력 (psi)	진축매 명칭	에틸렌		수용 (g)	효율 (g 중합체/g 금속)	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	옥텐
						중기 (g)	첨가 (g)						mol %
BRE-6	140	605	300	288	4	43.2	8.2	19.8	5,546,529	101.9	574,966	2.40	3.5
BRE-7	140	605	300	288	6	43.4	4.1	21.8	1,526,696	101.5	786,264	2.44	2.5
BRE-8	140	605	300	288	6	44.3	12	26.5	1,855,846	102.7	938,948	3.12	2.3
BRE-9	140	605	300	288	6	43.7	4	22.3	1,561,712	103.6	937,825	2.73	2.8
BRE-10	190	520	300	400	6	44.2	14.1	17.9	1,253,572	103.5	309,950	2.90	3.1
BRE-11	190	520	300	400	6	44.1	13.1	18.5	1,295,591	106.8	323,298	2.87	3.1
BRE-12	190	520	300	400	4	43.4	7.7	11.6	3,249,482	99.4	262,854	2.23	3.8

시험 방법

시험 방법은 하기를 포함한다:

밀도

밀도에 대해 측정된 샘플은 ASTM D-1928에 의해 생성한다. ASTM D-792, 방법 B를 사용한 샘플 처리 1 시간 이내에 측정을 실시한다.

용융 지수

용융 지수 (I₂)는 ASTM-D 1238, 조건 190°C/2.16 kg에 의해 측정하고, 10분당 용리된 g으로 보고한다. 용융 유동 지수 (I₁₀)는 ASTM-D 1238, 조건 190°C/10 kg에 의해 측정하고, 10분당 용리된 g으로 보고한다.

DSC 결정화도

- [0333] 시차 주사 열량법 (DSC)을 사용하여 광범위한 온도에 걸쳐 중합체의 용융 및 결정화 거동을 측정할 수 있다. 예를 들어 RCS (냉장된 냉각 시스템) 및 오토샘플러가 장착된 TA 인스트루먼트(TA Instruments) Q1000 DSC를 사용하여 이 분석을 실시한다. 시험 중에, 50 ml/min의 질소 퍼지 기체 유동을 사용한다. 각각의 샘플을 약 175 °C에서 얇은 필름으로 용융 압착시키고; 그 후, 용융된 샘플을 실온 (약 25°C)으로 공기-냉각시킨다. 3-10 mg, 6 mm 직경의 시편을 냉각된 중합체로부터 추출하고, 평량하고, 가벼운 알루미늄 팬 (약 50 mg)에 놓고, 주름잡아서 막는다. 그 후, 분석을 실시하여 그의 열적 특성을 측정한다.
- [0334] 샘플의 열적 거동은 열류 대 온도 프로파일을 생성하기 위해 샘플 온도를 상승 및 감소시켜 결정된다. 우선, 샘플을 신속하게 180°C로 가열하고, 3분 동안 등온을 유지하여 그의 열 이력을 제거한다. 그 다음, 샘플을 -40 °C로 10°C/min 냉각 속도로 냉각시키고, -40°C에서 3분 동안 등온을 유지한다. 그 후, 샘플을 150°C로 (이는 "제2 열" 경사임) 10°C/min 가열 속도로 가열한다. 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록한다. 결정화의 개시로부터 -20°C까지 기준선 중점을 설정하여 냉각 곡선을 분석한다. -20°C로부터 용융의 종료까지의 기준선 중점을 설정하여 열 곡선을 분석한다. 구한 값은 피크 용융 온도 (T_m), 피크 결정화 온도 (T_c), 융해열 (H_f) (그램당 주울) 및, 예를 들어 도 1에 도시한 바와 같이 방정식 1을 사용하여 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체에 대한 적합한 방정식을 사용하여 샘플에 대한 결정화도 (%) 이론치이다.
- [0335] 융해열 (H_f) 및 피크 용융 온도는 제2 열 곡선으로부터 보고한다. 피크 결정화 온도는 냉각 곡선으로부터 구한다.
- [0336] **동적 기계적 분광분석 (DMS) 주파수 스위프**
- [0337] 용융 유동학, 항온 주파수 스위프는 질소 퍼지 하에 25 mm 평행판이 장착된 TA 인스트루먼트 어드밴스드 레오메트릭 익스팬션 시스템(Advanced Rheometric Expansion System (ARES)) 유량계를 사용하여 수행하였다. 주파수 스위프는 2.0 mm의 갭에서 그리고 10%의 일정 변형률에서 모든 샘플에 대해 190°C에서 수행하였다. 주파수 간격은 0.1 내지 100 라디안/초였다. 응력 반응은 진폭 및 상에 대해 분석하며, 이로부터 저장 탄성률 (G'), 손실 탄성률 (G'') 및 동적 용융 점도 (η^*)를 계산하였다.
- [0338] **겔 투과 크로마토그래피 (GPC)**
- [0339] 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 하기 절차에 의해 GPC에 의해 그의 특성에 대해 시험하였다. GPC 시스템은 온-보드(on-board) 시차 굴절계 (RI)가 장착된 워터스(Waters) (미국 매사추세츠주 밀포드 소재) 150°C 고온 크로마토그래피 (기타 적합한 고온 GPC 기기는 폴리머 래버러토리즈(Polymer Laboratories) (영국 슈롭셔 소재) 모델 210 및 모델 220 포함)로 이루어진다. 추가의 검출기로는 폴리머 차르(Polymer ChAR) (스페인 발렌시아 소재)로부터의 IR4 적외선 검출기, 프리시전 디텍터즈(Precision Detectors) (미국 매사추세츠주 엠허스트 소재) 2-각도 레이저 광 산란 검출기 모델 2040 및 비스코텍(Viscotek) (미국 텍사스주 휴스턴 소재) 150R 4-모세관 용액 점도계를 들 수 있다. 제1의 검출기 중 하나 이상 및 최종 2개의 독립적 검출기를 갖는 GPC는 종종 "3D-GPC"로 지칭하며, 용어 "GPC" 단독은 일반적으로 통상의 GPC를 지칭한다. 샘플에 따라, 광 산란 검출기의 15° 각도 또는 90° 각도를 계산에 사용한다. 데이터 수집은 비스코텍 TriSEC 소프트웨어, 버전 3 및 4-채널 비스코텍 데이터 매니저(Viscotek Data Manager) DM400을 사용하여 수행한다. 시스템은 또한 폴리머 래버러토리즈 (영국 슈롭셔 소재)로부터의 온-라인 용매 탈기 장치를 장착한다. 적합한 고온 GPC 칼럼, 예컨대 20-마이크로미터 혼합-공극 크기 팩킹의 30 cm 폴리머 랩스(Polymer Labs) 칼럼 4개 (믹사 엘에스(MixA LS), 폴리머 랩스) 또는 30 cm 길이의 쇼덱스(Shodex) HT803 13 마이크로미터 칼럼 4개를 사용할 수 있다. 샘플 캐리어셀 구획은 140°C에서 작동하며, 칼럼 구획은 150°C에서 작동한다. 샘플은 50 ml의 용매 중에서 0.1 g의 중합체의 농도로 생성한다. 크로마토그래피 용매 및 샘플 제조 용매는 200 ppm의 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT)을 함유한다. 용매 모두를 질소와 함께 살포한다. 폴리에틸렌 샘플을 160°C에서 4시간 동안 온화하게 교반한다. 주입 부피는 200 μ l이다. GPC를 통한 유속은 1 ml/min에서 설정한다.
- [0340] GPC 칼럼 세트는 21종의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준물을 실행시켜 실시예를 실시하기 이전에 보정한다. 표준물의 분자량 (MW)은 1 몰당 580 내지 8,400,000 g 범위이며, 표준물은 6종의 "각대일" 혼합물 중에 함유된다. 각각의 표준 혼합물은 개개의 분자량 사이의 적어도 10회의 분리를 갖는다. 표준 혼합물은 폴리머 래버러토리즈 (영국 슈롭셔 소재)로부터 구입한다. 폴리스티렌 표준물은 몰당 1,000,000 g 이상의 분자량에 대해 50 ml의 용매 중의 0.025 g으로 그리고 몰당 1,000,000 g 미만의 분자량에 대해 50 ml의 용매 중의 0.05 g으로 생성한다. 폴리스티렌 표준물을 80°C에서 온화한 진탕으로 30분 동안 용해시켰다. 좁은 표준 혼합물은 분해를 최소화하기 위해 감소하는 최고 분자량 성분의 순서로 우선 실시한다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량은 마크-하

우윅크(Mark-Houwink) K 및, 폴리스티렌 및 폴리에틸렌에 대해 하기에 언급된 값 (종종 α 로 지칭함)을 사용하여 폴리에틸렌 M_w 로 전환한다. 이러한 절차의 설명에 대해서는 실시예 섹션을 참조한다.

[0341] 3D-GPC를 사용하여 절대 중량 평균 분자량 (" $M_{w, Abs}$ ") 및 고유 점도는 또한 독립적으로 상기 언급된 동일한 절차를 사용하여 적합한 좁은 폴리에틸렌 표준물로부터 얻는다. 이들 좁은 선형 폴리에틸렌 표준물은 폴리머 래버러토리즈 (영국 슈롭셔 소재; 파트 번호 PL2650-0101 및 PL2650-0102)로부터 입수할 수 있다.

[0342] 멀티-검출기 오프셋의 측정을 위한 체계적인 접근법은 발케(Balke), 모레이(Mourey) 등이 공개한 것 (Mourey and Balke, *Chromatography Polym.*, Chapter 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Chapter 13, (1992))과 일치하는 방식으로 수행하여, 다우 1683 브로드 폴리스티렌 (Dow 1683 broad polystyrene) (아메리칸 폴리머 스탠다즈 코퍼레이션(American Polymer Standards Corp.); 미국 오하이오 멘토 소재)으로부터의 3중 검출기 로그 (M_w 및 고유 점도) 결과 또는 그의 등가물을 좁은 폴리스티렌 표준 보정 곡선으로부터의 좁은 표준 칼럼 보정 결과로 최적화한다. 검출기 부피 오프-셋 결정을 설명하는 분자량 데이터는 짐(Zimm) (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) 및 크라토크빌(Kratochvil) (Kratovich, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987))이 공개한 것과 일치하는 방식으로 얻는다. 분자량의 측정에 사용된 전체 주입된 농도는 폴리에틸렌 표준물 중 하나 또는 적합한 선형 폴리에틸렌 단독중합체로부터 유래하는 면적 검출기 상수 및 질량 검출기 면적으로부터 얻는다. 계산된 분자량은 언급된 폴리에틸렌 표준물 중 하나 이상으로부터 유래하는 광 산란 상수 및 0.104의 굴절률 농도 계수, dn/dc 를 사용하여 얻는다. 일반적으로, 질량 검출기 반응 및 광 산란 상수는 약 50,000 달톤 초과 분자량을 갖는 선형 표준물로부터 구하여야만 한다. 점도계 보정은 제조업자가 작성한 방법을 사용하거나 또는 대안적으로 적합한 선형 표준물, 예컨대 표준 참조 물질(Standard Reference Materials (SRM)) 1475a, 1482a, 1483 또는 1484a의 공개된 값을 사용하여 달성될 수 있다. 크로마토그래피 농도는 2nd 바이털 계수 효과 (분자량에 대한 농도 효과)의 설명을 배제시키기에 충분히 낮은 것으로 추정된다.

[0343] 3D-GPC에 의한 g'

[0344] 샘플 중합체에 대한 지수 (g')는 SRM 1475a 단독중합체 폴리에틸렌 (또는 등가의 참조물)을 사용하여 상기 겔 투과 크로마토그래피 방법에 기재된 광 산란, 점도 및 농도 검출기를 우선 보정하여 구한다. 광 산란 및 점도계 검출기 오프셋은 보정에서 기재한 바와 같이 농도 검출기에 대해 구한다. 기준선은 광 산란, 점도계 및 농도 크로마토그램으로부터 뺄고, 통합 윈도우를 설정하여 굴절률 크로마토그램으로부터 검출 가능한 중합체의 존재를 나타내는 점도계 크로마토그램 및 광 산란에서의 저분자량 보유 부피 모두를 통합하는 것을 확인한다. 선형 단독중합체 폴리에틸렌은, 넓은 분자량 폴리에틸렌 기준물질, 예컨대 SRM1475a 표준물을 주입하고, 데이터 파일을 계산하고 그리고, 각각 광 산란 및 점도 검출기로부터 유래하는 고유 점도 (IV) 및 분자량 (MW) 그리고 각각의 크로마토그래피 슬라이스에 대한 RI 검출기 질량 상수로부터 구한 바와 같은 농도를 기록하여 마크-하우윅크 (MH) 선형 기준 선을 설정하는데 사용한다. 샘플의 분석의 경우, 샘플 마크-하우윅크 선을 얻기 위해 각각의 크로마토그래피 슬라이스에 대한 절차를 반복한다. 일부 샘플의 경우, 측정된 분자량 및 고유 점도가 선형 단독중합체 GPC 보정 곡선을 점근적으로 접근하도록 더 낮은 분자량, 고유 점도 및 분자량 데이터는 외삽하여야만 할 수 있다는 점에 유의한다. 이를 위해, 다수의 고분자 에틸렌계 중합체 샘플은 장쇄 분지 지수 (g') 계산으로 진행하기 이전에 단쇄 분지의 기여를 설명하기 위해 선형 기준 선이 약간 이동되는 것이 필요하다.

[0345] g' -프라임 (g'_i)은 각각의 분지된 샘플 크로마토그래피 슬라이스 (i)에 대해 계산하고, 도 2에 도시한 바와 같이 수학적 식 2에 의한 분자량 (M_i)을 측정하며, 여기서 계산은 선형 기준 샘플에서 등가의 분자량, M_j 에서 IV_{선형 기준, j}을 사용한다. 환언하면, 샘플 IV 슬라이스 (i) 및 기준 IV 슬라이스 (j)는 동일한 분자량을 갖는다 ($M_i=M_j$). 간략하게, IV_{선형 기준, j} 슬라이스는 기준 마크-하우윅크 플롯의 5차 다항식 피팅으로부터 계산한다. IV 비 또는 g'_i 는 광 산란 데이터에서의 신호-대-잡음 한계로 인하여 3,500 초과 분자량에서만 얻는다. 각각의 데이터 슬라이스 (i)에서 샘플 중합체 (B_n)를 따른 분지의 수는 도 3에 도시한 바와 같이 수학적 식 3을 사용하여 구할 수 있으며, 0.75의 점도 차폐 입실론 인자를 추정한다.

[0346] 마지막으로, 모든 슬라이스 (i)를 가로지르는 중합체에서의 탄소 1,000개당 평균 LCBf 양은 도 4에 도시한 바와 같이 수학적 식 4를 사용하여 구할 수 있다.

[0347] 3D-GPC에 의한 gpcBR 분지 지수

- [0348] 3D-GPC 배열에서 폴리에틸렌 및 폴리스티렌 표준물은 2종의 중합체 타입인 폴리스티렌 및 폴리에틸렌 각각에 대해 독립적으로 마크-하우윙크 상수인 K 및 a 를 측정하는데 사용될 수 있다. 이들은 하기 방법의 적용에서 윌리엄스(Williams) 및 와드(Ward) 폴리에틸렌 등가 분자량을 개선시키는데 사용될 수 있다.
- [0349] gpcBR 분지 지수는 상기 기재한 바와 같이 광 산란, 점도 및 농도 검출기를 우선 보정하여 구한다. 그 후, 기준선을 광 산란, 점도계 및 농도 크로마토그램으로부터 뺀다. 그 후, 굴절률 크로마토그램으로부터 검출 가능한 중합체의 존재를 나타내는 광 산란 및 점도계 크로마토그램에서 저분자량 보유 부피 범위 모두의 통합을 보장하기 위해 통합 윈도우를 세팅한다. 그 후, 상기 기재된 바와 같은 폴리에틸렌 및 폴리스티렌 마크-하우윙크 상수를 설정하기 위해 선형 폴리에틸렌 표준물을 사용한다. 상수를 얻으면, 각각 도 5 및 6의 수학적 5 및 6에 도시한 바와 같이 용리 부피의 함수로서 폴리에틸렌 분자량 및 폴리에틸렌 고유 점도에 대해 2개의 선형 기준 통상의 보정 ("cc")을 구성하는데 2개의 값을 사용한다.
- [0350] gpcBR 분지 지수는 장쇄 분지의 특성화를 위한 강력한 방법이다. 문헌 [Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45]을 참조한다. 지수는 중합체 검출기 면적 및 면적 내적 전체를 위한 g' 값 및 분지 주파수 계산의 측정에 통상적으로 사용되는 슬라이스-바이-슬라이스 3D-GPC 계산을 방지한다. 3D-GPC 데이터로부터, 피크 면적 방법을 사용하는 광 산란 (LS) 검출기에 의해 샘플 벌크 M_w 를 얻을 수 있다. 이러한 방법은 g' 측정에 요구되는 바와 같은 농도 검출기 신호에 대한 광 산란 검출기 신호의 슬라이스-바이-슬라이스 비를 방지한다.
- [0351] 도 7에 도시한 수학적 7에서의 면적 계산은 전체 샘플 면적으로서 기준선 및 통합 한계에 대한 검출기 노이즈 및 GPC 설정치에 의하여 야기된 변동에 대해 훨씬 덜 민감하기 때문에 더 큰 정밀도를 제공한다. 보다 중요하게는, 피크 면적 계산은 검출기 부피 오프셋에 의해 영향을 받지 않는다. 유사하게, 고-정밀도 샘플 고유 점도 (IV)는 도 8에 도시한 바와 같이 수학적 8에 제시된 면적 방법에 의해 얻으며, DP_i 는 온라인 점도계로부터 직접 모니터링한 차압 신호를 나타낸다.
- [0352] gpcBR 분지 지수를 구하기 위해, 샘플 중합체에 대한 광 산란 용리 면적은 샘플의 분자량을 구하는데 사용된다. 샘플 중합체에 대한 점도 검출기 용리 면적은 샘플의 고유 점도 (IV 또는 $[\eta]$)를 구하는데 사용된다.
- [0353] 초기에, 선형 폴리에틸렌 표준 샘플에 대한 분자량 및 고유 점도, 예컨대 SRM1475a 또는 등가물은 각각 도 9 및 10에 도시한 바와 같이 수학적 9 및 10에서 용리 부피의 함수로서 분자량 및 고유 점도 모두에 대한 통상의 보정을 사용하여 구한다.
- [0354] 도 11에 도시한 바와 같이 수학적 11은 gpcBR 분지 지수를 구하는데 사용되며, 여기서 $[\eta]$ 는 측정된 고유 점도이며, $[\eta]_{cc}$ 는 통상의 보정으로부터의 고유 점도이며, M_w 는 측정된 중량 평균 분자량이며, $M_{w,cc}$ 는 통상의 보정의 중량 평균 분자량이다. 도 7에 도시한 바와 같이 화학식 7을 사용한 광 산란 (LS)에 의한 M_w 는 통상적으로 절대 M_w 로 지칭하며; 도 9에 도시한 바와 같은 수학적 9로부터의 $M_{w,cc}$ 는 통상의 GPC 분자량 보정 곡선을 사용하여 종종 중합체 사슬 M_w 로 지칭한다. "cc" 아래첨자를 갖는 모든 통계적 값은 그의 각각의 용리 부피, 상기 기재된 바와 같은 상응하는 통상의 보정 및 질량 검출기 반응으로부터 유래하는 농도 (C_i)를 사용하여 구한다. 아래첨자가 없는 값은 질량 검출기, LALLS 및 점도계 면적을 기준으로 하여 측정된 값이다. 선형 기준 샘플이 0의 gpcBR 측정값을 가질 때까지 K_{PE} 의 값을 반복적으로 조절한다. 예를 들어 이와 같은 특정한 경우에서 a 에 대한 최종 값 및 gpcBR의 측정에 대한 Log K 는 폴리에틸렌의 경우 각각 0.725 및 -3.355이고, 폴리스티렌의 경우 각각 0.722 및 -3.993이다.
- [0355] K 및 a 값을 구하면, 분지된 샘플을 사용하여 절차를 반복한다. 분지된 샘플은 최종 마크-하우윙크 상수를 최적의 "cc" 보정 값으로서 사용하고 그리고 도 7-11 각각에 도시된 바와 같이 수학적 7-11을 적용하여 분석한다.
- [0356] gpcBR의 해석은 간단하다. 선형 중합체의 경우, 도 11에 도시한 바와 같이, 수학적 11로부터 계산한 gpcBR은 0에 가까울 것인데, 이는 LS 및 점도측정에 의해 측정된 값이 통상의 보정 표준물에 가까울 것이기 때문이다. 분지된 중합체의 경우, gpcBR은 특히 LCB의 높은 레벨로 0보다 더 높을 것인데, 이는 측정된 중합체 M_w 가 계산된 $M_{w,cc}$ 보다 더 높을 것이며, 계산된 IV_{cc} 는 측정된 중합체 고유 점도 (IV)보다 더 높을 것이기 때문이다. 사실상, gpcBR 값은 중합체 분지의 결과로서 분자 크기 수축 효과로 인하여 매우 적은 IV 변화를 나타낸다. 0.5 또는 2.0의 gpcBR 값은 당량 중량의 선형중합체 분자에 대한 50% 및 200%의 레벨 각각에서의 IV의 분자 크기 수축

효과를 의미한다.

[0357] 이들 특정한 실시예의 경우, g' 지수 및 분지 빈도 계산에 비하여 gpcBR을 사용한 잇점은 gpcBR의 보다 높은 정밀도로 인한 것이다. gpcBR 지수 측정에 사용된 모든 파라미터는 우수한 정밀도로 얻으며, 농도 검출기로부터 고분자량에서 낮은 3D-GPC 검출기 반응에 의해 불리하게 영향을 받지 않는다. 검출기 부피 정렬에서의 오차는 또한 gpcBR 지수 측정의 정밀도에 영향을 미치지 않는다. 기타 특정한 경우에서, M_w 모멘트를 측정하기 위한 기타 방법은 상기 언급된 기법에 비하여 바람직할 수 있다.

[0358] CEF 방법

[0359] 공단량체 분포 분석은 결정화 용리 분류 (CEF) (폴리머 차르, 스페인 소재) (B Monrabal et al., Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007))로 수행한다. 600 ppm 산화방지제 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT)을 갖는 오르토-디클로로벤젠 (ODCB)을 용매로서 사용한다. 샘플 제조는 (다른 의미로 명시하지 않는다면) 160°C에서 2시간 동안 진탕 하에 4 mg/mL에서 오토샘플러를 사용하여 실시한다. 주입 부피는 300 μ l이다. CEF의 온도 프로파일은 3 °C/min에서 110°C로부터 30°C로의 결정화, 30°C에서 5분 동안 열 평형, 30°C로부터 140°C로 3°C/min에서 용리이다. 결정화 중의 유속은 0.052 mL/min이다. 용리 중의 유속은 0.50 mL/min이다. 데이터는 1 데이터 포인트/초에서 수집한다.

[0360] CEF 칼럼은 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company)에 의해 1/8 인치 스테인레스 튜브를 사용한 125 μ m $\pm$ 6%에서의 유리 비드 (MO-SCI 스페셜티 프로덕츠(Specialty Products))를 사용하여 패키징시킨다. 유리 비드는 다우 케미칼 캄파니로부터의 요청으로 MO-SCI 스페셜티에 의해 산 세정한다. 칼럼 부피는 2.06 mL이다. 칼럼 온도 보정은 ODCB 중의 NIST 표준 참조 물질 선형 폴리에틸렌 1475a (1.0 mg/mL) 및 에이코산 (2 mg/mL)의 혼합물을 사용하여 수행한다. NIST 선형 폴리에틸렌 1475a가 101.0°C에서 피크 온도를 가지며, 에이코산은 30.0°C의 피크 온도를 갖도록 용리 가열 속도를 조절하여 온도를 보정한다. CEF 칼럼 분해능은 NIST 선형 폴리에틸렌 1475a (1.0 mg/mL) 및 헥사콘탄 (플루카(Fluka), 푸룸(purum), $\geq$ 97.0%, 1 mg/mL)의 혼합물을 사용하여 계산한다. 헥사콘탄 및 NIST 폴리에틸렌 1475a의 기준선 분리를 달성한다. 헥사콘탄 (35.0 내지 67.0°C)의 면적 대 67.0 내지 110.0°C의 NIST 1475a의 면적은 50 대 50이며, 35.0°C 미만에서의 가용성 분획의 양은 <1.8 중량%이다. CEF 칼럼 분해능은 도 12에 도시한 바와 같이 수학적 식 12에서 정의되며, 칼럼 분해능은 6.0이다.

[0361] CDC 방법

[0362] 공단량체 분포 상수 (CDC)는 CEF에 의해 공단량체 분포 프로파일로부터 계산한다. CDC는 도 13의 수학적 식 13에 도시한 바와 같이 공단량체 분포 지수를 공단량체 분포 형상 인자로 나누어 100을 곱한 것으로 정의된다.

[0363] 공단량체 분포 지수는 35.0로부터 119.0°C에서 0.5의 중앙 공단량체 함유량 ($C_{\text{중앙}}$) 및 1.5의 $C_{\text{중앙}}$ 범위의 공단량체 함유량을 갖는 중합체 사슬의 총 중량 분율을 나타낸다. 공단량체 분포 형상 인자는 공단량체 분포 프로파일의 반치폭을 피크 온도 (T_p)로부터의 공단량체 분포 프로파일의 표준 편차로 나눈 비로서 정의된다.

[0364] CDC는 CEF에 의한 공단량체 분포 프로파일로부터 계산하며, CDC는 도 13의 수학적 식 13에 도시한 바와 같이 공단량체 분포 지수를 공단량체 분포 형상 인자로 나누고 100을 곱한 것으로 정의되며, 공단량체 분포 지수는 35.0 으로부터 119.0°C에서 0.5의 중앙 공단량체 함유량 ($C_{\text{중앙}}$) 및 1.5의 $C_{\text{중앙}}$ 범위의 공단량체 함유량을 갖는 중합체 사슬의 총 중량 분율을 나타내며, 공단량체 분포 형상 인자는 공단량체 분포 프로파일의 반치폭을 피크 온도 (T_p)로부터의 공단량체 분포 프로파일의 표준 편차로 나눈 비로서 정의된다.

[0365] CDC는 하기 단계에 의해 계산한다:

[0366] (A) 도 14에 도시한 바와 같이 수학적 식 14에 의해 CEF로부터 0.200°C의 온도 단계 증가로 35.0°C 내지 119.0°C의 각각의 온도 (T)에서의 중량 분획 ($w_T(T)$)을 얻고;

[0367] (B) 도 15에 도시한 바와 같이 수학적 식 15에 의해 0.500의 누적 중량 분율에서 중앙 온도 ($T_{\text{중앙}}$)를 계산하고;

[0368] (C) 도 16에 도시한 바와 같이 수학적 식 16에 의해 공단량체 함유량 보정 곡선을 사용하여 중앙 온도 ($T_{\text{중앙}}$)에서 몰 퍼센트의 상응하는 중앙 공단량체 함유량 ($C_{\text{중앙}}$)을 계산하고;

[0369] (D) 기지의 양의 공단량체 함유량을 갖는 일련의 기준 물질을 사용하여 공단량체 함유량 보정 곡선을 작성하고, 즉 0.0 mol% 내지 7.0 mol% 범위의 공단량체 함유량에서 35,000 내지 115,000의 중량 평균 M_w (통상의 GPC에 의

해 측정함)로 좁은 공단량체 분포 (35.0 내지 119.0℃의 CEF에서 단일-모드 공단량체 분포)를 갖는 11 종의 기준 물질을 CEF 실험 섹션에서 명시된 동일한 실험 조건에서 CEF를 사용하여 분석하며;

[0370] (E) 각각의 기준 물질의 피크 온도 (T_p) 및 그의 공단량체 함유량을 사용하여 공단량체 함유량 보정을 계산하며; 보정은 도 16의 수학적 식 16에 도시한 바와 같이 각각의 기준 물질로부터 계산하며; 여기서 R^2 는 상관관계 상수이며;

[0371] (F) $0.5 \times C_{\text{중앙}}$ 내지 $1.5 \times C_{\text{중앙}}$ 범위의 공단량체 함유량을 사용하여 총 중량 분율로부터 공단량체 분포 지수를 계산하며, $T_{\text{중앙}}$ 이 98.0℃보다 높을 경우 공단량체 분포 지수는 0.95로서 정의하며;

[0372] (G) 35.0℃ 내지 119.0℃의 최고 피크에 대해 각각의 데이터 포인트를 검색하여 CEF 공단량체 분포 프로파일로부터 최대 피크 높이를 얻고 (2개의 피크가 동일한 경우에는, 더 낮은 온도 피크를 선택함); 반치폭은 최대 피크 높이의 절반에서 전방 온도 및 후방 온도 사이의 온도차로서 정의하며, 최대 피크의 절반에서의 전방 온도는 35.0℃로부터 전방으로 검색하며, 최대 피크의 절반에서의 후방 온도는 119.0℃로부터 후방으로 검색하며, 피크 온도에서의 차이가 각각의 피크의 반치폭의 합의 1.1배 이상인 잘 정의된 이봉 분포의 경우에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물의 반치폭은 각각의 피크의 반치폭의 산술 평균으로서 계산하며; 그리고

[0373] (H) 도 17에 도시한 바와 같이 수학적 식 17에 의한 온도의 표준 편차 (Stdev)를 계산한다.

[0374] 크리프 제로 전단 점도 방법

[0375] 190℃에서 25 mm 직경의 평행판을 사용하는 AR-G2 응력 제어된 유량계 (TA 인스트루먼트; 미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재)로 실시한 크리프 시험에 의해 제로 전단 점도를 얻는다. 유량계 오븐은 제로 고정 이전에 적어도 30분 동안 시험 온도로 설정한다. 시험 온도에서, 압축 성형 샘플 디스크를 판 사이에 삽입하고, 5분 동안 평형을 이루도록 한다. 그 후, 상부판을 원하는 시험 간극 (1.5 mm) 위로 50 μm 로 내린다. 임의의 불필요한 물질을 잘라내고, 상부판을 원하는 간극으로 내린다. 5 ℓ/min 의 유속에서 질소 퍼징 하에 측정을 실시한다. 디폴트 크리프 시간은 2시간 동안으로 설정한다.

[0376] 20 Pa의 일정한 저전단 응력을 모든 샘플에 적용하여 정상(steady) 상태 전단 속도가 뉴턴 영역에서 충분히 낮다는 것을 확인한다. 생성된 정상 상태 전단 속도는 본 실험에서의 샘플에 대해 10^{-3} s^{-1} 정도이다. 정상 상태는 모든 데이터에 대한 선형 회귀를 $\log(J(t))$ 대 $\log(t)$ 의 플롯의 최종 10% 시간 윈도우에서 취하여 구하며, 여기서 $J(t)$ 는 크리프 컴플라이언스이며, t 는 크리프 시간이다. 선형 회귀의 기울기가 0.97보다 클 경우, 정상 상태가 도달되는 것으로 간주하며, 그리프 시험을 중지한다. 본 실험의 모든 경우에서, 기울기는 30분 이내에 기준을 충족한다. 정상 상태 전단 속도는 t 에 대한 플롯의 최종 10% 시간 윈도우에서 모든 데이터 포인트의 선형 회귀의 기울기로부터 구하며, 여기서 ε 는 변형률이다. 제로 전단 점도는 정상 상태 전단 속도에 대한 가한 응력의 비로부터 구한다.

[0377] 샘플이 크리프 시험 중에 분해되는지를 결정하기 위해, 작은 진폭 진동 전단 시험을 0.1 내지 100 rad/s의 동일한 시험체에 대해 크리프 시험 전후에 실시한다. 2개의 시험의 복합 점도 값을 비교한다. 0.1 rad/s에서의 점도 값의 차이가 5%보다 클 경우, 샘플은 크리프 시험 중에 분해된 것으로 간주하며, 결과를 폐기한다.

[0378] 제로 전단 점도 비

[0379] 제로 전단 점도 비 (ZSVR)는 도 18에 도시한 바와 같이 수학적 식 18에 나타난 바와 같이 등가 중량 평균 분자량 (M_{w-gpc})에서 선형 폴리에틸렌 물질의 ZSV에 대한 본 발명의 중합체의 제로 전단 점도 (ZSV)의 비로서 정의한다.

[0380] η_0 값 (단위 Pa.s)은 상기 기재된 방법에 의해 190℃에서 크리프 시험로부터 얻는다. M_w 가 임계 분자량 M_c 보다 높을 경우 선형 폴리에틸렌의 ZSV η_{0L} 는 그의 M_w 에 멍승법 의존성을 갖는 것으로 공지되어 있다. 이러한 관계의 예는 ZSVR 값을 계산하기 위해 도 19에 도시된 바와 같이 수학적 식 19에 제시된 바와 같이 문헌(Karjala et al., Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66th, 887-891)에 기재되어 있다. 도 19에 도시된 바와 같이 수학적 식 19를 보면, M_{w-gpc} 값 (g/mol)은 바로 아래에서 정의된 바와 같은 GPC 방법을 사용하여 구한다.

[0381] M_{w-gpc} 측정

- [0382] M_{w-gpc} 값을 얻기 위해, 크로마토그래피 시스템은 폴리머 래버러토리즈 모델 PL-210 또는 폴리머 래버러토리즈 모델 PL-220으로 이루어진다. 칼럼 및 캐리셀 구획은 140℃에서 작동된다. 3개의 폴리머 래버러토리즈 10- μm 혼합-B 칼럼은 1,2,4-트리클로로벤젠의 용매와 함께 사용한다. 샘플은 50 ml의 용매 중의 0.1 g의 중합체의 농도로 생성된다. 샘플을 생성하는데 사용된 용매는 200 ppm의 산화방지제 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT)을 함유한다. 샘플은 4시간 동안 160℃에서 약하게 진탕시켜 생성하였다. 사용된 주입 부피는 100 μl 이고, 유속은 1.0 ml/min이다. GPC 칼럼 세트의 보정은 폴리머 래버러토리즈로부터 구입한 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준물 21개를 사용하여 수행한다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량은 도 20에 도시한 바와 같이 수학적 20을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 변환시킨다.
- [0383] 도 20에 도시한 바와 같은 수학적 20을 보면, M은 분자량이고, A는 0.4316의 값이며, B는 1.0이다. 3차 다항식은 용리 부피의 함수로서 대수 분자량 보정을 생성하여 구한다. 폴리에틸렌 등가 분자량 계산은 비스코텍 TriSEC 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 수행한다. 중량 평균 분자량 M_w 의 정밀도는 <2.6%에서 우수하다.
- [0384] **중합체 특성화.** 중합체의 용융 (T_m) 및 유리 전이 (T_g) 온도는 시차 주사 열량법 (Q2000 DSC, TA 인스트루먼트, 인크.)에 의해 측정하였다. 샘플을 '점프 투(Jump To)' 특징부를 사용하여 실온으로부터 200℃로 우선 가열하였다. 이러한 온도에서 4분 동안 유지한 후, 샘플을 -90℃로 10℃/min로 냉각하고, 4분 동안 유지한 후, 다시 200℃로 가열하였다. 분자량 분포 (M_w , M_n) 정보는 주문형 다우-빌트(Dow-built) 로보트-보조 회석 고온 겔 투과 크로마토그래피 (RAD-GPC)에서의 분석에 의해 구하였다. 중합체 샘플을 교반하면서 마개를 덮은 바아일 내에서 300 ppm의 BHT에 의해 안정화된 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB) 중에서 5-7 mg/ml의 농도로 90분 동안 160℃에서 용해시켰다. 그 후, 400 μl 분액의 샘플을 주입하기 직전에 1 mg/ml로 희석하였다. GPC는 2개의 폴리머 랩스 PL 겔 10 μm 혼합-B 칼럼 (300 mm×10 mm)을 2.0 ml/min의 유속에서 150℃에서 사용하였다. 샘플 검출은 농도 모드로 폴리카르(PolyChar) IR4 검출기를 사용하여 수행하였다. 좁은 폴리스티렌 (PS) 표준의 통상의 보정을 사용하였으며, 이러한 온도에서 TCB 중의 PS 및 PE에 대해 공지의 마크-하우윙크 계수를 사용하여 겔보기 단위를 호모-폴리에틸렌 (PE)에 대해 조절한다. 1-옥텐 투입을 결정하기 위해, 중합체 샘플을 진탕하면서 160℃에서 1시간 동안 1,2,4-트리클로로벤젠 중에서 30 mg/ml의 농도로 용해시켰다. 각각의 중합체/TCB 용액의 100 μl 분액을 질소 불활성화 하에 160℃에서 주문형 실리콘 웨이퍼 위에서 개개의 셀에 부착시켰다. 웨이퍼를 160℃에서 45분 동안 유지한 후, 열로부터 끌어당기고, 실온으로 냉각되게 하였다. 그 후, 웨이퍼를 니콜렛 넥서스(Nicolet Nexus) 670 FT-IR ESP 적외선 분광계를 사용하여 분석하였다. 각각의 샘플 내의 mol% 1-옥텐은 CH_2 면적 (1,525-1,400 파수)에 대한 CH_3 면적 (1,382.7-1,373.5 파수)의 비를 구하고, 에틸렌-코-1-옥텐 중합체 표준의 NMR 분석을 통하여 생성된 표준 곡선에 대해 정규화시켜 구하였다.
- [0385] 본 발명은 그의 범주 및 필수 속성으로부터 벗어남이 없이 기타 형태로 구체화될 수 있으며, 따라서 본 발명의 범주를 나타내는 바와 같이 상기 명세서에 의해서보다는 첨부된 청구범위를 참조하여야만 한다.

도면

도면1

$$\% \text{ 결정화도} = ((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$$

수학적 1

도면2

$$g_i' = (IV_{\text{샘플 } i} / IV_{\text{선형 참조 } j})$$

수학적 2

도면3

$$\left[\frac{IV_{\text{샘플},i}}{IV_{\text{선형}_\text{참조},j}} \right]_{M_{i=j}}^{1.33} = \left[\left(1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_{n,i}}{\pi} \right]^{-1/2}$$

수학식 3

도면4

$$LCBf = \frac{\sum_i \left(\frac{B_{n,i}}{M_i / 14000} c_i \right)}{\sum c_i}$$

수학식 4

도면5

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1}$$

수학식 5

도면6

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE}$$

수학식 6

도면7

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{LS \text{ 면적}}{\text{농도 면적}}$$

수학식 7

도면8

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{ 면적}}{\text{농도 면적}}$$

수학식 8

도면9

$$Mw_{CC} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i$$

수학식 9

도면10

$$[\eta]_{CC} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i$$

수학식 10

도면11

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{CC}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,CC}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right]$$

수학식 11

도면12

$$\text{분해능} = \frac{\text{NIST 1475a의 피크 온도} - \text{헥사콘탄의 피크 온도}}{\text{NIST 1475a의 반치폭} + \text{헥사콘탄의 반치폭}}$$

수학식 12

도면13

$$CDC = \frac{\text{공단량체 분포 지수}}{\text{공단량체 분포 형상 인자}} = \frac{\text{공단량체 분포 지수}}{\text{반치폭}/Stdev} * 100$$

수학식 13

도면14

$$\int_{35}^{119.0} w_T(T) dT = 1$$

수학식 14

도면15

$$\int_{35}^{T_{\text{중량}}} w_T(T) dT = 0.5$$

수학식 15

도면16

$$\ln(1 - \text{공단량체 함량}) = -\frac{207.26}{273.12 + T} + 0.5533$$

$$R^2 = 0.997$$

수학식 16

도면17

$$Stdev = \sqrt{\sum_{35.0}^{119.0} (T - T_p)^2 * w_T(T)}$$

수학식 17

도면18

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}}$$

수학식 18

도면19

$$\eta_{0L} = 2.29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3.65}$$

수학식 19

도면20

$$M_{\text{폴리에틸렌}} = A(M_{\text{폴리스티렌}})^B$$

수학식 20