



(72) 발명자

**프로에스, 로버트, 디., 주니어**

미국 48640 미시간주 미들랜드 이. 올슨 로드 200

**웬젤, 티모시, 티.**

미국 48642 미시간주 미들랜드 엔. 제퍼슨 로드  
6909

**콜터, 조세프, 엔., 3세**

미국 77450 텍사스주 캐티 블랙 캐년 드라이브  
20211

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (a) 각각의 사전-촉매(pre-catalyst) 분자가 다른 모든 사전-촉매 분자와 본질적으로 동일한 것인, 적어도 하나의 금속-아릴 또는 금속-히드로카르빌 결합을 포함하는 적어도 1종의 적합한 사전-촉매를 선택하는 단계;
- (b) 에틸렌, 적어도 1종의  $\alpha$ -올레핀, 및 상기 적합한 사전-촉매를 접촉시키는 단계;
- (c) 사전-촉매를 활성화하기에 충분한 에틸렌:알파-올레핀 농도비를 선택하는 단계, 및
- (d) 연속식 반응 중합 조건하에서 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머(interpolymer) 조성물을 형성하는 단계; 그리고, 임의로는,
- (e) 2종 이상의 단량체 n의 몰 분율( $f$ )에 의해 결정되는 인터폴리머의 분자량 분할(split)을, 단량체 m의 몰 분율이 하기:

$$f_m = \frac{[\text{단량체 } m]}{\sum_{i=1}^n [\text{단량체 } i]}$$

로서 정의되도록 선택하는 단계를 포함하여, 제어된 이봉(bimodal) 또는 다봉(multi-modal) 분자량 분포를 갖는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물을 제공하는, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물의 제조시 분자량 분포의 제어 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 사전-촉매가 한 세트의 조건 하에서 활성화되고, 인터폴리머는 다른 세트의 조건 하에 중합되는 방법.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서, 사전-촉매는 인터폴리머 중합 동안의 단량체 비와는 상이한 초기 단량체 비로 활성화되는 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 리간드를 포함하는 사전-촉매를 이용하고 촉매 켄칭(quench)을 통해 반응 조건을 종결하는 것을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 올레핀이 부착된 리간드 단편이 촉매 켄데이트(quenchate)로부터 검출될 수 있는 것인 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 상기 반응 조건은 사전-촉매와는 상이한 1종 이상의 다른 촉매를 포함하는 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 사전-촉매와는 상이한 촉매 중 하나는 아연인 방법.

**청구항 8**

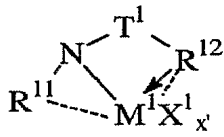
제 1 항에 있어서, 상기 반응 조건은 적어도 1종의 셔틀링(shuttling) 작용제를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서, 셔틀링 작용제는 디에틸 아연인 방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서, 적합한 사전-촉매는, 적합한 공-촉매와 접촉되어 있는 하기 화학식에 상응하는 히드로카르빌아민 치환된 헤테로아틸 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.



[식 중:

R<sup>11</sup>은 수소를 세지 않고 1 내지 30개의 원자를 함유하는 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 시클로헤테로알킬, 아틸, 및 이의 비활성 치환된 유도체 또는 이의 2가(divalent) 유도체에서 선택되고;

T<sup>1</sup>은 수소 이외에 1 내지 41개의 원자, 바람직하게는 수소 이외에 1 내지 20개의 원자, 가장 바람직하게는 모노- 또는 디- C<sub>1-20</sub> 히드로카르빌 치환된 메틸렌 또는 실란기의 2가 다리연결 기이고;

R<sup>12</sup>는 루이스 염기 관능기를 함유하는 C<sub>5-20</sub> 헤테로아틸기, 특히 피리딘-2-일- 또는 치환된 피리딘-2-일 기 또는 이의 2가 유도체이고;

M<sup>1</sup>은 하프늄 또는 다른 4족 금속을 포함하고;

X<sup>1</sup>은 음이온성, 중성 또는 2음이온성 리간드 기이고;

x'은 상기 X<sup>1</sup> 기의 수를 나타내는 0 내지 5의 숫자이고;

결합, 임의적 결합 및 전자 공여 상호작용은 각각 선, 점선 및 화살표, 또는 이들의 혼합으로 표시됨].

**청구항 11**

제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머 조성물이 단일 중합 반응기에서 제조되는 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머 조성물이 N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도(2-이소프로필페닐)(α-나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸을 사용하여 제조되는 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머 조성물의 저-분자량 부분이 상기 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머 조성물의 고-분자량 부분보다 높은 밀도를 갖는 방법.

**청구항 14**

제 1 항의 방법의 생성물.

**청구항 15**

약 ((사전-촉매의 아틸 또는 히드로카르빌-리간드의 분자량) + 28 + 14 \* X)(식중, X는 0 내지 10의 정수를 나타냄)과 동등한 그램 분자량을 갖는 1종 이상의 분자 및 다봉 분자량 분포를 갖는 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머 조성물을 포함하는 조성물.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서, 인터폴리머를 염화메틸렌으로 추출하고, 에탄올을 첨가하고, 디켄팅(decanting)하고, 질량 분석법과 조합된 가스 크로마토그래피로써 디켄테이트(decantate)를 분석함으로써 분자가 관찰되어지는 인터폴

리머.

**청구항 17**

(1) 각각의 사전-촉매 분자가 다른 모든 사전-촉매 분자와 본질적으로 동일한 것인, 적어도 하나의 금속-아릴 또는 금속-히드록카르빌 결합을 포함하는 적어도 1종의 적합한 사전-촉매를 선택하는 단계;

(2) 에틸렌, α-올레핀, 및 상기 적합한 사전-촉매를 접촉시키는 단계; 및

(3) 사전-촉매를 활성화하고 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머를 형성하기에 충분한 에틸렌:알파-올레핀 농도비를 선택하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는,

(a) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn, 적어도 하나의 용점 Tm(°C), 및 밀도 d(g/cm³)를 가지며, 여기서 Tm 및 d의 수치는 하기 관계:

$$T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2 \text{에 상응하거나; 또는}$$

(b) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn을 가지고, 용융열 ΔH(J/g), 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF 피크 사이의 온도 차이로서 정의되는 델타량 ΔT(°C)에 있어, ΔT 및 ΔH의 수치는 하기 관계:

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81 \text{ (0 초과 내지 130 J/g 이하의 } \Delta H \text{의 경우),}$$

$\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$  (130 J/g 초과인 ΔH의 경우)를 가짐을 특징으로 하거나 (여기서 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 결정되며, 중합체의 5% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 갖는다면, CRYSTAF 온도는 30°C 임); 또는

(c) 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 압축-성형 필름을 사용하여 측정된 300% 변형률 및 1 주기에서의 탄성 회복 Re(%) 및 밀도 d(g/cm³)를 가지며, 여기서 Re 및 d의 수치는, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머가 가교된 상을 실질적으로 갖지 않는 경우, 하기 관계:

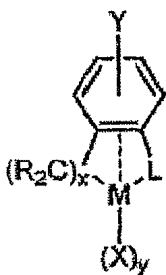
$$Re > 1481 - 1629(d) \text{를 충족시키는 것을 특징으로 하거나; 또는}$$

(d) TREF를 이용하여 분별시, 40°C 내지 130°C 사이에서 용출하는 분자 분획을 가지며, 상기 분획은 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 인터폴리머 분획의 공단량체 몰 함량보다 5% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 가지는 것(여기서, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머와 동일한 공단량체(들)을 갖고 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 10% 이내의 용융 지수, 밀도, 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체를 기준으로)을 가짐)을 특징으로 하거나; 또는

(e) G'(25°C) 대 G'(100°C)의 비가 약 1:1 내지 약 9:1의 범위인, 25°C에서의 저장 모듈러스(modulus) G'(25°C), 및 100°C에서의 저장 모듈러스 G'(100°C)를 갖는 것인 방법.

**청구항 18**

에틸렌, α-올레핀, 적합한 촉매, 및 적합한 공-촉매를, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머 조성물의 형성에 충분한 반응 조건 하에 접촉시키는 것을 포함하며, 여기서 촉매는 촉매량의 하기 화학식의 분자를 포함하는 것인, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머 조성물의 제조시 분자량 분포의 제어 방법.



(식 중, M = 중성 또는 하전 부분로서의 2 - 8족 금속;

Y = 촉매 고리를 포함하는 임의의 치환체;

L = 피리딜; 피리딜아미드 또는 임의의 기타 연결기;

X = 알킬, 아릴, 치환된 알킬, H 또는 히드ريد, 할라이드, 또는 기타 음이온성 부분;

y = 0 내지 M의 완전 원자가의 정수;

R = 알킬, 아릴, 할로알킬, 할로아릴, 수소;

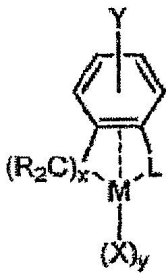
x = 1 - 6;

파선(dashed line) = 임의적 결합; 및

X 및  $(CR_2)_x$ 는 엮매여 있거나 고리의 일부분일 수 있음).

**청구항 19**

촉매량의 하기 화학식의 분자를 포함하는 조성물.



(식 중, M = 2 - 8족 금속;

Y = 축합 고리를 포함하는 임의의 치환체;

L = 피리딜; 피리딜아미드 또는 임의의 기타 연결기;

X = 알킬, 아릴, 치환된 알킬, H 또는 히드ريد, 할라이드, 또는 기타 음이온성 부분;

y = 0 내지 M의 완전 원자가의 정수;

R = 알킬, 아릴, 할로알킬, 할로아릴, 수소;

x = 1 - 6;

파선 = 임의적 결합; 및

X 및  $(CR_2)_x$ 는 엮매여 있거나 고리의 일부분일 수 있음).

**청구항 20**

제 19 항에 있어서, 에틸렌 또는 상기 분자와 에틸렌의 반응 생성물을 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 21**

제 19 항에 있어서, α-올레핀 또는 상기 분자와 α-올레핀의 반응 생성물을 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 22**

제 19 항에 있어서, 에틸렌 및 α-올레핀 또는 상기 분자, 에틸렌 및 α-올레핀의 반응 생성물을 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 23**

(a) 각각의 사전-촉매 분자가 다른 모든 사전-촉매 분자와 본질적으로 동일한 것인, 적어도 하나의 금속-아릴 또는 금속-히드록카르빌 결합을 포함하는 적어도 1종의 적합한 사전-촉매를 선택하는 단계;

- (b) 적어도 1종의 유기 화합물, 및 상기 적합한 사전-촉매를 접촉시키는 단계;
- (c) 사전-촉매의 활성화에 충분한 적어도 1종의 유기 화합물 농도를 선택하는 단계, 및
- (d) 연속식 반응 중합 조건하에서 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물을 형성하는 단계; 그리고, 임의적으로,
- (e) 1종 이상의 유기 화합물(들)의 농도에 의해 결정되는 인터폴리머의 분자량 분할을 선택하는 단계를 포함하여, 제어된 이봉 또는 다봉 분자량 분포를 갖는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물을 생성하는, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물의 제조시 분자량 분포의 제어 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 중합체 조성물의 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 제어된 분자량 분포를 갖는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 비용-효과적인 방식으로 제어된 분자량 분포의 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 조성물을 제조하는 것이 바람직하다. 특히 다봉((multi-modal))(모드가 2 이상이고, 2개인 경우 상호교환적으로 이봉(bimodal) 또는 다봉으로서 지칭될 수 있음) 분자량 조성물 분포를 갖는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 조성물은 일부 용도, 예를 들어, 천연 가스, 하수, 채광용 파이프 등에 대해 종종 바람직하다. 또한, 일부 용도는 상기 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머(interpolymer) 조성물의 저-분자량 부분이 상기 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물의 고-분자량 부분보다 높은 밀도를 갖는 조성물을 필요로 할 수도 있다. 유감스럽게도, 현재까지 이용가능한 방법들은 분포를 효과적 및 효율적으로 제어하지 못하거나, 목적하는 밀도 및 분자량 조합을 갖는 조성물을 결과로 하지 않는다.

<3> 분자량 분포의 효과적인 제어를 결과로 하는 새로운 방법이 발견되어 왔다. 유리하게는, 본 발명 방법은 상기 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물의 저-분자량 부분이 상기 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물의 고-분자량 부분보다 높은 밀도를 갖는 조성물을 결과로 하도록 고안될 수 있다. 또한, 상기 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물은 단일 중합 반응기에서 및/또는 단일 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 신규의 조성물은 흔히 상기 방법으로 생성될 수 있다. 상기 신규의 조성물은 X가 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 8의 정수를 나타내는, 약 ((사전-촉매(pre-catalyst)의 아틸 또는 히드록카르빌-리간드의 분자량) + 28 + 14 \* X)과 동등한 그램 분자량을 갖는 1종 이상의 분자 및 다봉 분자량 분포를 갖는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물을 포함한다.

**발명의 상세한 설명**

- <8> 본 명세서에서 사용되는 경우, 하기 용어는 본 발명의 목적을 위해 주어진 의미를 가질 것이다:
- <9> "중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합함으로써 제조된 중합체성 화합물이다. 포괄적 용어 "중합체"는 용어 "동중합체", "공중합체", "3원중합체" 및 "인터폴리머"를 포괄한다.
- <10> "인터폴리머"는 적어도 2종의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 포괄적 용어 "인터폴리머"는 용어 "공중합체"(통상 2종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 이용됨) 및 용어 "3원중합체"(통상 3종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 이용됨)를 포함한다. 이는 또한 4종 이상의 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 포괄한다.
- <11> 용어 "다중-블록 공중합체" 또는 "분절된 공중합체"는 바람직하게는 선형 방식으로 연결된 2 이상의 화학적으로 구별되는 영역 또는 분절("블록"으로서 언급됨)을 포함하는 중합체, 즉, 펜던트 또는 그라프트된 방식으로 보다는, 중합된 에틸렌성 관능성에 대해 말단-대-말단 연결된 화학적으로 차별화된 단위체를 포함하는 중합체를 언급한다. 바람직한 구현예에서, 블록들은 그 안에 혼입된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정화도의 양, 상기 조성물의 중합체에 기인한 결정 크기, 입체규칙성(동일배열(isotactic) 또는 교대배열(syndiotactic))의 유형 또는 정도, 영역-규칙성 또는 영역-불규칙성, 장쇄 분지 또는 하이퍼(hyper)-분지를 포함하는 분지의 양, 균질성, 또는 임의의 기타 화학적 또는 물리적 물성이 상이하다. 다중-블록 공중합체는 공중합체의 독특한 제조 방법에 기인한, 두 가지 다분산도(polydispersity) 지수(PDI 또는 Mw/Mn), 블록 길이 분포, 및/또는 블록 수 분포의 독특한 분포를 특징으로 한다. 더욱 구체적으로, 연속식 방법으로 제조될 때, 다중-블록 중합체는 종종 1.7

내지 2.9, 바람직하게는 1.8 내지 2.5, 더욱 바람직하게는 1.8 내지 2.2, 그리고 가장 바람직하게는 1.8 내지 2.1의 PDI를 갖는다.

<12> 하기 명세서에서, 본원에 개시된 모든 수치는, 그와 관련한 "약" 또는 "대략"이라는 단어의 사용 여부와는 관계 없이, 근사값이다. 이는 1%, 2%, 5%, 또는, 때때로, 10 내지 20% 만큼 변할 수 있다. 하한  $R^L$  및 상한  $R^U$  을 갖는 수치 범위가 개시되는 경우에는 언제나, 상기 범위 내에 속하는 임의의 수가 구체적으로 개시된다. 특히, 상기 범위 내의 하기 수가 구체적으로 개시된다:  $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ , 여기서 k는 1% 증가량으로 1% 내지 100% 범위에서 가변적이며, 즉, k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%이다. 또한, 상기 정의된 두 R 값에 의해 정의되는 임의의 수치 범위가 또한 구체적으로 개시된다.

<13> "밀도"는 ASTM D792에 따라 시험된다.

<14> "용융 지수(I<sub>2</sub>)"는 중합체 내의 주성분으로서 에틸렌을 포함하는 중합체에 대하여, 190°C에서 2.16kg의 중량을 사용하여 ASTM D 1238에 따라 결정된다.

<15> "용융 유속(MFR)"은 중합체 내의 주성분으로서 프로필렌을 포함하는 중합체에 대하여, 230°C에서 2.16kg의 중량을 사용하여 ASTM D 1238에 따라 결정된다.

<16> "분자량 분포" 또는 MWD는 [Williams, T.; Ward, I. M. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* (1968), 6(9), 621-624]에 의해 기술된 과정에 의한 통상의 GPC로 측정된다. 계수 B는 1이다. 계수 A는 0.4316이다.

<17> **분자량 및 밀도 제어**

<18> 생성되는 중합체의 분자량 분포를 제어할 수 있음이 밝혀졌다. 예를 들어, 적합한 반응 조건(예를 들어, 잘 혼합된 균질의 반응 환경, 2종 이상의 단량체 예컨대 에틸렌 및 옥텐과 같은 α-올레핀의 고정-상태 농도, 및 적합한 사전-촉매 또는 촉매)을 사용하여, 중합체의 이봉 분자량 "분할(split)"을, 단량체 m의 몰 분율이 하기와 같이 정의되도록 2종 이상의 단량체 n의 몰 분율(f)에 의해 제어할 수 있다:

$$f_m = \frac{[\text{단량체 } m]}{\sum_{i=1}^n [\text{단량체 } i]}$$

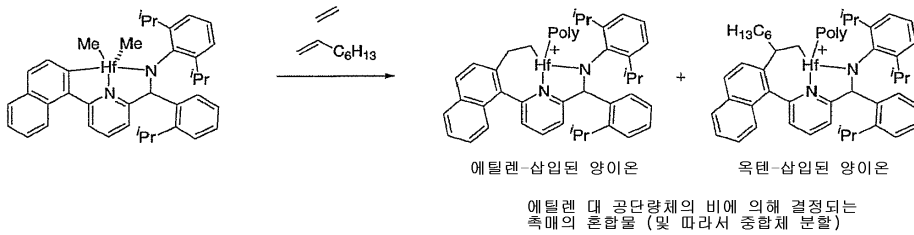
<19>

<20> 즉, 분자량 분할은 이것이 기본적으로 용액 중 상대 단량체 농도의 함수이도록 제어될 수 있다. 상기 동일한 상대 단량체 농도는 또한, 반응 조건에 따라, 전체 중합체의 전반적 조성(즉, 밀도)을 결정할 수 있다.

<21> 본원에 유용한 단량체 순도 제어의 한 측면은 플러그 흐름(plug flow) 반응기에서 선택된 촉매와 접촉하는 단량체의 부(side) 스트림을 이용함으로써이다. 단량체가 불순하다면, 예상보다 낮은 발열이 플러그 흐름 반응기에서 관찰될 것이다. 이러한 방식으로, 단량체 순도를 감시하고 필요에 따라 조정한다.

<22> 어떠한 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니나, 본 출원자들은 단량체 농도:분자량 분할 관계가 일어나도록 할 수 있는 이유가, 각 단량체 반응물로부터 상이한 촉매 종이 제조될 수 있기 때문임을 발견하였다. 이는 "에틸렌-삽입된" 형태의 촉매에 의해 보다 저-분자량 중합체가 형성되는 한편, "α-올레핀-삽입된" 형태의 촉매는 보다 고-분자량 중합체를 산출함을 의미한다. 유리하게는, 이는 형성되는 다양한 촉매 종의 상대량을 조절함으로써 제어되는 분자량 분할을 결과로 한다.

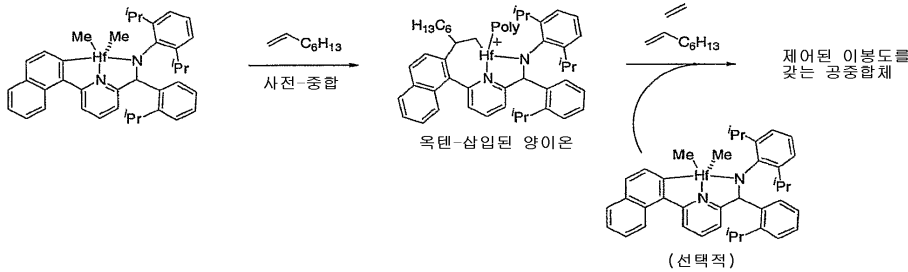
<23> 한 예로서, 에틸렌 및 옥텐 그리고 예를 들어 잘 혼합된 균질한 반응 환경을 포함하는 적합한 반응 조건의 존재 하에, 에틸렌-삽입된 양이온 및 옥텐-삽입된 양이온을 형성하도록 하기 하프늄 촉매가 제조될 수 있는 것으로 여겨진다.



<24>

<25>

따라서, 본 발명은 다양한 방식으로 분자량 분할을 제어하는 것을 가능하게 한다. 본 발명의 한 방법은 주어진 촉매의 리간드 구조를 변경하여 소정의 전반적 밀도 공중합체에 대한 결과적 분할을 초래하도록 하는 것을 포함한다. 따라서, 에틸렌-삽입된 양이온 및/또는 옥텐-삽입된 양이온의 농도를 제어함으로써, 결과의 분자량 분할을 제어하도록, 중합에 대해 적합한 사전-촉매(들)를 선택할 수 있다. 대안적으로, 본 발명은 소정의 촉매 전구체로부터 중합체의 분할을 제어하는 것을 가능하게 한다. 예를 들어, 그러한 한 방법은, 사전-촉매를 단일 단량체와 접촉하여 원하는 촉매 종 농도를 생성한 후, 상기 사전-반응 생성물의 전체 또는 일부를 반응기에 공급하는 것과 같은 부류의 사전-반응 또는 사전-중합과 관련될 수 있다. 이는 선택적으로 생성 중합체 이봉도 (bimodality)에 대해 고도의 제어를 제공하는, 순수 사전-촉매의 첨가로 수행될 수 있다.



<26>

<27>

본 발명의 또 다른 대안에서, 중합체 분할은 방법 변수를 변경함으로써 수정될 수 있다. 예를 들어, 특히 예를 들어 촉매 활성화의 개시 단계에서 삽입이 일어날 때, 조성물 구배를 조절함으로써 삽입된 촉매의 양을 제어할 수 있다. 용액 루프 반응기에서, 단량체 조성물의 구배는, 예를 들어, 반응기 유출물이 반응기를 통해 순환하는 속도를 수정함으로써 달성될 수 있다. 이는 반응기 내의 상이한 위치에서 공단량체 몰 분율의 차이를 초래할 수 있다. 촉매 및 단량체 주입 지점의 전략적 배치 및/또는 상기 촉매와 단량체 접촉의 시점에 의하여, 반응기가 상기 이점을 이용하도록 배열될 수 있다.

<28>

또 다른 대안으로, 원하는 비의 에틸렌-삽입된 양이온:  $\alpha$ -올레핀-삽입된 양이온이 직접 제어될 수 있도록, 1종 이상의 화합물이 직접 합성될 수 있다.

<29>

**분자량 제어를 위한 사전-촉매의 일반적 사용 방법**

<30>

상기 언급된 바와 같이, 본 출원인들은 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물의 제조시 분자량 분포를 제어하는 몇몇 방법을 발견하였다. 한 방법은 하기 단계들을 포함하여 제어된 이봉 또는 다봉 분자량 분포를 갖는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물을 제공한다:

<31>

(a) 각각의 사전-촉매 분자가 다른 모든 사전-촉매 분자와 본질적으로 동일한 것인, 적어도 하나의 금속-아릴 또는 금속-히드로카르빌 결합을 포함하는 적어도 1종의 적합한 사전-촉매를 선택하는 단계;

<32>

(b) 에틸렌, 적어도 1종의  $\alpha$ -올레핀, 및 상기 적합한 사전-촉매를 접촉시키는 단계;

<33>

(c) 사전-촉매를 활성화하기에 충분한 에틸렌:알파-올레핀 농도비를 선택하는 단계, 및

<34>

(d) 연속식 반응 중합 조건하에서 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 조성물을 형성하는 단계; 그리고, 임의적으로,

<35>

(e) 2종 이상의 단량체 n의 몰 분율(f)에 의해 결정되는 인터폴리머의 분자량 분할을, 단량체 m의 몰 분율이 하기:



- <54> x'은 상기 X<sup>1</sup> 기의 수를 나타내는 0 내지 5의 숫자이고;
- <55> 결합, 임의적 결합 및 전자 공여 상호작용은 각각 선, 점선 및 화살표, 또는 이들의 혼합으로 표시됨].
- <56> 사전-촉매 및 필요한 경우, 임의적 촉매는, 사전-촉매의 활성화에 충분한 방식 및 양으로 (1) 에틸렌 및 α-올레핀 또는 (2) 유기 화합물 예컨대, 예를 들어, 아세톤 또는 케톤의 혼합물 또는 (3) 이들의 혼합물 중 어느 하나와 접촉된다. 당업자는 하기된 것과 같은 공촉매가 본 단계 또는 이후 단계에서 유용할 수 있음을 인지할 것이다. 조건은 일반적으로 원하는 중합체 및 이용되는 장비에 따라 변할 것이다. 하지만, 당업자는 예시 명세서, 배경 지식, 선행 기술 및 통상적 실험을 사용하여 적합한 조건을 용이하게 결정할 수 있다. 본원에 참조로써 편입되는 미국 특허 제 6,960,635; 6,946,535; 6,943,215; 6,927,256; 6,919,407; 및 6,906,160호에 안내가 제공된다. 예시 방법의 한 이점은 단일 반응기에서 단일 촉매가 이용될 수 있다는 것이다.

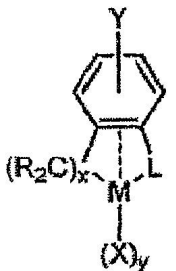
<57> 에틸렌, α-올레핀, 및/또는 유기 화합물 농도는 보통 사전-촉매의 활성화, 그리고 원하는 분자량 분포를 갖는 목적인 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머 조성물의 형성에 충분하도록 선택된다. 활성화 조건은 반응물 및 이용되는 장비에 따라 변하며, 동일할 수도 있지만, 인터폴리머의 형성에 사용되는 연속식 중합 반응 조건과는 상이한 것이 바람직하다. 더욱 구체적으로, 활성화 동안 사용되는 초기 단량체 비는 동일할 수 있지만, 인터폴리머 중합 동안 사용되는 단량체 비와는 상이한 것이 바람직하다. 상기 비는 반응 조건 및 원하는 생성물에 따라 종종 변하지만, 인터폴리머의 분자량 분할은 단량체 m의 몰 분율이 하기로서 정의되도록, 2종 이상의 단량체 n의 몰 분율(f)을 선택함으로써 제어될 수 있다:

$$f_m = \frac{[ \text{단량체 } m ]}{\sum_{i=1}^n [ \text{단량체 } i ]}$$

- <58>
- <59> 유리하게는, 생성된 중합체는 흔히 고-분자량 부분보다 밀도가 높은 저-분자량 부분을 갖는다. 배치 또는 연속식 중합 반응 조건이 이용될 수 있기는 하나, 인터폴리머의 형성 동안 연속식 중합 반응 조건을 이용하는 것이 바람직하다. 하지만, 심지어 사전-촉매가 주 중합과 별도로 활성화되는 경우에도, 연속식 중합 반응 조건이 여전히 이용될 수 있다.

<60> **분자량 분포의 제어를 위한 합성된 촉매의 일반적 사용 방법**

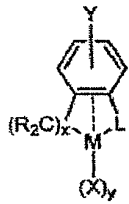
<61> 분자량 제어의 또 다른 방법은, 에틸렌, α-올레핀 및 적합한 촉매를, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머 조성물의 형성에 충분한 반응 조건 하에 접촉시키는 것을 포함하고, 여기서 촉매는 촉매량의 하기 화학식을 갖는 분자를 포함한다:



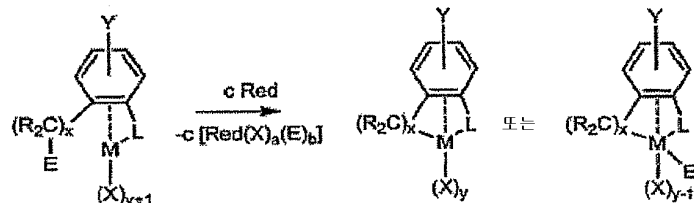
- <62>
- <63> (식 중, M = 중성 또는 하전 부분로서의 2 - 8족 금속, 바람직하게는 4족;
- <64> Y = 촉합 고리를 포함하는 임의의 치환체;
- <65> L = 임의의 연결기, 특히 피리딜 또는 피리디아미드;
- <66> X = 알킬, 아릴, 치환된 알킬, H 또는 히드ريد, 할라이드, 또는 기타 음이온성 부분;
- <67> y = 0 내지 M의 완전 원자가의 정수;
- <68> R = 알킬, 아릴, 할로알킬, 할로아릴, 수소 등;
- <69> x = 1 - 6, 특히 2;

- <70> 파선(dashed line) = 임의적 결합, 특히 약한 결합; 및
- <71> X 및 (CR<sub>2</sub>)<sub>x</sub>는 엮매여 있거나 고리의 일부분일 수 있음.
- <72> 다양한 형태의 상기 촉매 구조의 사용은 당업자로 하여금 "에틸렌-삽입된" 형태의 촉매 및 "α-올레핀-삽입된" 형태의 촉매의 농도를 직접적으로 제어할 수 있도록 한다. 이들 농도를 직접 제어함으로써, 인터폴리머의 분자량 분할이 제어될 수 있다. 이는 당업자로 하여금 더욱 광범위한 반응 조건을 이용하지만 여전히 분자량 분포를 제어할 수 있도록 한다. 예를 들어, 더욱 광범위한 단량체 농도에 대해 분자량 분포의 제어가 가능하다.
- <73> 상기 촉매는 임의의 통상적 방법에 의해 합성될 수 있다.

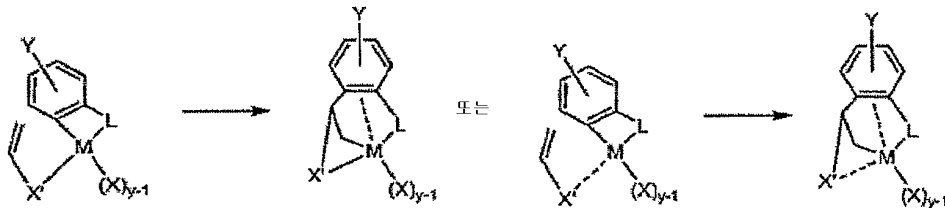
<74> **촉매 구조**



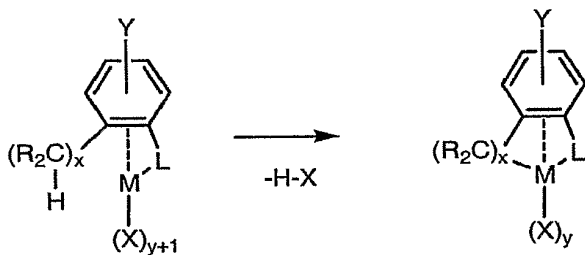
하기와 같은 커플링을 포함하는 가능한 합성 방법



하기와 같은 삽입



또는 하기와 같은 고리금속화



- <75>
- <76> (식 중, M = 중성 또는 하전 부분로서의 2 - 8족 금속, 바람직하게는 4족.
- <77> Y = 촉합 고리를 포함하는 임의의 치환체.
- <78> L = 임의의 연결기, 특히 피리딜 또는 피리딜아미드.
- <79> X = 알킬, 아릴, 치환된 알킬, H 또는 히드ريد, 할라이드, 또는 기타 음이온성 부분.
- <80> y = M의 완전 원자가까지의 수.
- <81> R = 알킬, 아릴, 할로알킬, 할로아릴, 수소 등.
- <82> x = 1 - 6, 특히 2.
- <83> 파선 = 임의적 결합, 특히 약한 결합.

- <84> X 및  $(CR_2)_x$ 는 얽매어 있거나 고리의 일부분일 수 있음.
- <85> E = 임의의 음이온성 부분(알킬 또는 아릴을 포함) 또는 C-H 단위체의 H
- <86> Red = 환원제
- <87> a + b = 산화시 Red의 완전 원자가까지의 수
- <88> c =  $(CR_2)_x$ 를 M에 연결하는데 필요한 Red의 당량 수
- <89> 당업자는, 일부 경우에 있어, 중합 반응 동안 촉매가 형성되는 제-자리 합성 반응을 사용하는 것이 바람직할 수도 있음을 이해할 수 있다.
- <90> 공촉매
- <91> 당업자는 사전-촉매 또는 합성된 촉매를 적합한 공촉매, 바람직하게는 양이온 형성 공촉매, 강한 루이스 산, 또는 이의 조합물과 조합하는 것이 유용할 수 있음을 이해할 것이다. 바람직한 구현예에서, 셔틀링(shuttling) 작용제는, 이용되는 경우, 사슬 셔틀링의 목적 그리고 촉매 조성물의 공촉매 성분으로서 동시에 이용될 수 있다.
- <92> 금속 착물은, 4족 금속 올레핀 중합 착물과의 사용으로 당업계에 이미 공지된 것과 같은, 양이온 형성 공촉매와의 조합에 의해 촉매적 활성이 되는 것이 바람직하다. 본원에서의 사용에 적합한 양이온 형성 공촉매는 중성 루이스 산, 예컨대  $C_{1-30}$  히드로카르빌 치환된 13족 화합물, 특히 각각의 히드로카르빌 또는 할로젠화 히드로카르빌 기에 1 내지 10의 탄소를 갖는 트리(히드로카르빌)알루미늄- 또는 트리(히드로카르빌)보론 화합물 및 이의 할로젠화(과할로젠화 포함) 유도체, 더욱 특히는 과불소화 트리(아릴)보론 화합물, 및 가장 특히 트리스(펜타플루오로-페닐)보란; 비중합체성, 혼화성, 비-배위, 이온 형성 화합물(산화 조건 하에 상기 화합물의 사용을 포함), 특히 혼화성, 비-배위 음이온의 암모늄-, 포스포늄-, 옥소늄-, 카르보늄-, 실릴륨- 또는 술포늄- 염, 또는 혼화성, 비-배위 음이온의 페로세늄-, 납- 또는 은 염의 사용; 및 상기 양이온 형성 공촉매 및 기술의 조합을 포함한다. 상기 활성화 공촉매 및 활성화 기술은 하기 참조문헌에 올레핀 중합에 대한 상이한 금속 착물에 대하여 이미 교시되어 왔다: EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, US-A-5,321,106, US-A-5,721,185, US-A-5,350,723, US-A-5,425,872, US-A-5,625,087, US-A-5,883,204, US-A-5,919,983, US-A-5,783,512, WO 99/15534, 및 W099/42467.
- <93> 중성 루이스 산의 조합, 특히 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 4인 트리알킬 알루미늄 화합물 및 각 히드로카르빌기의 탄소수가 1 내지 20인 할로젠화 트리(히드로카르빌)보론 화합물, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 조합, 또한 상기 중성 루이스 산 혼합물과 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄산의 조합, 그리고 단일 중성 루이스 산, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄산의 조합이 활성화 공촉매로서 사용될 수 있다. 금속 착물:트리스(펜타플루오로페닐)보란:알루미늄산의 바람직한 몰 비는 1:1:1 내지 1:5:20, 더욱 바람직하게는 1:1:1.5 내지 1:5:10이다.
- <94> 본 발명의 한 구현예에서 공촉매로서 유용한 적합한 이온 형성 화합물은 양성자를 공여할 수 있는 브론스테드 산(Bronsted acid)인 양이온, 및 혼화성, 비-배위 음이온  $A^-$  을 포함한다.
- <95> 본원에서 사용되는, 용어 "비-배위"는 4족 금속 함유 전구체 착물에 배위하지 않는 음이온 또는 물질 및 이로 부터 유도된 촉매 유도체, 또는 상기 착물이 단지 약하게 배위됨으로써 중성 루이스 염기에 의해 탈착되기에 충분히 불안정한 상태로 남아있는 음이온 또는 물질을 의미한다. 비-배위 음이온은 구체적으로 양이온성 금속 착물에서의 전하 균형 음이온으로서 기능하는 경우, 음이온성 치환체 또는 이의 단편을 상기 양이온으로 전달하지 않음으로써 중성 착물을 형성하는 음이온을 지칭한다. "혼화성 음이온"은 초기 형성된 착물이 분해될 때 중성으로 붕괴하지 않으며, 목적하는 후속의 중합 또는 착물의 기타 사용에 간섭하지 않는 음이온이다.
- <96> 바람직한 음이온은, 두 성분이 조합될 때 형성될 수 있는 활성화 촉매 종(금속 양이온)의 전하를 음이온이 균형화할 수 있는 전하를-띠는 금속 또는 메탈로이드 중심을 포함하는 단일 배위 착물을 함유하는 것들이다. 또한, 상기 음이온은 올레핀성, 디올레핀성 및 아세틸렌성 불포화 화합물 또는 기타 중성 루이스 염기 예컨대 에테르 또는 니트릴에 의해 탈착되기에 충분히 불안정해야 한다. 적합한 금속은, 이들에 한정되는 것은 아니지만, 알루미늄, 금 및 백금을 포함한다. 적합한 메탈로이드는, 이들에 한정되는 것은 아니지만, 붕소, 인, 및 규소를 포함한다. 단일 금속 또는 메탈로이드 원자를 함유하는 배위 착물을 포함하는 음이온 함유 화합물은, 물론, 널

리 공지되어 있고, 다수의, 특히 음이온 부분에 단일 붕소 원자를 함유하는 상기 화합물이 시판된다.

<97> 바람직하게는 상기 공족매는 하기 일반식으로 표현될 수 있다:



<99> 식 중:

<100> L\*은 중성 루이스 염기이고;

<101>  $(L^*-H)^+$ 는 L\*의 켈레 브론스테드 산이고;

<102>  $(A)^{g-}$ 는 g-의 전하를 갖는 비-배위, 혼화성 음이온이고,

<103> g는 1 내지 3의 정수이다.

<104> 더욱 바람직하게는  $A^{g-}$ 는 하기 식에 해당한다:  $[M'Q_4]^-$

<105> 식 중:

<106> M'은 +3 형식적 산화 상태의 붕소 또는 알루미늄이고;

<107> Q는 각각 독립적으로 존재하며, 히드리드, 디알킬아미도, 할라이드, 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시드, 할로치환-히드로카르빌, 할로치환 히드로카르빌옥시, 및 할로-치환 실릴히드로카르빌 라디칼(과할로겐화 히드로카르빌-과할로겐화 히드로카르빌옥시- 및 과할로겐화 실릴히드로카르빌 라디칼 포함)에서 선택되고, 상기 Q는 하나 초과 Q 할라이드가 존재하지 않는다는 조건 하에 20까지의 탄소수를 갖는다. 적합한 히드로카르빌옥시드 Q 기의 예는 US-A-5,296,433에 개시된다.

<108> 더욱 바람직한 구현예에서, d는 1이고, 즉, 짝이온은 단일 음의 전하를 가지며  $A^-$ 이다. 본 발명의 촉매 제조에 특히 유용한 붕소 포함 활성화 공족매는 하기 일반식으로 표현될 수 있다:



<110> 식 중:

<111> L\*은 상기 정의되어 있고;

<112> B는 형식적 산화 상태 3의 붕소이고;

<113> Q는 20까지의 비-수소 원자의 히드로카르빌-, 히드로카르빌옥시-, 불소화 히드로카르빌-, 불소화 히드로카르빌옥시-, 또는 불소화 실릴히드로카르빌-기이며, 단 Q 히드로카르빌은 하나 초과로 존재하지 않는다.

<114> 바람직한 루이스 염기 염은 하나 이상의 C<sub>12-40</sub> 알킬 기를 함유하는 암모늄 염, 더욱 바람직하게는 트리알킬암모늄 염이다. 가장 바람직하게는, Q는 각 존재시 불소화 아릴 기, 특히 펜타플루오로페닐 기이다.

<115> 본 발명의 개선된 촉매의 제조에 활성화 공족매로서 사용될 수 있는, 제한적이 아닌 예시의, 붕소 화합물의 예는 하기와 같다:

<116> 트리-치환 암모늄 염 예컨대:

<117> 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

<118> 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

<119> 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

<120> 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

<121> 트리(sec-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

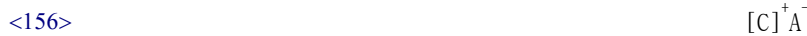
<122> N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

<123> N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

- <124> N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <125> N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐) 보레이트,
- <126> N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐) 보레이트,
- <127> N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <128> N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <129> N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <130> 디메틸옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <131> 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <132> 디알킬 암모늄 염 예컨대:
- <133> 디-(i-프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <134> 메틸옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <135> 메틸옥타도데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 및
- <136> 디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트;
- <137> 트리-치환 포스포늄 염 예컨대:
- <138> 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <139> 메틸디옥타데실포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 및
- <140> 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트;
- <141> 디-치환 옥소늄 염 예컨대:
- <142> 디페닐옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <143> 디(o-톨릴)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 및
- <144> 디(옥타데실)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트;
- <145> 디-치환 술포늄 염 예컨대:
- <146> 디(o-톨릴)술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 및 메틸옥타데실술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트.
- <147> 바람직한  $(L^*H)^+$  양이온은 메틸디옥타데실암모늄 양이온, 디메틸옥타데실암모늄 양이온, 및 1 또는 2의  $C_{14-18}$  알킬 기를 함유하는 트리알킬 아민의 혼합물로부터 유도된 암모늄 양이온이다.
- <148> 또 다른 적합한 이온 형성, 활성화 공촉매는 하기 식으로 표시되는 양이온성 산화제 및 비-배위, 혼화성 음이온의 염을 포함한다:
- <149>  $(Ox^{h+})_g(A^{g-})_h$ ,
- <150> 식 중:
- <151>  $Ox^{h+}$  는  $h+$ 의 전하를 갖는 양이온성 산화제이고;
- <152>  $h$ 는 1 내지 3의 정수이고;
- <153>  $A^{g-}$  및  $g$ 는 상기 정의된 바와 같다.
- <154> 양이온성 산화제의 예는 하기를 포함한다: 페로세늄, 히드로카르빌-치환 페로세늄,  $Ag^+$  또는  $Pb^{+2}$ .  $A^{g-}$ 의 바람직한 구현예는 활성화 공촉매, 특히 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 함유하는 브론스테드 산에 대하여

상기 정의된 음이온이다.

<155> 또 다른 적합한 이온 형성, 활성화 공촉매는 하기 식으로 표시되는 카베늄 이온 및 비-배위, 혼화성 음이온의 염인 화합물을 포함한다:



<157> 식 중:

<158>  $[C]^+$ 는 C<sub>1-20</sub> 카베늄 이온이고;

<159> A<sup>-</sup>는 -1의 전하를 갖는 비-배위, 혼화성 음이온이다. 바람직한 카베늄 이온은 트리틸 양이온, 즉 트리페닐메틸륨이다.

<160> 추가의 적합한 이온 형성, 활성화 공촉매는 하기 식으로 표시되는 실릴륨 이온 및 비-배위, 혼화성 음이온의 염인 화합물을 포함한다:



<162> 식 중:

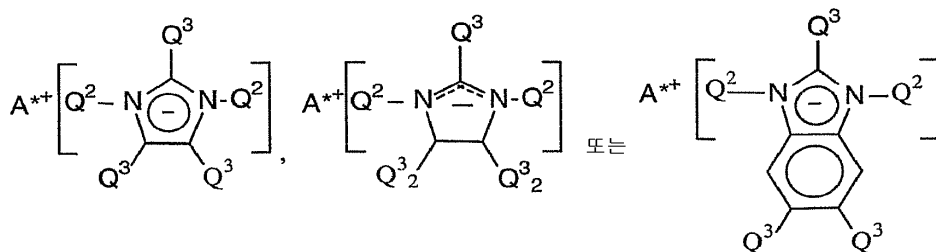
<163> Q<sup>1</sup>은 C<sub>1-10</sub> 히드록아르빌이고 A<sup>-</sup>는 상기 정의된 바와 같다.

<164> 바람직한 실릴륨 염 활성화 공촉매는 트리메틸실릴륨 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리에틸실릴륨 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 및 이들의 에테르 치환 애덕트(adduct)이다. 실릴륨 염은 일반적으로 [J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384], 및 [Lambert, J. B., et al., *Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443]에 이미 개시되어 있다. 첨가 중합 촉매용 활성화 공촉매로서의 상기 실릴륨 염의 사용이 US-A-5,625,087에 개시되어 있다.

<165> 알콜, 머캅탄, 실란올, 및 옥심과 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 특정 착물이 또한 효과적인 촉매 활성화제이며, 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 상기 공촉매는 US-A-5,296,433에 개시되어 있다.

<166> 본원에서의 사용에 적합한 활성화 공촉매는 또한 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄산, 특히 메틸알루미늄산(MAO), 트리이소부틸 알루미늄 개질 메틸알루미늄산(MMAO), 또는 이소부틸알루미늄산; 루이스 산 개질 알루미늄산, 특히 각 히드록아르빌 또는 할로젠화 히드록아르빌 기의 탄소수가 1 내지 10인 과할로젠화 트리(히드록아르빌)알루미늄-또는 과할로젠화 트리(히드록아르빌)보론 개질 알루미늄산, 그리고 가장 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란 개질 알루미늄산을 포함한다. 상기 공촉매는 US 특허 6,214,760, 6,160,146, 6,140,521, 및 6,696,379에 이미 개시되어 있다.

<167> US 특허 6,395,671에 추가로 개시된 확장된 음이온으로서 일반적으로 지칭되는 비-배위 음이온을 포함하는 공촉매의 계열이, 올레핀 중합을 위한 본 발명의 금속 착물 활성화에 적합하게 이용될 수 있다. 일반적으로, 이들 공촉매(이미다졸리드, 치환 이미다졸리드, 이미다졸리니드, 치환 이미다졸리니드, 벤즈이미다졸리드, 또는 치환 벤즈이미다졸리드 음이온을 갖는 것들로 예시됨)는 하기와 같이 묘사될 수 있다:



<168>

<169> 식 중:

<170> A<sup>\*\*+</sup>는 양이온, 특히 양성자 함유 양이온이고, 바람직하게는 하나 이상의 C<sub>10-40</sub> 알킬 기 함유 트리히드록아르빌 암모늄 양이온, 특히 메틸디(C<sub>14-20</sub> 알킬)암모늄 양이온이고,

- <171> Q<sup>3</sup>는, 각 존재에 대해 독립적으로, 수소 또는 할로, 히드로카르빌, 할로카르빌, 할로히드로카르빌, 실릴히드로카르빌, 또는 수소를 세지 않고 30까지의 원자, 바람직하게는 C<sub>1-20</sub> 알킬의 실릴(모노-, 디- 및 트리(히드로카르빌)실릴 포함) 기이고,
- <172> Q<sup>2</sup>는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 또는 트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄이다.
- <173> 이들 촉매 활성화제의 예는 하기의 트리히드로카르빌암모늄-염, 특히, 메틸 디(C<sub>14-20</sub> 알킬)암모늄-염을 포함한다:
- <174> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)이미다졸리드,
- <175> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-운데실이미다졸리드,
- <176> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-헵타데실이미다졸리드,
- <177> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(운데실)이미다졸리드,
- <178> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리드,
- <179> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)이미다졸리니드,
- <180> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-운데실이미다졸리니드,
- <181> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-헵타데실이미다졸리니드,
- <182> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(운데실)이미다졸리니드,
- <183> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리니드,
- <184> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-5,6-디메틸벤즈이미다졸리드,
- <185> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-5,6-비스(운데실)벤즈이미다졸리드,
- <186> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)이미다졸리드,
- <187> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-운데실이미다졸리드,
- <188> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-헵타데실이미다졸리드,
- <189> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(운데실)이미다졸리드,
- <190> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리드,
- <191> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)이미다졸리니드,
- <192> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-운데실이미다졸리니드,
- <193> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-2-헵타데실이미다졸리니드,
- <194> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(운데실)이미다졸리니드,
- <195> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리니드,
- <196> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-5,6-디메틸벤즈이미다졸리드, 및
- <197> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄)-5,6-비스(운데실)벤즈이미다졸리드.
- <198> 기타 활성화제는 PCT 공개문 WO 98/07515에 기술된 것들, 예컨대 트리스(2,2',2"-노나플루오로비페닐)플루오로알루미늄에이트를 포함한다. 활성화제의 조합물, 예를 들어, 조합물인 알루미늄 산 및 이온화 활성화제가 또한 본 발명에 의해 고려되며, 예를 들어, EP-A-0 573120, PCT 공개문 WO 94/07928 및 WO 95/14044 및 US 특허 5,153,157 및 5,453,410을 참조하라. WO 98/09996는 이들의 수화물을 포함하는, 퍼클로레이트, 퍼요오데이트 및 요오데이트를 갖는 활성화 촉매 화합물을 기재한다. WO 99/18135는 유기보로알루미늄 활성화제의 사용을 기술한다. WO 03/10171는 브론스테드 산과 루이스 산의 에덕트인 촉매 활성화제를 개시한다. 기타 활성화제 또는 촉매 화합물의 활성화 방법이, 예를 들어, US 특허 5,849,852, 5,859,653, 5,869,723, EP-A-615981, 및 PCT 공개문 WO 98/32775에 기술된다. 모든 상기 촉매 활성화제 및 전이 금속 착물 촉매에 대한 임의의 기타 공지

활성화제는 단독으로 또는 본 발명에 따라 조합되어 이용될 수 있지만, 최상의 결과를 위해, 알루미늄산 함유 공촉매는 피한다.

<199> 이용되는 촉매/공촉매의 몰 비율은 바람직하게는 1:10,000 내지 100:1, 더욱 바람직하게는 1:5000 내지 10:1, 가장 바람직하게는 1:1000 내지 1:1의 범위이다. 알루미늄산이, 활성화 공촉매로서 그 자체로만 사용되는 경우, 대량으로, 일반적으로는 몰 기준으로 금속 착물의 양의 적어도 100배로 이용된다. 트리스(펜타플루오로페닐)보란이, 활성화 공촉매로서 사용되는 경우, 0.5:1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 6:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 5:1의 금속 착물에 대한 몰 비율로 이용된다. 잔류 활성화 공촉매는 일반적으로 금속 착물과 대략 등몰량으로 이용된다.

<200> **본 발명의 신규 조성물**

<201> 유리하게는, 본 발명의 신규 조성물은 X가 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 8의 정수를 나타내는, 약 ((사전-촉매의 아틸 또는 히드록카르빌-리간드의 분자량) + 28 + 14 \* X)과 동등한 그램 분자량을 갖는 1종 이상의 분자 및 다중 분자량 분포를 갖는 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머 조성물을 포함한다. 아틸 또는 히드록카르빌 리간드는 본원에 기술된 임의의 것일 수 있다. 분자는, 인터폴리머를 염화메틸렌과 같은 용매로 추출하고, 알콜, 예를 들어 에탄올과 같은 또 다른 용매를 첨가하고, 디켄팅(decanting)함으로써, 조성물에서 관찰될 수 있다. 이어서, 질량 분석법과 조합된 가스 크로마토그래피와 같은 종래의 분석적 방법에 의해 디켄테이트(decantate)가 분석될 수 있다. 상기 조성물은 또한 에틸렌, α-올레핀, 반응 생성물 또는 이의 혼합물을 함유할 수도 있다.

<202> 본 발명의 기타 신규 조성물은 에틸렌, α-올레핀, 반응 생성물 또는 이의 혼합물과 선택적으로 혼합된 상기된 바와 같이 합성될 수 있는 촉매를 포함한다.

<203> **에틸렌/α-올레핀 다중-블록 인터폴리머 성분(들)**

<204> 상기된 일반적 방법은 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 인터폴리머 예컨대, 예를 들어, 2006년 3월 15일 출원된 공동계류 U.S. 출원 제 11/376,835 호 및 2005년 3월 17일 출원된 PCT 공개문 제 WO 2005/090427 호(이는 또한 2004년 3월 17일 출원된 U.S. 가출원 제 60/553,906 호에 대한 우선권을 주장함)에 기술된 것들을 제조하는데 사용될 수 있다. 미국 특허 제도의 목적에 있어, 상기된 출원의 내용은 본원에 그의 전문이 참조로써 편입된다. 만약 상기 다중-블록 중합체가 목적된다면, 상기된 방법은 또한, 이용될 수 있는 임의의 사전-촉매와는 상이한 아연과 같은 촉매를 포함하는 것이 일반적이다. 또한, 서틀링 작용제 예컨대 디에틸 아연 또는 PCT 공개문 제 WO 2005/090427 호에 기술된 기타의 것들이 보통 이용될 것이다. 그러한 방법은 보통 중합체가 하나 이상의 하기 특징을 갖는 중합체를 결과로 할 것이다:

<205> (1) 0 초과 내지 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 약 1.3 초과 분자량 분포 Mw/Mn; 또는

<206> (2) 분획이 적어도 0.5 내지 약 1 이하의 블록 지수를 갖는 것을 특징으로 하는, TREF를 이용한 분별시 40°C 내지 130°C 사이에서 용출하는 적어도 하나의 분자 분획; 또는

<207> (3) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn, 적어도 하나의 용점 Tm(°C), 및 밀도 d(g/cm³)로서, 여기서 Tm 및 d의 수치가 하기 관계에 상응함:

<208>  $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ , 바람직하게는  $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$ ; 또는

<209> (4) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn, 그리고 용융열 ΔH(J/g), 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF 피크 사이의 온도 차이로서 정의되는 델타량 ΔT(°C)에 있어, ΔT 및 ΔH의 수치는 하기 관계:

<210>  $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$  (0 초과 내지 130 J/g 이하의 ΔH의 경우),

<211>  $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$  (130 J/g 초과 ΔH의 경우)를 가짐을 특징으로 하고, 여기서 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 결정되며, 중합체의 5% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 갖는다면, CRYSTAF 온도는 30°C임; 또는

<212> (5) 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 압축-성형 필름을 사용하여 측정된 300% 변형률 및 1 주기에서의 탄성 회복 Re(%) 및 밀도 d(g/cm³)를 가지며, 여기서 Re 및 d의 수치는, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 가교된 상을 실질적으로 갖지 않는 경우, 하기 관계를 충족시키는 것을 특징으로 함:

<213>  $Re > 1481-1629(d)$ ; 또는

<214> (6) TREF를 이용하여 분별시, 40℃ 내지 130℃ 사이에서 용출하는 분자 분획을 가지며, 상기 분획은 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 인터폴리머 분획의 공단량체 몰 함량보다 5% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 가지는 것(여기서, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머와 동일한 공단량체(들)을 갖고 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 10% 이내의 용융 지수, 밀도, 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체를 기준으로)을 가짐)을 특징으로 함; 또는

<215> (7) G'(25℃) 대 G'(100℃)의 비가 약 1:1 내지 약 9:1의 범위인, 25℃에서의 저장 모듈러스(modulus) G'(25℃), 및 100℃에서의 저장 모듈러스 G'(100℃)를 가짐.

<216> **적용 및 최종 용도**

<217> 본 발명의 중합체는 유용한 물품을 제조하기 위한 다양한 통상의 열가소성 제작 방법에 사용될 수 있다. 그러한 물품은 적어도 하나의 필름 층, 예컨대 단일층 필름, 또는 캐스트(cast), 블로운(blow), 캘린더링(calendered), 또는 압출 코팅 방법에 의해 제조된 다층 필름의 적어도 하나의 층을 포함하는 물체; 성형된 물품, 예컨대 블로우(blow) 성형, 사출 성형, 또는 회전성형 물품; 압출물; 섬유; 및 직포 또는 부직포를 포함한다. 본원에 기술된 중합체는 와이어 및 케이블 코팅 조작에 대해, 그리고 진공 형성 조작, 및 사출 성형, 블로우 성형 방법, 또는 회전 성형 방법의 사용을 포함하는 성형된 물품의 형성을 위한 시트 압출에 유용하다. 올레핀 중합체를 포함하는 조성물은 또한 폴리올리핀 가공의 당업자에게 잘 알려진 통상적 폴리올레핀 가공 기술을 사용한 이미 언급된 것과 같은 제작된 물품으로 형상화될 수 있다. 이를 포함하는 중합체 또는 제형을 사용하여, 수성 및 비-수성 모두의 분산액이 또한 형성될 수 있다. 2004년 8월 25일에 출원되었으며, WO 2005/021622로 공개된 PCT 출원 제 PCT/US2004/027593 호에 개시된 바와 같이, 발명 중합체를 포함하는 기포형 발포체가 또한 형성될 수 있다. 중합체는 또한 임의의 공지 수단, 예컨대 퍼옥시드, 전자 빔(beam), 실란, 아지드 또는 기타 가교 기술에 의해 가교될 수 있다. 중합체는 또한, 예컨대 그라프팅(grafting)(예를 들어 말레산 무수물(MAH), 실란, 또는 기타 그라프팅 작용제의 사용에 의해), 할로젠화, 아민화, 술폰화, 또는 기타 화학적 개질에 의해, 화학적으로 개질될 수 있다.

<218> 상기 생성물에 대한 적합한 최종 용도는 탄성 필름 및 섬유; 소프트 터치 상품, 예컨대 칫솔 손잡이 및 가전제품 손잡이; 블로킹방지(antiblocking) 조성물; 캡 라이너(cap liner), 개스킷 및 프로파일; 접착제(고온 용융 접착제 및 압력 감수성 접착제 포함); 신발류(신발창 및 신발 라이너 포함); 자동차 인테리어 부품 및 프로파일; 발포 상품(개방형 및 밀폐형 셀 모두); 기타 열가소성 중합체를 위한 충격 보강재; 코팅된 직물; 호스; 배관; 바람막이(weather stripping); 캡 라이너; 바닥재; 및 윤활제에 대한 유동점 조정제로서도 공지된 점도 지수 조정제를 포함한다.

**실시 예**

<219> 상기된 바와 같이, 중합체의 이봉 분자량 "분할"은, 단량체 m의 몰 분율이 하기와 같이 정의되도록, 2종 이상의 단량체 n의 몰 분율(f)을 제어함으로써 선택될 수 있다:

$$f_m = \frac{[ \text{단량체 } m ]}{\sum_{i=1}^n [ \text{단량체 } i ]}$$

<220>

<221> 이는 도 20 및 21에 묘사된 바와 같이 에틸렌-옥텐 공중합체에 대해 정량화될 수 있다. 낮은 f<sub>2</sub>에서는, 저-분자량 분획이 우세하지만, 더욱 높은 f<sub>2</sub>에서는, 더욱 고-분자량 종이 더욱 우세하다.

<222> **일반적인 실험 고려사항**

<223> 달리 상세되지 않는 한, 모든 시약은 극도로 공기- 및 수-감수성 재료의 취급에 대한 표준 절차를 사용하여 무산소성 조건 하에 취급된다. 용매는 추가의 정제 없이 사용된다. 모든 기타 화학물질은 시판 재료이며, 수령된 대로 사용된다.

<224> **일반적 반응기 중합 절차**

<225> 1 ga. AE 오토클래브(autoclave)를 N<sub>2</sub>를 사용하여 고온에서 퍼지한다. 이소파(Isopar)<sup>®</sup>E를 첨가하고, 반응기를 120℃로 가열한다. 1-옥텐 및 수소를 배치식으로 반응기에 첨가하고, 실행 동안 조절하지 않는다. 상기 반응

기를 에틸렌(450psi)으로 가압한다. 사전-촉매, 공촉매(사전-촉매에 대해 1.2 당량), 및 스캐빈저(scavenger) (사전-촉매에 대해 5 당량)의 용액을 혼합한 후, 고압 이소파<sup>®</sup>E의 플러쉬(flush)를 사용하여 반응기에 첨가한다. 실험 동안 단량체 조성물 표류(drift)를 최소화하기 위해 중합체 수율을 낮게 유지한다. 소정의 반응 시간 후, 반응기 내용물을 수지 캐틀(resin kettle)에 쏟아붓고 이르가녹스(Irganox)<sup>®</sup> 1010/이르가포스<sup>®</sup> 168 안정화제 혼합물(1g)과 혼합한다. 대부분의 용매를 실온에서 증발시킴으로써 중합체를 회수한 후, 90℃의 진공 오븐에서 밤새 추가적으로 건조시킨다. 상기 실험에 이어, 반응기를 이소파<sup>®</sup>E를 사용하여 고온-플러쉬하여 한 실험에서 다른 실험으로의 중합체 오염을 방지한다.

**표 1**

사전-촉매를 사용한 배치 반응기 에틸렌/옥텐 공중합

| 샘플 # | 사전-촉매* (μmol) | 이소파 <sup>®</sup> E 공급물 (g) | 에틸렌 공급물 (g) | 옥텐 공급물 (g) | $f_2$ | 수율 (g) |
|------|---------------|----------------------------|-------------|------------|-------|--------|
| 1    | 2.0           | 1591                       | 153         | 11         | 0.02  | 44     |
| 2    | 2.0           | 1550                       | 151         | 56         | 0.10  | 41     |
| 3    | 2.0           | 1506                       | 153         | 100        | 0.16  | 46     |
| 4    | 2.5           | 1402                       | 167         | 203        | 0.31  | 26     |
| 5    | 2.5           | 1201                       | 168         | 400        | 0.47  | 36     |
| 6    | 2.5           | 1009                       | 170         | 605        | 0.57  | 44     |
| 7    | 3.0           | 812                        | 169         | 801        | 0.64  | 66     |
| 8    | 3.0           | 611                        | 165         | 1003       | 0.69  | 60     |
| 9    | 3.0           | 401                        | 166         | 1202       | 0.73  | 64     |
| 10   | 3.0           | 204                        | 166         | 1402       | 0.75  | 52     |
| 11   | 3.5           | 10                         | 168         | 1603       | 0.78  | 84     |

<226>

<227> <sup>a</sup>중합 조건: 1.2 당량. 공-촉매, T = 120℃, 460psig 반응기 압력, 40 mmol 수소, t = 10분.

<228> \*사전-촉매 = [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)(α-나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸(미국 출원 제20040220050호에 개시됨) 및 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트의 메틸디(C<sub>14-18</sub>알킬) 암모늄 염의 공-촉매(U.S. 특허 제 5,919,983 호에 개시됨)

| 실시에 | $M_w$<br>(kg/mol) | $M_n$<br>(kg/mol) | $M_w/M_n$ |
|-----|-------------------|-------------------|-----------|
| 1   | 671               | 174               | 3.86      |
| 2   | 588               | 164               | 3.59      |
| 3   | 517               | 139               | 3.71      |
| 4   | 851               | 116               | 7.35      |
| 5   | 972               | 137               | 7.10      |
| 6   | 906               | 164               | 5.51      |
| 7   | 1015              | 169               | 6.02      |
| 8   | 1108              | 232               | 4.78      |
| 9   | 1135              | 202               | 5.62      |
| 10  | 1148              | 239               | 4.81      |
| 11  | 1013              | 177               | 5.74      |

<229>

<230>

실시에 12-15, 연속식 용액 중합, 촉매 A1

<231>

내부 교반-장치가 장착된 컴퓨터 제어 오토클레브 반응기에서, 연속식 용액 중합을 실행한다. 정제된 혼합 알칸 용매(엑슨모빌, 인코포레이티드(ExxonMobil, Inc.)로부터 입수가 가능한 이소파<sup>®</sup>E), 에틸렌, 1-옥텐, 및 수소(사용되는 경우)가 온도 조절을 위한 재킷 및 내부 열전대(thermocouple)가 장착된 반응기에 공급된다. 반응기로의 용매 공급은 질량-유량 조절기에 의해 측정된다. 변속 다이아프램 펌프는 반응기에 대한 용매 유속 및 압력을 제어한다. 펌프의 배출 시, 부 스트림을 취하여 플러쉬 흐름을 촉매 및 공촉매 1 주입 라인 및 반응기 교반기에 제공한다. 이들 흐름은 마이크로-모션(Micro-Motion) 질량 유량계로써 측정되며, 조절 밸브에 의해 또는 니들 밸브의 수동 조절에 의해 제어된다. 잔류 용매를 1-옥텐, 에틸렌, 및 수소(사용되는 경우)와 조합하고 반응기에 공급한다. 질량 유량 조절기를 사용하여 필요에 따라 반응기에 수소를 전달한다. 반응기로의 진입 전에 열 교환기를 사용하여, 용매/단량체 용액의 온도를 조절한다. 상기 스트림은 반응기의 바닥으로 진입한다. 촉매 성분 용액은 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 측정되고 촉매 플러쉬 용매와 조합되어 반응기의 저부로 도입된다. 반응기는 강력한 교반 하에 500 psig(3.45 MPa)에서 액체-완충된 채로 실행된다. 반응기 상부에서의 출구 라인을 통해 생성물을 제거한다. 반응기로부터의 모든 출구 라인은 스팀 추적되고 절연된다. 소량의 물을 임의의 안정화제 또는 기타 첨가제와 함께 출구 라인으로 첨가하고, 상기 혼합물을 정적 혼합기에 통과시킴으로써 중합을 중단시킨다. 이어서 탈휘발과정(devolatilization) 전에 열 교환기를 통해 통과시킴으로써 생성물 스트림을 가열한다. 탈휘발 압출기를 사용한 압출 및 수-냉각 펠렛화기에 의해 중합체 생성물을 회수한다. 방법의 상세사항 및 결과는 표 2에 포함된다. 선택 중합체 물성은 표 3에 제공된다.

표 2

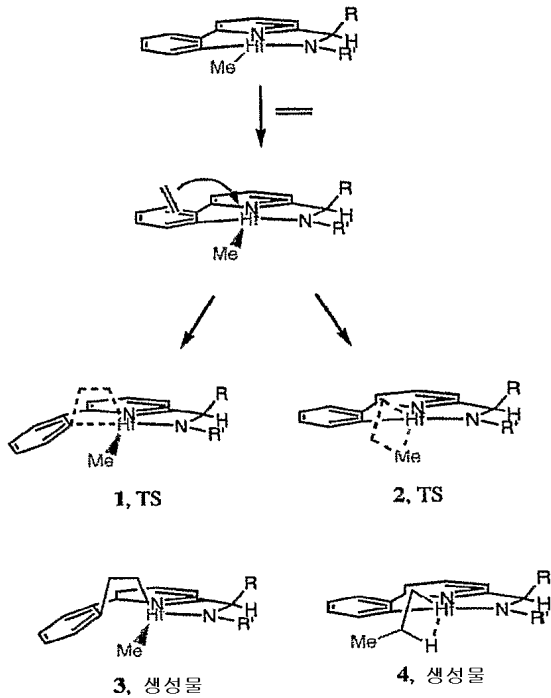
| 실시예 | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub><br>kg/hr | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub><br>kg/hr | Solv.<br>kg/hr | H <sub>2</sub><br>sccm <sup>1</sup> | T<br>°C | 시간-<br>속매<br>Al <sup>2</sup><br>ppm | 시간-<br>속매<br>Al<br>유량<br>Kg/hr | 공속매<br>농도<br>ppm | 공속매<br>유량<br>kg/hr | MMAO<br>농도<br>ppm | MMAO<br>유량<br>kg/hr | 중합제<br>제조물 <sup>3</sup><br>kg/hr | f <sub>2</sub> | 진한<br>% <sup>4</sup> | 고체<br>% | 효율 <sup>5</sup> |
|-----|--|--|----------------|-------------------------------------|---------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------|-------------------|---------------------|----------------------------------|----------------|----------------------|---------|-----------------|
| 12  | 53.6                                   | 31.4                                   | 354            | 4,470                               | 120     | 600                                 | 0.49                           | 5000             | 0.49               | 600               | 0.45                | 82.5                             | 0.63           | 89.6                 | 19.3    | 281             |
| 13  | 38.6                                   | 32.4                                   | 288            | 2,303                               | "       | "                                   | 0.38                           | "                | 0.38               | "                 | 0.40                | 66.7                             | 0.68           | 89.1                 | 20.6    | 303             |
| 14  | 62.1                                   | 18.8                                   | 425            | 4,768                               | "       | "                                   | 0.63                           | "                | 0.62               | "                 | 0.65                | 79.0                             | 0.51           | 90.1                 | 16.9    | 202             |
| 15  | 65.5                                   | 13.4                                   | 345            | 3,951                               | 130     | "                                   | 0.86                           | "                | 0.85               | "                 | 0.44                | 73.4                             | 0.34           | 92.2                 | 19.0    | 145             |

1. 표준 cm<sup>3</sup>/min
2. [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α-나프틸렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메탈
3. 중합제 제조물
4. 반응기 중 백분율 에틸렌 진한
5. 효율, kg 중합제 / g M 어기서 g M = g Hf + g Zr

표 3

| 실시예 | 밀도<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | I <sub>2</sub> | I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub> | Mw<br>(g/mol) | Mn<br>(g/mol) | Mw/Mn |
|-----|----------------------------|----------------|---------------------------------|---------------|---------------|-------|
| 12  | 0.8650                     | 1.06           | 8.36                            | 130           | 26.6          | 4.90  |
| 13  | 0.8560                     | 0.92           | 8.00                            | 142           | 49.6          | 2.87  |
| 14  | 0.8800                     | 0.76           | 7.26                            | 127           | 30.3          | 4.18  |
| 15  | 0.9030                     | 0.97           | 7.00                            | 107           | 24.3          | 4.40  |

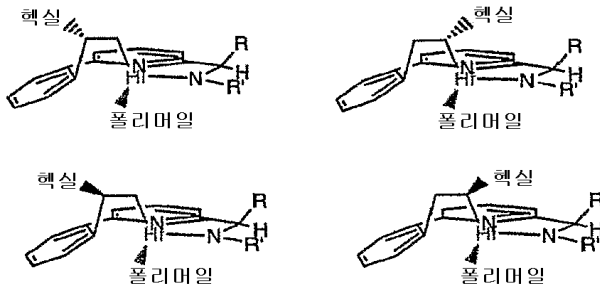
- <234> 도 20-21에서 에틸렌-옥텐 공중합체가 유사한 방식으로 제조될 수 있다.
- <235> 이론적 방법 및 설명
- <236> 본 발명의 계산을 보조하기 위해, 시판의 소프트웨어 패키지, 가우시안, 인코포레이티드, 피츠버그(Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001)에 의해 배급되는 가우시안98 리비전(Gaussian98 Revision) A.10을 사용하여 계산을 수행하였다. 상기 계산은, 각각이 본원에 참조로써 편입되는, 예를 들어 [Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648]; [Lee, C; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev B* 1988, 37, 785]; 및 [Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157, 200]에 기술된, 밀도 함수 이론(DFT) 방법, B3LYP를 이용했다. 몇몇 경우에서, 각각이 본원에 참조로써 편입되는, 예를 들어, [Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* 1934, 46, 618]; [Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. *J. Chem. Phys. Lett.* 1988, 153, 503]; [Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 166, 275]; [Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 166, 281]; [Head-Gordon, M.; Head-Gordon, T. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 220, 122]; 및 [Saebo, S.; Almlöf, J. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 154, 83]에 기재된, 상관관계에 대한 통상의 이론인, 이차까지의 Møller-Plesset 섭동론(MP2)을 사용하여 결과를 재확인했다. 정량적으로, MP2를 사용한 결과는 B3LYP에 대한 결과와 유사했다. 일련의 상이한 기준 세트가 사용되고 시험되었다. 초기에는, 예를 들어, [Dunning, Jr., T. H.; Hay, P. J. in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer, III, Plenum, New York, 1976, vol 3, 1]; [Hay, P. J. Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270]; [Wadt, W. R; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 284]; 및 [Hay, P. J. Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 299]에 기술된 중간의 LANL2DZ 기준 세트가 모든 원자에 대해 사용되었지만, 점진적으로 예컨대 하기와 같이 더욱 대규모의 기준 세트가 이용되었고, 이들은 결과를 정성적으로 변경하지는 않는다: i) [Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* 1971, 54, 724]; [Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 2257]; 및 [Gordon, M. S. *Chem. Phys. Lett.* 1980, 76, 163]에 기술된 바와 같이, 전이 금속에 대해 LANL2DZ 및 모든 기타 원자에 대해 6-31G\* 및 ii) [McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 5639]; 및 [Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 650]에 기술된 바와 같이, 전이 금속에 대해 LANL2DZ 및 모든 기타 원자에 대해 6-311G\*\*. 소정 온도에서의 엔탈피 및 자유 에너지 보정의 포함은 또한 결과를 유의미하게 변경하지 않았다.
- <237> 계산은 위치 에너지 표면 상에서 4개의 정점을 배치하는 것이 포함된다(도 1 참조). [Peng, C; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. Frisch, M. J. *J. Comp. Chem.* 1996, 17, 49]; 및 [Peng, C; Schlegel, H. B. *Israel. J. Chem.* 1994, 33, 449]에 기술된, 중복 내부 좌표(redundant internal coordinates)에서 베르니 최적화기(Berny optimizer)를 포함한, 가우시안98 프로그램 내의 표준 최적화 및 디폴트가 이용되었다. 위치되는 4가지 구조는, 고유 종의 M-아틸 또는 M-히드로카르빌 결합으로의 에틸렌 삽입을 위한 전이 상태 (1), 고유 종의 폴리머일(polymeryl) 사슬에의 에틸렌 삽입을 위한 전이 상태 (2), 아틸 또는 히드로카르빌 기로의 삽입 생성물 (3), 및 폴리머일 사슬로의 삽입 생성물 (4). 전이 상태로서 정의된 정점들은, 헤시안 매트릭스(Hessian matrix) 또는 제 2 유도체의 대각선화(diagonalization)로부터의 고유값의 질량-웨이팅(mass-weighting)으로부터 측정되는, 하나 및 오직 하나의 가상적 주파수(반응 좌표에 해당)에 의해 확인되었다. 두 생성물 3 및 4는, 상기 분석시 어떠한 가상 주파수도 갖지 않는다.



<238>

<239> **다이아그램 1. 아릴 또는 히드로카르빌 삽입된 그리고 알킬 삽입된 생성물에 대한 경로**

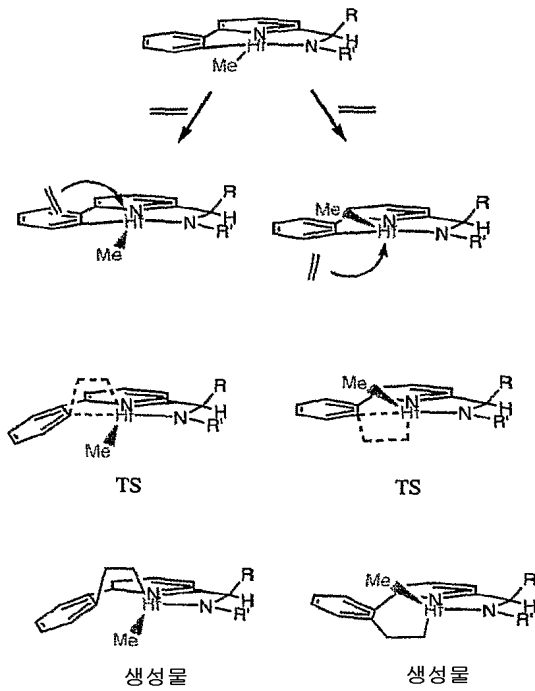
<240> 에틸렌/옥텐 관련 실시예에서, 1종 초과와 잠재적 '삽입' 촉매가 형성될 수 있다. 다이아그램 2는 한 면으로부터의 4가지 가능한 옥텐 삽입된 촉매를 묘사한다. 이들 4가지 독특한 촉매는 각각 분자량 및 공단량체 혼입과 같이 상이한 물성을 갖는 중합체를 창출할 수 있다.



<241>

<242> **다이아그램 2. 4가지 가능한 옥텐 삽입된 촉매.**

<243> 삽입은 촉매의 위쪽 및 아래쪽 면에서 일어날 수 있으며, 이는 개시 촉매의 전반적 좌우대칭에 따라 독특할 수 있다(다이아그램 3). 하기의 구체적 촉매에 대하여, 위쪽 및 아래쪽 면으로의 삽입은 독특한 이성체를 초래한다. 따라서, 에틸렌/옥텐 중합에 대해, 10가지의 독특한 '삽입' 촉매가 가능하다. 상기 계산은 모두가 선호되는 것은 아니지만, 반드시 하나 초과가 가능함을 나타낸다. 상기된 바와 같이, 본 출원인은 상이한 조건이 하나 또는 일부가 나머지에 대해 선호되도록 사용될 수 있음을 주장한다.



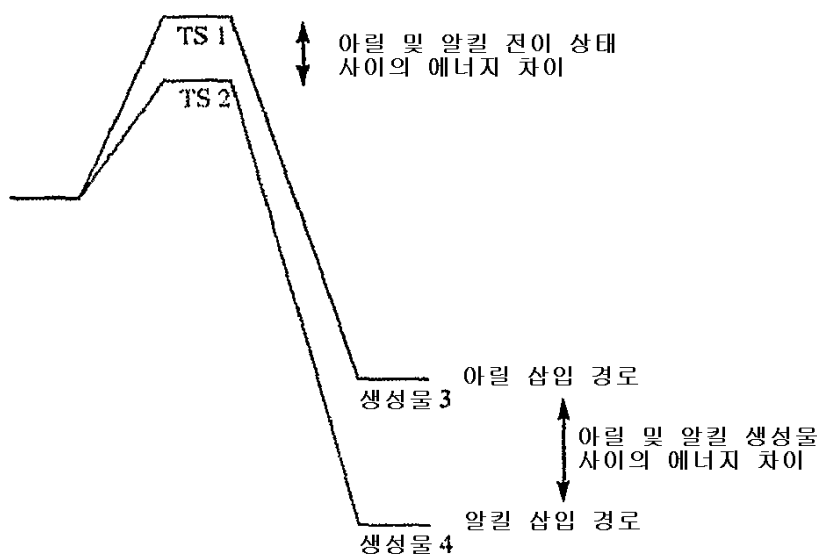
<244>

<245>

다이아그램 3. 개시 촉매의 위쪽 및 아래쪽 면으로의 에틸렌 삽입. 상기 두 생성물이 상이한가의 여부는 촉매의 좌우대칭에 의존한다(R 및 R' 에서의 기).

<246>

상기의 것과 같은 촉매 활성을 기준으로, 중합에 중요한 배리어(barrier)를 추정할 수 있다. 아릴 또는 히드로카르빌로의 삽입이 알킬로의 삽입보다 10 kcal/mol 미만으로 높은 경우, 상기 반응은 중합 주기 동안 발생해야 한다. 다이아그램 1 내지 4로부터, TS1이 TS2보다 10kcal/mol 이하로 높게 위치함을 함축한다. 상기 차이가 5kcal/mol 미만이고 더 더욱 바람직하게는 아릴 또는 히드로카르빌로의 삽입이 알킬로의 삽입보다 낮은 것이 바람직하다. 알킬로의 삽입은 가역 과정이 아니지만, 아릴 또는 히드로카르빌로의 삽입의 가역성을 피하기 위해, 아릴 또는 히드로카르빌로의 삽입의 생성물은 알킬로의 삽입보다 5 kcal/mol 초과로 높게 존재할 수 없다. 다이아그램 1 내지 4로부터, 이는 생성물 3이 생성물 4보다 5 kcal/mol 이하로 높게 존재함을 함축한다. 하지만, 상기 차이가 보다 적은 것이 바람직하며, 아릴 또는 히드로카르빌 삽입의 생성물이 알킬 삽입의 생성물보다 낮은 것이 더 더욱 바람직하다. 다이아그램 4는 두 방법의 위치 에너지 표면을 묘사한다.



<247>

<248>

다이아그램 4. Hf-아릴 및 Hf-알킬 결합으로의 삽입에 대한 위치 에너지 표면.

<249>

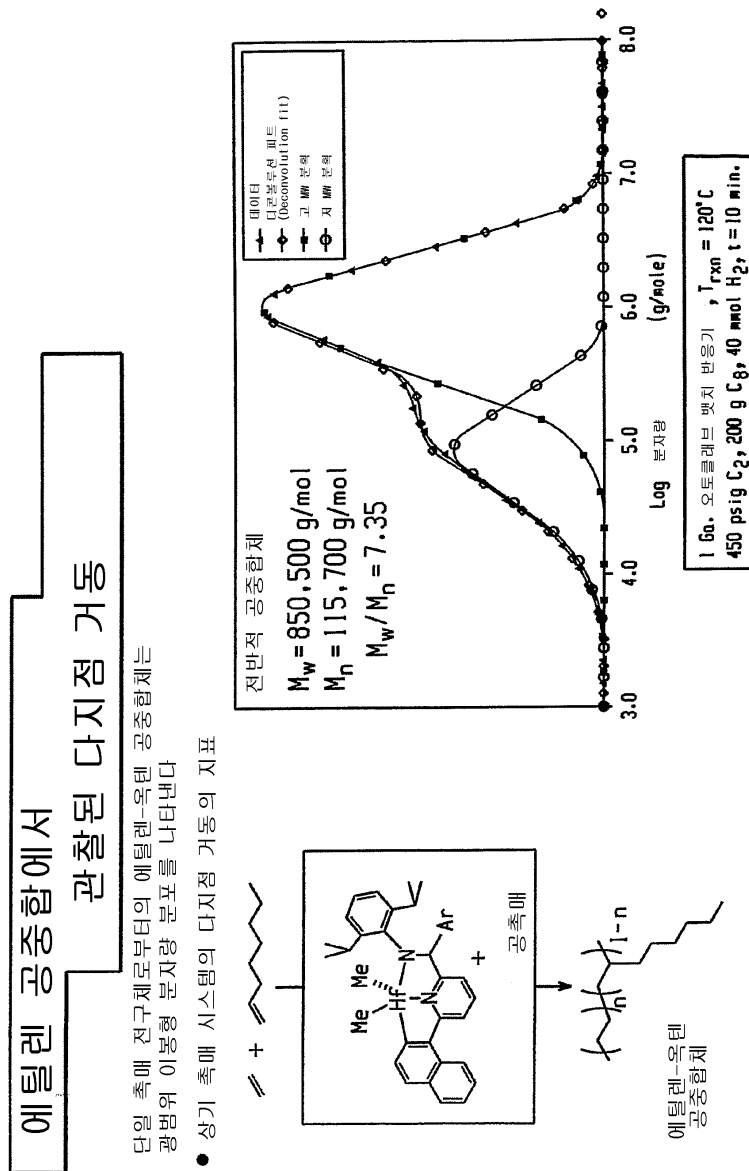
당업자는 목적의 제어된 분자량을 달성하기 위해, 반응 조건 및 촉매 선택시 상기 원칙을 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

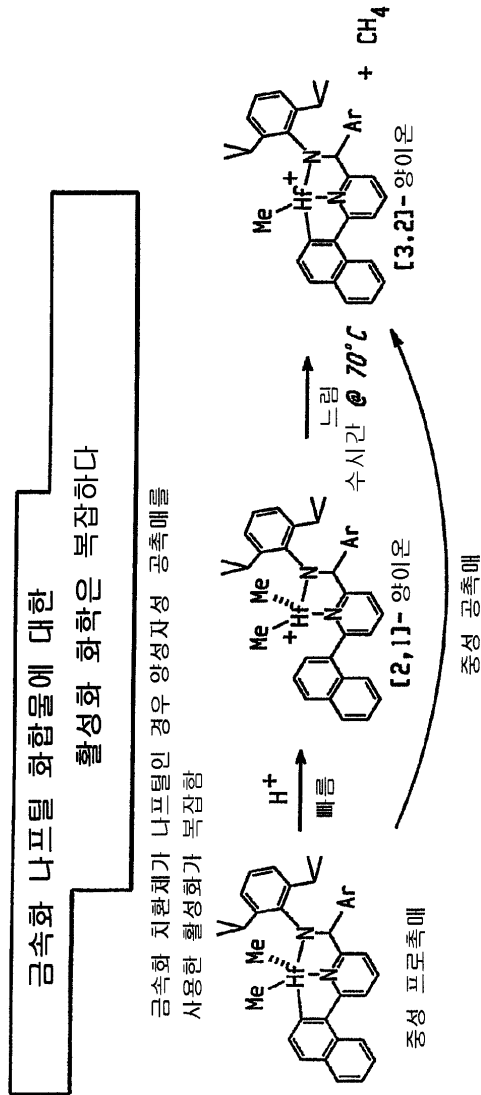
- <4> 도 1-14는 공중합에 있어 다지점(multi-site) 거동을 설명하는 일련의 슬라이드이다.
- <5> 도 15-19는 실시예 4, 6, 12, 14 및 15로부터 각각 제조된 중합체에 대한 시차주사열계량법(DSC)이다.
- <6> 도 20은 에틸렌-옥텐 공중합체의 분자량 분포를 묘사한다.
- <7> 도 21은 고-분자량 중합체의 분획에 대한 옥텐 몰 분율의 효과를 묘사한다.

도면

도면1



도면2

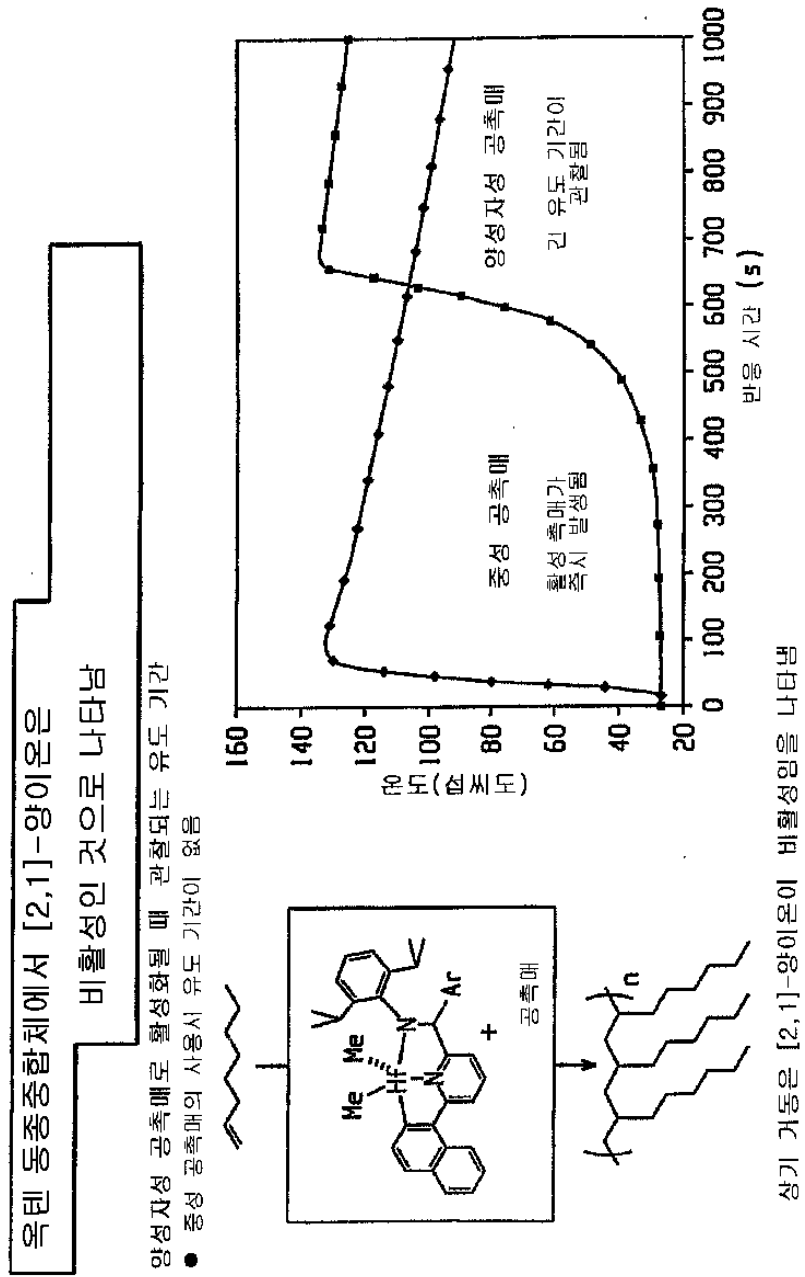


- 초기 양성자화가 아릴에서 발생하여, [2,1]-양이온으로 지정되는 두자리 단일음이온성 리간드가 생성됨 (금속화 아릴이 페닐인 경우 관찰되지 않음)
- 키네틱 생성물 [2,1]-양이온은 메탄의 방출로 인하여 세자리 이음이온성 [3,2]-양이온으로 서서히 전환됨
- [3,2]-양이온은 중성 공촉매로 직접 접근될 수 있음

**[2,1] 및 [3,2]-양이온은 모두 활성 촉매일 수 있음**

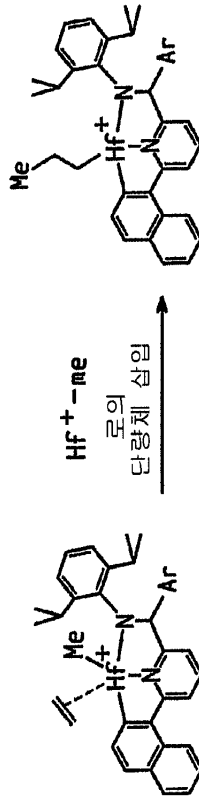
- 이들 촉매의 관찰된 다지점 거동의 원인일 수 있음

도면3



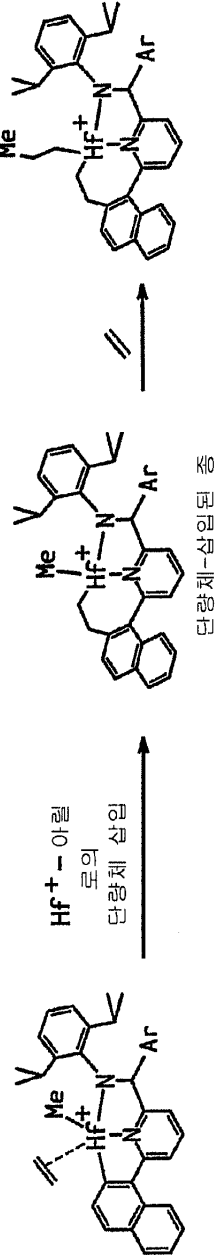
다지점 거동을 설명하기 위한  
제한된 새로운 메카니즘

통상의 중합 메카니즘은 Hf-알킬 결합으로의 삽입을 포함함



Hf-아릴 결합으로의 초기 삽입에 대해 제안된 새로운 메카니즘

- 새로운 종을 생성하기 위한 아릴로의 1차 삽입
- 순차적 삽입 및 통상의 방식에서 알킬로의 사슬 성장

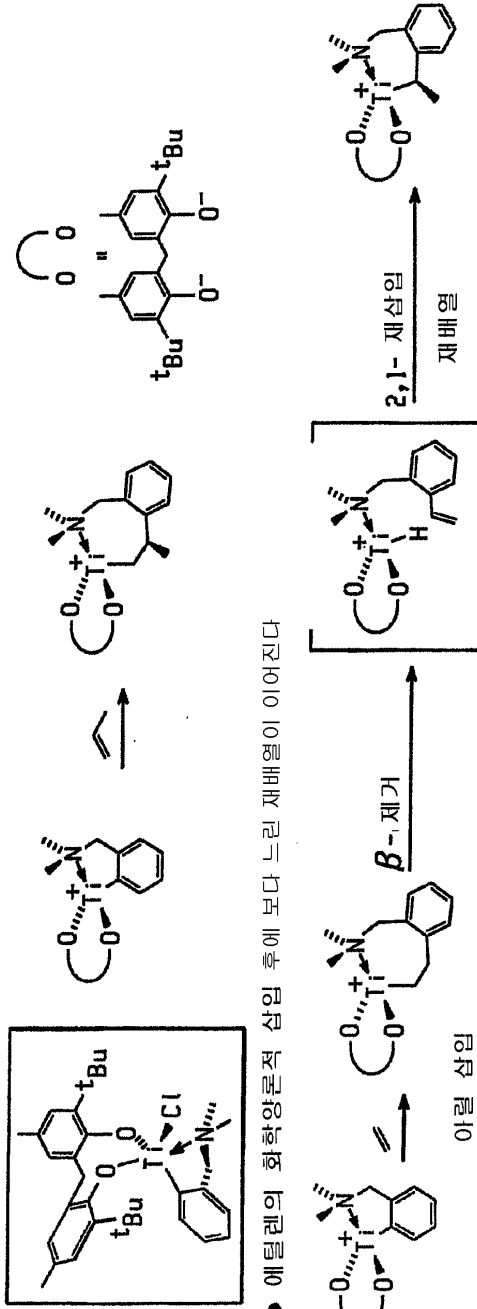


유사한 Ti-비스페녹시드 착물에서 관찰된 유사한 아릴 삼입 화학

헤센 등은 티탄-아릴 결합으로의 단일 단량체 삼입을 관찰함

(*J. Organomet. Chem.* 1999, 591, 88-95)

- NMR, 쿼칭 연구로 관찰된 프로펠렌의 화학양론적 삼입



- 에틸렌의 화학양론적 삼입 후에 보다 느린 재배열이 이어진다

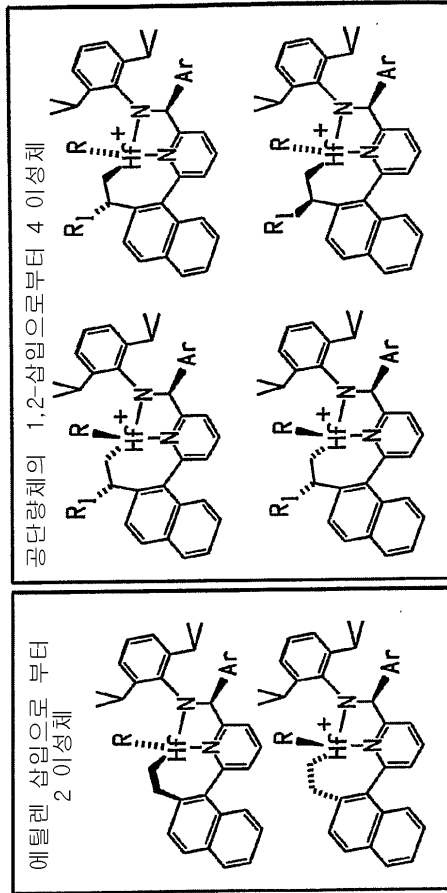
- 양 모두의 경우, 오직 하나의 단량체 삼입만이 관찰되었다

도면6

삼입은 공중합에서 몇몇 활성 지점을 부여할 수 있음

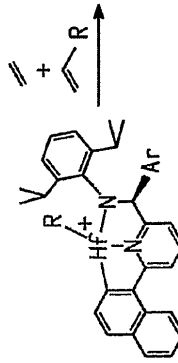
에틸렌 /  $\alpha$ -올레핀 공중합에서 가능한 다수의 활성 지점

- 리간드 입체화학, 변 선택도,  $\alpha$ -올레핀에 대한 입체선택성

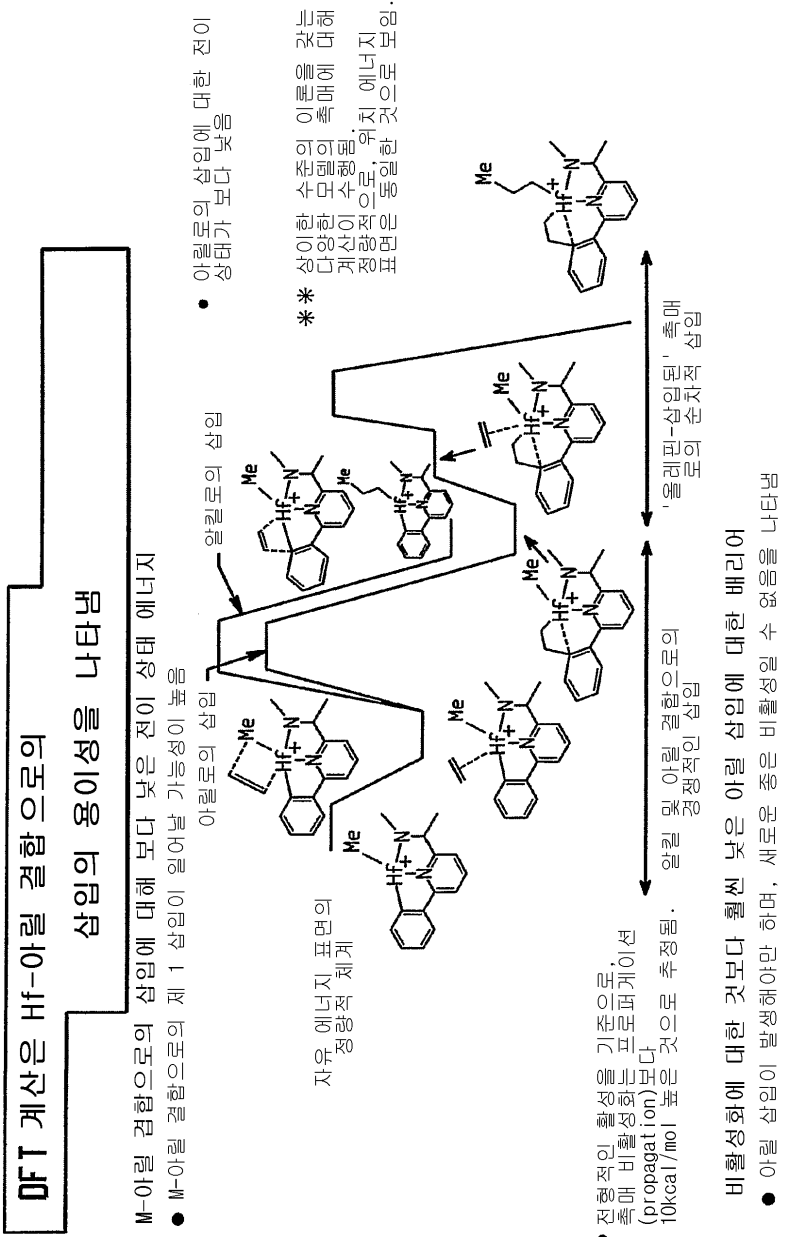


공단량체의 2,1-삼입으로부터 또한 +4 이성체

공중합에서 10개 까지의 고유한 지점



도면7



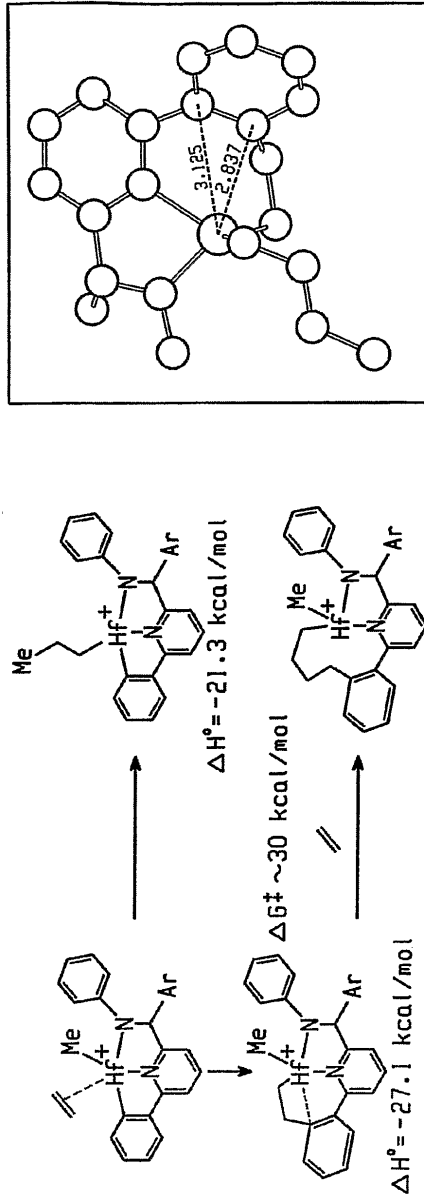
아릴 단위체의 비틀림으로 안정화된  
단량체 삼입으로부터의 생성물

Hf-아릴 결합으로의 다중 삼입의 관찰된 가능성

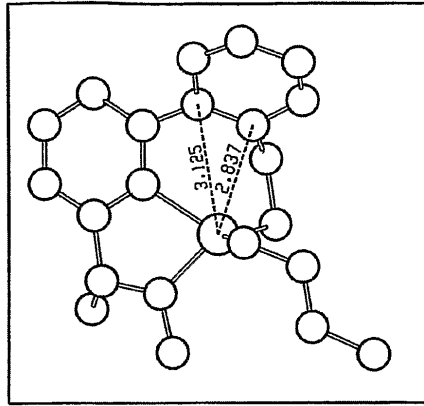
- 아릴-삼입 생성물은 두 요인에 의해 ~ 6 kcal/mol 만큼 더욱 안정함

1) 생성물의 Hf와 아릴 간의 안정화 상호 작용

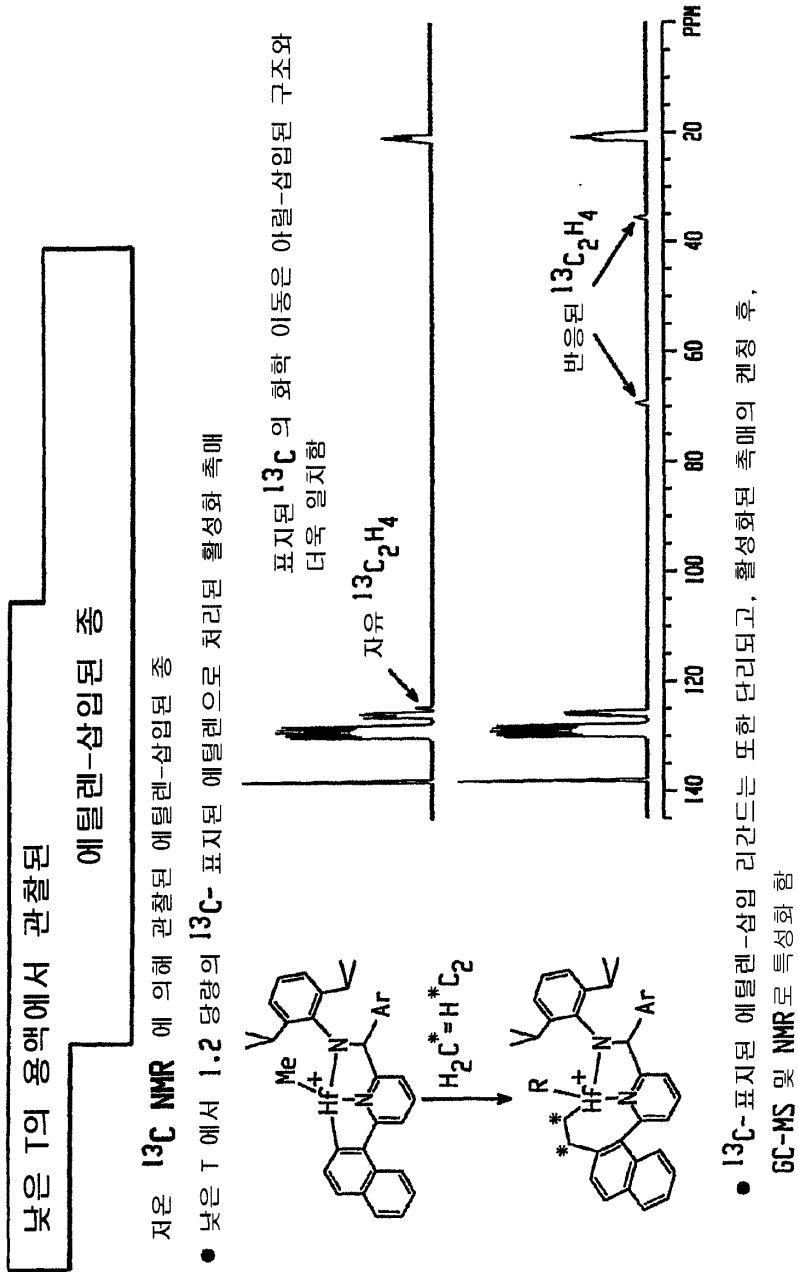
2) 출발 구조의 고리 변형 및 H-H 가려진(eclipsed) 상호작용의 일부 해제



● 새로운 금속-알킬 결합으로의 다중 삼입은 에너지적으로 선호되지 않음  
금속-아릴로의 단일 단량체 삼입이 선호됨



도면9

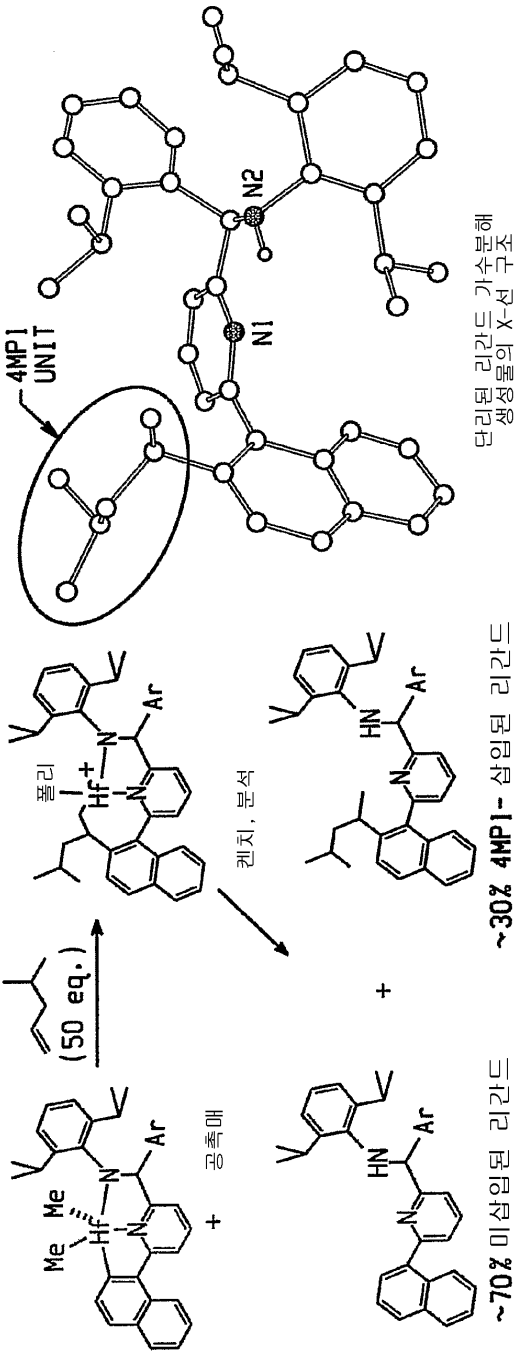


도면10

4MPI 중합에 이어  
단리된 삼입된 리간드

단리된 Hf-아릴로의 4-메틸-1-펜텐 삼입 생성물

- 4MPI 중합 켄치 후, 단리된 리간드 생성물 가수분해
- GC/MS 는 ~30% 리간드 종이 점부된 단량체를 가짐을 나타냄



단리된 리간드 가수분해  
생성물의 X-선 구조

~70% 미삼입된 리간드      +      ~30% 4MPI-삼입된 리간드

중합에서 Hf-아릴로의 단량체 삼입은 반드시 일어남!

활성 촉매 종을 확인하기 위한  
"리빙(living)" 사슬의 케칭

활성 종의 존재를 추적하기 위해 낮은 중결 속도를 사용함

• "리빙" 중합체 사슬을 케칭함으로써 진짜 촉매의 확인이 가능할 수 있음

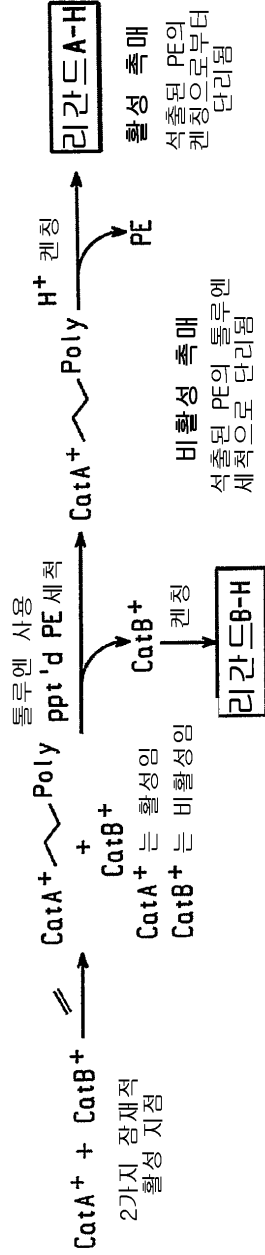
1) 촉매의 활성화 및 에틸렌 단량체 첨가

• 활성 종은 중합제를 제조하고, 비활성 종은 순전히 방관자임

2) 결정성 "리빙"  $CatA^+ - PE$  침전물

3) 석출된  $CatA^+ - PE$  를 툴루엔으로 세척하여  $CatB^+$  를 제거하고, 케칭하여 리간드B-H 진류물을 비활성 종으로부터 분리한다.

4) 중합제를 케칭하고, 리간드A-H 진류물을 활성 종으로부터 분리한다.



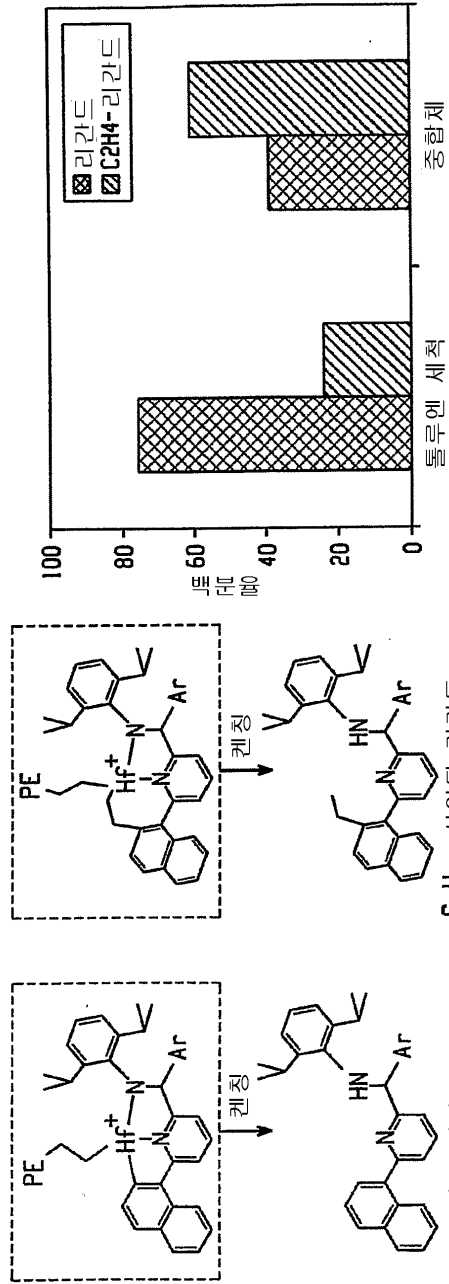
상기 접근은 진짜 활성 종의 본질을 밝힐 수도 있음

도면12

침전 케칭 연구는 삼입된 종이 활성임을 제시함

"리빙" 중합체의 케칭시, 더욱 다량의 단량체 삼입된 리간드

- PE의 톨루엔 세척시 75% 리간드 종이 미삼입됨
- 석출된 중합체의 케칭으로부터, 60% 리간드 종이 삼입됨!



C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 삼입된 리간드  
NMR, GC-MS 로 특징지어짐

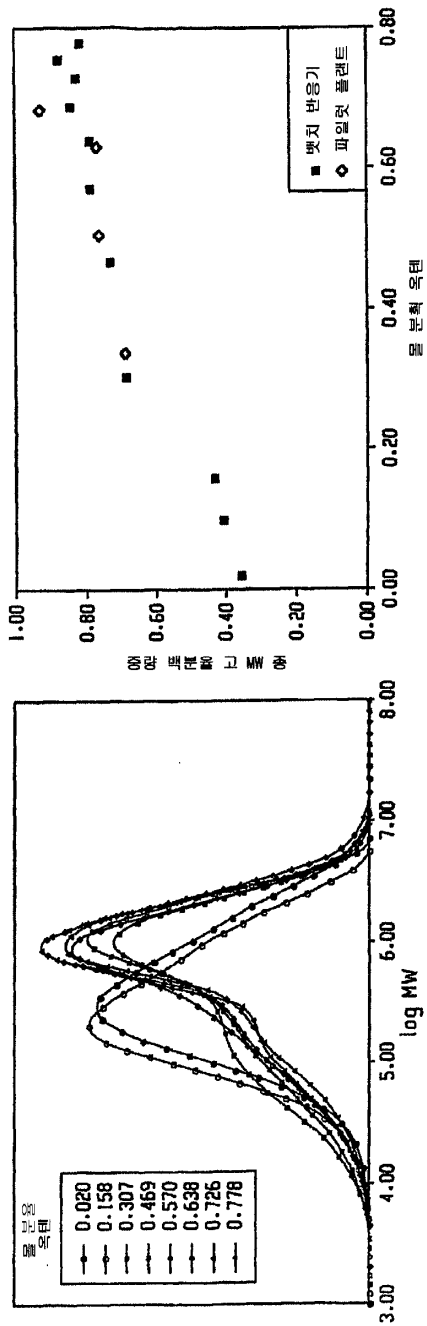
활성 촉매로서의 단량체 삼입된 종과 일치함

도면13

**$f_2$  에 의존적인  
에틸렌/옥텐 공중합체 이봉도**

반응기 물 분율 공단량체 ( $f_2$ ) 에 의한 조성 변화

- $f_2$  및 중합체 이봉도 사이의 강한 상관관계
- 가능하게는 에틸렌 및 옥텐- 삽입된 종으로부터 저- 및 고- MW 공중합체의 혼합물 관찰



결보기 활성 지점 분포 대 반응기 조성의 상관관계는 아랄-삼일 메카니즘을 나타냄

피리딜아미드 화학으로부터  
요약 및 결론

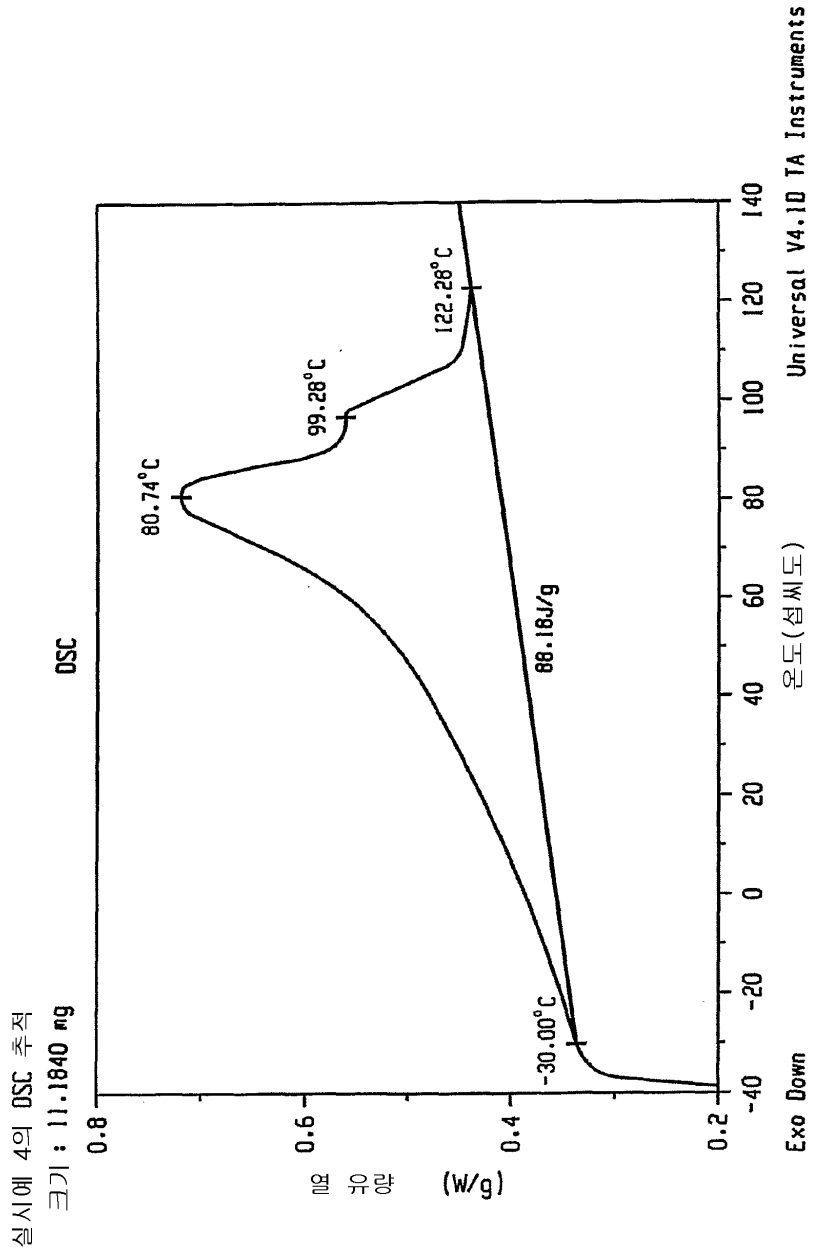
피리딜아미드 촉매는 공중합시 단일 지점이 아님

- 에틸렌/옥텐 공중합체는 이봉형 분자량 분포를 가짐
- 양성지성 공촉매의 사용으로 복잡화된 활성화 화학, 하지만 이는 관찰된 다지점 거동을 설명하지는 않음

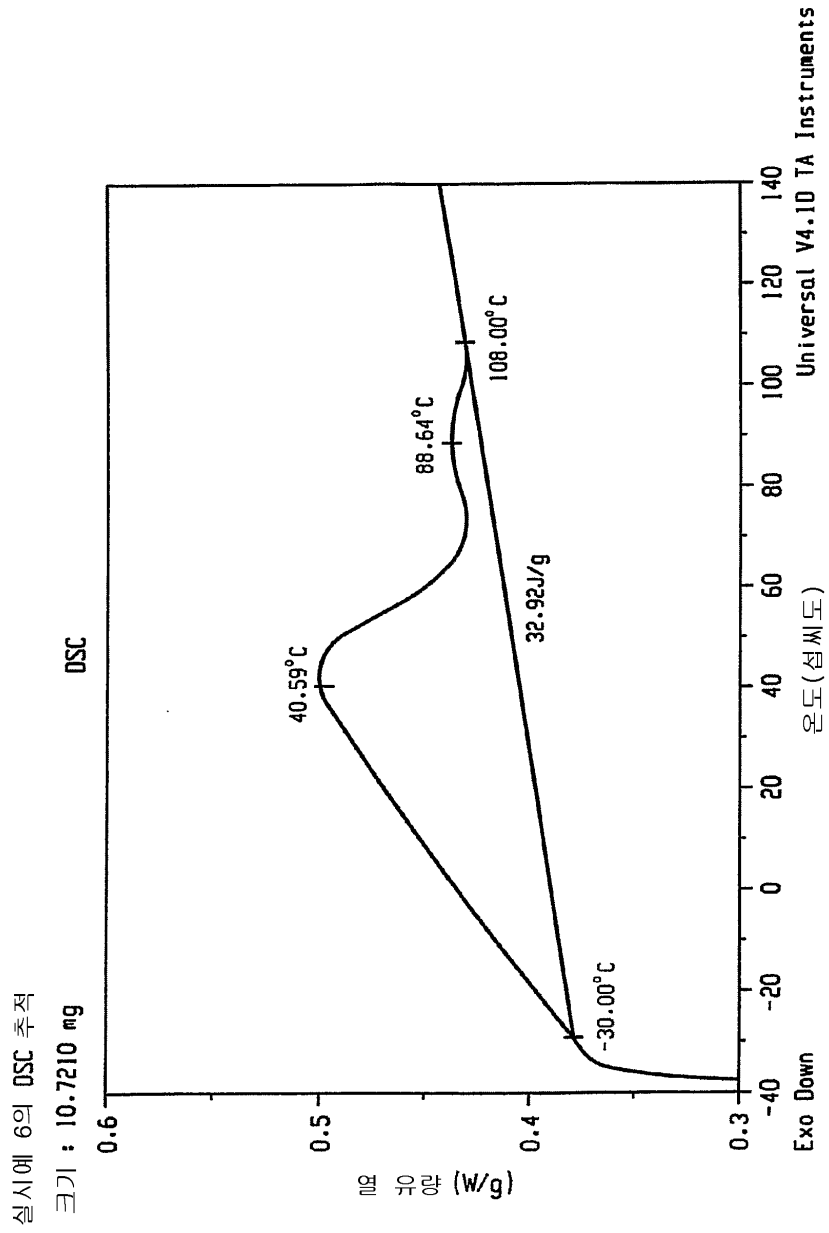
Hf-아릴 결합으로의 단일 삽입으로부터 제안된 새로운 활성 지점들

- DFT 계산에 의해 지지되는 메카니즘
- 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합에서 10개까지의 가능한 활성 지점
- 아릴-삽입된 종이 활성 촉매임을 제안하는 증거
- 저온 NMR을 통해 관찰된  $^{13}\text{C}$ -에틸렌의 삽입
- 단리 및 X-선에 의해 특징지어진 첨부된 4MPi를 갖는 리간드
- "리빙" PE의 케칭은 중합체 중 더욱 많은 단량체-삽입된 종을 나타냄
- 중합체 이봉도는 반응기 단량체 조성과 강하게 상관관계임

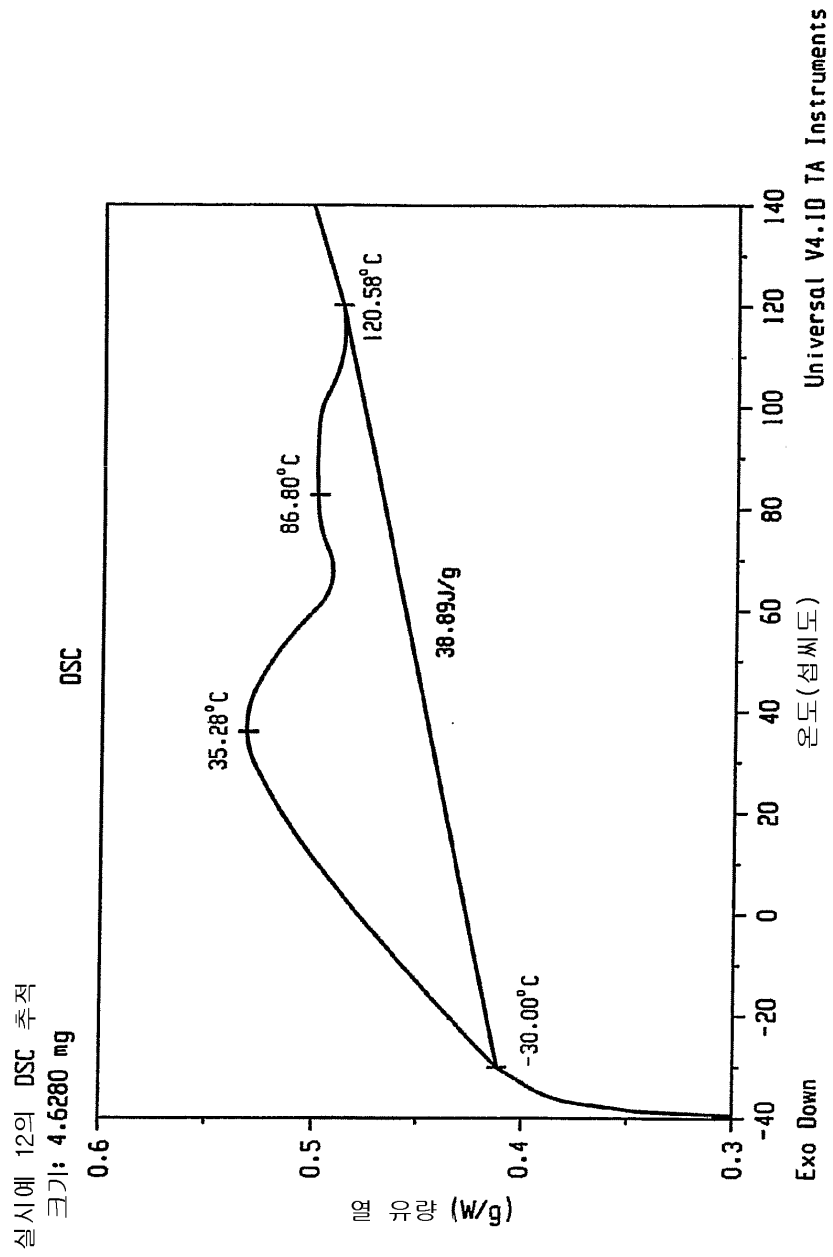
도면15



도면16

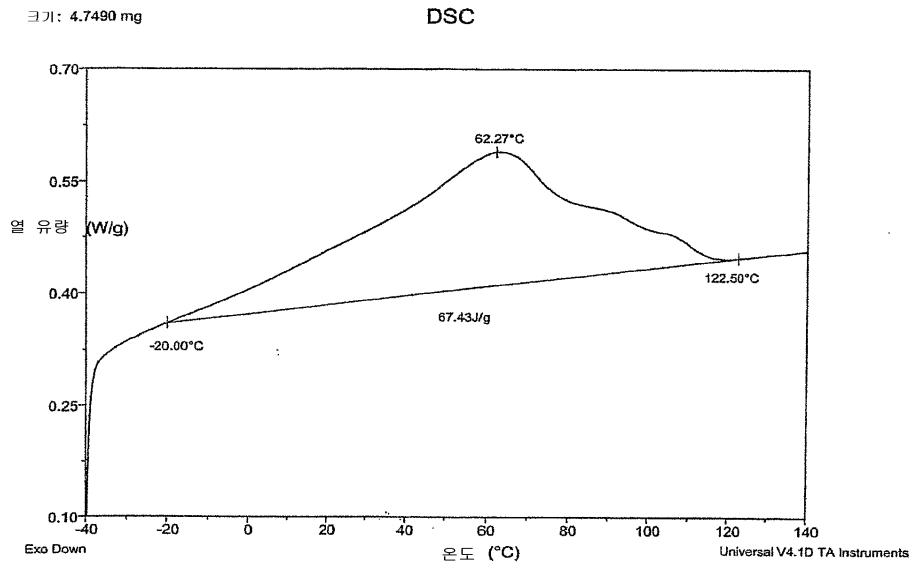


도면17



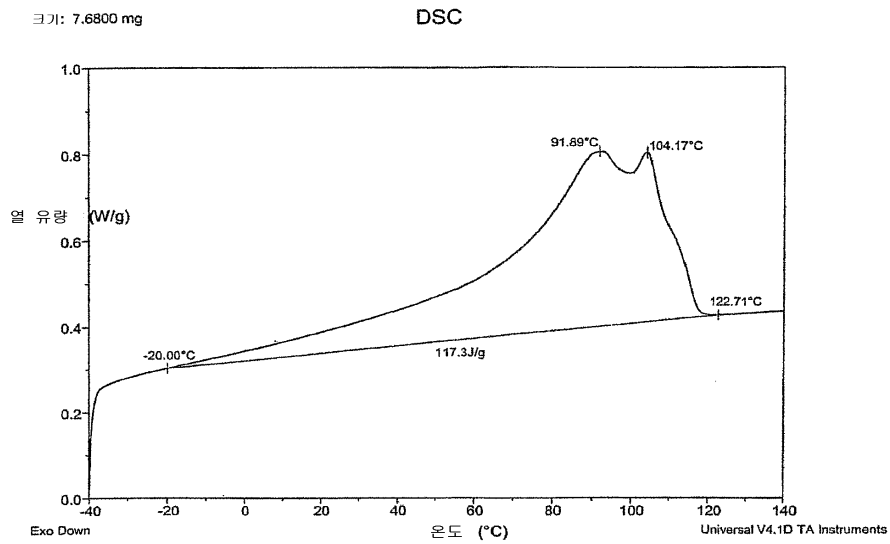
도면18

실시에 14의 DSC 추적

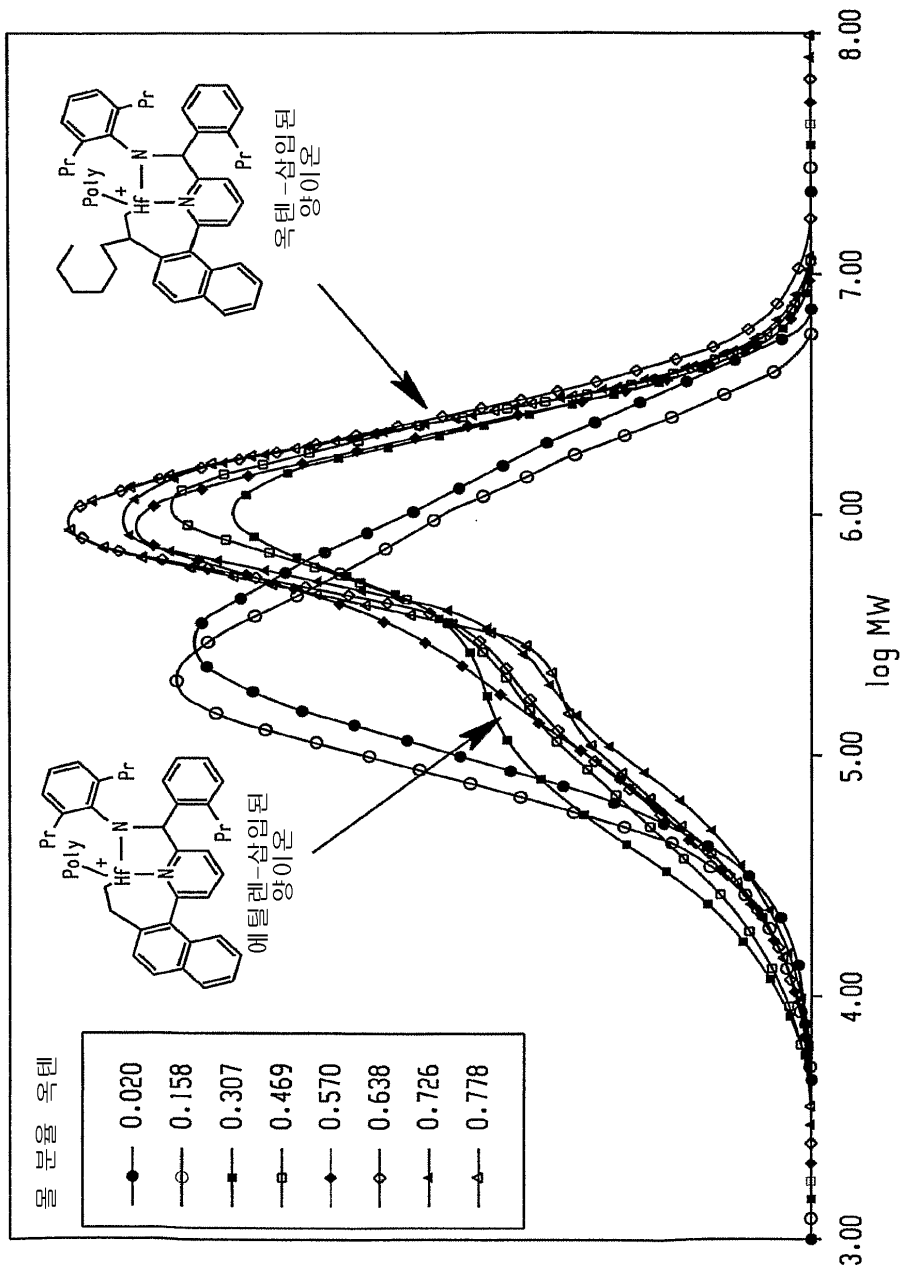


도면19

실시에 15의 DSC 추적



도면20



도면21

고-분자량 중합체의 분획에 대한 옥텐 올 분율의 효과

