



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2022-0097924  
(43) 공개일자 2022년07월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 10/02 (2006.01) C08F 110/02 (2006.01)  
C08F 210/14 (2006.01) C08F 210/16 (2006.01)  
C08F 4/64 (2006.01) C08F 4/659 (2006.01)  
C08F 4/6592 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 10/02 (2013.01)  
C08F 110/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7018186
- (22) 출원일자(국제) 2022년11월04일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년05월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2020/058855
- (87) 국제공개번호 WO 2021/091994  
국제공개일자 2021년05월14일
- (30) 우선권주장  
62/930,450 2019년11월04일 미국(US)

- (71) 출원인  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.  
에이취. 다우 웨이 2211
- (72) 발명자  
영, 앤드루 제이.  
미국 77566 텍사스, 레이크 잭슨 애브넬 잭슨 파  
크웨이 230  
쿠르만, 로저 엘.  
미국 77566 텍사스, 레이크 잭슨 애브넬 잭슨 파  
크웨이 230  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **바이모달 촉매 시스템**

**(57) 요약**

실시형태는 메탈로센 올레핀 중합 촉매 및 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공한다.

(52) CPC특허분류

*C08F 210/14* (2013.01)  
*C08F 210/16* (2013.01)  
*C08F 4/64193* (2013.01)  
*C08F 4/65904* (2013.01)  
*C08F 4/65912* (2013.01)  
*C08F 4/65916* (2013.01)  
*C08F 4/65925* (2013.01)  
*C08F 2500/05* (2013.01)

(72) 발명자

**파딜라-아세베도, 안젤라 아이.**

미국 77566 텍사스, 레이크 잭슨 애브넬 잭슨 파크  
웨이 230

**스줄, 존 에프.**

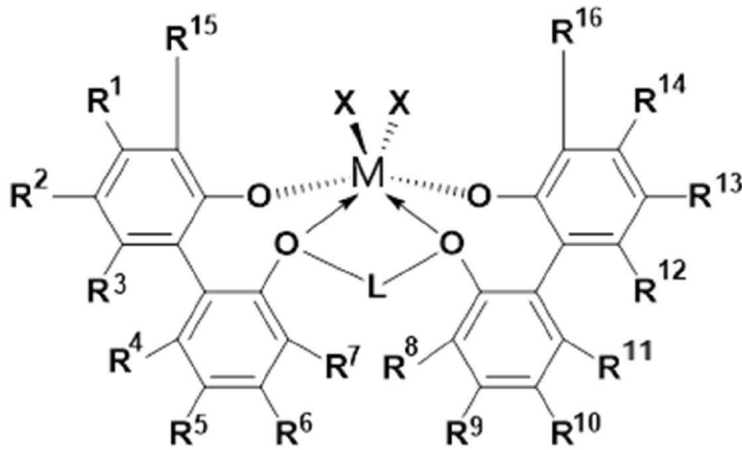
미국 25303 웨스트 버지니아, 에스. 찰스턴, 유니  
언 카바이드 드라이브 1840

명세서

청구범위

청구항 1

바이모달 중합 촉매 시스템(bimodal polymerization catalyst system)으로서,  
 메탈로센 올레핀 중합 촉매; 및  
 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하며,



(화학식 I)

상기 식에서, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴 또는 아랄킬, 할로겐, 또는 수소이고;

R<sup>5</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴, 아랄킬, 할로겐, 알킬- 또는 아릴-치환 실릴, 또는 수소이고;

R<sup>2</sup> 및 R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴 또는 아랄킬 또는 수소이고;

R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>은 각각 독립적으로 2,7-이치환 카르보졸-9-일이고;

L은 L이 결합되는 2개의 산소 원자 사이에서 2-탄소 브릿지(carbon bridge) 또는 3-탄소 브릿지를 형성하는 포화 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 알킬이고;

각각의 X는 독립적으로 할로겐, 수소, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)알킬, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)아랄킬, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬-치환 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)아릴 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬-치환 벤질, -CH<sub>2</sub>Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>이고, 상기 식에서, R<sup>C</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 탄화수소이고;

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, 및 R<sup>14</sup>는 각각 독립적으로 수소이고;

M은 Zr 및 Hf로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자인, 바이모달 중합 촉매 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 C<sub>1</sub> 알킬인, 바이모달 중합 촉매 시스템.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R<sup>5</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 디-알킬 또는 트리-알킬 치환 실릴인, 바이모달 중합 촉매 시스템.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R<sup>2</sup> 및 R<sup>13</sup>은 각각 1,1,3,3-테트라메틸부틸인, 바이모달 중합 촉매 시스템.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>은 각각 2,7-디-t-부틸카르바졸-9-일인, 바이모달 중합 촉매 시스템.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, L은 포화 C<sub>3</sub> 알킬인, 바이모달 중합 촉매 시스템.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 X는 C<sub>1</sub> 알킬인, 바이모달 중합 촉매 시스템.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, M은 Zr인, 바이모달 중합 촉매 시스템.

**청구항 9**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, M은 Hf인, 바이모달 중합 촉매 시스템.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 메탈로센 올레핀 중합 촉매는 하기로 구성된 군으로부터 선택되는 메탈로센 전구촉매로 제조되며,

(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(프로필사이클로펜타디에닐)MX<sub>2</sub>,

(테트라메틸사이클로펜타디에닐)(프로필사이클로펜타디에닐)MX<sub>2</sub>,

(테트라메틸사이클로펜타디에닐)(부틸사이클로펜타디에닐)MX<sub>2</sub>,

(메틸사이클로펜타디에닐)(1,3-디메틸-테트라하이드로인덴)MX<sub>2</sub>,

(사이클로펜타디에닐)(1,3-디메틸-테트라하이드로인덴)MX<sub>2</sub>,

(사이클로펜타디에닐)(4,7-디메틸인덴)MX<sub>2</sub>,

(사이클로펜타디에닐)(1,5-디메틸인덴)MX<sub>2</sub>,

(사이클로펜타디에닐)(1,4-디메틸인덴)MX<sub>2</sub>,

Me<sub>2</sub>Si(인덴)MX<sub>2</sub>,

Me<sub>2</sub>Si(테트라하이드로인덴)MX<sub>2</sub>,

(n-프로필 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(n-부틸 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(1-메틸, 3-부틸 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>페닐))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{페닐}))_2\text{MX}_2$ ,

$(\text{부틸 사이클로펜타디에닐})_2\text{MX}_2$ ,

$(\text{프로필 사이클로펜타디에닐})_2\text{MX}_2$ , 및 이의 혼합물,

상기 식에서, M은 Zr 또는 Hf이고, X는 F, Cl, Br, I, Me, 벤질,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , 및  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_5$  알킬 또는 알케닐로부터 선택되는, 바이모달 중합 촉매 시스템.

### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 실리카 지지체를 추가로 포함하며, 이는 (a) 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매가 아닌 메탈로센 올레핀 중합 촉매, (b) 메탈로센 올레핀 중합 촉매가 아닌 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매, 또는 (c) 메탈로센 올레핀 중합 촉매와 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매의 조합을 지지하는, 바이모달 중합 촉매 시스템.

### 청구항 12

고분자량의 폴리에틸렌 성분 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분을 포함하는 바이모달 폴리에틸렌 조성물의 제조 방법으로서, 고분자량 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분은 제1항의 바이모달 중합 촉매 시스템을 이용하는 중합 공정을 통해 단일 기상 반응기 내에서 함께 제조되며, 바이모달 폴리에틸렌 조성물은 5.00 초과의 수 평균 분자량 ( $M_n$ )에 대한 중량 평균 분자량( $M_w$ )의 비( $M_w/M_n$ )의 값;  $M_w/M_n$ 보다 더 적은 중량 평균 분자량( $M_w$ )에 대한 z-평균 분자량( $M_z$ )의 비( $M_z/M_w$ )의 값; 또는 5.00 초과의  $M_w/M_n$  및  $M_w/M_n$ 보다 더 적은  $M_z/M_w$  둘 모두를 갖는, 바이모달 폴리에틸렌 조성물의 제조 방법.

### 청구항 13

제12항에 있어서,

적어도 메탈로센 올레핀 중합 촉매, 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매, 또는 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 트림 용액(trim solution)을 형성하는 단계; 및 트림 용액을 상기 단일 반응기로 첨가하여 바이모달 중합 촉매 시스템 중 적어도 일부를 제조하는 단계를 추가로 포함하는 바이모달 폴리에틸렌 조성물의 제조 방법.

### 청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 바이모달 중합 촉매 시스템의 제조 방법으로서, 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매를 활성화 조건 하에서 활성화제와 접촉시키는 것에 의해 바이페닐페놀 중합 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템의 제조 방법.

### 청구항 15

제14항에 있어서, 활성화제는 실리카 지지체 상에 분무 건조되며, 상기 방법은 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매를 활성화 조건 하에서 지지된 분무 건조 활성화제와 접촉시키는 것에 의해 바이페닐페놀 중합 촉매를 제조하는 단계를 포함하는, 바이모달 중합 촉매 시스템의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시내용의 실시형태는 바이모달 촉매 시스템(bimodal catalyst system), 보다 구체적으로 단일 기상 반응기 내에서 고분자량의 폴리에틸렌 성분 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분을 포함하는 바이모달 폴리에틸렌 조성물을 제조하는 데 이용될 수 있는 바이모달 촉매 시스템에 관한 것이다.

### 배경 기술

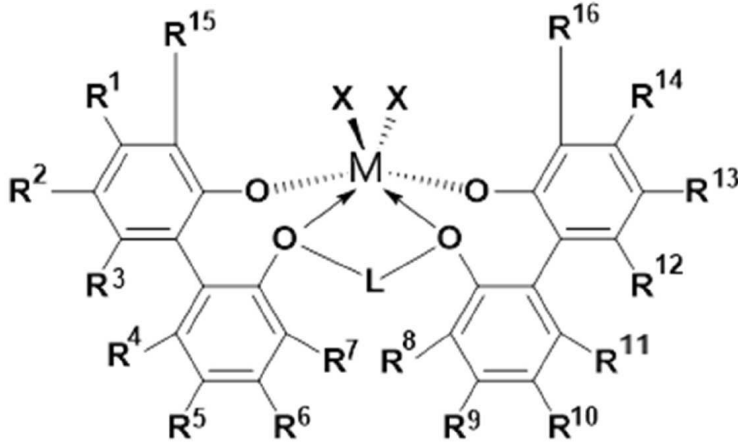
[0002] 중합체는 특히 필름, 섬유, 부직포 및/또는 직물, 압출 물품, 및/또는 성형 물품을 포함하는 다수의 제품에 이

용될 수 있다. 중합체는 중합 촉매의 존재 하에 중합 반응에서 하나 이상의 유형의 단량체를 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

**발명의 내용**

[0003] 본 개시내용은 하기를 포함하는 다양한 실시형태를 제공한다:

[0004] 메탈로센 올레핀 중합 촉매; 및 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템으로서,



(화학식 I)

[0005]

[0006] 상기 식에서, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴, 아랄킬, 할로젠, 또는 수소이고; R<sup>5</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴, 아랄킬, 할로젠, 알킬- 또는 아릴-치환 실릴, 또는 수소이고; R<sup>2</sup> 및 R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴 또는 아랄킬 또는 수소이고; R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>은 각각 독립적으로 2,7-이치환 카르보졸-9-일이고;

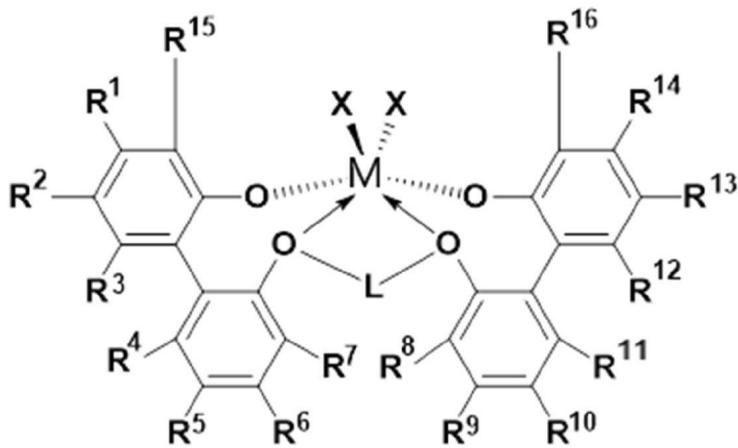
[0007] L은 L이 결합되는 2개의 산소 원자 사이에서 2-탄소 브릿지(carbon bridge) 또는 3-탄소 브릿지를 형성하는 포화 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 알킬이고; 각각의 X는 독립적으로 할로젠, 수소, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)알킬, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)아랄킬, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬-치환 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)아릴 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬-치환 벤질, -CH<sub>2</sub>Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>이고, 상기 식에서, R<sup>C</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 탄화수소이고; R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, 및 R<sup>14</sup>은 각각 독립적으로 수소이고; M은 Zr 및 Hf로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자인, 바이모달 중합 촉매 시스템;

[0008] 고분자량의 폴리에틸렌 성분 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분을 포함하는 바이모달 폴리에틸렌 조성물의 제조 방법으로서, 고분자량 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분은 당해 바이모달 중합 촉매 시스템을 이용하는 중합 공정을 통해 단일 기상 반응기 내에서 함께 제조되며, 당해 바이모달 폴리에틸렌 조성물은 5.00 초과 수 평균 분자량(Mn)에 대한 중량 평균 분자량(Mw)의 비(Mw/Mn)의 값; Mw/Mn보다 더 적은 중량 평균 분자량(Mw)에 대한 z-평균 분자량(Mz)의 비(Mz/Mw)의 값; 또는 5.00 초과 Mw/Mn 및 Mw/Mn보다 더 적은 Mz/Mw 둘 모두를 갖는, 바이모달 폴리에틸렌 조성물의 제조 방법; 및

[0009] 당해 바이모달 중합 촉매 시스템의 제조 방법으로서, 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매를 활성화 조건 하에서 본원에 상세히 기재되는 활성화제와 접촉시키는 것에 의해 바이페닐페놀 중합 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템의 제조 방법.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0010] 메탈로센 올레핀 중합 촉매; 및 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템으로서,



(화학식 I)

[0011]

[0012]

상기 식에서, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴, 아랄킬, 할로젠, 또는 수소이고; R<sup>5</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴, 아랄킬, 할로젠, 알킬- 또는 아릴-치환 실릴, 또는 수소이고; R<sup>2</sup> 및 R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴 또는 아랄킬 또는 수소이고; R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>은 각각 독립적으로 2,7-이치환 카르보졸-9-일이고; L은 L이 결합되는 2개의 산소 원자 사이에서 2-탄소 브릿지 또는 3-탄소 브릿지를 형성하는 포화 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 알킬이고; 각각의 X는 독립적으로 할로젠, 수소, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)알킬, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)아랄킬, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬-치환 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)아릴 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬-치환 벤질, -CH<sub>2</sub>Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>이고, 상기 식에서, R<sup>C</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 탄화수소이고; R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, 및 R<sup>14</sup>는 각각 독립적으로 수소이고; M은 Zr 및 Hf로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로 원자이다.

[0013]

본원에 기재된 화학식 I로 표시된 바이페닐페놀 중합 전구축매(즉, 바이페닐페놀 중합 전구축매)는 바이페닐페놀 중합 촉매를 제조하는 데 이용될 수 있다. 예를 들어, 화학식 I로 표시된 바이페닐페놀 중합 전구축매는, 화학식 I로 표시된 바이페닐페놀 중합 전구축매를 활성화시키기 위해 활성화 조건 하에서 활성화제와 접촉됨으로써, 바이페닐페놀 중합 촉매를 제조할 수 있다.

[0014]

언급된 바, 화학식 I에서 나타낸 R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴 또는 아랄킬, 할로젠, 또는 수소이다. 하나 이상의 실시형태는 R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>이 각각 C<sub>1</sub> 알킬, 예를 들어 메틸인 것을 제공한다.

[0015]

본원에 사용된 바, "알킬"은 하나의 수소가 결핍된 선형, 분지형, 및 고리형 파라핀 라디칼을 포함한다. 따라서, 예를 들어 CH<sub>3</sub> 기("메틸") 및 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> 기("에틸")가 알킬의 예이다.

[0016]

본원에 사용된 바, "아릴"은 페닐, 나프틸, 피리딜 및 다른 라디칼을 포함하며, 이의 분자는 벤젠, 나프틸렌, 페난트렌, 안트라센 등의 고리 구조 특징을 갖는다. "아릴"은 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴일 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- 방향족 구조는 "페닐"이며, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- 방향족 구조는 "페닐렌"이다. 본원에 사용된 바, "아릴알킬"로도 불릴 수 있는 "아랄킬"은 그로부터 아릴 펜던트를 갖는 알킬이다. "아랄킬"은 C<sub>7</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아랄킬일 수 있는 것으로 이해된다. "알킬아릴"은 그로부터 하나 이상의 알킬기 펜던트를 갖는 아릴이다. 본원에 사용된 바, "하이드로카르빌"은 하나의 수소가 결핍된 탄소와 수소를 포함하는 지방족, 고리형, 올레핀계, 아세틸렌계, 및 방향족 라디칼(즉, 탄화수소 라디칼)을 포함한다.

[0017]

언급된 바, 화학식 I에서 나타낸 R<sup>5</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴, 아랄킬, 할로젠, 알킬- 또는 아릴-치환 실릴, 또는 수소이다. 예를 들어, 하나 이상의 실시형태는 R<sup>5</sup> 및 R<sup>10</sup>이 디-알킬 또는 트리-알킬 치환 실릴인 것을 제공한다. 하나 이상의 실시형태는 R<sup>5</sup> 및 R<sup>10</sup>이 각각 옥틸 디메틸 실릴인 것을 제공한다.

- [0018] 언급된 바, 화학식 I에서 나타낸  $R^4$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 불소와 같은 할라이드일 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 실시형태는  $R^4$  및  $R^{11}$ 이 각각 수소인 것을 제공한다.
- [0019] 언급된 바, 화학식 I에서 나타낸  $R^2$  및  $R^{13}$ 은 각각 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬, 아릴 또는 아랄킬 또는 수소이다. 하나 이상의 실시형태는  $R^2$  및  $R^{13}$ 이 각각  $C_3$ - $C_4$  알킬, 예를 들어 n-부틸, t-부틸, 또는 2-메틸-펜틸인 것을 제공한다. 하나 이상의 실시형태는  $R^2$  및  $R^{13}$ 이 각각 1,1,3,3-테트라메틸부틸인 것을 제공한다.
- [0020] 언급된 바, 화학식 I에서 나타낸  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 은 각각 2,7-이치환 카르보졸-9-일일 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 실시형태는  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 이 각각 2,7-디-t-부틸카르보졸-9-일, 2,7-디에틸카르보졸-9-일, 2,7-디메틸카르보졸-9-일 및 2,7-비스(디이소프로필(n-옥틸)실릴)-카르보졸-9-일로 구성된 군으로부터 선택된 2,7-이치환 카르보졸-9-일인 것을 제공한다.
- [0021] 언급된 바, 화학식 I에서 나타낸 L은 L이 결합되는 2개의 산소 원자 사이에서 2-탄소 브릿지 또는 3-탄소 브릿지를 형성하는 포화  $C_2$ - $C_3$  알킬일 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 실시형태는 L은 L이 결합되는 2개의 산소 원자 사이에서 브릿지를 형성하는 포화  $C_3$  알킬인 것을 제공한다. 용어 "포화된"은 탄소-탄소 이중 결합, 탄소-탄소 삼중 결합 및 (헤테로원자 함유기 내) 탄소-질소, 탄소-인 및 탄소-규소 이중 또는 삼중 결합이 없는 것을 의미한다.
- [0022] 언급된 바, 화학식 I에서 나타낸 각각의 X는 독립적으로 할로젠, 수소,  $(C_1$ - $C_{20})$ 알킬,  $(C_7$ - $C_{20})$ 아랄킬,  $(C_1$ - $C_6)$ 알킬-치환  $(C_6$ - $C_{12})$ 아릴 또는  $(C_1$ - $C_6)$ 알킬-치환 벤질,  $-CH_2Si(R^C)_3$ 이며, 상기 식에서,  $R^C$ 는  $C_1$ - $C_{12}$  탄화수소이다. 예를 들어, 하나 이상의 실시형태는 각각의 X가  $C_1$  알킬인 것을 제공한다.
- [0023] 언급된 바, 화학식 I에서 나타낸 M은 금속 원자와 같은 헤테로원자이다. 일부 실시형태에서, M은 Zr 및 Hf로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 하나 이상의 실시형태는 M이 지르코늄인 것을 제공한다. 하나 이상의 실시형태는 M이 hafnium인 것을 제공한다.
- [0024] 본원에 기재된 화학식 I의 R기( $R^1$  내지  $R^{16}$ ) 및 X는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않는다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 화학식 I의 X는 각각 독립적으로  $(C_1$ - $C_6)$ 알킬-치환  $(C_6$ - $C_{12})$ 아릴 또는  $(C_1$ - $C_6)$ 알킬-치환 벤질일 수 있다. 본원에 사용된 바, "치환된"은 이 용어 다음에 기재되는 기가 임의의 위치에서 하나 이상의 수소 대신에 적어도 하나의 모이어티를 보유하는 것을 나타내며, 상기 모이어티는 할로젠 라디칼, 하이드록실기, 카르보닐기, 카르복실기, 아민기, 포스핀기, 알콕시기, 페닐기, 나프틸기,  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬기,  $C_2$  내지  $C_{10}$  알케닐기, 및 이의 조합과 같은 기로부터 선택된다. "이치환"된 것은 임의의 위치에서 2개 이상의 치환기의 존재를 지칭하며, 모이어티는 할로젠 라디칼, 하이드록실기, 카르보닐기, 카르복실기, 아민기, 포스핀기, 알콕시기, 페닐기, 나프틸기,  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬기,  $C_2$  내지  $C_{10}$  알케닐기, 및 이의 조합과 같은 기로부터 선택된다.
- [0025] 메탈로센 올레핀 중합 촉매 및 본원의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매는 본원에 언급된 반응물을 이용하여 제조될 수 있다. 메탈로센 올레핀 중합 촉매 및 본원의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매는 알려진 메탈로센 올레핀 중합 촉매와 같은 알려진 촉매를 제조하는 데 이용되는 다수의 공정에 의해 예를 들어 종래의 용매, 반응 조건, 반응 시간, 및 분리 절차로 제조될 수 있다.
- [0026] 하나 이상의 실시형태는 중합 촉매, 즉 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 제공한다. 바이페닐페놀 중합 촉매는 활성화 조건 하에서 바이페닐페놀 중합 전구촉매 및 활성화제를 접촉시키는 것에 의해 제조되어 바이페닐페놀 중합 촉매, 예를 들어 활성화 바이페닐페놀 중합 전구촉매를 제공할 수 있다. 활성화 조건은 당업계에 잘 알려져 있다.
- [0027] 본원에 사용된 바, "활성화제"는 예를 들어 촉매 성분의 양이온성 종을 생성하는 것에 의해 착물 또는 촉매 성분을 활성화시킬 수 있는 지지되거나 비지지된 임의의 화합물 또는 화합물의 조합을 지칭한다. 예를 들어, 이는 착물/촉매 성분, 예를 들어 화학식 I의 금속 착물의 금속 중심으로부터 적어도 하나의 이탈기, 예를 들어 본원에 기재된 "X"기의 제거를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 바, "이탈기"는 금속 원자에 결합된 하나 이상의



화학 모이어티를 지칭하며, 활성화제에 의해 제거될 수 있어서 올레핀 중합에 대한 활성 종을 생성할 수 있다.

[0028] 활성화제는 루이스 산 또는 비-배위 이온성 활성화제 또는 이온화 활성화제, 또는 루이스 염기, 알루미늄 알킬 및/또는 전통적인 유형의 공-축매를 포함하는 임의의 다른 화합물을 포함할 수 있다. 상기 언급된 메틸알루미늄 산("MAO") 및 개질된 메틸알루미늄 산("MMAO") 외에, 예시적인 활성화제는 알루미늄 산 또는 개질된 알루미늄 산 및/또는 중성 또는 이온성, 이온화 화합물, 예를 들어 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카르베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>페닐)보레이트, 트리페닐카르베늄 테트라키스(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>페닐)보레이트, 디메틸아닐리늄 테트라키스(피플루오로나프틸)보레이트, 트리페닐카르베늄 테트라키스(피플루오로나프틸)보레이트, 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄 네이트, 트리페닐카르베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄 네이트, 디메틸아닐리늄 테트라키스(피플루오로나프틸)알루미늄 네이트, 트리페닐카르베늄 테트라키스(피플루오로나프틸)알루미늄 네이트, 트리스(피플루오로페닐)보론, 트리스(피플루오로나프틸)보론, 트리스(피플루오로페닐)알루미늄, 트리스(피플루오로나프틸)알루미늄 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0029] 알루미늄 산은 -Al(R)-O- 하위 단위를 갖는 올리고머성 알루미늄 화합물로서 기술될 수 있으며, 상기 식에서, R 은 알킬기이다. 알루미늄 산의 예는 메틸알루미늄 산("MAO"), 개질된 메틸알루미늄 산("MMAO"), 에틸알루미늄 산, 이소부틸알루미늄 산, 또는 이의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 알루미늄 산은 각각의 트리알킬알루미늄 화합물의 가수분해에 의해 제조될 수 있다. MMAO는 트리메틸알루미늄 및 고급 트리알킬알루미늄, 예를 들어 트리이소부틸알루미늄의 가수분해에 의해 제조될 수 있다. 알루미늄 산 및 개질된 알루미늄 산을 제조하기 위한 다양한 공지된 방법이 존재한다. 알루미늄 산은 개질된 메틸 알루미늄 산("MMAO") 유형 3A(미국 특허 제 5,041,584호에서 논의된 상표명 Modified Methylaluminoxane type 3A로 Akzo Chemicals, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능)를 포함할 수 있다. MAO의 공급원은 예를 들어 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 MAO를 갖는 용액일 수 있다. 상업적으로 입수 가능한 MAO 용액은 루이지애나주 배튼 루지 소재의 Albemarle Corporation으로부터 입수 가능한 10 중량% 및 30 중량%의 MAO 용액을 포함할 수 있다.

[0030] 하나 이상의 알킬알루미늄 화합물과 같은 하나 이상의 유기-알루미늄 화합물이 알루미늄 산과 함께 사용될 수 있다. 알킬알루미늄 화합물의 예는 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 및 이의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 다른 알킬알루미늄 화합물, 예를 들어 트리알킬알루미늄 화합물의 예는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄("TEAL"), 트리이소부틸알루미늄("TiBAI"), 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄 및 이의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0031] 메탈로센 올레핀 중합 촉매는 임의의 메탈로센 올레핀 중합 촉매일 수 있다. 하나 이상의 실시형태에서, 메탈로센 올레핀 중합 촉매는 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)(프로필사이클로펜타디에닐)MX<sub>2</sub>, (테트라메틸사이클로펜타디에닐)(프로필사이클로펜타디에닐)MX<sub>2</sub>, (테트라메틸사이클로펜타디에닐)(부틸사이클로펜타디에닐)MX<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(인테닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(테트라하이드로인테닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, (n-프로필 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, (n-부틸 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, (1-메틸, 3-부틸 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>페닐))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>페닐))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, (프로필 사이클로펜타디에닐)(테트라메틸사이클로펜타디에닐)MX<sub>2</sub>, (부틸 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, (프로필 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 상기 식에서, M은 Zr 또는 Hf이고, X는 F, Cl, Br, I, Me, 벤질, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub> 알킬 또는 알케닐로부터 선택된다. 하나 이상의 실시형태에서, 메탈로센 올레핀 중합 촉매는 비스(인테닐)지르코늄 디클로라이드, (펜타메틸사이클로펜타디에닐)(n-프로필사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 또는 (테트라메틸사이클로펜타디에닐)(n-프로필 사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0032] 메탈로센 올레핀 중합 촉매; 및 바이페닐페놀 중합 전구축매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템이 중합체를 제조하는 데 이용될 수 있다. 예를 들어, 바이모달 중합 촉매 시스템 및 올레핀은 중합 조건 하에서 접촉되어 중합체, 예를 들어 폴리올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

[0033] 본원에 사용된 바, "중합체"는 하나 이상의 상이한 단량체로부터 유도된 2개 이상의 동일하거나 상이한 중합체 단위를 가지며, 예를 들어 동중중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등이다. "동중중합체"는 동일한 중합체 단위를 갖는 중합체이다. "공중합체"는 서로 상이한 2개 이상의 중합체 단위를 갖는 중합체이다. "삼원공중합체"는 서로 상이한 3개의 중합체 단위를 갖는 중합체이다. 중합체 단위와 관련하여 "상이한"은 중합체 단위가 적어도 하

나의 원자에 의해 서로 상이하거나 이성질체적으로 상이한 것을 나타낸다. 따라서, 본원에 사용된 공중합체의 정의는 삼원공중합체 등을 포함한다. 본원에 사용된 바, "중합 공정"은 중합체를 제조하는 데 이용되는 공정이다.

[0034] 실시형태는 중합체가 폴리올레핀 중합체일 수 있는 것을 제공한다. 본원에 사용된 바, "알켄"으로 지칭될 수 있는 "올레핀"은 탄소 및 수소를 포함하며 적어도 하나의 이중 결합을 갖는 선형, 분지형, 또는 고리형 화합물을 지칭한다. 본원에 사용된 바, 중합체 또는 공중합체가 올레핀을 포함하는, 예를 들어 이로부터 제조된 것으로 지칭될 때, 이러한 중합체 또는 공중합체 내에 존재하는 올레핀은 올레핀의 중합된 형태이다. 예를 들어, 공중합체가 1 중량% 내지 99 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 것으로 여겨질 때, 공중합체 내의 중합체 단위는 중합 반응에서 에틸렌으로부터 유도되며, 유도된 단위는 중합체의 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 99 중량%로 존재하는 것으로 이해된다. 고급  $\alpha$ -올레핀은 3개 이상의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀을 지칭한다.

[0035] 폴리올레핀은 에틸렌과 같은 올레핀 단량체로부터 제조된 중합체, 즉, 폴리에틸렌 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 고급 알파-올레핀 단량체로부터 제조된 중합체를 포함한다. 고급 알파-올레핀 단량체의 예는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 및 3,5,5-트리메틸-1-헥센을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 폴리올레핀의 예는 특히 에틸렌-1-부텐, 에틸렌-1-헥센, 및 에틸렌-1-옥텐 공중합체를 포함하는 적어도 50 중량%의 에틸렌을 갖는 에틸렌계 중합체를 포함한다. 이용될 수 있는 다른 올레핀은 예를 들어 에틸렌계 불포화 단량체, 4 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 디올레핀, 공액 또는 비-공액 디엔, 폴리엔, 비닐 단량체 및 고리형 올레핀을 포함한다. 단량체의 예는 노르보르넨, 노르보르나디엔, 이소부틸렌, 이소프렌, 비닐벤조사이클로부탄, 스티렌, 알킬 치환 스티렌, 에틸리텐 노르보르넨, 디사이클로펜타디엔, 및 사이클로펜텐을 포함할 수 있지만, 이로 제한되지는 않는다. 다수의 실시형태에서, 에틸렌의 공중합체가 제조될 수 있으며, 4 내지 15개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 12개의 탄소 원자 및 가장 바람직하게는 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 알파-올레핀을 갖는 공단량체가 에틸렌과 함께 예를 들어 기상 중합 공정에서 중합된다. 다른 실시형태에서, 에틸렌 및/또는 프로필렌은 적어도 2개의 상이한 공단량체와 중합되어 삼원공중합체를 제조할 수 있으며, 선택적으로 상기 공단량체 중 하나는 디엔일 수 있다.

[0036] 하나 이상의 실시형태는 중합체가 중합체의 총 중량을 기준으로 1 내지 100 중량%의 에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함할 수 있는 것을 제공한다. 1 내지 100 중량%의 모든 개별 값과 하위 범위가 포함되며; 예를 들어, 중합체는 중합체의 총 중량을 기준으로 1, 5, 10 또는 50 중량%의 하한의 에틸렌으로부터 유도된 단위 내지 100, 95, 90, 85, 또는 75 중량%의 상한의 에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함할 수 있다.

[0037] 언급된 바, 놀랍게도, 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구체로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템은 단일 기상 반응기 내 중합 공정을 통해 중합체를 제공하도록 도울 수 있다. 하나 이상의 실시형태에서, 수득된 중합체는 적어도 본원에 상세히 기재된 고분자량의 폴리에틸렌 성분 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분을 가질 수 있다. 하나 이상의 실시형태에서, 수득된 중합체는 고분자량의 폴리에틸렌 성분 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분을 포함하는 바이모달 폴리에틸렌 조성물과 같은 바이모달 중합체일 수 있으며, 고분자량 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분은 바이모달 중합 촉매 시스템을 이용하는 중합 공정을 통해 단일 기상 반응기 내에서 함께 형성된다. 고분자량의 폴리에틸렌 성분 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분을 갖는 것은 일부 적용에서 바람직하다.

[0038] 놀랍게도, 본 개시내용의 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구체로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템은 본원에 상세히 기재된 유사한 중합 조건에서 다른(비-발명) 중합 촉매로 형성된 바이모달 중합체 내 고분자량의 성분과 비교하여 더 적은 분자량을 갖는 고분자량의 폴리에틸렌 성분을 포함하는 바이모달 중합체를 제조할 수 있다. 다른 고분자량의 폴리에틸렌 성분보다 더 적은 분자량을 갖는 고분자량의 폴리에틸렌 성분은 일부 적용에서 바람직하다.

[0039] 실시형태는 중합체가 8,000 내지 50,000의 전체 Mn(수 평균 분자량)을 가질 수 있는 것을 제공한다. 8,000 내지 50,000의 모든 개별 값 및 하위 범위가 포함되며; 예를 들어, 중합체는 8,000; 10,000; 또는 12,000의 하한 내지 50,000; 40,000; 또는 35,000의 상한의 전체 Mn을 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 전체 Mn은 12,170 내지 30,958의 범위일 수 있다.

[0040] 실시형태는 중합체가 50,000 내지 1,000,000의 전체 Mw(중량 평균 분자량)를 가질 수 있는 것을 제공한다. 100,000 내지 1,000,000의 모든 개별 값 및 하위 범위가 포함되며; 예를 들어, 중합체는 50,000; 100,000; 또는 200,000의 하한 내지 1,000,000; 800,000; 또는 600,000의 상한의 전체 Mw를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 전체 Mw는 218,937 내지 529,748 범위일 수 있다.

[0041] 실시형태는 중합체가 200,000 내지 10,000,000의 전체  $M_z$ ( $z$ -평균 분자량)를 가질 수 있는 것을 제공한다. 200,000 내지 10,000,000의 모든 개별 값 및 하위 범위가 포함되며; 예를 들어, 중합체는 200,000; 700,000; 또는 900,000의 하한 내지 10,000,000; 5,000,000; 또는 3,000,000의 상한의 전체  $M_z$ 를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 전체  $M_z$ 는 945,368 내지 2,645,720 범위일 수 있다.

[0042] 실시형태는 중합체가 2.00 내지 20.00 범위의  $M_w$ 에 대한 전체  $M_z$  비를 가질 수 있는 것을 제공한다. 2.00 내지 20.00의 모든 개별 값 및 하위 범위가 포함되며; 예를 들어, 중합체는 2.00; 3.00; 또는 4.00의 하한 내지 20.00, 15.00 또는 10.00의 상한의  $M_w$ 에 대한 전체  $M_z$  비를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 중합체는 4.32 내지 8.21의  $M_w$ 에 대한 전체  $M_z$  비를 가질 수 있다.

[0043] 일부 실시형태에서, 중합체는 5.00 초과와  $M_n$ 에 대한  $M_w$  비의 값을 가질 수 있다. 예를 들어, 실시형태는 중합체가 5.00 내지 75.00 범위의  $M_n$ 에 대한 전체  $M_w$  비를 가질 수 있는 것을 제공한다. 5.00 내지 75.00의 모든 개별 값 및 하위 범위가 포함되며; 예를 들어, 중합체는 5.00; 6.00; 또는 7.00의 하한 내지 75.00, 60.00 또는 50.00의 상한의  $M_n$ 에 대한  $M_w$  비를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 중합체는 8.95 내지 43.53의  $M_n$ 에 대한 전체  $M_w$  비를 가질 수 있다.

[0044] 실시형태는 중합체가 중합체의  $M_n$ 에 대한 전체  $M_w$  비보다 더 적은  $M_w$ 에 대한 전체  $M_z$  비를 가질 수 있는 것을 제공한다.

[0045] 실시형태는 중합체가 0.001 dg/1분 내지 1000 dg/1분 범위의 ASTM D1238(190°C, 21 kg 하중)에 의해 측정된 용융 지수( $I_{21}$ )를 가질 수 있는 것을 제공한다. 0.001 dg/1분 내지 1000 dg/1분의 모든 개별 값 및 하위 범위가 포함된다. 예를 들어, 중합체는 1.49 dg/1분 내지 7.93 dg/1분의 용융 지수( $I_{21}$ )를 가질 수 있다.

[0046] 실시형태는 중합체가 0.890 g/cm<sup>3</sup> 내지 0.970 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 가질 수 있는 것을 제공한다. 0.890 내지 0.970 g/cm<sup>3</sup>의 모든 개별 값 및 하위 범위가 포함되며; 예를 들어, 중합체는 0.890, 0.900, 0.910, 0.920, 또는 0.940 g/cm<sup>3</sup>의 하한 내지 0.970, 0.960, 또는 0.950 g/cm<sup>3</sup>의 상한의 밀도를 가질 수 있다. 밀도는, (물 이외의 액체, 예를 들어 액체 2-프로판올에서 고체 플라스틱을 시험하기 위한) ASTM D-792-13, *변위에 의한 플라스틱의 밀도 및 비중(상대 밀도)에 대한 표준 시험 방법*, 방법 B에 따라 결정될 수 있다. 기록은 그램 단위/입방 센티미터 (g/cm<sup>3</sup>)로 나타낸다.

[0047] 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 시험 방법: 중량 평균 분자량 시험 방법: 고온 겔 투과 크로마토그래피 기기 (HTGPC, Polymer Laboratories)에서 수득된 크로마토그램을 사용하여  $M_w$ , 수 평균 분자량( $M_n$ ) 및  $M_w/M_n$ 을 결정한다. HTGPC는 전달 라인, 시차 굴절률 검출기(DRI: differential refractive index) 및 3개의 Polymer Laboratories PLgel 10 μm Mixed-B 컬럼이 장착되며, 전부 160°C로 유지되는 오븐 내에 보유된다. 방법은 BHT-처리된 TCB로 구성된 용매를 1.0 밀리리터/분(mL/분)의 공칭 유량 및 300 마이크로리터(μL)의 공칭 주입 부피로 사용한다. 용매는, 6 g의 부틸화 하이드록시톨루엔(BHT, 산화방지제)을 4 리터(L)의 시약 등급 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB) 내에 용해시키고, 수득된 용액을 0.1 마이크로미터(μm)의 테프론 필터를 통해 여과하여 용매를 제공하는 것에 의해 제조한다. 용매가 HTGPC 기기로 유입되기 전에 인라인 탈기 장치로 용매를 탈기한다. 일련의 단분산 폴리스티렌(PS) 표준물로 컬럼을 보정한다. 별도로, 알려진 부피의 용매 내 알려진 양의 시험 중합체를 160°C에서 2시간 동안 지속적으로 진탕하면서 가열하여 용액을 제공함으로써 용매 내 용해된 알려진 농도의 시험 중합체를 제조한다. (중량 측정으로 모든 양을 측정한다.) 용액의 밀리리터당 0.5 내지 2.0 밀리그램의 중합체(mg/mL)의 시험 중합체의 용액 농도  $c$ 를 목표로 하며, 더 높은 분자량의 중합체에 대해서는 더 낮은 농도  $c$ 가 사용된다. 각각의 샘플을 실행하기 전에, DRI 검출기를 퍼지한다. 이어서, 장치 내 유량을 1.0 mL/분으로 증가시키고, 제1 샘플을 주입하기 전에 DRI 검출기를 8시간 동안 안정화되도록 한다. 컬럼 보정과 일반적인 보정 관계식을 사용하여  $M_w$  및  $M_n$ 을 계산한다. 하기 식을 사용하여 각각의 용출 부피에서  $M_w$ 를 계산하며:

$$\log M_x = \frac{\log(K_x / K_{PS})}{a_x + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_x + 1} \log M_{PS}$$

, 상기 식에서, 아래 첨자 "X"는 시험 샘플을 나타내고, 아래 첨자 "PS"는 PS 표준물을 나타내고,  $a_{PS} = 0.67$ ,  $K_{PS} = 0.000175$  이고,  $a_x$  및  $K_x$ 는 공개된 문헌에서 얻는다. 폴리에틸렌의 경우,  $a_x/K_x = 0.695/0.000579$ 이다. 폴리프로필렌의 경우,  $a_x/K_x = 0.705/0.0002288$ 이다. 수득

된 크로마토그램에서의 각각의 지점에서, 하기 식을 사용하여 기준선 감산 DRI 신호  $I_{DRI}$ 로부터 농도  $c$ 를 계산하며:  $c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$ , 상기 식에서,  $K_{DRI}$ 는 DRI 보정에 의해 결정되는 상수이고, /는 나눗셈을 나타내고,  $dn/dc$ 는 중합체에 대한 굴절률 증분이다. 폴리에틸렌의 경우,  $dn/dc = 0.109$ 이다. 주입 루프 부피로 곱한 사전 결정된 농도와 동일한 주입 질량 및 용출 부피에 대한 농도 크로마토그래피의 크로마토그램의 적분 면적의 비로부터 중합체의 질량 회수율을 계산한다. 달리 기재되지 않는 한, 모든 분자량은 그램/몰(g/mol)로 보고한다.  $M_w$ ,  $M_n$ , MWD를 결정하는 방법에 관한 추가의 상세한 내용은 미국 특허출원공개 US 2006/0173123호, 24 내지 25 페이지, 단락 [0334] 내지 [0341]에 기재된다. y-축 상의  $dW/d\text{Log}(MW)$  대 x-축 상의  $\text{Log}(MW)$ 를 도표화하여 GPC 크로마토그램을 제공하며,  $\text{Log}(MW)$  및  $dW/d\text{Log}(MW)$ 는 상기에서 정의된 바와 같다.

[0048] 중합체는 예를 들어 특히, 필름, 섬유, 부직포 및/또는 직물, 압출 물품, 및/또는 성형 물품과 같은 다수의 물품에 이용될 수 있다.

[0049] 메탈로센 올레핀 중합 촉매; 및 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템이 제공된다:



(화학식 I)

[0050]

[0051] 상기 식에서,  $R^7$  및  $R^8$ 은 각각 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬, 아릴, 아랄킬, 할로젠, 또는 수소이고;  $R^5$  및  $R^{10}$ 은 각각 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬, 아릴, 아랄킬, 할로젠, 알킬- 또는 아릴-치환 실릴, 또는 수소이고;  $R^2$  및  $R^{13}$ 은 각각 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬, 아릴 또는 아랄킬 또는 수소이고;  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 은 각각 독립적으로 2,7-이치환 카르보졸-9-일이고; L은 L이 결합되는 2개의 산소 원자 사이에서 2-탄소 브릿지 또는 3-탄소 브릿지를 형성하는 포화  $C_2$ - $C_3$  알킬이고; 각각의 X는 독립적으로 할로젠, 수소,  $(C_1-C_{20})$ 알킬,  $(C_7-C_{20})$ 아랄킬,  $(C_1-C_6)$ 알킬-치환  $(C_6-C_{12})$ 아릴 또는  $(C_1-C_6)$ 알킬-치환 벤질,  $-CH_2Si(R^C)_3$ 이고, 상기 식에서,  $R^C$ 는  $C_1-C_{12}$  탄화수소이고;  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ , 및  $R^{14}$ 는 각각 독립적으로 수소이고; M은 Zr 및 Hf로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로 원자이다.

[0052] 메탈로센 올레핀 중합 촉매 및/또는 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매뿐만 아니라 활성화제와 같은 본원에 논의된 다른 성분이 지지체와 이용될 수 있다. 담체로도 지칭될 수 있는 "지지체"는 활석, 무기 산화물, 및 무기 염화물과 같은 다공성 지지체 물질을 포함하는 임의의 지지체 물질을 지칭한다.

[0053] 메탈로센 올레핀 중합 촉매 및/또는 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매뿐만 아니라 본원에 논의된 다른 성분은 동일하거나 별도의 지지체 상에 지지될 수 있거나 하나 이상의 성분은 비지지된 형태로 사용될 수 있다. 지지체를 이용하는 것은 당업계에서 사용되는 임의의 기술에 의해 달성될 수 있다. 하나 이상의 실시형태는 분무 건조 공정이 이용되는 것을 제공한다. 분무 건조 공정은 당업계에 잘 알려져 있다. 지지체는 기능화될 수 있다.

[0054] 지지체는 다공성 지지체 물질, 예를 들어 활석, 무기 산화물, 또는 무기 염화물일 수 있다. 다른 지지체 물질은

수지성 지지체 물질, 예를 들어 폴리스티렌, 기능화되거나 가교된 유기 지지체, 예를 들어 폴리스티렌 디비닐벤젠 폴리올레핀 또는 중합체 화합물, 제올라이트, 점토, 또는 임의의 다른 유기 또는 무기 지지체 물질 등 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0055] 지지체 물질은 2, 3, 4, 5, 13, 또는 14족 금속 산화물을 포함하는 무기 산화물을 포함한다. 일부 바람직한 지지체는 실리카, 흡드 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 및 이의 혼합물을 포함한다. 일부 다른 지지체는 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 염화마그네슘, 몬모릴로나이트, 필로실리케이트, 제올라이트, 활석, 점토) 등을 포함한다. 또한, 이들 지지체 물질의 조합, 예를 들어 실리카-크롬, 실리카-알루미늄, 실리카-티타니아 등이 사용될 수 있다. 추가의 지지체 물질은 다공성 아크릴계 중합체, 나노복합체, 에어로겔, 스페룰라이트, 및 중합체 비드를 포함할 수 있다.

[0056] 지지체의 예는 Cabot Corporation으로부터 입수 가능한 상표명 Cabosil™ TS- 610, 또는 다른 TS- 또는 TG-시리즈 지지체로 입수 가능한 흡드 실리카이다. 흡드 실리카는 전형적으로 디메틸실릴디클로라이드로 처리되어 대부분의 표면 하이드록실기가 캡핑되도록 한 7 내지 30 나노미터 크기의 입자를 갖는 실리카이다. 즉, 일부 예에서, 실리카 지지체는 메탈로센 올레핀 중합 촉매, 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매 또는 메탈로센 올레핀 중합 촉매와 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매의 조합을 지지할 수 있다. 실리카 지지체는 국제 공개 WO 2019190897호에 기재된 것들과 같이 통상적인 양으로 존재할 수 있다.

[0057] 지지체 물질은 약 10 내지 약 700 m<sup>2</sup>/g 범위의 표면적, 약 0.1 내지 약 4.0 g/cm<sup>3</sup> 범위의 기공 부피 및 약 5 내지 약 500 μm 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 보다 바람직하게는, 지지체 물질의 표면적은 약 50 내지 약 500 m<sup>2</sup>/g 범위이고, 기공 부피는 약 0.5 내지 약 3.5 g/cm<sup>3</sup>이고, 평균 입자 크기는 약 10 내지 약 200 μm이다. 가장 바람직하게는, 지지체 물질의 표면적은 약 100 내지 약 400 m<sup>2</sup>/g 범위이고, 기공 부피는 약 0.8 내지 약 3.0 g/cm<sup>3</sup>이고, 평균 입자 크기는 약 5 내지 약 100 μm이다. 담체의 평균 기공 크기는 전형적으로 10 내지 1000 Å, 바람직하게는 50 내지 약 500 Å 및 가장 바람직하게는 75 내지 약 350 Å 범위의 기공 크기를 갖는다.

[0058] 메탈로센 올레핀 중합 촉매 및/또는 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매뿐만 아니라 활성화제와 같은 본원에 논의된 다른 성분은 슬러리화될 수 있다. 슬러리는 당업계에 잘 알려져 있다. 슬러리는 예를 들어 메탈로센 올레핀 중합 촉매 및/또는 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매, 활성화제, 및 지지체를 포함할 수 있다.

[0059] 슬러리에서 활성화제 내 금속 대 메탈로센 올레핀 중합 촉매 또는 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매 내 금속의 몰비는 1000:1 내지 0.5:1, 300:1 내지 1:1, 또는 150:1 내지 1:1일 수 있다. 하나 이상의 희석제, 예를 들어 유체가 슬러리 내 임의의 2개 이상의 성분의 조합을 촉진하도록 사용될 수 있다. 예를 들어, 메탈로센 올레핀 중합 촉매 및/또는 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매 및 활성화제는 톨루엔 또는 다른 비-반응성 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물의 존재 하에 함께 조합될 수 있다. 톨루엔 이외에, 다른 적합한 희석제는 에틸벤젠, 자일렌, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 다른 탄화수소, 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있지만, 이로 제한되지는 않는다. 이어서, 건조하거나 톨루엔과 혼합된 지지체가 혼합물에 첨가될 수 있거나, 금속-리간드 착물/활성화제가 지지체에 첨가될 수 있다. 슬러리는 중합 공정을 위한 반응기로 공급될 수 있고/있거나 슬러리는 중합 공정을 위한 반응기로 공급되기 전에 건조, 예를 들어 분무 건조될 수 있다.

[0060] 중합 공정은 현탁 중합 공정 및/또는 기상 중합 공정일 수 있다. 중합 공정은 알려진 장비 및 반응 조건, 예를 들어 알려진 중합 조건을 이용할 수 있다. 중합 공정은 임의의 특정 유형의 중합 시스템으로 제한되지 않는다. 예로서, 중합 온도는 대기압, 대기압 이하 또는 초대기압(super-atmospheric pressure)에서 약 0°C 내지 약 300°C의 범위일 수 있다. 특히, 슬러리 또는 용액 중합 시스템은 대기압 이하 또는 대안적으로 초대기압 및 약 40°C 내지 약 300°C 범위의 온도를 이용할 수 있다. 실시형태는 폴리올레핀 중합체의 제조 방법을 제공하며, 중합 조건 하에서 올레핀을 본원에 기재된 바이모달 중합 촉매 시스템과 접촉시켜서 올레핀을 중합함으로써 폴리올레핀 중합체를 제조하는 단계를 포함한다.

[0061] 하나 이상의 실시형태는 중합체가 0.07 내지 68.9 bar, 3.45 내지 27.6 bar 또는 6.89 내지 24.1 bar 범위의 초대기압 및 30°C 내지 130°C, 65°C 내지 110°C, 75°C 내지 120°C 또는 80°C 내지 120°C 범위의 온도에서 기상 중합 시스템을 통해 형성될 수 있는 것을 제공한다. 하나 이상의 실시형태에서, 작동 온도는 112°C 미만일 수

있다. 교반 및/또는 유동층 기상 중합 시스템이 이용될 수 있다.

[0062] 일반적으로, 중래의 기상 유동층 중합 공정은 촉매 조성물, 예를 들어, 바이모달 중합 촉매 시스템(메탈로센 올레핀 중합 촉매 및 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매)를 포함하는 조성물 및 활성화제의 존재 하에서 그리고 반응 조건 하에서 하나 이상의 올레핀 단량체를 함유하는 스트림을 고체 입자 층을 현탁 상태로 유지하기에 충분한 속도로 유동층 반응기를 연속적으로 통과시킴으로써 실시될 수 있다. 미반응 단량체를 포함하는 스트림은 반응기로부터 연속적으로 회수되고, 압축되고, 냉각되고, 선택적으로 부분적으로 또는 완전히 응축되고, 반응기로 다시 재순환될 수 있다. 생성물, 즉, 중합체는 반응기로부터 회수될 수 있고, 대체 단량체가 재순환 스트림에 첨가될 수 있다. 촉매 조성물 및 반응물에 대해 불활성인 가스가 또한 가스 스트림 내에 존재할 수 있다. 중합 시스템은 예를 들어 단일 반응기 또는 2개 이상의 반응기를 직렬로 포함할 수 있다.

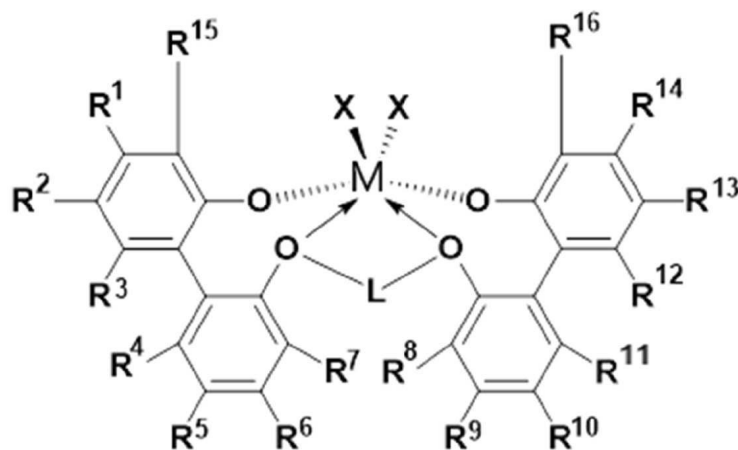
[0063] 중합 공정을 위한 공급물 스트림은 올레핀 단량체, 비-올레핀계 가스, 예를 들어 질소 및/또는 수소를 포함할 수 있으며, 중합 공정에서 응축될 수 있고, 반응열을 제거하는 데 사용될 수 있는 하나 이상의 비-반응성 알칸을 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 비-반응성 알칸은 프로판, 부탄, 이소부탄, 펜탄, 이소펜탄, 헥산, 이의 이성질체 및 이의 유도체를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 공급물은 단일 또는 다수 및 상이한 위치에서 반응기로 유입될 수 있다.

[0064] 중합 공정의 경우, 중합 촉매(메탈로센 올레핀 중합 촉매 및 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매)가 반응기로 연속적으로 공급될 수 있다. 중합 촉매에 대해 불활성인 가스, 예를 들어 질소 또는 아르곤을 사용하여 중합 촉매를 반응기 층 내로 운반할 수 있다. 일 실시형태에서, 중합 촉매는 예를 들어 프로판, 부탄, 이소펜탄, 헥산, 헵탄, 또는 옥탄과 같은 광유 또는 액체 탄화수소 또는 혼합물 내 슬러리로서 제공될 수 있다. 슬러리는 예를 들어 질소 또는 아르곤과 같은 담체 유체 또는 예를 들어 이소펜탄 또는 다른 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알칸과 같은 액체와 함께 반응기로 전달될 수 있다.

[0065] 중합 공정의 경우, 수소는 약 0.0 내지 1.0의 범위, 0.01 내지 0.7의 범위, 0.03 내지 0.5의 범위, 0.005 내지 0.3의 범위, 또는 0.0017 내지 0.0068의 범위일 수 있는 반응기 내 에틸렌에 대한 수소의 가스 몰비로 이용될 수 있다. 다수의 실시형태는 수소 가스를 이용한다.

[0066] 본 개시내용의 다수의 양태가 하기와 같이 제공된다.

[0067] 양태 1은 메탈로센 올레핀 중합 촉매; 및 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공하며,



(화학식 I)

[0068]

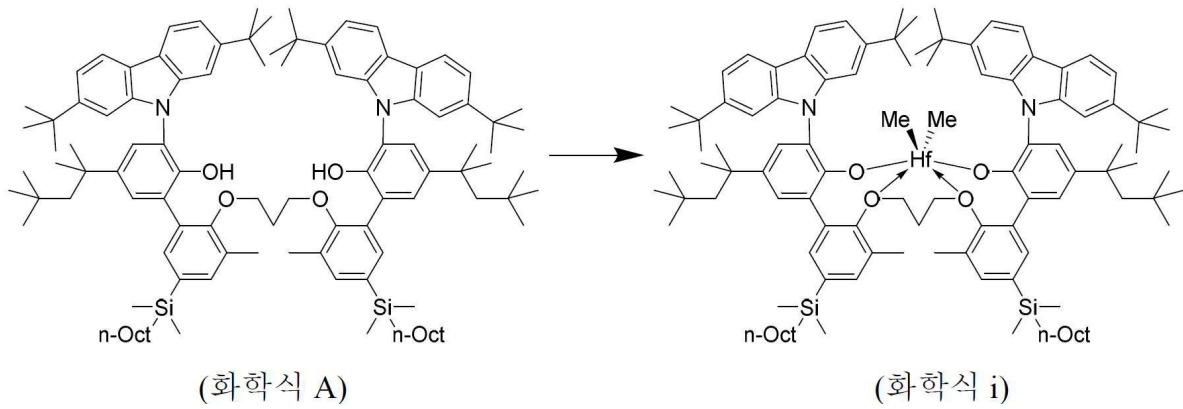
[0069] 상기 식에서, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴, 아랄킬, 할로젠, 또는 수소이고; R<sup>5</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴, 아랄킬, 할로젠, 알킬- 또는 아릴-치환 실릴, 또는 수소이고; R<sup>2</sup> 및 R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, 아릴 또는 아랄킬 또는 수소이고; R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>은 각각 독립적으로 2,7-이치환 카르보졸-9-일이고; L은 L이 결합되는 2개의 산소 원자 사이에서 2-탄소 브릿지 또는 3-탄소 브릿지를 형

성하는 포화 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 알킬이고; 각각의 X는 독립적으로 할로젠, 수소, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)알킬, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)아랄킬, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬-치환 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)아틸 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬-치환 벤질, -CH<sub>2</sub>Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>이고, 상기 식에서, R<sup>C</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 탄화수소이고; R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, 및 R<sup>14</sup>는 각각 독립적으로 수소이고; M은 Zr 및 Hf로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로 원자이다.

- [0070] 양태 2는 R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>이 각각 C<sub>1</sub> 알킬인 양태 1의 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공한다.
- [0071] 양태 3은 R<sup>5</sup> 및 R<sup>10</sup>이 각각 디-알킬 또는 트리-알킬 치환 실릴인 양태 1의 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공한다.
- [0072] 양태 4는 R<sup>2</sup> 및 R<sup>13</sup>이 각각 1,1-디메틸에틸인 양태 1 내지 양태 3 중 어느 한 양태의 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공한다.
- [0073] 양태 5는 R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>이 각각 2,7-디-t-부틸카르바졸-9-일인 양태 1 내지 양태 4 중 어느 한 양태의 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공한다.
- [0074] 양태 6, L이 포화 C<sub>3</sub> 알킬인 양태 1 내지 양태 5 중 어느 한 양태의 바이모달 중합 촉매 시스템.
- [0075] 양태 7은 각각의 X가 C<sub>1</sub> 알킬인 양태 1 내지 양태 6 중 어느 한 양태의 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공한다.
- [0076] 양태 8은 M이 Zr인 양태 1 내지 양태 7 중 어느 한 양태의 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공한다.
- [0077] 양태 9는 M이 Hf인 양태 1 내지 양태 8 중 어느 한 양태의 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공한다.
- [0078] 양태 10은 메탈로센 올레핀 중합 촉매가 하기로 구성된 군으로부터 선택되는 메탈로센 전구촉매로 제조되는 양태 1 내지 양태 9 중 어느 한 양태의 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공하며,
- [0079] (펜타메틸사이클로펜타디에닐)(프로필사이클로펜타디에닐)MX<sub>2</sub>,
- [0080] (테트라메틸사이클로펜타디에닐)(프로필사이클로펜타디에닐)MX<sub>2</sub>,
- [0081] (테트라메틸사이클로펜타디에닐)(부틸사이클로펜타디에닐)MX<sub>2</sub>,
- [0082] (메틸사이클로펜타디에닐)(1,3-디메틸-테트라하이드로인덴)MX<sub>2</sub>,
- [0083] (사이클로펜타디에닐)(1,3-디메틸-테트라하이드로인덴)MX<sub>2</sub>,
- [0084] (사이클로펜타디에닐)(4,7-디메틸인덴)MX<sub>2</sub>,
- [0085] (사이클로펜타디에닐)(1,5-디메틸인덴)MX<sub>2</sub>,
- [0086] (사이클로펜타디에닐)(1,4-디메틸인덴)MX<sub>2</sub>,
- [0087] Me<sub>2</sub>Si(인덴)MX<sub>2</sub>,
- [0088] Me<sub>2</sub>Si(테트라하이드로인덴)MX<sub>2</sub>,
- [0089] (n-프로필 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- [0090] (n-부틸 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- [0091] (1-메틸, 3-부틸 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- [0092] HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>페닐))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- [0093] HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>페닐))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

- [0094] (부틸 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- [0095] (프로필 사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, 및 이의 혼합물,
- [0096] 상기 식에서, M은 Zr 또는 Hf이고, X는 F, Cl, Br, I, Me, 벤질, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub> 알킬 또는 알케닐로부터 선택된다.
- [0097] 양태 11은 실리카 지지체를 추가로 포함하며, 이는 (a) 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구체로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매가 아닌 메탈로센 올레핀 중합 촉매, (b) 메탈로센 올레핀 중합 촉매가 아닌 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구체로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매, 또는 (c) 메탈로센 올레핀 중합 촉매와 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구체로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매의 조합(즉, (c)는 지지된 바이모달 중합 촉매 시스템)을 지지하는 양태 1 내지 양태 10 중 어느 한 양태의 바이모달 중합 촉매 시스템을 제공한다.
- [0098] 양태 12는 고분자량의 폴리에틸렌 성분 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분을 포함하는 바이모달 폴리에틸렌 조성물의 제조 방법을 제공하며, 고분자량 및 저분자량의 폴리에틸렌 성분은 양태 1의 바이모달 중합 촉매 시스템을 이용하는 중합 공정을 통해 단일 기상 반응기 내에서 함께 제조되며, 바이모달 폴리에틸렌 조성물은 5.00 초과의 수 평균 분자량(Mn)에 대한 중량 평균 분자량(Mw)의 비(Mw/Mn)의 값; Mw/Mn보다 더 적은 중량 평균 분자량(Mw)에 대한 z-평균 분자량(Mz)의 비(Mz/Mw)의 값; 또는 5.00 초과의 Mw/Mn 및 Mw/Mn보다 더 적은 Mz/Mw 둘 모두를 갖는다.
- [0099] 양태 13은 적어도 메탈로센 올레핀 중합 촉매, 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구체 또는 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구체로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 트림 용액(trim solution)을 형성하는 단계; 및 트림 용액을 단일 반응기로 첨가하여 바이모달 중합 촉매 시스템 중 적어도 일부를 제조하는 단계를 추가로 포함하는 양태 12의 바이모달 폴리에틸렌 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0100] 양태 14는 양태 1 내지 양태 11 중 어느 한 양태의 바이모달 중합 촉매 시스템의 제조 방법을 제공하며, 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구체를 활성화 조건 하에서 활성화제와 접촉시키는 것에 의해 바이페닐페놀 중합 촉매를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0101] 양태 15는 활성화제가 실리카 지지체 상에 분무 건조되며, 상기 방법은 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구체를 활성화 조건 하에서 지지된 분무 건조 활성화제와 접촉시키는 것에 의해 바이페닐페놀 중합 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 양태 14의 바이모달 중합 촉매 시스템의 제조 방법을 제공한다.
- [0102] 실시예
- [0103] 화학식 (I)의 바이페닐페놀 중합 전구체로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매를 포함하는 바이모달 중합 촉매 시스템 및 비교 촉매(화학식 (I)의 바이모달 중합 전구체로부터 제조된 것들 이외)를 포함하는 비교의 바이모달 중합 촉매 시스템을 하기와 같이 제조하였다.
- [0104] 화학식 (i)의 바이페닐페놀 중합 전구체를 하기와 같이 제조하였다. 글로브 박스에서, 16 oz의 오븐 건조 유리병을 염화하프늄[HfCl<sub>4</sub>](12.07 g, 37.7 mmol; Strem Chemical로부터 입수 가능) 및 톨루엔(300 mL; Fisher Scientific로부터 입수 가능) 및 마그네틱 교반 바로 충전하였다. 상기 병의 내용물을 대략 섭씨 -30도(°C)로 냉각하였다. 메틸마그네슘 브로마이드(디에틸 에테르 내 2.6M 용액 56.6 mL, 147 mmol; Millipore Sigma로부터 입수 가능)를 첨가하고, 용액을 -30°C에서 15분 동안 교반하였다. 상기 병을 화학식 A의 리간드(56.00 g, 35.9 mmol)로 충전하였다. 화학식 A의 리간드는 국제 공개 WO 2017/058,981호에 기재된 바와 같이 제조했으며, 국제 공개 WO 2017/058,981호의 전체 내용은 본원에 인용되어 포함된다. 용액이 실온으로 점진적으로 가온되는 동안 바이알의 내용물을 3시간 동안 교반되도록 하였다. 혼합물을 여과하고, 용매를 진공 하에서 여과물로부터 제거하여 회색 분말을 수득하였다(45 g, 71.0% 수율). 화학식 (i)의 바이페닐페놀 중합 전구체의 존재를 <sup>1</sup>H NMR 분석으로 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 벤젠-d<sub>6</sub>) δ 8.19 (d, 2H), 8.01 (s, 2H), 7.99 (d, 2H), 7.89 (d, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.64 (d, 2H), 7.55 (s, 2H), 7.51 (dd, 2H), 7.31 (dd, 2H), 7.06 (m, 2H), 3.68 (m, 2H), 3.42 (m, 2H), 1.79 (d, 2H), 1.67 (d, 2H), 1.60 (s, 18H), 1.47 (s, 6H), 1.42 (s, 6H), 1.35 (s, 6H), 1.33 - 1.25 (m, 26H), 1.25 (s, 18H), 0.93 (t, 6H), 0.92 (s, 18H), 0.59 (m, 4H), 0.10 (s, 6H), 0.07 (s, 6H), -0.82 (s, 6H).





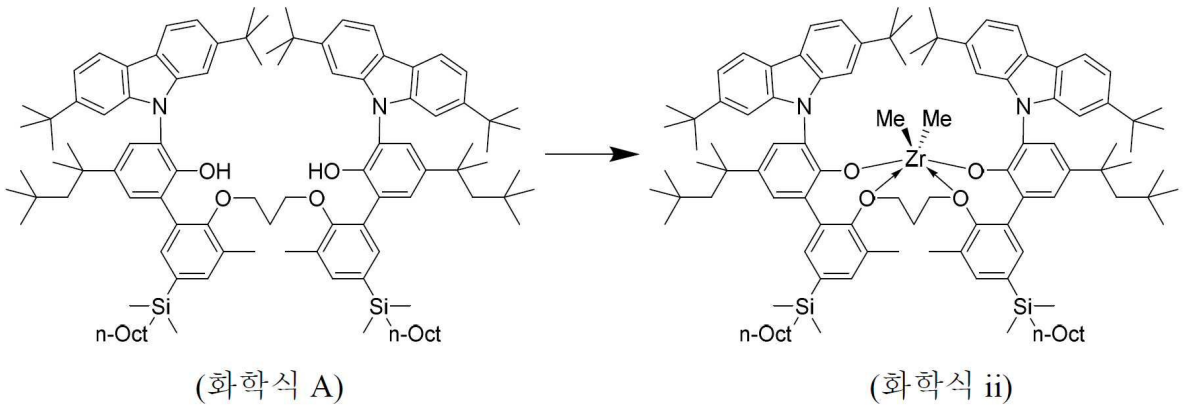
[0105]

[0106]

[0107]

본원에 사용된 바, "Me"는 메틸을 지칭하며, "n-Oct"는 n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>를 지칭하고, "n-Pr"은 n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>를 지칭한다.

화학식 (ii)의 바이페닐페놀 중합 전구축매를 화학식 (i)의 바이페닐페놀 중합 전구축매와 동일한 성분 및 방법을 사용하되, 염화하프늄 대신에 염화지르코늄[ZrCl<sub>4</sub>] (15.0 g, 64.1 mmol)을 사용하였다(99.9 g; 92.9% 수율). 화학식 (ii)의 바이페닐페놀 중합 전구축매의 존재를 <sup>1</sup>H NMR 분석으로 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 벤젠-d<sub>6</sub>) δ 8.19 (d, 2H), 8.01 (s, 2H), 7.99 (d, 2H), 7.87 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.65 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 7.51 (dd, 2H), 7.30 (dd, 2H), 7.04 (m, 2H), 3.57 (m, 2H), 3.43 (m, 2H), 1.79 (d, 2H), 1.67 (d, 2H), 1.60 (s, 18H), 1.46 (s, 6H), 1.42 (s, 6H), 1.35 (s, 6H), 1.34 - 1.25 (m, 26H), 1.25 (s, 18H), 0.94 (t, 6H), 0.93 (s, 18H), 0.60 (m, 4H), 0.11 (s, 6H), 0.08 (s, 6H), -0.63 (s, 6H).



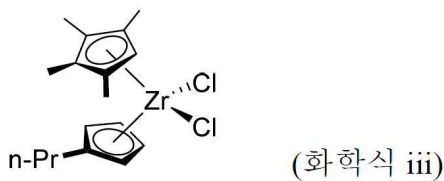
[0108]

[0109]

[0110]

다양한 실시형태에서, 화학식 (i) 및/또는 (ii)의 전구축매로부터 제조된 축매를 본원의 바이모달 중합 축매 시스템에서 이용하여 바이모달 폴리에틸렌 조성물 내 고분자량의 폴리에틸렌 성분을 제조할 수 있다.

화학식 (iii)의 중합 전구축매를 문헌[Huang, Rubin et al, Macromolecules (Washington, DC, United States), 41(3), 579-590; 2008]에서 발견된 방법에 따라 제조하며, 문헌의 전체 내용은 본원에 인용되어 포함된다.



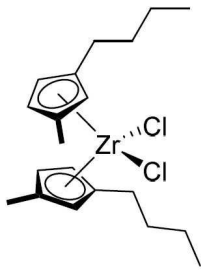
[0111]

[0112]

[0113]

화학식 (iv)의 비교의 중합 전구축매를 PCT 국제 출원 WO 2009/064404호(A2)에서 발견된 방법에 따라 제조하였다.

다양한 실시형태에서, 화학식 (iii) 및/또는 화학식 (iv)의 메탈로센 올레핀 중합 전구축매를 본원의 바이모달 중합 축매 시스템에서 이용하여 바이모달 폴리에틸렌 조성물 내 저분자량의 폴리에틸렌 성분을 제조할 수 있다.

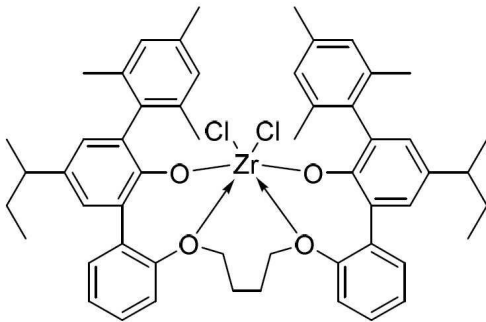


(화학식 iv)

[0114]

[0115]

화학식 (v)의 비교의 중합 전구축매를 PCT 국제 출원 WO 2009/064404호(A2)에서 발견된 방법에 따라 제조할 수 있다. 다양한 실시형태에서, 화학식 (v)의 비교의 중합 전구축매를 바이모달 중합 촉매 시스템에서 이용하여 비교의 바이모달 폴리에틸렌 조성물 내 비교의 고분자량의 폴리에틸렌 성분을 제조할 수 있다.



(화학식 v)

[0116]

[0117]

화학식 (i) 및 (ii)의 전구축매를 하기와 같이 활성화하여 실시예 1 내지 4(EX1 내지 4)의 바이모달 중합 촉매 시스템에 포함된 활성화 바이페닐페놀 중합 촉매를 제조하였다.

[0118]

실시예 1은 바이모달 중합 촉매 시스템 A(화학식 (ii)의 전구축매 및 화학식 (iii)의 전구축매 포함)를 이용하여, 이는 하기와 같이 제조하였다.

[0119]

화학식 (ii)의 전구축매의 트림 용액을 하기와 같이 제조하였다. 1 L 실린더에 화학식 (ii)의 전구축매 용액(메틸사이클로hex산 중 1.00 중량%, 539 ppm Zr) 698 g을 측정하였다. 1 L 실린더를 3785.41 입방 센티미터(cc)(28 갤론)의 실린더에 연결하고, 약 8.60 kg(18.96 lb)의 정제된 이소펜탄으로 채워서 0.075 중량%의 최종 농도를 제조하였다. 실린더를 질소로 세 차례 가압하고 퍼지하였다. 즉, 다양한 실시형태에서, 촉매 시스템(예를 들어, 메탈로센 및/또는 바이페닐페놀 중합 전구축매) 중 일부 또는 전부는 트림 용액으로 제공된다. 예를 들어, 메탈로센 촉매 중 일부는 트림 용액으로 제공될 수 있다. 대안적으로, 바이페닐페놀 중합 전구축매 중 일부는 트림 용액으로 제공될 수 있다.

[0120]

화학식 (iii)의 전구축매의 분무 건조된 제형을 국제 공개 WO 2019190897호에 기재된 바와 같이 제조하여, 활성화되고 지지된 촉매를 제조하였다. 최종 분무 건조된 촉매 조성물은 0.18 중량%의 지르코늄 로딩량, 16.7 중량%의 알루미늄 로딩량, 및 2.5 중량%의 잔류 톨루엔을 가졌다.

[0121]

실시예 1의 경우, 바이모달 중합 촉매 시스템 A를 본원에 기재된 중합 절차를 사용하여 화학식 (ii)의 전구축매의 총 중량을 기준으로 0.075 중량%의 트림 촉매 농도, 26.6 cc/시간(hr)의 분무 건조된 촉매의 공급 속도, 24.9 cc/시간의 트림 촉매의 공급 속도, 약 4.24 kg/cm<sup>2</sup>(60.3 lb/in<sup>2</sup> 절대(PSIA))의 에틸렌의 부분압력, 0.0028의 C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> 몰비, 0.0018의 H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 몰비 및 12.3 mol%의 이소펜탄 농도에서 이용하였다. 실시예 1은 약 11.89 kg/시간(26.2 lb/시간)의 생산 속도 및 약 2515 kg 중합체/kg 촉매(2515 lb 중합체/lb 촉매)의 생산성으로 바이모달 폴리에틸렌 조성물을 수득하였다.

[0122]

실시예 2는 바이모달 중합 촉매 시스템 B(화학식 (ii)의 전구축매 및 화학식 (iii)의 전구축매 포함)를 이용하여, 이는 바이모달 촉매 시스템 A와 동일한 방법론을 사용하여 제조하되, 0.11 중량%의 지르코늄 로딩량, 16.9 중량%의 알루미늄 로딩량 및 2.1 중량%의 잔류 톨루엔의 조성을 갖는 화학식 (iii)의 전구축매의 분무 건조된 제형, 65.9 cc/시간의 분무 건조된 촉매의 공급 속도, 21.2 cc/시간의 트림 촉매의 공급 속도, 61.1 PSIA의 에틸렌의 부분압력, 0.0017의 C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> 몰비, 0.0018의 H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 몰비 및 12.5 mol%의 이소펜탄 농도를 이용하였다. 실시예 2는 약 8.84 kg/시간(19.5 lb/시간)의 생산 속도 및 약 6667 kg 중합체/kg 촉매(6667 lb 중합체/lb 촉매)의

생산성으로 바이모달 폴리에틸렌 조성물을 수득하였다.

- [0123] 실시예 3은 표 1에서 비율로 존재하는 바이모달 중합 촉매 시스템 C(화학식 (iii)의 전구촉매 및 화학식(ii)와 화학식 (iii)의 혼합물의 분무 건조된 촉매)를 이용했으며, 이는 하기와 같이 제조하였다.
- [0124] 화학식 (iii)의 전구촉매의 트립 용액을 실시예 1의 트립 용액과 동일한 방법론을 사용하되, 화학식 (ii)의 전구촉매 대신에 화학식 (iii)의 전구촉매로 제조하여 0.04 중량%의 최종 농도를 제조하였다.
- [0125] 화학식 (iii)의 전구촉매 및 화학식 (ii)의 전구촉매로부터 제조된 분무 건조된 촉매는 국제 공개 WO 2019190897호에 기재된 바와 같이 형성하여, 활성화되고 분무 건조된 촉매를 제조하였다. 상기 제형에서, 화학식 (iii)의 전구촉매 및 화학식 (ii)의 전구촉매는 각각 0.7:20의 몰비로 존재한다. 최종 분무 건조된 촉매 조성물은 0.19 중량%의 지르코늄 로딩량, 16.7 중량%의 알루미늄 로딩량, 및 3.2 중량%의 잔류 톨루엔을 가졌다.
- [0126] 바이모달 중합 촉매 시스템 C를 본원에 기재된 중합 절차를 사용하여 0.04 중량%의 트립 촉매 농도, 38.0 cc/시간의 분무 건조된 촉매의 공급 속도, 106.0 cc/속도의 트립 촉매의 공급 속도, 35.0 PSIA의 에틸렌의 부분압력, 0.00097의 C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> 몰비, 0.00174의 H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 몰비 및 13.9 mol%의 이소펜탄 농도에서 이용하였다. 실시예 3은 약 7.71 kg/시간(17.0 lb/시간)의 생산 속도 및 약 1296 kg 중합체/kg 촉매(1296 lb 중합체/lb 촉매)의 생산성으로 바이모달 폴리에틸렌 조성물을 수득하였다.
- [0127] 실시예 4는 바이모달 중합 촉매 시스템 D(화학식 (i)의 전구촉매 및 화학식 (iii)의 전구촉매 포함)를 이용했으며, 이는 하기와 같이 제조하였다.
- [0128] 화학식 (i)의 전구촉매의 트립 용액을 하기와 같이 제조하였다. 1 L 실린더에 화학식 (i)의 전구촉매 용액(메틸사이클로hex산 중 1.01 중량%, 1008 ppm Hf) 350 g을 측정하였다. 1 L 실린더를 3785.41 cc(28 갤론)의 실린더에 연결하고, 약 8.39 kg(18.5 lb)의 정제된 이소펜탄으로 채워서 0.04 중량%의 최종 농도를 제조하였다. 실린더를 질소로 세 차례 가압하고 퍼지하였다.
- [0129] 화학식 (iii)의 전구촉매의 분무 건조된 제형을 국제 공개 WO 2019190897호에 기재된 바와 같이 제조하여 활성화 촉매를 제조하였다. 최종 분무 건조된 촉매 조성물은 0.18 중량%의 지르코늄 로딩량, 16.7 중량%의 알루미늄 로딩량, 및 2.5 중량%의 잔류 톨루엔을 가졌다.
- [0130] 바이모달 중합 촉매 시스템 D를 본원에 기재된 중합 절차를 사용하여 0.04 중량%의 트립 촉매 농도, 24.0 cc/시간의 분무 건조된 촉매의 공급 속도, 30.8 cc/속도의 트립 촉매의 공급 속도, 100.1 PSIA의 에틸렌의 부분압력, 0의 C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> 몰비, 0.0022의 H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 몰비 및 9.1 mol%의 이소펜탄 농도에서 이용하였다. 실시예 4는 약 12.25 kg/시간(27.0 lb/시간)의 생산 속도 및 약 2911 kg 중합체/kg 촉매(2911 lb 중합체/lb 촉매)의 생산성으로 바이모달 폴리에틸렌 조성물을 수득하였다.
- [0131] 비교예 1은 비교의 바이모달 중합 촉매 시스템 E(화학식 (iv) 및 화학식 (v)의 전구촉매로부터 제조된 촉매 포함)를 이용했으며, 이는 하기와 같이 제조하였다. 화학식 (iv)의 전구촉매 및 화학식 (v)의 전구촉매의 지지된 제형은 PCT 국제 출원 WO 2009/064404호(A2)에서 발견된 방법에 따라 제조할 수 있다. 바이모달 중합 촉매 시스템 E를 PCT 국제 출원 WO 2009/064404호(A2)에서 발견된 중합 절차를 사용하여 이용하였다.
- [0132] 에틸렌/1-헥센 공중합을 에틸렌과 1-헥센의 기상 유동층 공중합을 사용하여 실시예 1 내지 4 각각에 대해 실시하여 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다. 0.35 m의 내경 및 2.3 m의 층 높이 및 중합체 과립으로 구성된 유동층을 갖는 기상 유동층 반응기를 사용하였다. 유동화 가스는 약 1.7 내지 2.1 ft/초의 속도로 층을 통과시켰다. 유동화 가스는 반응기의 최상부에서 배출되며, 분배 그리드(distribution grid) 하부에서 반응기로 재유입되기 전에 재순환 가스 압축기 및 열교환기를 통과시켰다. 셸-튜브(shell-and-tube) 열교환기의 원통 측 상의 물의 온도를 연속적으로 조절하여 일정한 유동층 온도를 유지하였다. 에틸렌, 질소, 및 수소의 가스성 공급 스트림을 1-헥센 공단량체와 함께 재순환 가스 라인 내로 도입하였다. 반응기는 약 2413 킬로파스칼(kPa) 게이지의 총 압력에서 작동하며, 총 압력을 조절하기 위해 플레어(flare)로 환기시켰다. 에틸렌, 질소, 수소, 및 1-헥센의 개별적인 유량을 조절하여 가스 조성 목표를 유지하였다. 에틸렌의 부분압력, C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> 몰비, H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 몰비, 및 이소펜탄 농도는 각각 실시예의 값으로 설정하였다. 모든 가스의 농도를 온-라인 가스 크로마토그래피를 사용하여 측정하였다. 유동층의 일부를 미립자 생성물의 형성 속도와 동일한 속도로 회수하여 유동층을 일정한 높이로 유지하였다. 슬러리 촉매(표 1에 명시된 분무 건조된 전구촉매/촉매)를 촉매 주입관으로 공급하며, 여기서 슬러리 촉매는 이소펜탄 및 질소 담체와 함께 유동층 내로 분무되기 전에 트립 용액(표 1에 명시된 트립 전구촉매/촉매)과 인라인으로 접촉하였다. 슬러리 촉매의 공급 속도를 조절하여 소기의 생산 속도를 유지하며, 트립 용액

의 공급 속도를 조절하여 최종 바이모달 중합체 내 소기의 최종 수지 유동 지수를 획득하였다. 생성물을 일련의 밸브를 통해 고정 부피의 챔버 내로 반연속적으로 제거하였다. 질소 퍼지는 고정 부피의 챔버 내의 동반되고 용해된 탄화수소의 상당한 부분을 제거하였다. 퍼지 후, 생성물을 고정된 부피의 챔버로부터 수집을 위한 섬유 팩 내로 배출하였다. 생성물을 소량의 가습된 질소 스트림으로 추가로 처리하여 임의의 미량의 잔류 촉매 및 공촉매를 비활성화시켰다.

[0133] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 결과는 표 1 및 2에 제시되며, 본원에 기재된다.

[0134] Mn(수 평균 분자량) 및 Mw(중량 평균 분자량), z-평균 분자량(Mz)은 당업계에 알려진 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정하였다.

[0135] 생산성(kg 중합체/kg 촉매)은 반응기로 첨가된 촉매와 활성화제의 양에 대한 제조된 생성물의 비로 결정하였다.

**표 1**

표 1

	CS	트림 전구촉매 화학식	분무 건조된 전구촉매 화학식	제형화 촉매 물 비율	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)
실시예 1	A	Ii	iii	100% iii	22,684	238,625	1,523,950
실시예 2	B	Ii	iii	100% iii	24,454	218,937	945,368
실시예 3	C	Iii	ii/iii	0.7:20 (ii/iii)	30,958	309,716	2,543,935
실시예 4	D	I	iii	100% iii	12,170	529,748	2,645,720
비교예 1	E	무	iv/v	99.6:0.4 (iv:v)	28,242	125,147	769,345

[0136]

표 2

표 2

	CS	Mw에 대한 Mz의 비	Mn에 대한 Mw의 비	밀도(g/cm <sup>3</sup> )	I21 (dg/분)
실시예 1	A	6.39	10.52	0.945	6.64
실시예 2	B	4.32	8.95	0.946	756
실시예 3	C	8.21	10.00	0.949	7.93
실시예 4	D	4.99	43.53	0.954	1.49
비교예 1	E	4.43	6.15	0.938	28.25

[0137]

[0138]

표 1 및 2에서 상세히 기재된 바, 실시예 1 내지 4는 바이모달 중합 촉매 시스템 및 적합한 특성을 갖는 수득된 바이모달 중합체를 제공한다. 예를 들어, 본 개시내용의 바이모달 중합 촉매 시스템은 예를 들어 개선된 Mw에 대한 Mz의 비(즉, 5.00 초과와 Mn에 대한 Mw의 비 및 Mw/Mn 비의 값보다 더 적은 Mw에 대한 Mz의 비의 값)를 갖는 중합체로 입증된 바, 유사한 조건에서 비교 촉매로부터 제조된 바이모달 중합체의 고분자량의 성분보다 개선된(즉, 더 낮은) 분자량을 갖는 고분자량의 성분을 갖는 바이모달 중합체를 제조한다. 즉, 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매(예를 들어, 화학식 (i) 및/또는 (ii)의 전구촉매)는 바이모달 중합 촉매 시스템에서 이용될 수 있으며, 유사한 조건에서 비교 촉매로부터 제조된 바이모달 중합체보다 개선된(즉, 더 낮은) 분자량을 갖는 소기의 고분자량의 성분을 제조하도록 한다. 이론에 구속되고자 하는 것은 아니나, 700,000 미만의 Mw 값을 갖는 고분자량의 성분은 특정 적용을 위한 수지의 특성을 개선할 수 있는 것이 시사되었다. 특히, 개선된 Mw는 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 바이페닐페놀 중합 촉매가 바이모달 촉매 시스템에서 트림 촉매(실시예 1, 실시예 2, 실시예 4)로 이용될 때 및 화학식 I의 바이페닐페놀 중합 전구촉매로부터 제조된 촉매가 바이모달 촉매 시스템에서 분무 건조된 촉매(실시예 3)로 이용될 때에 모두 실현될 수 있다.