



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월22일

(11) 등록번호 10-2218415

(24) 등록일자 2021년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/64 (2006.01) *C08F 10/02* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08F 4/64 (2013.01)
C08F 10/02 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-7001548
 (22) 출원일자(국제) 2014년06월26일
 심사청구일자 2019년06월13일
 (85) 번역문제출일자 2016년01월19일
 (65) 공개번호 10-2016-0037890
 (43) 공개일자 2016년04월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2014/044374
 (87) 국제공개번호 WO 2014/210333
 국제공개일자 2014년12월31일
 (30) 우선권주장
 61/840,624 2013년06월28일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20110282018 A1*
 WO2012004683 A2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
 에이취. 다우 웨이 2211
 (72) 발명자
 클로신, 저지
 미합중국 48642 미시간주 미드랜드 파크우드 드라이브 2209
 피게로아, 루스
 미합중국 48640 미시간주 미드랜드 리버체이스 1490
 프로스, 로버트 디제이
 미합중국 48640 미시간주 미드랜드 올슨로드 200 이.
 (74) 대리인
 양영준, 류현경, 김영

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 **할로젠화 비스-페닐페녹시 촉매를 사용하는 폴리올레핀의 분자량 조절****(57) 요약**

올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조방법은 에틸렌, 알파-올레핀 또는 조합을 가교 모이어티에 대하여 오르토인 적어도 하나의 할로젠 원자를 필요로 하는 특정 화학식의 금속-리간드 착물 촉매의 촉매량과 접촉시키는 단계를 포함한다. 할로젠 원자(들)의 전략적 위치는 특정 위치에 할로젠 원자가 없는 것 외에는 동일한 금속-리간드 착물 촉매를 사용하여 제조된 공중합체의 분자량과 비교하여 예상대로, 그리고 뚜렷하게 감소된 분자량을 갖는 생성물을 보장한다.

(52) CPC특허분류
C08F 4/6592 (2013.01)

명세서

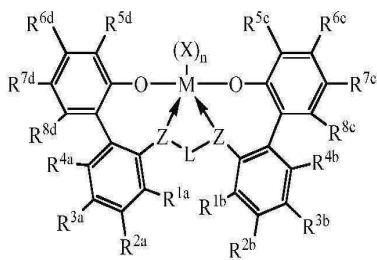
청구범위

청구항 1

올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조방법으로서,

에틸렌 단독중합체, 알파-올레핀 단독중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 형성되고, 이들이 R^{1a} 및 R^{1b} 둘 다 할로젠 원자가 아닌 것 이외에는 동일한 측매를 사용하여 동일한 조건하에 제조된 에틸렌 단독중합체, 알파-올레핀 단독중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체와 비교시 적어도 20% 감소된 중량 평균 분자량을 갖도록 하는 조건하에,

에틸렌, 알파-올레핀 또는 이의 조합을, 하기 화학식의 금속-리간드 착물 측매의 측매량과 접촉시키는 단계를 포함하는, 올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조방법.



상기 화학식에서,

M은 각각 독립적으로 공식적 산화 상태 +2, +3 또는 +4로 존재하는 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

n은 0 내지 3의 정수이고, 여기서 n이 0이면, X는 부재이고;

각각의 X는 독립적으로 중성, 1가 음이온성 또는 2가 음이온성인 한자리 리간드이거나, 두 개의 X는 함께 중성, 1가 음이온성 또는 2가 음이온성인 두자리 리간드를 형성하고;

X 및 n은 금속-리간드 착물이 중성이도록 선택되고;

각각의 Z 모이어티는 독립적으로 O, S, N(C₁-C₄₀)하이드로카빌 또는 P(C₁-C₄₀)하이드로카빌이고;

L은 (C₁-C₄₀)하이드로카빌렌 또는 (C₁-C₄₀)헤테로하이드로카빌렌이고;

R^{1a} , R^{1b} , 또는 둘 다는 할로젠 원자이고;

R^{2a} , R^{3a} , R^{4a} , R^{2b} , R^{3b} , R^{4b} , R^{6c} , R^{7c} , R^{8c} , R^{6d} , R^{7d} 및 R^{8d} 는 독립적으로 수소원자; (C₁-C₄₀)하이드로카빌; (C₁-C₄₀)헤테로하이드로카빌; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, F₃C, F₃CO, RCS(O)-, RCS(O)₂-, (RC)₂C=N-, RCC(O)O-, RCOC(O)-, RCC(O)N(R)-, (RC)₂NC(O)- 또는 할로젠 원자이고;

R^{5c} 및 R^{5d} 는 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸; 안트라세닐; 1,2,3,4-테트라하이드로안트라세닐; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로안트라세닐; 펜안트레닐; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로펜안트레닐; 2,6-디메틸페닐; 2,6-디이소프로필페닐; 3,5-디(3급-부틸)페닐; 3,5-디페닐페닐; 1-나프틸; 2-메틸-1-나프틸; 2-나프틸; 1,2,3,4-테트라하이드로나프트-5-일; 1,2,3,4-테트라하이드로나프트-6-일; 안트라센-9-일; 1,2,3,4-테트라하이드로안트라센-9-일; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로안트라센-9-일; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로펜안트렌-9-일; 인돌릴; 인돌리닐; 퀴놀리닐; 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 1,2,3,4-테트라하이드로이소퀴놀리닐; 카바졸릴; 1,2,3,4-테트라하이드로카바졸릴; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로카바졸릴; 2,7-디(3급-부틸)-카바졸-9-일; 2,7-디(3급-옥틸)-카바졸-9-일; 2,7-디페닐카바졸-9-일; 또는 2,7-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-카바졸-9-일로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, R^{1a} , R^{1b} 또는 둘 다는 불소, 염소, 요오드 또는 이의 조합으로부터 선택된 할로젠 원자인, 올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 알파-올레핀이 탄소수 3 내지 12의 선형 알파-올레핀, 탄소수 5 내지 16의 분지된 알파-올레핀 및 이의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조방법.

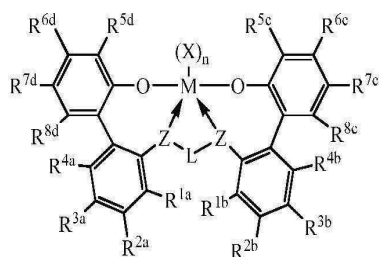
청구항 4

올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조방법으로서,

에틸렌 단독중합체, 알파-올레핀 단독중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 형성되고, 이들이 R^{1a} 및 R^{1b} 둘 다 할로젠 원자가 아닌 것 이외에는 동일한 촉매를 사용하여 동일한 조건하에 제조된 에틸렌 단독중합체, 알파-올레핀 단독중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체와 비교시 적어도 20% 감소된 중량 평균 분자량을 갖도록 하는 조건하에,

에틸렌, 알파-올레핀 또는 이의 조합을, 하기 화학식 (I)의 금속-리간드 착물 촉매의 촉매량과 접촉시키는 단계를 포함하는, 올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조방법.

[화학식 I]



상기 화학식 I에서,

M은 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, +2, +3 또는 +4의 공식적 산화 상태를 갖고;

n은 0, 1, 또는 2이고;

n이 1이면, X는 1가 한자리 리간드 또는 두자리 리간드이고;

n이 2이면, 각각의 X는 독립적으로 선택된 한자리 리간드이고;

금속-리간드 착물은 전체로 중성이고;

각각의 Z는 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-N(R^N)-$, 또는 $-P(R^P)-$ 이고;

L은 (C_1-C_{40}) 하이드로카빌렌 또는 (C_1-C_{40}) 헤테로하이드로카빌렌이고;

각각의 R^P 는 치환되지 않은 (C_1-C_{18}) 하이드로카빌이고, 각각의 R^N 은 치환되지 않은 (C_1-C_{18}) 하이드로카빌 또는 수소원자이고;

R^{1a} 및 R^{1b} 중 하나는 할로젠이고, 다른 하나는 메틸 또는 수소이고;

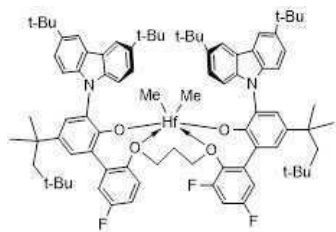
R^{2a} , R^{3a} , R^{4a} , R^{2b} , R^{3b} , R^{4b} , R^{5c} , R^{6c} , R^{7c} , R^{8c} , R^{5d} , R^{6d} , R^{7d} 및 R^{8d} 는 독립적으로 수소원자, F_3CO- , R_3Si- , R_3Ge- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$, $R_2NC(O)-$, 또는 할로젠 원자이고;

R^{5c} 및 R^{5d} 는 독립적으로 (C_6-C_{40}) 아릴 또는 (C_1-C_{40}) 헤테로아릴로서 하나 이상의 치환체 R^S 로 치환되고; 각각의 R^S

는 독립적으로 할로겐 원자, (C₁-C₁₈)알킬 또는 F₃C-이다.

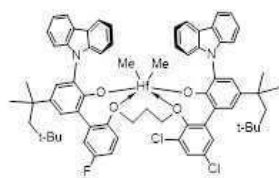
청구항 5

청구항 4에 있어서, 화학식 (I)의 금속-리간드 착물 촉매가 하기 화학식의 것인 올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조방법.



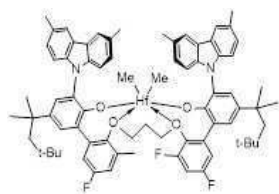
청구항 6

청구항 4에 있어서, 화학식 (I)의 금속-리간드 착물 촉매가 하기 화학식의 것인 올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조방법.



청구항 7

청구항 4에 있어서, 화학식 (I)의 금속-리간드 착물 촉매가 하기 화학식의 것인 올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조방법.



발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 전문이 본원에 참조로 인용된, 2013년 6월 28일자로 출원된 미국 가출원 제61/840,624호의 이점을 주장한다.

[0003] 본 발명은 폴리올레핀의 분자량 조절에 관한 것이다. 보다 특히, 이는 예상대로 중합체 분자량을 변경하는 비스-페닐페녹시 촉매의 특별한 부류를 사용하는 에틸렌 또는 알파-올레핀 단독중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 제조에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 폴리에틸렌 중합체인 폴리올레핀, 폴리(에틸렌 알파-올레핀) 공중합체, 및 이러한 폴리올레핀의 혼합물 또는 블렌드는 산업에서 널리 사용되는 폴리올레핀 종류의 예이다. 이들은, 예를 들면, 패키징 용기, 관, 필름 및 시트, 및 합성 윤활제 및 다른 유용성 유체의 제조용으로 바람직하다. 전이 금속 촉매에 의한 에틸렌의 중합, 및 에틸렌 및 알파-올레핀의 중합은 일반적으로 비교적 고분자량 중합체 및 공중합체를 제조하는 것으로 공지되어 있다. 빈번하게 이러한 중합체 및 공중합체는 100,000달톤(Da) 초과, 일부 구현예에서 500,000Da를 초과하는

분자량 범위를 나타낸다. 그러나, 이러한 분자량 수준에서, 유동학적 거동은, 생성물이 목적하는 바와 같이 유동할 수 없고 추가로 용액으로부터 결정화하는 경향이 있을 수 있기 때문에, 바람직하지 않을 수 있다.

[0005] 당업자는 분자량을 조절하고/하거나 예측하는 방법 및 수단을 추구하고 있다. 출발 단량체, 촉매 및 가공 조건의 선택은 제조되는 중합체 또는 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)에 각각 영향을 미칠 수 있다는 것이 인식된다. 촉매 선택은 또한 전체적인 반응성 프로파일과 같은 다른 별개의 또는 관련된 이유 때문에, 사용자 정의될 수 있다.

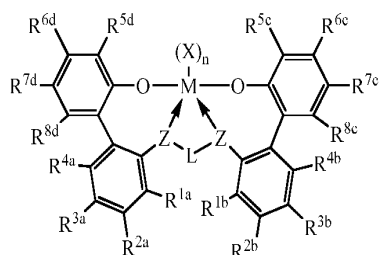
[0006] 예를 들면, 미국 특허 번호(US) 제6,869,904 B2호 및 US 제7,060,848 B2호는 특정 리간드, 금속 및 치환된 가교 비스-방향족 또는 가교-바이방향족 리간드를 갖는 배열을 포함하는 촉매를 언급한다.

[0007] PCT 국제 특허 출원 공개 번호 제W0 2007/136494 A2호는 다가 아릴옥시 에테르의 지르코늄 착물을 포함하는 촉매 조성물 및 개선된 가공 특성을 갖는 인터폴리머를 제조하기 위한 에틸렌, 하나 이상의 C₃-C₃₀ 올레핀 및 공액 또는 비공액 디엔의 연속 용액 중합에서 이의 용도를 언급한다. 촉매 시스템은 활성화제에 공유 결합된 촉매를 함유한다.

[0008] 촉매의 하나의 특별한 그룹은 미국 특허 공보 제US20110282018호에서 알파-올레핀 및 에틸렌/알파-올레핀을 중합하기 위해 효과적인 것으로 기재되어 있다. 이러한 금속 리간드 착물 촉매는 일부 잠재적인 구현예에서, 가교 모이어티에 대해 오르토인 화학식 결정된 위치에 할로젠을 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있는 비스-페닐 페녹시 화합물로서 기재되어 있다.

[0009] 올레핀 생성물의 유동학적 거동을 보다 다양한 특성의 최종 사용 용도에 맞추는 편리하고 효율적이고 조절가능한 방법에 대한 필요성이 당해 기술 분야에 남아 있다.

[0010] 제1 구현예에서, 본 발명은 에틸렌, 알파-올레핀 또는 이의 조합을, 에틸렌 단독중합체, 알파-올레핀 단독중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 형성되고, 이들이 R^{1a} 및 R^{1b} 둘 다 할로젠 원자가 아닌 것 이외에는 동일한 촉매를 사용하여 동일한 조건하에 제조된 그 외에는 동일한 에틸렌 단독중합체, 알파-올레핀 단독중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체와 비교시 적어도 20% 감소되는 중량 평균 분자량을 갖도록 하는 조건하에 다음 화학식의 금속-리간드 착물 촉매의 촉매량과 접촉시킴을 포함하는, 올레핀 단독중합체 또는 공중합체의 제조 방법이다.



[0011]

상기 화학식에서,

[0012]

M은 각각 독립적으로 공식적 산화 상태 +2, +3 또는 +4로 존재하는 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

[0013]

n은 0 내지 3의 정수이고, 여기서 n이 0이면, X는 부재이고;

[0014]

각각의 X는 독립적으로 중성, 1가 음이온성 또는 2가 음이온성인 한자리 리간드이거나, 두 개의 X는 함께 중성, 1가 음이온성 또는 2가 음이온성인 두자리 리간드를 형성하고;

[0015]

X 및 n은 금속-리간드 착물이 중성이도록 선택되고;

[0016]

각각의 Z 모이어티는 독립적으로 O, S, N(C₁-C₄₀) 하이드로카빌 또는 P(C₁-C₄₀) 하이드로카빌이고;

[0017]

L은 (C₁-C₄₀)하이드로카빌렌 또는 (C₁-C₄₀)헤테로하이드로카빌렌이고;

[0018]

R^{1a}, R^{1b}, 또는 둘 다는 할로젠 원자이고;

[0019]

R^{2a}, R^{3a}, R^{4a}, R^{2b}, R^{3b}, R^{4b}, R^{5c}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{5d}, R^{6d}, R^{7d} 및 R^{8d}는 독립적으로 수소원자; (C₁-C₄₀)하이드로카빌; (C₁-

[0020]

C_{40})헤테로하이드로카빌; $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , F_3C , F_3CO , $RCS(O)-$, $RCS(O)_2-$, $(RC)_2C=N-$, $RCC(O)O-$, $RCOC(O)-$, $RCC(O)N(R)-$, $(RC)_2NC(O)-$ 또는 할로젠 원자이고; R^{5c} 및 R^{5d} 는 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸; 안트라세닐; 1,2,3,4-테트라하이드로안트라세닐; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로안트라세닐; 펜안트레닐; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로펜안트레닐; 2,6-디메틸페닐; 2,6-디이소프로필페닐; 3,5-디(3급-부틸)페닐; 3,5-디페닐페닐; 1-나프틸; 2-메틸-1-나프틸; 2-나프틸; 1,2,3,4-테트라-하이드로나프트-5-일; 1,2,3,4-테트라하이드로나프트-6-일; 안트라센-9-일; 1,2,3,4-테트라하이드로안트라센-9-일; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로안트라센-9-일; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로펜안트렌-9-일; 인돌릴; 인돌리닐; 퀴놀리닐; 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 1,2,3,4-테트라하이드로이소퀴놀리닐; 카바졸릴; 1,2,3,4-테트라하이드로카바졸릴; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로카바졸릴; 2,7-디(3급-부틸)-카바졸-9-일; 2,7-디(3급-옥틸)-카바졸-9-일; 2,7-디페닐카바졸-9-일; 또는 2,7-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-카바졸-9-일로부터 독립적으로 선택된다.

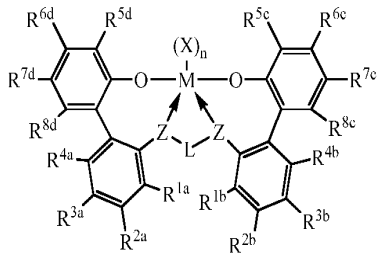
[0021] 본 발명의 방법은 놀랍게도 단독중합 또는 공중합의 특성을 달리 상당히 변경하지 않고 소정의 에틸렌 또는 알파-올레핀 단독중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 분자량을 크게 감소시키는 이점을 제공한다. 이 분자량 감소는 또한 이러한 생성물의 사용을 위한 적용의 수 및 종류를 상응하게 증가시킬 수 있는 유동 거동에 상당한 증가를 제공할 수 있다.

[0022] 이점은 US20110282018에 기재되어 있는 비스-페닐페녹시 화합물의 특정 서브세트의 촉매로서 사용함으로써 수득된다. 이들은 전이 금속 중심과 화학식 I에 따르는 임의의 다양한 종류의 비스-페닐페녹시 함유 리간드와 배합하는 금속-리간드 착물 촉매를 지칭하고, 단 다음 제한이 충족된다. 첫째, Z 모이어티 사이의 가교 L은 길이가 2개 원자 내지 8개 원자이다. 둘째, Z 모이어티는 독립적으로 산소, 황, 인(C_{1-40})하이드로카빌, 및 질소(C_{1-40})하이드로카빌로부터 선택될 수 있다. 셋째, 리간드는 화학식 I의 R^{1a} 및/또는 R^{1b} 위치 중의 벤젠 환 상의 위치 중의 적어도 하나에, 즉 가교 Z 모이어티에 대한 오르토 위치 또는 위치들에 배치된 할로젠 원자를 갖는다. 용어 "할로젠 원자"는 불소원자 라디칼(F), 염소원자 라디칼(Cl), 브롬원자 라디칼(Br) 또는 요오드원자 라디칼(I)을 의미한다. 바람직하게는, 각각의 할로젠 원자는 독립적으로 Br, F 또는 Cl 라디칼, 보다 바람직하게는 F 또는 Cl 라디칼이다. 넷째, 금속 M은 바람직하게는 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf) 및 티탄(Ti)으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 Zr 또는 Hf이다.

[0023] 단독중합체 또는 공중합체 중량 평균 분자량(M_w)의 감소용으로 유용한 것으로 정의된 촉매 부류의 구성원은 일반적으로 제조하기에 편리하고, 200℃를 초과하는 온도에 내성이 있는 일부 비제한적인 구현예에서 효율적으로 광범위한 열 작동 범위에 대해 작동시킬 수 있다. 이러한 촉매는 그 자체가 효과적으로 임의의 M_w 일 수 있지만, 특정의 비제한적인 구현예에서는, 바람직하게는 200달톤(Da) 내지 5,000Da 범위이다. 제조는, 비제한적인 구현예에서, 적합한 리간드 구조의 구축에 이어, 목적하는 금속-리간드 착화에 영향을 미치는 목적하는 전이 금속의 염과 이의 반응을 포함한다. 추가의 매우 상세된 제조 정보는 이하 본원에 포함된 실시예 뿐만 아니라, 예를 들면, 이미 참조된 US20110282018; 미국 가출원 제61/581,418호(2011. 12. 29 출원)(대리인 문서 번호 제71731호)에 대한 우선권을 주장하는 US 일련 번호 제PCT/US2012/0667700호(2012. 11. 28 출원); 및 미국 가출원 제61/487,627호(2011. 3. 25 출원)(대리인 문서 번호 제69,428호)에 대한 우선권을 주장하는 미국 일련 번호 제13/105,018호(2011. 5. 11 출원), 공개 번호 제20110282018호에서 찾을 수 있다. 당업자는 비슷하고 유사한 공정을 사용하여 소정의 일반 정의에 속하는 다른 유용한 비스-페닐페녹시 화합물을 제조할 수 있다는 것을 인식한다.

[0024] 상기한 적합한 촉매는 일반적으로 보다 특이적이지만 비제한적인 구현예에서, 화학식 I의 금속-리간드 착물을 포함할 수 있다.

[0025] [화학식 I]



[0026]

[0027] 상기 화학식 I에서,

[0028] M은 각각 독립적으로 공식적 산화 상태 +2, +3 또는 +4로 존재하는 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

[0029] n은 0 내지 3의 정수이고, 여기서 n이 0이면, X는 부재이고;

[0030] 각각의 X는 독립적으로 중성, 1가 음이온성 또는 2가 음이온성인 한자리 리간드이거나, 두 개의 X는 함께 중성, 1가 음이온성 또는 2가 음이온성인 두자리 리간드를 형성하고;

[0031] X 및 n은 금속-리간드 착물이 전체로 중성이도록 선택되고;

[0032] 각각의 Z는 독립적으로 O, S, N(C₁-C₄₀) 하이드로카빌 또는 P(C₁-C₄₀) 하이드로카빌이고;

[0033] L은 (C₁-C₄₀)하이드로카빌렌 또는 (C₁-C₄₀)-헤테로하이드로카빌렌이고, 여기서 (C₁-C₄₀)하이드로카빌렌은 Z 모이어티를 연결하는 2- 내지 8-원자 링커 골격을 포함하는 부분을 갖고, (C₁-C₄₀)헤테로하이드로카빌렌은 Z 모이어티를 연결하는 2- 내지 8-원자 링커 골격을 포함하는 부분을 갖고, (C₁-C₄₀)헤테로하이드로카빌렌의 2- 내지 8-원자 링커 골격의 각 원자는 탄소원자 또는 헤테로원자이고, 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; 독립적으로 각각의 R^C는 치환되지 않은 (C₁-C₁₈)하이드로카빌이거나 두 개의 R^C는 함께 (C₂-C₁₉)알킬렌을 형성하고, 각각의 R^P는 치환되지 않은 (C₁-C₁₈)하이드로카빌이고;

[0034] 각각의 R^N은 치환되지 않은 (C₁-C₁₈)하이드로카빌, 수소원자 또는 부재이고;

[0035] R^{1a}, R^{1b}, 또는 둘 다는 할로젠 원자이고;

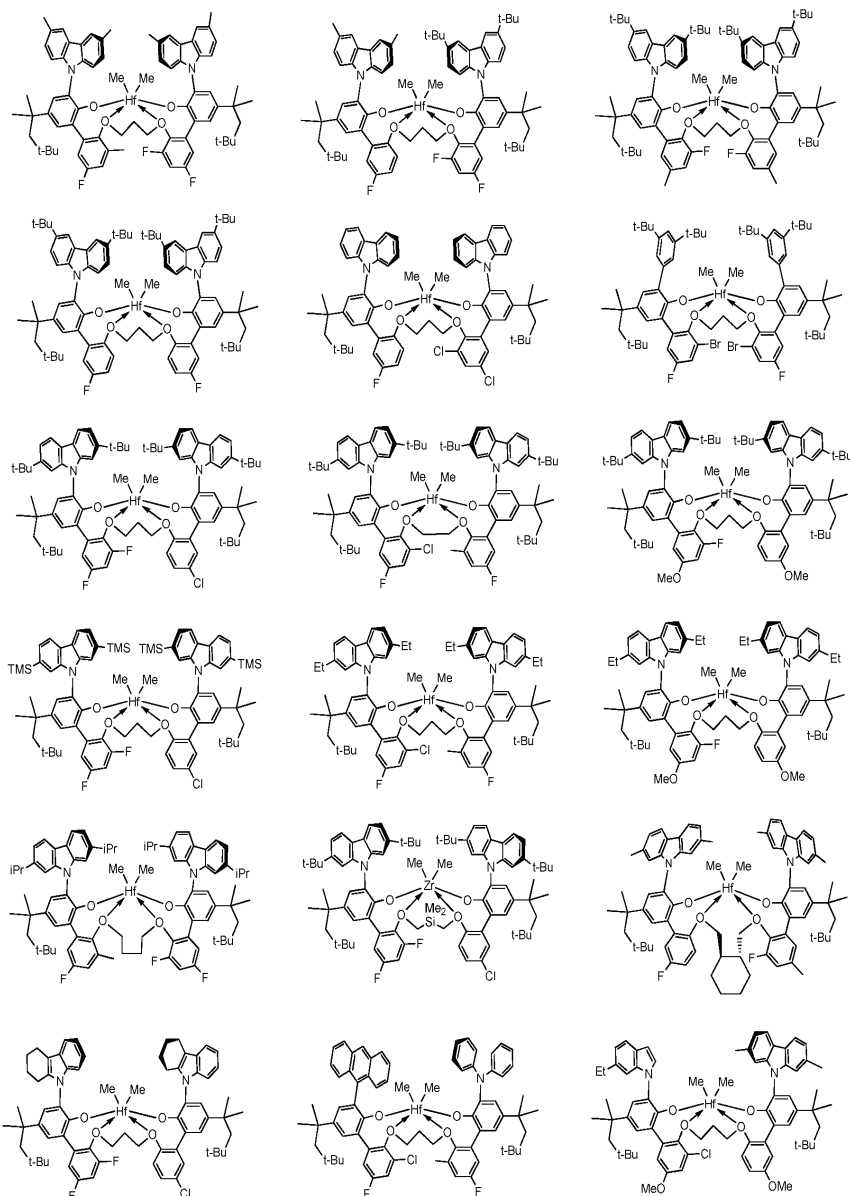
[0036] R^{2a}, R^{3a}, R^{4a}, R^{2b}, R^{3b}, R^{4b}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d} 및 R^{8d}는 독립적으로 수소원자; (C₁-C₄₀)하이드로카빌; (C₁-C₄₀)헤테로하이드로카빌; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, F₃C, F₃CO, RCS(O)-, RCS(O)₂-, (RC)₂C=N-, RCC(O)O-, RCOC(O)-, RCC(O)N(R)-, (RC)2NC(O)- 또는 할로젠 원자이고; R^{5c} 및 R^{5d} 각각은 독립적으로 (C₆-C₄₀)아릴 또는 (C₁-C₄₀)헤테로아릴이고; 아릴, 헤테로아릴, 하이드로카빌, 헤테로하이드로카빌, 하이드로카빌렌 및 헤테로하이드로카빌렌 그룹 각각은 독립적으로 치환되지 않거나 하나 이상의 치환체 R^S로 치환되고; 각각의 R^S는 독립적으로 할로젠 원자, 폴리플루오로 치환, 퍼플루오로 치환, 치환되지 않은 (C₁-C₁₈)알킬, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)- 또는 R₂NC(O)-이거나, R^S 중 두 개는 함께 치환되지 않은 (C₁-C₁₈)알킬렌을 형성하고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 치환되지 않은 (C₁-C₁₈)알킬이다.

[0037] 다양한 종류의 추가의 치환은 화학식 I의 촉매에 포함된 적어도 4개의 페닐 환의 모든 다른 탄소에 존재할 수 있거나, 이들은 단순히 수소를 가질 수 있다. 바람직한 R^{5c} 및 R^{5d} 치환체의 일부 예는 3,5-디(3급-부틸)페닐; 3,5-디페닐페닐; 1-나프틸, 2-메틸-1-나프틸; 2-나프틸; 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸; 1,2,3,4-테트라하이드로-나프트-5-일; 1,2,3,4-테트라하이드로나프트-6-일; 1,2,3,4-테트라하이드로안트라세닐; 1,2,3,4-테트라하이드로안트라센-9-일; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로안트라세닐; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로안트라센-9-일; 펜

안트렌-9-일; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로펜안트렌-9-일; 2,3-디하이드로-1*H*-인덴-6-일; 나프탈렌-2-일; 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-6-일; 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-5-일; 안트라센-9-일; 1,2,3,4-테트라하이드로안트라센-9-일; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로-안트라센-9-일; 2,6-디메틸페닐; 2,6-디에틸페닐; 2,6-비스(1-메틸에틸)페닐; 2,6-디페닐-페닐; 3,5-디메틸페닐; 3,5-비스(트리-플루오로메틸)페닐; 3,5-비스(1-메틸에틸)페닐; 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)페닐; 3,5-디페닐-페닐; 2,4,6-트리메틸페닐; 및 2,4,6-트리스(1-메틸에틸)페닐); 1-메틸-2,3-디하이드로-1*H*-인덴-6-일; 1,1-디메틸-2,3-디하이드로-1*H*-인덴-6-일; 1-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로-나프탈렌-5-일; 1,1-디메틸-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-5-일, 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 1,2,3,4-테트라하이드로이소퀴놀리닐; 카바졸릴; 1,2,3,4-테트라하이드로카바졸릴; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로카바졸릴; 3,6-디(3급-부틸)-카바졸릴; 3,6-디(3급-옥틸)-카바졸릴; 3,6-디페닐카바졸릴; 3,6-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-카바졸릴; 3,6-디(3급-부틸)-카바졸-9-일; 3,6-디(3급-옥틸)-카바졸-9-일; 3,6-디페닐카바졸-9-일; 3,6-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-카바졸-9-일; 퀴놀린-4-일; 퀴놀린-5-일; 퀴놀린-8-일; 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-1-일; 이소퀴놀린-1-일; 이소퀴놀린-4-일; 이소-퀴놀린-5-일; 이소퀴놀린-8-일; 1,2,3,4-테트라하이드로이소퀴놀린-2-일; 1*H*-인돌-1-일; 1*H*-인돌린-1-일; 9*H*-카바졸-9-일; 1,2,3,4-테트라하이드로카바졸릴-9-일; 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로카바졸릴-9-일; 4,6-비스(1,1-디메틸에틸)피리딘-2-일; 4,6-디페닐피리딘-2-일; 3-페닐-1*H*-인돌-1-일; 3-(1,1-디메틸에틸)-1*H*-인돌-1-일; 3,6-디페닐-9*H*-카바졸-9-일; 3,6-비스[2',4',6'-트리스(1,1-디메틸페닐)]-9*H*-카바졸-9-일; 3,6-비스(1,1-디메틸-에틸)-9*H*-카바졸-9-일을 포함한다.

[0038]

본 발명의 방법의 특징의 더욱 더 구체적이고 바람직한 구현예에서, 금속-리간드 착물은 임의의 다음 화학식으로 나타낸 화합물로부터 선택될 수 있다. 약어로 나타낸 추가의 모이어티는 Me(메틸); t-Bu(3급-부틸); OMe(메톡시); TMS(트리메틸실릴); Et(에틸); 및 iPr(이소프로필)을 포함한다.



[0039]

[0040]

촉매가 구입 또는 제조에 의해 수득되면, 본 발명의 방법에 사용할 준비가 되어 있다. 알파-올레핀 단독중합 또는 에틸렌/알파-올레핀 공중합이 바람직할 경우, 적합한 알파-올레핀은 최종 공중합체의 목적하는 특성에 따라서 임의로 선택될 수 있다. 단지 비제한적인 실시예에서, 알파-올레핀은 탄소수 3 내지 12의 선형 알파-올레핀, 예를 들면, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 운데센, 1-도데센 및 이의 조합으로부터 선택될 수 있다. 탄소수 3 내지 8의 소형 선형 알파-올레핀이 바람직한데, 이는 그들이 최종 생성물 올리고머의 보다 높은 분자 밀도를 허용하기 때문이다. 분지된 알파-올레핀은 또한 공정 공급물에 사용될 수 있고, 비제한적인 구현예에서 단독으로 및 다중으로 탄소수 5 내지 16의 분지된 알파-올레핀 단량체를 포함할 수 있고, 이때 제1 치환된 탄소는 비닐에 대한 "3" 이상의 위치 및 이의 조합에 존재한다. 일반적으로, 제1 치환이 "4" 이상의 위치에 존재하는 것이 바람직하다.

[0041]

본 발명의 단독중합체 또는 공중합체를 제조하기 위해, 에틸렌 및/또는 선택된 알파-올레핀 단량체(들)는 배치, 반연속 또는 연속 생산에 적합한 반응기로 공급하고, 여기서 상기 단량체(들)는 촉매와 접촉한다. 공중합체의 제조의 경우에는, 에틸렌/알파-올레핀 반응성 비는 임의의 소정의 촉매에 대해 상이하고, 표적화 공중합체 조성물을 달성하기 위해 필요한 알파-올레핀의 양을 결정하기 위한 방법을 제공한다는 것이 주시된다. 반응성 비는 익히 공지된 이론적 기술을 사용하여 결정하거나 실제 중합 데이터로부터 실험적으로 도출될 수 있다. 적합한 이론적 기술은, 예를 들면, 문헌(참조: B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, 3rd ed., Prentice-Hall (Englewood Cliffs, NJ 1999) 및 G. Soave, "Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State,"

Chemical Engineering Science, 1972, vol. 27, pp 1197-1203)에 개시되어 있다. 시판되는 소프트웨어 프로그램을 실험적으로 유래된 데이터로부터 반응성 비를 도출하는 것을 보조하기 위해 사용할 수 있다. 이러한 소프트웨어의 하나의 예는 미국 매사추세츠주 02141-2201 캄가교 텐 캐널 파크 소재의 아스펜 테크놀로지, 인코포레이티드(Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, Massachusetts 02141-2201, USA)로부터의 아스펜 플러스(*Aspen Plus*)이다. 알파-올레핀의 양은 단순히 단량체의 상대적인 비용의 이유 때문에 에틸렌의 양 미만으로 포함되는 것이 다수의 공중합체 조성물에서 흔히 바람직하다. 따라서, 공중합체 중의 알파-올레핀의 표적량은 1 내지 30mol%, 더욱 바람직하게는 1 내지 25mol%, 더욱 더 바람직하게는 0 내지 20mol% 범위인 것이, 항상은 아니지만, 흔히 바람직하다.

[0042] 화학식 I의 금속-리간드 착물은 이를 활성화 공촉매와 접촉시키거나 이를 활성화 공촉매와 배합하거나 금속계 올레핀 중합 반응과 사용하기 위해 당해 기술 분야에 공지된 것들과 같은 활성화 기술을 사용함으로써 촉매적으로 활성이 된다. 본원에 사용하기에 적합한 활성화 공촉매는 산화 조건하에 이러한 화합물의 사용을 포함하지만, 이에 한정되지 않고, 알킬 알루미늄, 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄산(또한 알루미늄산으로서 공지됨); 중성 루이스산; 및 비중합체성, 비배위성 이온 형성 화합물을 포함한다. 적합한 활성화 기술은 벌크 전기분해일 수 있다. 하나 이상의 상기 활성화 공촉매 및/또는 기술의 조합이 또한 예상된다. 용어 "알킬 알루미늄"은 모노알킬 알루미늄 디하이드라이드 또는 모노알킬알루미늄 디할라이드, 디알킬 알루미늄 하이드라이드 또는 디알킬 알루미늄 할라이드 또는 트리알킬알루미늄을 의미한다. 알루미늄산 및 이들의 제조는, 추가의 이해를 위해, US 제6,103,657호에 기재되어 있다. 바람직한 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄산의 예는 메틸알루미늄산, 트리아이소부틸알루미늄 변형된 메틸알루미늄산 및 이소부틸알루미늄산이다. 이들은 화학식 I의 하나 이상의 금속-리간드 착물의 총 몰 수 대 활성화 공촉매의 총 몰 수의 비가 바람직하게는 1:10,000 내지 100:1이도록 사용될 수 있다.

[0043] 다양한 단독중합 또는 공중합 조건 및 이의 조합이 출발 물질, 반응의 성질(배치, 반연속 또는 연속), 장치 설정, 목적하는 생성물 등에 따라서 사용될 수 있다. 그러나, 일반적으로, 본 발명의 적합한 중합체 또는 공중합체는 바람직하게는 10분 내지 300분 범위내의 시간 동안 20℃ 내지 220℃, 바람직하게는 100℃ 내지 200℃ 범위의 온도에서 하나 이상의 구체화된 촉매 선택을 사용하여 제조할 수 있다. 다른 파라미터, 예를 들면, 압력은 당업자에게 공지된 범위내로 조절될 수 있고, 일반적으로 본 발명의 실시예 중요한 것으로 간주되지 않지만, 실시자의 요망 및 필요에 따라 변할 수 있다. 당해 방법은 적어도 하나의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR) 또는 다른 적합한 용기(들)를 사용하여 연속 공정으로 수행하는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0044] 본 발명의 특별한 이점은 비교용 단독중합체 또는 공중합체가 동일한 조건하에 동일한 출발 물질을 사용하여 제조될 때 명백할 것이고, 여기서 본 발명의 방법은 정의된 바와 같이, 즉 R^{1a} 및/또는 R^{1b} 치환체로서 Z 모이어티에 대해 오르토 위치에 배치된 적어도 하나의 할로젠을 갖는 정의된 촉매 중의 하나를 사용하고, 비교용 방법은 두 위치 중의 하나에 할로젠을 갖지 않는 것 이외에는 동일한 촉매를 사용한다. 놀랍게도, 본 발명의 방법에 의해 제조된 단독중합체 또는 공중합체는 R^{1a} 및 R^{1b} 둘 다 할로젠 원자가 아닌 그 외에는 동일한 촉매를 사용하여 제조된 단독중합체 또는 공중합체와 비교시 적어도 20%, 바람직하게는 적어도 30%, 더욱 바람직하게는 적어도 40%, 가장 바람직하게는 적어도 80% 감소된 M_w 를 가질 수 있다.

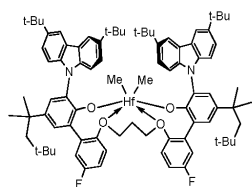
[0045] 더욱 더 놀랍게도, R^{1a} 및 R^{1b} 치환체 둘 다 할로젠 원자인 촉매를 사용하여 본 발명의 방법으로 제조된 단독중합체 또는 공중합체는 R^{1a} 또는 R^{1b} 위치 중의 하나에 단지 하나의 할로젠을 갖는 촉매를 사용하는 그 외에는 동일한 본 발명의 방법에 의해 제조된 단독중합체 또는 공중합체와 비교시 적어도 20%, 바람직하게는 적어도 30%, 더욱 바람직하게는 적어도 40%, 가장 바람직하게는 적어도 80% 감소된 M_w 를 가질 수 있다.

[0046] 따라서, 특정 구현예에서, 오르토 위치에 하나의 전략적으로 배치된 할로젠을 포함하는 촉매를 사용하면 놀랍게도 어느 오르토 위치에도 할로젠을 갖지 않는 그 외에는 동일한 촉매를 사용하여 제조된 것의 1/5만큼 낮은 분자량을 갖는 단독중합체 또는 공중합체를 제조할 수 있는 반면, 두 오르토 위치에 두 개의 할로젠을 포함하는 촉매를 사용하면 놀랍게도 어느 오르토 위치에도 할로젠을 갖지 않는 그 외에는 동일한 촉매를 사용하여 제조된 것의 1/10만큼 낮은 분자량을 갖는 단독중합체 또는 공중합체를 제조할 수 있다. 이러한 관점에서, 본 발명의 방법은 제조되는 단독중합체 또는 공중합체의 중량 평균 분자량(M_w)을 예상대로 감소시키는 방법을 가능하게 하고, 이는 유동학적 거동이 변경되고, 단독중합체 또는 공중합체의 가공성 및 적용이 또한 바람직할 수 있는 방식으로 변형될 수 있다는 것을 의미한다. 동시에, 생성되는 단독중합체 또는 공중합체의 대부분의 다른 특성은,

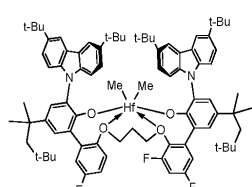
에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 제조되는 경우에, 알파-올레핀의 도입량이 몇몇 경우에 R^{1a} , R^{1b} , 또는 두 위치에 할로젠 원자의 존재에 의해 다소 감소될 수 있지만, 동등하게 영향을 받지는 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

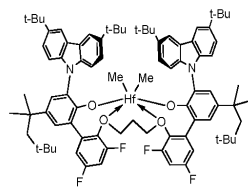
- [0047] 실시예 1-6 및 비교 실시예 A-D
- [0048] 이하 제시된 화학명 및 화학식 구조를 갖는 일련의 촉매는 에틸렌/1-옥텐 공중합을 수행하기 위해 사용한다.
- [0049] 촉매 1은 (2',2"-(프로판-1,3-디일비스(옥시))비스(3-(3,6-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-5'-플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)디메틸-하프늄이다. 이는 비교 실시예(CEX.) A에 사용된다.
- [0050] 촉매 2는 2',2"-(프로판-1,3-디일비스(옥시))-1-(3,6-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-5'-플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)-3-(3,6-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3',5'-디플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)디메틸-하프늄이다. 이는 실시예(Ex.) 1에 사용된다.
- [0051] 촉매 3은 (2',2'-(프로판-1,3-디일비스(옥시))비스(3-(3,6-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3',5'-디플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)디메틸-하프늄이다. 이는 실시예 2에 사용된다.
- [0052] 촉매 4는 (2',2"-(프로판-1,3-디일비스(옥시))비스(3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-5'-플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)디메틸-하프늄이다. 이는 비교 실시예 B에 사용된다.
- [0053] 촉매 5는 2',2"-(프로판-1,3-디일비스(옥시))-1-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-5'-플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)-3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3',5'-디플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)디메틸-하프늄이다. 이는 실시예 3에 사용된다.
- [0054] 촉매 6은 2',2"-(프로판-1,3-디일비스(옥시))-1-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-5'-플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)-3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3'-메틸-5'-플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)디메틸 하프늄이다. 이는 비교 실시예 C에 사용된다.
- [0055] 촉매 7은 2',2"-(프로판-1,3-디일비스(옥시))-1-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3',5'-디플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)-3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3'-메틸-5'-플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)디메틸-하프늄이다. 이는 실시예 4에 사용된다.
- [0056] 촉매 8은 (2',2"-(프로판-1,3-디일비스(옥시))비스(3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3'-메틸-5'-플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)디메틸-지르코늄이다. 이는 비교 실시예 D에 사용된다.
- [0057] 촉매 9는 (2',2"-(프로판-1,3-디일비스(옥시))비스(3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3',5'-디클로로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)디메틸-지르코늄이다. 이는 실시예 5에 사용된다.
- [0058] 촉매 10은 (2',2"-(프로판-1,3-디일비스(옥시))비스(3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3',5'-디플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)비페닐-2-올)디메틸-지르코늄이다. 이는 실시예 6에 사용된다.



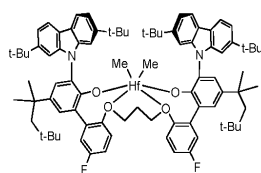
전촉매 1



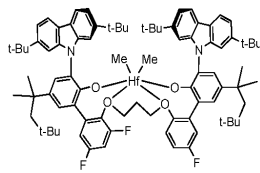
전촉매 2



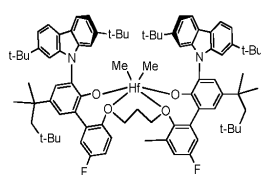
전촉매 3



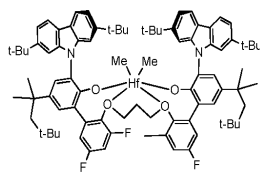
전촉매 4



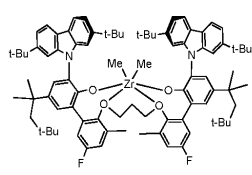
전촉매 5



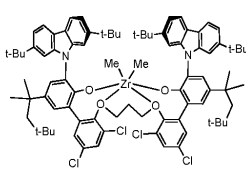
전촉매 6



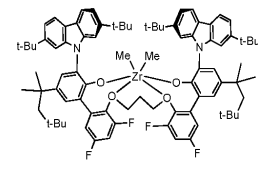
전촉매 7



전촉매 8



전촉매 9



전촉매 10

[0059]

[0060]

제조된 촉매 각각을 사용하여 다음 절차로 에틸렌/옥텐 공중합체를 제조한다. 2리터(L) 파르(Parr) 반응기를 중합에 사용한다. 모든 공급물은 반응기에 도입하기 전에 알루미늄 및 Q-5TM 촉매(엔겔하드 케미칼스 인코포레이티드(Engelhard Chemicals Inc.)로부터 입수가능)의 컬럼을 통해 통과시킨다. 촉매 및 공촉매(활성화제) 용액은 글로브 박스에서 처리한다. 교반된 2L 반응기에 혼합된 알칸 용매 약 605그램(g) 및 300g의 1-옥텐 공단량체를 충전시킨다. 반응기 내용물을 140℃의 중합 온도로 가열하고, 평방 인치 게이지당 288파운드(psig, 약 1.99메가 파스칼, MPa)에서 에틸렌으로 포화시킨다. 촉매 및 공촉매는 톨루엔 중의 묽은 용액으로서 혼합하고, 촉매 첨가 탱크로 옮기고, 반응기에 주입한다. 중합 조건은 필요에 따라 에틸렌을 첨가하면서 10분(min) 동안 유지시킨다. 열은 내부 냉각 코일을 통해 반응 용기로부터 연속적으로 제거한다. 생성되는 용액은 반응기로부터 제거하고, 이소프로필 알콜로 급냉시키고, 약 67밀리그램(mg)의 장해 페놀 산화방지제(이르가녹스(IrganoxTM) 1010, 시바가이거 코포레이션(Ciba Geigy Corporation) 공급) 및 133mg의 인 안정화제(이르가포스(IrgafosTM) 168, 시바가이거 코포레이션 공급)를 함유하는 톨루엔 용액 10밀리리터(mL)를 첨가하여 안정화시킨다. 중합 실행 사이에, 850g의 혼합 알칸을 반응기에 첨가하고, 반응기를 150℃로 가열하는 세척 주기를 수행한다. 이어서, 반응기를 새로운 중합 실행을 시작하기 직전에 가열된 용매를 비운다. 중합체는 최종 세트 포인트 140℃를 갖는 온도 경사 진공 오븐에서 12시간동안 건조시켜 회수한다.

[0061]

이어서, 중합체 특성화를 수행한다. 중합체의 용융 및 결정화 온도는 시차 주사 열량측정법(DSC 2910, TA Instruments, Inc.)으로 측정한다. 샘플은 먼저 실온에서 180℃로 10℃/분의 승온 속도로 가열한다. 이 온도에서 2 내지 4분 동안 정치시킨 후, 샘플을 10℃/분으로 -40℃로 냉각시키고, 2 내지 4분 동안 정치시킨 후, 160℃로 가열한다. 분자량 분포(Mw, Mn) 정보는 로보트 지원 희석 고온 겔 침투 크로마토그래프(Robotic-Assisted Dilution High-Temperature Gel Permeation Chromatograph; RAD-GPC) 상의 분석으로 결정한다. 중합체 샘플은 160℃에서 90분 동안 뚜껑을 덮은 바이알에서 교반하면서 300백만당 부(ppm)의 부틸화 하이드록시톨루엔(BHT)에 의해 안정화된 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB) 중에 30mg/mL의 농도로 용해시킨다. 이어서, 그들을 400마이크로리터

(μL) 분취량의 샘플을 주입하기 직전에 1mg/mL 로 희석시킨다. GPC는 150°C 에서 2.0mL/분 의 유속으로 두 개(2) POLYMER LABS™ PLgel™ $10\mu\text{m}$ 혼합된-B 컬럼(300mm x 10mm)을 사용한다. 샘플 검출은 농축 모드로 POLYMER CHAR™ IR4 검출기를 사용하여 수행한다. 협소한 폴리스티렌(PS) 표준의 종래의 교정을, 이 온도에서 명백한 단위를 1,2,3-트리클로로벤젠(TCB) 중의 PS 및 PE를 위한 공지된 마크-호윈크 계수(Mark-Houwink coefficient)를 사용하여 호모-폴리에틸렌(PE)으로 조정하면서, 사용한다. 절대 M_w 정보는 다분산도 지수(PDI) 정적 저각 광 산란 검출기를 사용하여 계산한다. 옥텐 도입을 결정하기 위해, 각 중합체 용액 $140\mu\text{L}$ 를 규소 웨이퍼 상에 침착시키고, TCB가 증발될 때까지 140°C 에서 가열하고, AUTOPRO™ 오토 샘플러가 장착된 7.1 버전 소프트웨어를 갖는 니콜렛 넥서스(Nicolet Nexus) 670 푸리에 변형 적외선(FTIR) 분광 장치를 사용하여 분석했다. 결과는 표 1에 제시한다.

[0062] 표 1: 중합 결과^a

표 1

[0063]

실시예 또는 비 교 실시 예	촉매			수율 (g)	효율 (중합체 g/금속 g)	M_w	M_w/M_n	옥텐 mol %
	#	μmol	금속					
비교실 시예 A	1	0.055	Hf	35.3	3,595,822	554,019	2.17	29.9
실시예 1	2	0.08	Hf	22.3	1,561,712	105,743	2.30	13.7
실시예 2	3	0.15	Hf	50.7	1,893,664	25,607	2.52	8.7
비교 실 시예 B	4	0.055	Hf	12	1,222,376	209,430	2.11	18.4
실시예 3	5	0.02	Hf	16.2	4,538,069	148,247	2.44	5.8
비교실 시예 C	6	0.03	Hf	17.7	3,305,507	692,532	2.69	4.0
실시예 4	7	0.02	Hf	11.9	3,333,520	339,431	2.19	1.2
비교 실 시예 D	8	0.01	Zr	28.7	31,461,019	198,051	2.90	0.0
실시예 5	9	0.02	Zr	28.8	15,785,320	42,020	3.22	2.2
실시예 6	10	0.06	Zr	40.7	7,435,909	21,870	3.18	4.2

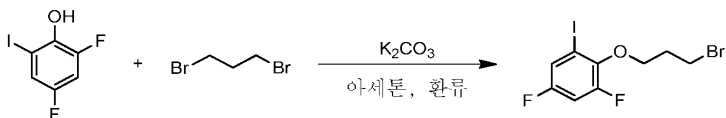
[0064] ^a 중합 조건: 2L 배치 반응기, 605mL의 이소파르(Isopar™)-E; 온도 = 140°C ; 300g의 1-옥텐; 에틸렌 압력 = 288psi; 촉매:활성화제 = 1:1.2; 활성화제: $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$; 1:10 MMAO; 반응 시간 10분.

[0065] 단일-할로젠화(촉매 2, 5 및 7) 또는 이중-할로젠화(촉매 3, 9 및 10)[오르토 위치(들)에서] 촉매의 사용을 통한 분자량의 감소는 또한 비할로젠화[오르토 위치(들)에서] 촉매(촉매 1, 4, 6 및 8)를 사용하여 제조된 공중합체와 비교하여 공중합체로의 옥텐 도입을 비례적으로 감소시킨다는 것이 주시된다. 또한, 불소원자에 의한 할로젠화는 이들 실시예에서 염소원자에 의한 할로젠화보다 더욱 효과적인 것으로 나타난다.

[0066] 실시예 7

[0067] 이 실시예 7은 샘플 촉매 제조를 예시한다. 당업자는 비슷하고 유사한 방법이 본 발명에 사용하기에 적합한 다른 촉매를 제조하기 위해 수행될 수 있다는 것을 이해한다. 각 생성물의 확인은 ^1H NMR 및 ^{19}F NMR로 수행한다.

[0068] (a) 단계 1: 2-(3-브로모프로폭시)-1,5-디플루오로-3-요오도벤젠의 제조

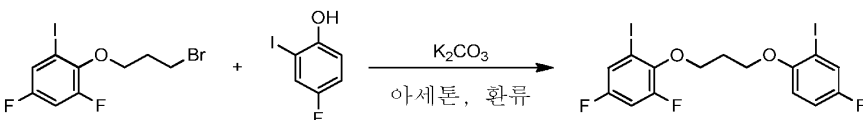


(반응 순서 1)

[0069]

[0070] 2-요오도-4,6-디플루오로페놀(10.00g, 38.28밀리몰(mmol))[WO/2012/027448에 따라 제조됨], 1,3-디브로모프로판(155g, 765mmol), 탄산칼륨(10.582g, 76.566mmol) 및 아세톤(250mL)의 혼합물을 1시간 동안 환류 가열한다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 농축시킨다. 잔사를 50/50 메틸렌 클로라이드/물 혼합물에 분배하고, 메틸렌 클로라이드로 추출시킨다. 합한 유기 상을 2N NaOH(300mL), 염수(300mL), 물(300mL)로 세척하고, MgSO₄로 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통해 여과하고 농축시킨다. 생성되는 오일을 헥산:에틸 아세테이트 구배를 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 12.5g(86.8%)의 생성물을 담황색 오일로서 수득한다. 본원에 사용된 바와 같이, "헥산"은 상업적으로 수득된 헥산 이성체의 혼합물을 지칭한다.

[0071] (b) 단계 2: 1,5-디플루오로-2-(3-(4-플루오로-2-요오도페녹시)프로폭시)-3-요오도벤젠의 제조

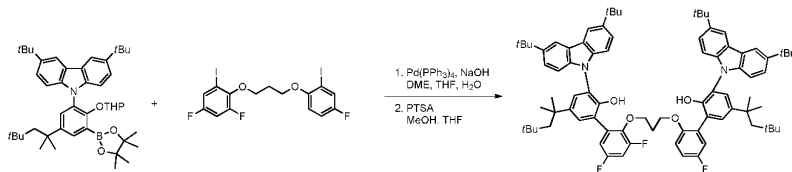


(반응 순서 2)

[0072]

[0073] 2-(3-브로모프로폭시)-1,5-디플루오로-3-요오도벤젠(4.00g, 10.6mmol), 2-요오도-4-플루오로페놀(2.525g, 10.61mmol)[WO/2012/027448에 따라 제조됨], 탄산칼륨(3.094g, 22.39mmol) 및 아세톤(80mL)의 혼합물을 환류 가열하고, 밤새 교반한다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 여과한다. 케이크를 아세톤으로 세척한다. 여액을 농축시켜 조악한 물질을 암갈색 오일로서 수득하고, 이를 헥산 중의 5% 에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 3.69g(65.1%)의 생성물을 무색 오일로서 수득한다.

[0074] (c) 단계 3: 3-(3,6-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-2'-((3'-(3,6-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-5-플루오로-2'-하이드록시-5'-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-일)옥시)프로폭시)-3',5'-디플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-올의 제조

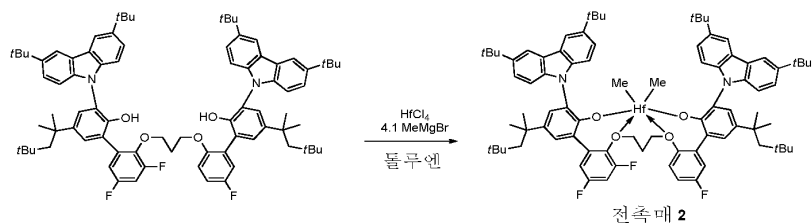


(반응 순서 3)

[0075]

[0076] 1,2-디메톡시에탄(69mL), 3,6-디-3급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-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-카바-졸(4.00g, 5.71mmol)[US2011/0282018에 따라 제조됨], 1,5-디플루오로-2-(3-(4-플루오로-2-요오도페녹시)프로폭시)-3-요오도벤젠(1.524g, 2.711mmol), 물(16mL) 중의 NaOH(0.6849g, 17.12mmol)의 용액 및 테트라하이드로푸란(THF)(40mL)의 혼합물을 질소(N₂)로 15 분 동안 퍼징한 후, Pd(PPh₃)₄(Ph = 페닐, 0.1318g, 0.1142mmol)를 첨가하고, 밤새 85℃로 가열한다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 농축시킨다. 잔사를 메틸렌 클로라이드(200mL)에 용해시키고, 염수(200mL)로 세척하고, 무수 MgSO₄로 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통해 여과시키고, 농축시켜 조악한 보호 리간드를 수득한다. 조악한 물질에 THF(50mL), 메탄올(MeOH, 50mL) 및 약 100mg의 *p*-톨루엔설폰산 일수화물(PTSA)을 첨가한다. 용액을 밤새 60℃로 가열한 다음, 냉각시키고 농축시킨다. 조악한 리간드에 메틸렌 클로라이드(200mL)를 첨가하고, 염수(200mL)로 세척하고, 무수 MgSO₄로 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통해 여과하고 농축시켜 갈색 결정성 분말을 수득한다. 고체를 메틸렌 클로라이드:헥산의 구배를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 1.77g(52.4%)의 생성물을 백색 고체로서 수득한다.

[0077] (d) 단계 4: 금속-리간드 착물의 형성



(반응 순서 4)

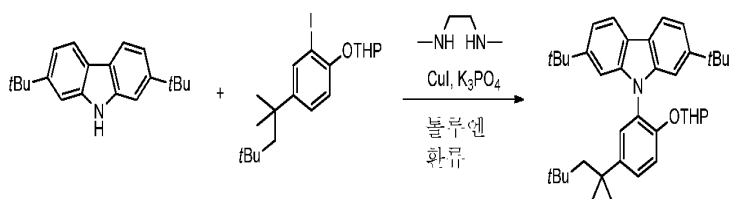
[0078]

[0079] 톨루엔(4mL)에 현탁된 HfCl_4 (0.117g, 0.37mmol) 및 리간드(0.4573g, 0.37mmol)의 혼합물에 디에틸 에테르 중의 3M MeMgBr (Me = 메틸, 0.52mL, 1.56mmol)를 첨가한다. 실온에서 1시간 동안 교반한 후, 헥산(10mL)을 첨가하고, 현탁액을 여과시켜 무색 용액을 수득한다. 용매를 감압하에 제거하여 0.4125g(77.4%)의 생성물 금속-리간드 착물을 수득한다.

[0080] 실시예 8

[0081] 촉매 4는 다음과 같이 제조한다:

[0082] (a) 단계 1: 2,7-디-3-급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-2H-피란-2-일)옥시)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페닐)-9H-카바졸의 제조

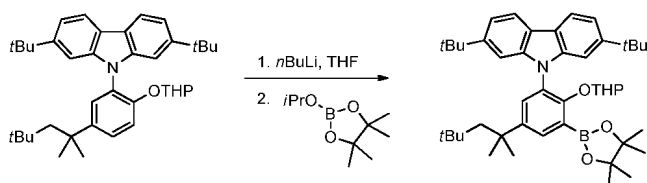


(반응 순서 5)

[0083]

[0084] 2-(2-요오도-4-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)페녹시)테트라하이드로-2H-피란(21.74g, 52.22mmol)[WO/2012/027448에 따라서 제조됨], 2,7-디-3-급-부틸카바졸(8.03g, 28.73mmol)[문헌(참조: *Synthesis* **1979**, 49-50)(여기서, 전체 인용 필요)에 따라 제조됨], K_3PO_4 (23.40g, 110.24mmol), 무수 CuI (0.22g, 1.16mmol), 무수 톨루엔(85mL) 및 N,N'-디메틸에틸렌디아민(0.45mL, 4.18mmol)의 혼합물을 125°C로 가열한다. 24시간 후, 무수 톨루엔(0.9mL) 중의 추가의 무수 CuI (0.2g, 1.05mmol) 슬러리 및 N,N'-디메틸에틸렌디아민(0.45mL, 4.18mmol)을 첨가하고, 125°C에서 추가의 72시간 동안 계속 교반한다. 96시간 후, 반응물을 실온으로 냉각시키고, 작은 실리카 플러그를 통해 여과하고, THF로 세척하고, 농축시켜 조악한 생성물을 암갈색 오일로서 수득한다. 조악한 물질을 뜨거운 헥산(50mL)으로부터 결정화하여 13.48g(90.9%)의 생성물을 회백색 분말로서 수득한다.

[0085] (b) 단계 2: 2,7-디-3-급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-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-카바졸의 제조



(반응 순서 6)

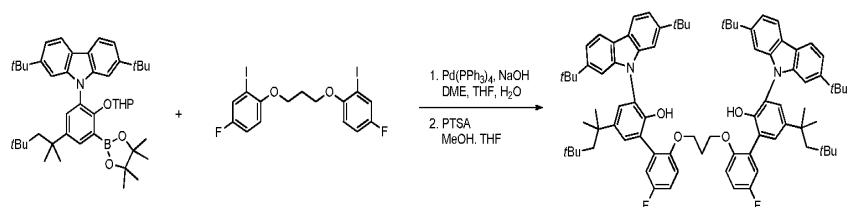
[0086]

[0087] N_2 대기하에 2,7-디-3-급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-2H-피란-2-일)옥시)-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-페닐)-9H-카바졸(7.70g, 13.56mmol) 및 무수 THF(90mL)의 용액을 0 내지 10°C(빙수욕)로 냉각시키고, 헥산(14.0mL, 35.0mmol) 중의 2.5molar(M) $n\text{-BuLi}$ (Bu = 부틸)를 서서히 첨가한다. 4시간 후에, 2-이소-프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(7.0mL, 34.3mmol)을 서서히 첨가한다. 반응물을 실온으로 가온시키기 전에 혼합물

을 1시간 동안 0 내지 10℃에서 교반한 다음, 추가로 18시간 동안 교반한다. 반응 혼합물에 차거운 포화된 수성 중탄산나트륨(75mL)을 첨가한 다음, 혼합물을 메틸렌 클로라이드 4개의 50mL 분량으로 추출한다. 합한 유기 상을 차거운 포화된 수성 중탄산나트륨(200mL), 염수(200mL)로 세척하고, 무수 MgSO₄로 건조시키고, 여과하고 농축시켜 조악한 물질을 금색 발포체로서 수득한다. 이 조악한 물질을 아세토니트릴(75mL)에서 슬러리화하고, 1시간 동안 실온에서 정치시킨다. 고체를 단리시키고, 소량의 차거운 아세토니트릴로 세척하고, 고진공하에 건조시켜 8.12g(86.3%)의 생성물을 백색 분말로서 수득한다.

[0088]

(c) 단계 3: 6',6''-(프로판-1,3-디일비스(옥시))비스(3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3'-플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-올)의 제조



(반응 순서 7)

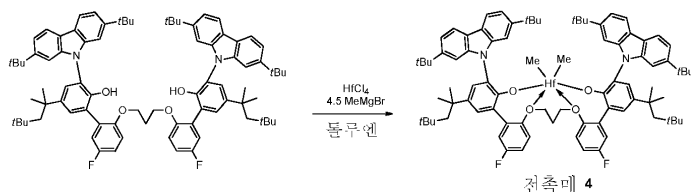
[0089]

[0090]

2,7-디-3급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-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-카바졸(4.00g, 5.24mmol, 고성능 액체 크로마토그래피 HPLC에 의한 90.9% 순도에 기초하여 조정됨), 1,2-디메톡시에탄(65mL), 물(19mL) 중의 NaOH의 용액(0.67g, 17.25mmol), THF(22mL) 및 1,3-비스(4-플루오로-2-요오도페녹시)프로판(1.28g, 2.49mmol)[WO/2012/027448에 따라 제조됨]의 혼합물을 약 15분 동안 N₂로 퍼징한다. 이어서, Pd(PPh₃)₄(202 mg, 0.18mmol)를 첨가하고, 환류 가열한다. 48시간 후, 혼합물을 실온으로 냉각시킨다. 침전물을 단리시키고, 고진공하에 약 1시간 동안 건조시켜 조악한 보호 리간드를 수득한다. 조악한 물질을 THF(100mL) 및 MeOH(100mL)의 혼합물에 용해시킨 다음, 60℃로 가열한다. 용액이 산성이 될 때까지(pH 지를 통해 측정함) PTSA를 용액에 첨가한 다음, 이를 60℃에서 8시간 동안 교반한 다음, 냉각시킨다. 침전물을 진공 여과로 단리시키고, 차거운 아세토니트릴(25mL)로 세척하고, 건조시켜 약 1g의 리간드를 수득한다. 그 동안, 여액은 침전물을 전개시키고, 이를 단리시키고, 고진공하에 건조시켜 약 1g의 추가 리간드를 수득한다. 크립을 클로로포름(50mL)을 사용하여 배합하고, 농축시켜 2.37g(77.6%)의 리간드를 백색 분말로서 수득한다.

[0091]

(d) 단계 4: 금속-리간드 착물의 형성



(반응 순서 8)

[0092]

[0093]

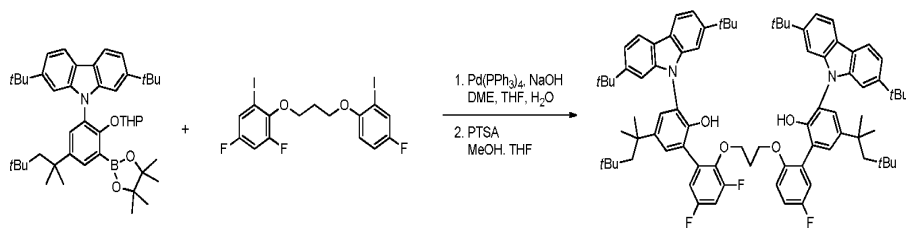
리간드(0.545g, 0.44mmol) 및 HfCl₄(0.142g, 0.44mmol)의 차거운(-30℃) 톨루엔 용액(40mL)에 디에틸 에테르 중의 3M MeMgBr(0.64mL, 1.92mmol)을 첨가한다. 2시간 동안 교반 후, 블랙 현탁액을 매체 유리 프리트를 사용하여 여과하여 무색 용액을 수득한다. 용매를 감압하에 제거하여 0.589g(92.5%)의 생성물을 수득한다.

[0094]

실시예 9

[0095]

(a) 단계 1: 3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-2'-(3-((3'-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-5-플루오로-2'-하이드록시-5'-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-일)옥시)프로폭시)-3',5'-디플루오로-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-올의 제조



(반응 순서 9)

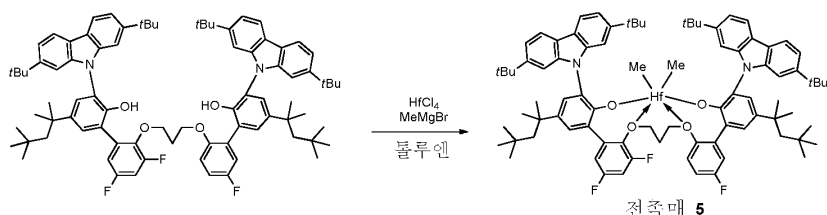
[0096]

[0097]

1,2-디메톡시에탄(69mL), 2,7-디-3급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-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-카바졸(4.00g, 5.708mmol), 1,5-디플루오로-2-(3-(4-플루오로-2-요오도페녹시)프로폭시)-3-요오도벤젠(1.524g, 2.711mmol), 물(16mL) 중의 NaOH의 용액(0.6849g, 17.12mmol) 및 THF(40mL)의 혼합물을 N₂로 15분 동안 퍼징한 다음, Pd(PPh₃)₄(0.1318g, 0.1142mmol)를 첨가하고, 밤새 85℃로 가열한 다음, 냉각시킨다. 잔사에 메틸렌 클로라이드(200mL)를 첨가한 다음, 이를 염수(200mL)로 세척하고, 무수 MgSO₄로 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통해 여과하고, 농축시켜 조악한 보호 리간드를 수득한다. 조악한 물질에 THF(50mL), MeOH(50mL)를 첨가하고, 약 100mg의 PTSA를 pH 지에 의해 산성 용액일 때까지 첨가한다. 용액을 밤새 60℃로 가열한 다음, 냉각시키고 농축시킨다. 조악한 혼합물에 메틸렌 클로라이드(200mL)를 첨가하고, 이를 염수(200mL)로 세척하고, 무수 MgSO₄로 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통해 여과하고, 농축시켜 갈색 결정성 분말을 수득한다. 조악한 물질을 메틸렌 클로라이드:헥산 구배로 용출시키면서 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 2.63g(81.2%)의 리간드를 백색 고체로서 수득한다.

[0098]

(b) 단계 2: 금속-리간드 착물의 형성



(반응 순서 10)

[0099]

[0100]

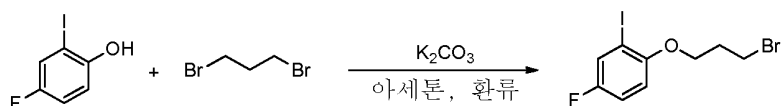
톨루엔(20mL) 중의 HfCl₄의 차거운(-25℃) 슬러리(0.1038g, 0.3241mmol)에 디에틸 에테르 중의 3.0M MeMgBr(0.45mL, 1.35mmol)을 첨가하고, 2분 동안 격렬하게 진탕시킨다. 혼합물에 리간드(0.4022g, 0.3229mmol)를 세정하기 위한 톨루엔(3.0mL)을 사용하여 고체로서 첨가한다. 갈색 혼합물을 2시간 동안 실온에서 교반시킨 다음, 헥산(20mL)을 첨가하고, 혼합물을 여과시킨다. 여액, 무색 용액을 고진공하에 농축시킨다. 고체에 헥산(10mL)을 첨가하고, 약 10분 동안 교반시킨다. 회백색 고체를 여과 수집하고, 고진공하에 건조시켜 0.4112g(87.7%)의 생성물을 수득한다.

[0101]

실시예 10

[0102]

(a) 단계 1: 1-(3-브로모프로폭시)-4-플루오로-2-요오도벤젠의 제조



(반응 순서 11)

[0103]

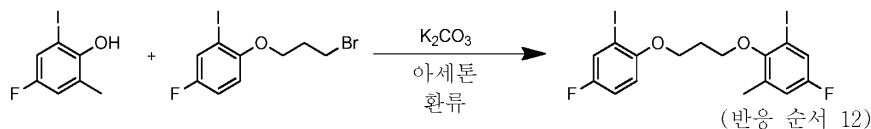
[0104]

4-플루오로-2-요오도페놀(7.0020g, 29.420mmol), 탄산칼륨(8.2954g, 60.020mmol), 1,3-디브로모프로판(59.00mL, 581.262mmol) 및 아세톤(200mL)의 혼합물을 교반시키고, 밤새 환류시킨다. 16.5시간 후, 반응물을 실온으로 냉각시키고, 진공 여과로 여과시킨다. 고체를 아세톤(2 x 20mL)으로 세척하고, 또한 여과시킨다. 여액을 농축시키고, 잔류하는 황색 용액을 진공하에 증류시켜 잔류하는 1,3-디브로모프로판을 제거한다. 조악한 갈색 오일을 소량의 헥산에 용해시키고, 헥산 중의 0 내지 5% 에틸 아세테이트의 구배를 사용하여 컬럼 크로마토

그래피로 정제하여 8.99g(85.1%)의 생성물을 황색 오일로서 수득한다.

[0105]

(b) 단계 2: 5-플루오로-2-(3-(4-플루오로-2-요오도페녹시)프로폭시)-1-요오도-3-메틸벤젠의 제조



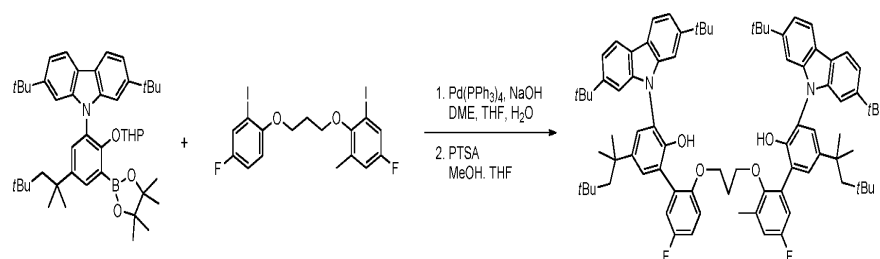
[0106]

[0107]

1-(3-브로모프로폭시)-4-플루오로-2-요오도벤젠(8.9856g, 25.032mmol), 4-플루오로-2-요오도-6-메틸페놀(6.3096g, 25.036mmol), 탄산칼륨(7.400g, 53.542mmol) 및 아세톤(165mL)의 혼합물을 교반하고, 밤새 환류시킨다. 16시간 후, 반응물을 실온으로 냉각시키고, 진공 여과로 여과시킨다. 고체를 아세톤(2 x 20mL)으로 세척하고, 또한 여과시킨다. 여액을 농축시켜 조악한 생성물을 암갈색 오일로서 수득한다. 오일을 소량의 헥산에 용해시키고, 헥산 중의 0 내지 5% 에틸 아세테이트의 구배를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 11.55g(87.1%)의 생성물을 황색 고체로서 수득한다.

[0108]

(c) 단계 3: 3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-2'-((3'-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-5-플루오로-2'-하이드록시-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



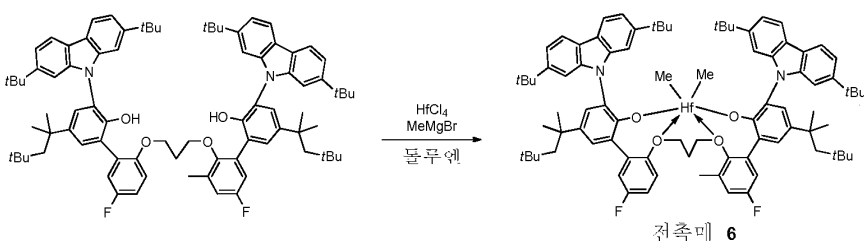
[0109]

[0110]

2,7-디-3급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-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-카바졸(9.4182g, 13.575mmol), 1,2-DME(170mL), 물(49mL) 중의 NaOH 용액(1.8145g, 45.438mmol), THF(57mL), 및 5-플루오로-2-(3-(4-플루오로-2-요오도페녹시)프로폭시)-1-요오도-3-메틸벤젠(3.4233g, 6.458mmol)의 혼합물을 교반시키고, N₂로 약 15분 동안 퍼징한 다음, Pd(PPh₃)₄(0.5432g, 0.470mmol)를 첨가한다. 혼합물을 19시간 동안 환류 가열하고, 실온으로 냉각시킨다. 상을 분리하고, 유기 상을 무수 MgSO₄로 건조시키고, 여과하고 농축시켜 발포성 황금 오렌지색 고체를 조악한 보호 리간드로서 수득한다. 조악한 물질을 THF(250mL) 및 MeOH(250mL)의 혼합물에 용해시킨 다음, 60℃로 가열한다. 용액에 PTSA(3.0380g, 15.971mmol)를 용액이 산성으로 될 때까지 첨가한다. 반응물을 60℃에서 밤새 교반한 다음, 실온으로 냉각시키고, 농축시켜 갈색 점착성 고체를 수득한다. 조악한 생성물은 클로로포름에 용해시키고, 실리카 겔을 첨가한다. 슬러리를 농축시켜 무수 분말 혼합물을 수득하고, 이를 헥산 중의 2 내지 5% 에틸 아세테이트의 구배를 사용하여 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물을 담황색 결정성 고체로서 수득한다. 에틸 아세테이트의 흔적을 제거하기 위해, 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 농축시켜 담황색 결정성 고체를 수득한다(2회 반복). 고체를 고진공하에 건조시켜 6.17g(77.0%)을 수득한다.

[0111]

(d) 단계 3: 금속-리간드 착물의 형성

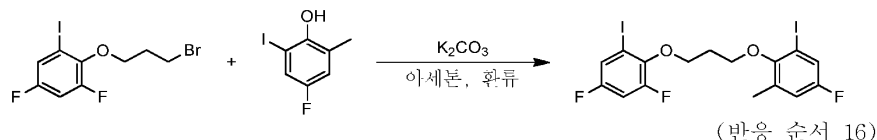


[0112]

[0113] HfCl_4 (0.1033g, 0.3225mmol) 및 톨루엔(20mL)의 차가운(-25°C) 슬러리에 디에틸 에테르 중의 3.0M MeMgBr (0.45mL, 1.35mmol)을 첨가하고, 2분 동안 격렬하게 진탕시킨다. 혼합물에 리간드(0.4000g, 0.3221mmol)를 고체로서 첨가하고, 톨루엔(2.0mL)으로 세정한다. 1.5시간 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 프리트 매체 편셀을 사용하여 여과한다. 케이크를 톨루엔 두 개의 10mL 분량으로 세척한다. 무색 여액에 헥산(5mL)을 첨가하고, 진공하에 농축시켜 백색 고체를 수득한다. 고체에 톨루엔(30mL)을 첨가하고, 거의 모든 고체가 용액으로 될 때까지 교반한다. 이어서, 헥산(25mL)을 첨가한다. 혼탁한 황색 용액을 여과하고(시린지 필터), 고진공하에 농축시켜 0.4317g의 생성물을 황갈색 고체로서 수득한다.

[0114] 실시예 11

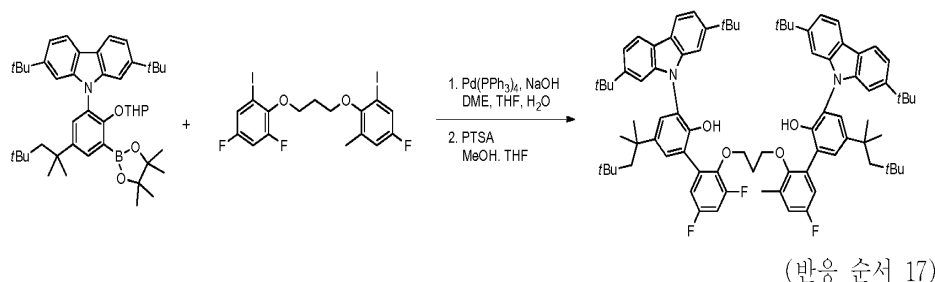
[0115] (a) 단계 1: 2-(3-(2,4-디플루오로-6-요오도페녹시)프로폭시)-5-플루오로-1-요오도-3-메틸벤젠의 제조



[0116]

[0117] 2-(3-(브로모프로폭시)-1,5-디플루오로-3-요오도벤젠(4.00g, 10.61mmol), 4-플루오로-2-요오도-6-메틸페놀(2.674g, 10.61mmol)[US2011/0282018에 따라 제조됨], 탄산칼륨(3.094g, 22.39mmol) 및 아세톤(80mL)의 혼합물을 환류 가열하고, 밤새 교반한다. 반응물을 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 고체를 아세톤으로 세척하고, 농축시켜 암갈색 오일을 수득한다. 오일을 아세토니트릴과 혼합하고, 냉동고 내에서 결정화한다. 여과 후, 갈색 고체를 진공 건조시켜 4.47g(76.9%)의 생성물을 수득한다.

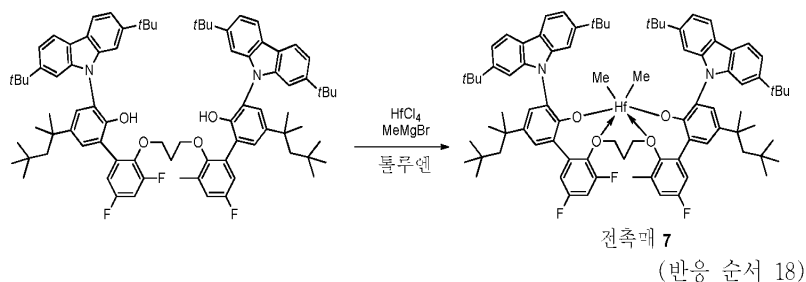
[0118] (b) 단계 2: 3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-2'-((3'-((2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-3,5-디플루오로-2'-하이드록시-5'-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-일)옥시)프로폭시)-5'-플루오로-3'-메틸-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-올의 제조



[0119]

[0120] 1,2-디메톡시에탄(60mL)의 혼합물에 2,7-디-3급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-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-카바졸(3.50g, 4.69mmol), 2-(3-(2,4-디플루오로-6-요오도페녹시)프로폭시)-5-플루오로-1-요오도-3-메틸벤젠(1.246g, 2.228mmol), 물(14mL) 중의 NaOH의 용액(0.563g, 14.08mmol) 및 THF(35mL)를 첨가하고, N_2 로 15분 동안 퍼징한 다음, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.1083g, 0.0983mmol)를 첨가하고, 밤새 85°C 로 가열한다. 혼합물을 냉각시키고, 메틸렌 클로라이드(200mL)를 첨가한 다음, 염수(200mL)로 세척하고, 무수 MgSO_4 로 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통해 여과하고, 농축시켜 조악한 보호 리간드를 수득한다. 조악한 물질에 용액이 pH 지에 의해 산성일 때까지 THF(50mL), MeOH(50mL) 및 약 100mg의 PTSA를 첨가한다. 용액을 밤새 60°C 로 가열한 다음, 냉각시키고 농축시킨다. 이어서, 조악한 물질에 메틸렌 클로라이드(200mL)를 첨가하고, 염수(200mL)로 세척하고, 무수 MgSO_4 로 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통해 여과시키고 농축시켜 갈색 결정성 분말을 수득한다. 고체를 제1 컬럼의 경우 헥산:에틸 아세테이트의 구배 및 제2 컬럼의 경우 메틸렌 클로라이드:헥산의 구배를 사용하는 두 개의 플래시 컬럼 크로마토그래피 용출로 정제하여 1.42g(50.6%)의 리간드를 백색 결정으로서 수득한다.

[0121] (c) 단계 3: 금속-리간드 착물의 형성



[0122]

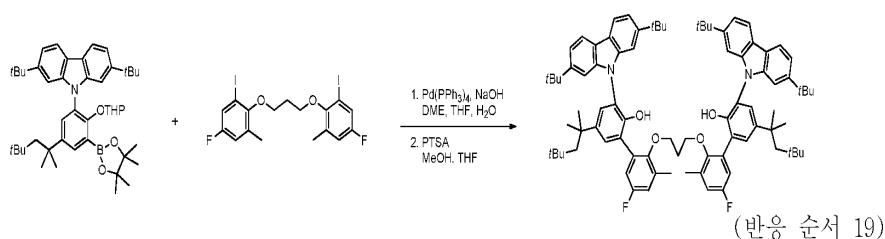
[0123] HfCl_4 (0.1031g, 0.3219mmol) 및 톨루엔(20mL)의 차가운(-25°C) 슬러리에 디에틸 에테르 중 3.0M MeMgBr (0.45mL, 1.35mmol)을 첨가한다. 혼합물을 2분 동안 격렬하게 진탕시키고, 리간드(0.4012g, 0.3185mmol)를 고체로서 첨가하고, 톨루엔(3.0mL)으로 세정한다. 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한다. 황색 혼합물에 hexanes의 혼합물(20mL)을 첨가하고, 여과한다. 여액, 무색 용액을 고진공하에 농축시킨다. 고체에 hexanes의 혼합물(10mL)을 첨가하고, 약 10분 동안 교반시킨다. 고체를 여과 수집하고, 건조시켜 목적하는 생성물 및 불충분한 알킬화에 기여하는 최소 성분의 혼합물을 수득한다. 여액을 농축시키고, 고체와 재배합한다. 혼합물을 톨루엔(15mL)에 용해시키고, 3.0M MeMgBr (0.10mL, 0.30mmol)을 첨가한다. 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 여과하고 농축시킨다. 갈색 고체를 톨루엔(15mL)에 용해시키고, hexanes를 첨가한다(25mL). 혼탁한 용액을 여과하고 농축시켜 황갈색 고체를 수득한다. 고체에 hexanes의 혼합물(30mL)을 첨가하고, 1시간 동안 격렬하게 진탕시킨다. 백색 고체를 수집하고, 고진공하에 건조시켜 0.2228g(47.7%)의 생성물을 수득한다.

[0124]

실시예 12

[0125]

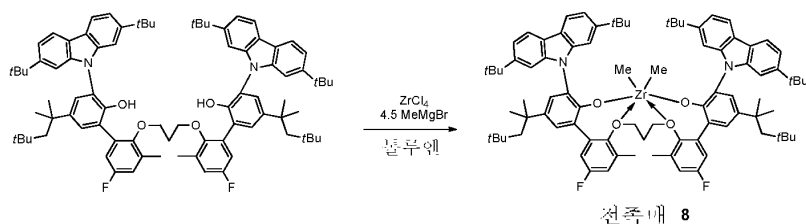
(a) 단계 1: 2',2''-(프로판-1,3-디일비스(옥시))비스(3-(2,7-디-3급-부틸-9H-카바졸-9-일)-5'-플루오로-3'-메틸-5-(2,4,4-트리메틸펜탄-2-일)-[1,1'-비페닐]-2-올)의 제조



[0126]

[0127] 2,7-디-3급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-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-카바졸(7.52g, 9.89mmol, HPLC에 의한 순도 91.2%에 기초하여 조정됨), 1,2-디메톡시에탄(120mL), 물(35mL) 중의 NaOH 용액(1.30g, 32.5mmol), THF(60mL) 및 1,3-비스(4-플루오로-2-요오도-6-메틸페녹시)프로판(2.56g, 4.70mmol)[US 2011/0282018에 따라 제조됨]의 혼합물을 N_2 로 약 15분 동안 퍼징하고, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (303mg, 0.26mmol)를 첨가한다. 혼합물을 48시간 동안 환류 가열한 다음, 실온으로 냉각시킨다. 냉각되면, 침전물이 형성되고, 이를 단리시키고, 고진공하에 1시간 동안 건조시켜 6.10g의 조악한 보호리간드를 수득한다. 조악한 물질에 1:1 MeOH/THF의 혼합물(200mL) 및 약 100mg의 PTSA를 첨가한다. 용액을 60°C 에서 8시간 동안 가열한 다음, 냉각시키고 농축시킨다. 잔사에 메틸렌 클로라이드(250mL)를 첨가하고, 염수(250mL)로 세척하고, 무수 MgSO_4 로 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통해 여과시킨 다음, 농축시켜 4.92g의 조악한 리간드를 수득한다. 이 조악한 물질은 hexanes 중의 2% 에틸 아세테이트로 용출시키는 플래시 크로마토그래피로 정제하여 4.23g(71.7%)의 생성물을 백색 분말로서 수득한다.

[0128] (b) 단계 2: 금속-리간드 착물의 형성



(반응 순서 20)

[0129]

[0130]

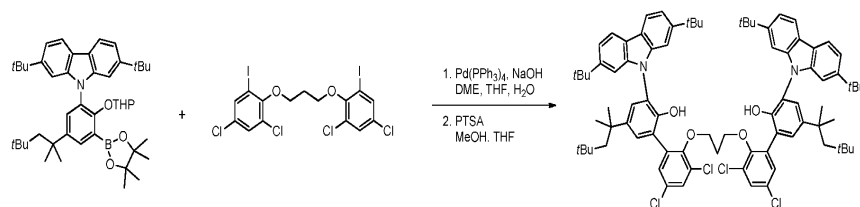
리간드 및 $ZrCl_4$ 의 차거운($-30^\circ C$) 톨루엔 용액(30mL)에 디에틸 에테르 중의 3M MeMgBr(4.1mL, 12.3mmol)을 첨가한다. 밤새 교반 후, 블랙 현탁액을 매체 유리 프리트를 사용하여 여과하여 무색 용액을 수득한다. 용매를 감압하에 제거하여 0.456g(61.7%)의 생성물을 백색 고체로서 수득한다.

[0131]

실시예 13

[0132]

(a) 단계 1: 리간드의 제조



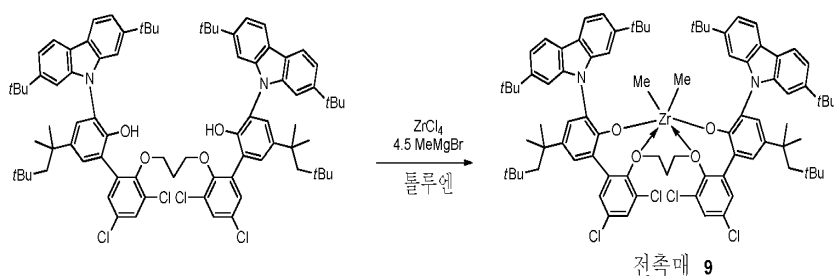
[0133]

[0134]

2,7-디-3급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-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-카바졸(3.50g, 5.16mmol), 1,2-디메톡시에탄(200mL), 물(60mL) 중의 NaOH의 용액(0.62g, 15.47mmol), THF(60mL) 및 1,3-비스(2,4-디클로로-6-요오도페녹시)프로판(1.51g, 2.45mmol)[US 2011/0282018에 따라 제조됨]의 혼합물을 약 15분 동안 N_2 로 퍼징하고, $Pd(PPh_3)_4$ (0.12g, 0.10mmol)를 첨가한다. 혼합물을 48시간 동안 환류 가열한 다음, 냉각시키고 농축시킨다. 잔사에 메틸렌 클로라이드(200mL)를 첨가하고, 염수(200mL)로 세척하고, 무수 $MgSO_4$ 로 건조시키고, 실리카의 패드를 통해 여과시키고 농축시켜 조악한 보호 리간드를 수득한다. 조악한 물질을 THF(100mL) 및 MeOH(100mL)의 혼합물에 용해시키고, $60^\circ C$ 로 가열하고, PTSA를 용액이 산성으로 될 때까지(pH 지) 첨가한다. 혼합물을 $60^\circ C$ 에서 8시간 동안 교반한 다음, 실온으로 냉각시키고 농축시킨다. 잔사에 메틸렌 클로라이드(200mL)를 첨가하고, 염수(200mL)로 세척하고, 무수 $MgSO_4$ 로 건조시키고, 실리카 겔의 패드를 통해 여과하고 농축시켜 조악한 리간드를 수득한다. 조악한 물질을 헥산 중의 40% 메틸렌 클로라이드로 용출시키는 플래시 크로마토그래피를 통해 정제시켜 2.57g(78.9%)의 리간드를 백색 분말로서 수득한다.

[0135]

(b) 단계 2: 금속-리간드 착물의 형성



(반응 순서 22)

[0136]

[0137]

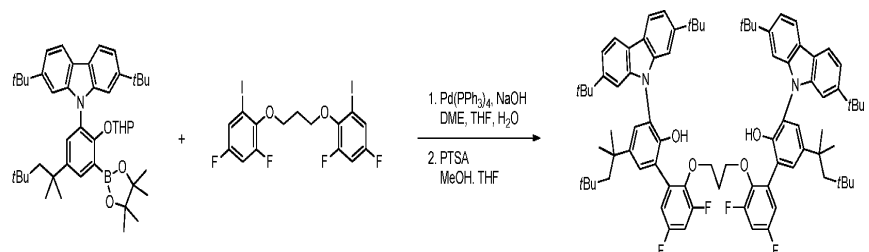
$ZrCl_4$ (0.105g, 0.45mmol)를 함유하는 차거운 톨루엔(20mL)에 디에틸 에테르 중의 3.0M MeMgBr(0.63mL, 1.90mmol)을 첨가한다. 3분 동안 교반한 후, 리간드(0.60g, 0.45mmol)를 고체로서 첨가한다. 2시간 동안 교반한

후, 헥산(20mL)을 첨가하고, 블랙 현탁액을 여과시킨다. 용매를 감압하에 제거하여 회백색 고체를 수득한다. 이 고체에 헥산(20mL)을 첨가하고, 10분 동안 교반한다. 생성물을 프릿 상에서 수집하고, 헥산(5mL)으로 세척하고, 감압하에 건조시켜 백색 고체(0.5032g, 77%)를 수득한다.

[0138] 실시예 14

[0139] 촉매 9의 플루오로 유사체의 제조:

[0140] (a) 단계 1: 리간드의 제조

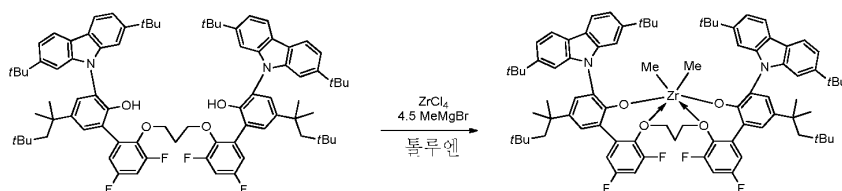


(반응 순서 23)

[0141]

[0142] 1,2-디메톡시에탄(50mL), 2,7-디-3급-부틸-9-(2-((테트라하이드로-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-카바졸(3.068g, 4.17mmol), 1,3-비스(2,4-디플루오로-6-요오도페녹시)프로판(1.05g, 1.98mmol)[US 2011/0282018에 따라 제조됨], 물(14mL) 중의 NaOH 용액(0.56g, 14.0mmol) 및 THF(14mL)의 혼합물을 약 15분 동안 N₂로 퍼징한 다음, Pd(PPh₃)₄(145mg, 0.13mmol)를 첨가한다. 반응 혼합물을 36시간 동안 85℃로 가열한 다음, 냉각시킨다. 냉각되면, 침전물이 형성되고, 이를 단리시키고 고진공하에 2시간 동안 건조시켜 조악한 보호 리간드를 생성한다. 조악한 물질에 THF:MeOH의 1:1 혼합물(50mL) 및 약 100mg의 PTSA를 첨가한다. 용액을 8시간 동안 60℃로 가열한 다음, 냉각시키고 농축시킨다. 잔사에 메틸렌 클로라이드(200mL)를 첨가하고, 염수(200mL)로 세척하고, 무수 MgSO₄로 건조시키고 실리카 겔의 패드를 통해 여과시키고 농축시킨다. 잔사를 헥산에 용해시키고, 헥산 중의 2 내지 5% 에틸 아세테이트의 구배를 사용하여 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 1.80g(72.0%)의 생성물을 백색 분말로서 수득한다.

[0143] (b) 단계 2: 금속-리간드 착물의 형성



전촉매 10

(반응 순서 24)

[0144]

[0145] ZrCl₄(0.055g, 0.24mmol)를 함유하는 차거운 톨루엔(30mL)에 디에틸 에테르 중의 3.0M MeMgBr(0.33mL, 1.0mmol)을 첨가한다. 5분 동안 교반한 후, 리간드(0.300g, 0.24mmol)를 고체로서 첨가한다. 1시간 동안 교반한 후, 헥산의 양(15mL)을 첨가하고, 블랙 현탁액을 여과시킨다. 용매를 감압하에 제거하여 0.312g(85.6%)의 생성물을 백색 고체로서 수득한다.