



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0071064  
(43) 공개일자 2020년06월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 110/02 (2006.01) B01J 3/04 (2006.01)  
C08F 2/20 (2006.01) C08F 2/30 (2006.01)  
C08F 293/00 (2006.01) C08F 4/02 (2006.01)  
C08F 4/619 (2006.01) C08F 4/70 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 110/02 (2013.01)  
B01J 3/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7006298
- (22) 출원일자(국제) 2018년08월20일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년03월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/047083
- (87) 국제공개번호 WO 2019/036718  
국제공개일자 2019년02월21일
- (30) 우선권주장  
62/547,406 2017년08월18일 미국(US)

- (71) 출원인  
롭 앤드 하이스 컴패니  
미국 펜실베이니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400  
더 보드 오브 트러스티즈 오브 더 유니버시티 오브  
일리노이  
미국, 일리노이주 61801, 어바나, 라이트 스트리트  
506, 헨리 어드미니스트레이션 빌딩 352
- (72) 발명자  
귀로닛, 다미엔  
미국 61801 일리노이 어바나 더블유 하이 스트리트  
407  
랍나와즈, 무하메드  
미국 48823 미시간 이스트 랜싱 아파트먼트 비25  
웨스트 레이크 랜싱 로드 500  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인한성

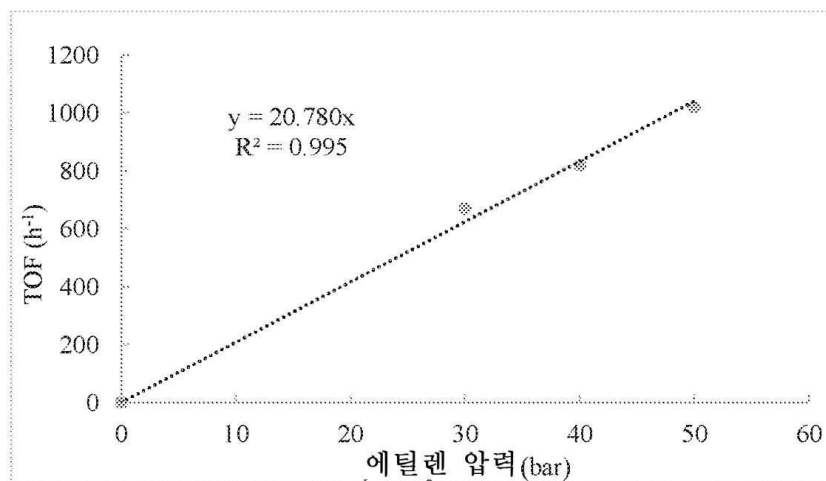
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 캡슐화된 촉매 및 올레핀 중합 방법

(57) 요약

8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 자기-분산 중합체를 용매 중에 용해시키는 단계; 입자 형성 조건 하에서 물 및 선택적으로 염기를 첨가하여 10 내지 300 나노미터의 집단 수 평균 직경을 갖는 분산된 중합체 캡슐화된 촉매를 포함하는 입자를 형성하는 단계를 포함하는, 분산된 중합체 입자 중에 촉매를 캡슐화하는 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08F 2/20* (2013.01)  
*C08F 2/30* (2013.01)  
*C08F 293/005* (2013.01)  
*C08F 4/027* (2013.01)  
*C08F 4/619* (2013.01)  
*C08F 4/7022* (2013.01)  
*C08F 4/7031* (2013.01)  
*C08F 2410/01* (2013.01)  
*C08F 2438/01* (2013.01)

(72) 발명자

**이븐, 랄프**

미국 19422 펜실베니아 블루 벨 마옥 로드 1424

**휴지스, 앤드류**

미국 27410 노스 캐롤라이나 그린스보로 우드베일  
로드 525

**캣츠, 조슈아**

미국 19066 펜실베니아 메리온 스테이션 벨리 로드  
215

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

분산된 중합체 입자 중에 촉매를 캡슐화하는 방법으로서,

8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 자기-분산 중합체를 용매 중에 용해시키는 단계;

입자 형성 조건 하에서 물 및 선택적으로 염기를 첨가하여 10 내지 300 나노미터의 집단 수 평균 직경을 갖는 분산된 중합체 캡슐화된 촉매를 포함하는 입자를 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 입자 형성 조건은 가열 및 물의 첨가인, 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 입자 형성 조건은 70℃까지의 가열 및 50 내지 75 부피%의 물에 도달할 때까지 5분 내지 5시간에 걸친 물의 첨가인, 방법.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 자기-분산 중합체는 500 내지 50,000 달톤, 바람직하게는 5,000 내지 20,000 달톤의 분자량을 갖는 수-불용성 블록, 및 450 내지 45,000 달톤, 바람직하게는 450 내지 10,000 달톤, 보다 바람직하게는 1,000 내지 5,000 달톤의 분자량을 갖는 수용성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함하는, 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수-불용성 블록은 (메트)아크릴산의 에스테르, 스티렌, 부타디엔, 에틸 에틸렌, 락티드, 카프로락톤, 트리메틸렌 카르보네이트, 글리콜리드, 디메틸실록산, 시클로옥텐, 에틸렌, 프로필렌, 노르보르넨, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 또는 상기 중 적어도 1종을 포함하는 조합물의 반복 단위를 포함하고; 상기 수용성 블록은 에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥시드, 메타크릴산, 아크릴산, 아크릴아미드, 스티렌 설포네이트, (메트)아크릴산의 폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 또는 상기 중 적어도 1종을 포함하는 조합물의 반복 단위를 포함하는, 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 자기-분산 중합체는 폴리에틸렌글리콜-폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트) 디블록 공중합체인, 방법.

#### 청구항 6

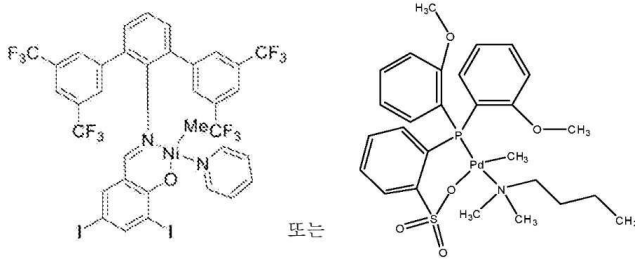
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 및 중합체는 0.01 내지 0.05 중량 촉매/중량 중합체의 양으로 존재하는, 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매는 THF, DMF, DMSO 또는 메탄올인, 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매는 하기 화학식을 갖는 방법:



**청구항 9**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 염을 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.

**청구항 10**

촉매적 올레핀 중합 방법으로서,

제1항의 방법에 따라서 제조된 분산된 중합체 캡슐화된 촉매를 중합 조건 하에서 1종 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체와 접촉시켜 폴리올레핀을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 11**

제11항에 있어서, 상기 모노에틸렌계 불포화 단량체.

**청구항 12**

제11항 또는 제12항에 있어서, 모노에틸렌계 불포화 단량체는 에틸렌인, 방법.

**청구항 13**

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 모노에틸렌계 불포화 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 옥텐 또는 상기 중 적어도 1종을 포함하는 조합물인, 방법.

**청구항 14**

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리올레핀은 1,500 내지 200,000 달톤; 10,000 내지 100,000 달톤; 20,000 내지 50,000 달톤; 또는 1,500 내지 10,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는, 방법.

**청구항 15**

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합 조건은 압력 및 교반을 적용하는 것인, 방법.

**청구항 16**

제11항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매적 올레핀 중합 반응에서의 전환 빈도(turn over frequency)는 시간당 1500 내지 5000인, 방법.

**청구항 17**

용매 중에 분산된 8 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 자기-분산 블록 공중합체를 포함하는 제1항의 방법에 따라서 제조된 분산된 중합체 캡슐화된 촉매.

**청구항 18**

제1항의 방법에 따라서 제조된 분산된 중합체 캡슐화된 촉매와 모노에틸렌계 불포화 단량체를 중합 조건 하에서 반응시켜 1,500 내지 200,000 달톤; 10,000 내지 100,000 달톤; 20,000 내지 50,000 달톤; 또는 1,500 내지 10,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는 라텍스를 형성하는 방법에 의해서 제조된 라텍스로서, 상기 촉매는 8 내지 11족 전이 금속 함유 촉매이고, 상기 중합체는 자기-분산 블록 공중합체이고, 상기 중합 조건은 압력 및 교반의 적용인, 라텍스.

**발명의 설명**

**기술 분야**

**배경 기술**

- [0001] 올레핀 및 유화 중합 공정의 촉매적 중합이 중합체의 제조에 사용된다. 올레핀 중합에 전형적으로 사용되는 초기 전이 금속 촉매는 매우 수용성이거나 물에 민감한데, 이는 촉매가 물의 존재 하에서 불안정적이고, 이들 촉매는 유화 중합 공정에 적합하지 않다는 것을 의미한다.
- [0002] 올레핀, 에컨대, 에틸렌의 에틸렌 중에서의 촉매적 중합을 위해서 사용될 수 있는 촉매가 필요하다.

**발명의 내용**

- [0003] 8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 자기-분산 중합체를 용매 중에 용해시키는 단계; 입자 형성 조건 하에서 물 및 선택적으로 염기를 첨가하여 10 내지 300 나노미터의 집단 수 평균 직경을 갖는 분산된 중합체 캡슐화된 촉매를 포함하는 입자를 형성하는 단계를 포함하는, 분산된 중합체 입자 중에 촉매를 캡슐화하는 방법이 제공된다.
- [0004] 분산된 중합체 캡슐화된 촉매를 중합 조건 하에서 1종 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체와 접촉시켜 폴리올레핀을 형성하는 단계를 포함하는, 촉매적 올레핀 중합 방법이 제공된다.
- [0005] 용매 중에 분산된 8 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 자기-분산 블록 공중합체를 포함하는 분산된 중합체 캡슐화된 촉매가 제공된다.
- [0006] 분산된 중합체 캡슐화된 촉매와 모노에틸렌계 불포화 단량체를 중합 조건 하에서 반응시켜 1,500 내지 200,000 달톤; 10,000 내지 100,000 달톤; 20,000 내지 50,000 달톤; 또는 1,500 내지 10,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는 라텍스를 형성하는 방법에 의해서 제조된 라텍스가 제공되며, 여기서 촉매는 8 내지 11족 전이 금속 함유 촉매이고, 중합체는 자기-분산 블록 공중합체이고, 중합 조건은 압력 및 교반의 적용이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0007] 도 1은 다양한 압력에서 전환 빈도(turnover frequency: TOF)의 플롯을 나타낸다(16 마이크로몰( $\mu\text{mol}$ )의  $\text{L}_1\text{Pd}-\text{NR}_3$ , 430 밀리그램( $\text{mg}$ )의  $\text{PEG}_{(114)}-\text{b}-\text{PCF}_{3(27)}$ )를 사용하여 형성된 미셀, 85°C에서, 1시간(h)).

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0008] 본 발명자들은 폴리올레핀을 제조하기 위해 유화 중합 방법에 사용될 수 있는 캡슐화된 촉매를 예상치 못하게 발견하였다. 촉매는 수 중에 분산된 중합체 내에 캡슐화된다. 중합체는 물 중에서 소수성 코어를 갖는 미셀 또는 중합체 입자를 형성하는 양친매성 중합체이다.
- [0009] 촉매는 후기 전이 금속 함유 촉매이다. 후기 전이 금속은 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt 및 Au를 비롯한 8족 내지 11족 전이 금속이다. 8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매는 전이 금속과 리간드의 착물, 예컨대, 포스피노설포네이트 및 질소-함유 화합물을 포함한다. 실시형태에서, 리간드는 방향족 고리 및 하나 이상의 할로젠이다. 실시형태에서, 리간드는 질소-함유 화합물이다. 실시형태에서, 리간드는 피리딘이다. 실시형태에서, 리간드는  $-\text{NR}_3$ 이고, 식 중, 각각의 R은 동일하거나 또는 상이하고, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 알킬 기이다. 실시형태에서,  $-\text{NR}_3$ 은  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})$ 이다. 실시형태에서, 리간드는 염기이다. 실시형태에서, 리간드는 루이스 염기이다. 실시형태에서, 리간드는 아민, 피리딘 또는 포스핀이다. 실시형태에서, 리간드는 케톤, 에테르, 포스핀 옥사이드, 설폭사이드, 알코올 또는 올레핀이다.
- [0010] 8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매는 활성화제의 필요성 없이 에틸렌 중합을 겪을 수 있는 임의의 8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매일 수 있다.



- [0019] 중합체는 물 중에서 입자 또는 미셀을 형성한다. 입자 또는 미셀 중의 물의 양은 예를 들어, 촉매가 목적하는 정도로 보호될 수 있도록 목적하는 수준을 제공하도록 조정될 수 있다. 미셀 중의 물의 양은 예를 들어, 염을 첨가함으로써 감소될 수 있다.
- [0020] 8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 중합체는 임의의 목적하는 비로 존재할 수 있다. 촉매의 활성도는 8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 중합체의 목적하는 비에 영향을 미칠 수 있다. 촉매의 활성도가 더 높은 경우, 필요한 촉매의 양이 더 적다. 실시형태에서, 촉매 및 중합체는 0.01 내지 0.05 중량 촉매/중량 중합체의 양으로 존재한다.
- [0021] 중합체 캡슐화된 촉매는 8 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 자기-분산 중합체를 용매 중에 용해시키고; 입자 형성 조건 하에서 물 및 선택적으로 염기를 첨가하여 중합체 캡슐화된 촉매를 형성함으로써 형성될 수 있다. 입자 형성 조건은 입자의 형성을 초래하기에 효과적인 조건이다. 입자 형성 조건의 예는 가열 및 물의 첨가이다. 입자 형성 조건의 추가 예는 70°C까지의 가열 및 50 내지 75 부피%의 물에 도달할 때까지 5분 내지 5시간에 걸친 물의 첨가이다. 입자 형성 조건은 제한인 것으로 의도되지 않으며, 당업자는 과도한 실험 없이 입자 형성 조건을 결정할 수 있다. 하기는 입자 형성 조건의 추가 예를 제공한다.
- [0022] 실시형태에서, 8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 자기-분산 중합체를 플라스크에 넣고, 유기 용매를 첨가하고, 혼합물을 교반한다. 혼합물을 가열하여 혼합물이 완전히 용해되고 투명한 용액이 형성되도록 할 수 있다. 용액이 투명해지면, 탈기된 물을 적가한다. 이어서 이러한 용액을 중합을 위해서 사용한다. 실시형태에서, 탈기된 물 중 일부를 첨가하고, 유기 용매를 제거하고, 이어서 탈기된 물 중 나머지를 첨가한다. 실시형태에서, 가열은 최대 70°C의 온도에서 수행된다. 실시형태에서, 50 내지 75 부피%의 물에 도달할 때까지 물을 5분 내지 5시간에 걸쳐서 첨가한다. 실시형태에서, 중합체 캡슐화된 촉매는 동적 광 산란에 의해서 측정되는 경우 10 내지 300 나노미터의 집단 수 평균 직경을 갖는 입자를 형성한다.
- [0023] 분산된 중합체 캡슐화된 촉매를 사용하여 촉매적 올레핀 중합을 수행할 수 있다. 실시형태에서, 촉매적 올레핀 중합은 분산된 중합체 캡슐화된 촉매를 중합 조건 하에서 모노에틸렌계 불포화 단량체와 접촉시켜 폴리올레핀을 형성함으로써 수행된다. 실시형태에서, 단량체는 에틸렌이다. 실시형태에서, 모노에틸렌계 불포화 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐 및 다른 2 내지 8개의 탄소 원자-함유 모노-올레핀이다. 실시형태에서, 1종 초과인 상이한 모노에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어, 에틸렌 및 프로필렌, 또는 에틸렌 및 옥텐이 중합에서 사용될 수 있다. 실시형태에서, 1종, 2종 또는 3종의 모노에틸렌계 불포화 단량체를 사용하여 폴리올레핀을 형성할 수 있다. 폴리올레핀은 예를 들어, 단독중합체, 공중합체 또는 삼원공중합체일 수 있다. 실시형태에서, 중합 조건은 본 명세서에 추가로 기재된 바와 같이, 압력 및 교반을 적용하는 것을 포함한다.
- [0024] 본 명세서에 기재된 방법 및 촉매는 하기 비제한적인 실시예에 의해 더욱 예시될 수 있다.
- [0025] 실시예
- [0026] 하기 물질을 사용하였다.

표 1

성분	화학적 설명	제조원
Ni 촉매	Ni 촉매 C <sub>35</sub> H <sub>20</sub> F <sub>12</sub> L <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NiO 실제 질량: 1023.88	
1-NR <sub>3</sub>	Pd 촉매 C <sub>29</sub> H <sub>40</sub> NO <sub>5</sub> PPdS 실제 질량: 651.14	
PEG-PCF <sub>3</sub>	100 내지 150 개의 PEG 반복 단위 및 22 내지 29 개의 PCF <sub>3</sub> 반복 단위를 갖는 폴리에틸렌글리콜-폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트) 디블록 공중합체	
SDS	소듐 도데실 설페이트	알드리치(Aldrich)
THF	테트라히드로푸란	피셔 케미컬(Fisher Chemical)

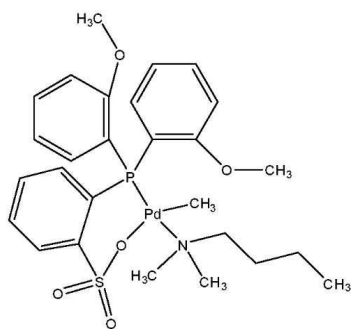
[0027]

[0028]

실시예 1. Pd 촉매

[0029]

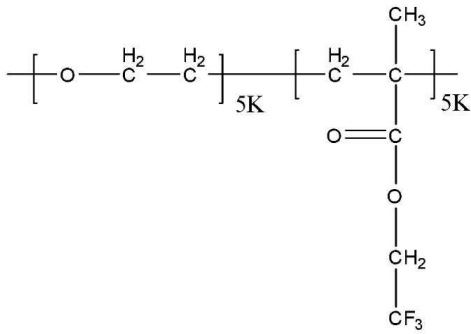
모든 반응을 N<sub>2</sub> 하에서 수행하였고, 탈기된 물을 사용하였다. 7.6 마이크로몰의 1-NR<sub>3</sub>(Pd 촉매) 및 450 밀리그램(mg)의 PEG-PCF<sub>3</sub>(디블록 공중합체)를 10 밀리리터(ml)의 THF 중에 용해시켰다. 용액을 약 5분(min) 동안 50℃까지 가열하였다. 20 ml의 물을 THF 용액에 약 5분의 기간에 걸쳐서 서서히 첨가하였다. 용액을 양압의 질소로 퍼징하여 THF를 제거하였다. 60분의 버블링 후, 용액에서는 어떠한 THF 냄새도 없었다. 이어서 용액을 탈이온수로 100 밀리리터의 최종 부피로 희석하고, 압력 반응기로 옮겼다. 용액을 85℃까지 신속하게 가열하였다. 격렬한 교반 하에서 반응기를 40 bar의 에틸렌으로 가압하였다. 중합을 45분 동안 수행하였다.



1-NR<sub>3</sub>

[0030]





PEG-PCF<sub>3</sub>

[0031]

[0032]

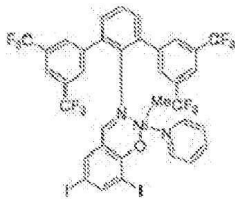
유백색 라텍스를 반응기로부터 회수하고, 동적 광 산란(DLS)에 의해서 분석하여 본 명세서 다른 곳에 기재된 절차를 사용하여 중합체의 존재를 확인하였다. 중량측정법에 의해서 촉매의 활성을 결정하였고, IR 및 NMR 분광법에 의해서 중합체를 특징규명하였다. 상기에 기재된 실험은 동적 광 산란을 사용하여 측정된, 51 nm의 집단 평균 입자 크기 및 높은 GPC 방법을 사용하여 측정된, 2100 그램/몰의 수 평균 분자량을 갖는 물 라텍스 중의 0.5 wt%의 고체 폴리에틸렌을 제공하였다. 회수된 폴리에틸렌의 총 중량은 0.55 그램이었다. 촉매는 합성된 폴리에틸렌의 질량 및 촉매 로딩으로부터 계산되는 경우, 이러한 반응에 대해서 1800 전환 빈도(TOF)의 활성을 가졌다. 미니에멀전을 사용한 비교 실험은 30의 TOF를 초래하였다.

[0033]

실시예 2. 니켈 촉매

[0034]

모든 반응을 N<sub>2</sub> 하에서 수행하였고, 탈기된 물을 사용하였다. 하기에 나타낸 PEG-PCF<sub>3</sub> 디블록 공중합체 및 니켈 촉매를 45°C에서 그리고 블록 공중합체 대 THF의 40 mg/ml 중량 비로 THF 중에 용해시켰다.



[0035]

[0036]

약 67 vol.%의 물에 도달할 때까지 물을 45°C에서 서서히 첨가하였다. 샘플을 45°C에서 약 2시간(hr) 동안 질소 하에서 가열하였다. 샘플을 추가의 물로 희석하고, 반응을 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 조건 하에서 수행하였다. 샘플을 중합 반응기로 옮기고, 에틸렌으로 가압하였다. 중합 전 및 후에 샘플의 DLS 및 중량 분석을 수행하였다.

[0037]

표 2는 니켈 촉매를 사용하여 제조된 4개의 샘플의 조성을 나타낸다. 표 3은 중합 전 및 후의 결과, 뿐만 아니라 합성된 폴리에틸렌의 질량 및 이들 샘플에 대한 촉매 로딩으로부터 계산된, 전환 빈도(TOF)를 나타낸다. 입자 크기는 동적 광 산란 방법을 사용하여 Malvern Zetasizer ZS90 입자 분석기 상에서 측정하였다.

[0038]

DLS에 의해서 생성된 기본 크기 분포는 강도 분포이지만, 이것은 미 이론(Mie theory)을 사용하여 부피 분포로 또는 이의 산란(강도)을 기초로 하기 보다는 이의 질량 또는 부피를 기초로 샘플 중의 다수의 성분의 상대적인 비율을 기술하는 분포로 전환될 수 있다. 강도 분포를 부피/질량 분포로 변환하는 경우, 허용되는 하기 4가지 가정이 존재한다: 모든 입자는 구형임; 모든 입자는 균질함; 입자의 광학 특성(굴절률의 실제 및 가상 성분)은 알고 있음; 강도 분포에는 오류가 없음. 이러한 가정의 이해가 중요한데, 그 이유는 DLS 기술 자체가 고유 피크 확장을 갖는 분포를 생성하여, 강도 분포의 표현에서 일부 오류가 항상 존재할 것이기 때문이다. 따라서, 이러한 강도 분포로부터 유래된 부피 및 수 분포는 비교 목적을 위해서 또는 다중 모드 또는 피크가 존재하는 경우 상대적인 비율을 추정하기 위해서 가장 적합하고, 절대적인 것으로 간주되지 않는다. 강도 분석에 기초한 피크의 크기 및 부피 분포 분석으로부터의 상대적인 백분율만 (크기 아님)이 전형적으로 보고된다.

표 2

샘플	촉매(마이크로몰)	블록 공중합체(밀리그램)	최종 부피(밀리리터)	입자의 크기(나노미터)	부피 분포(%)
1	18	430	100 (물 중의 5% THF)	26.1	98
2				303.7	2
3			23.8	98	
4			167.3	2	
			100 (100% 물)	22.0	99
				255.7	1
				24.5	99
				126.7	1

[0039]

표 3

샘플	입자 증합 전		입자 증합 후		TOF(h <sup>-1</sup> )	증합 후 침전
	크기(나노미터)	부피 분포(%)	크기(나노미터)	부피 분포(%)		
1	26.1 303.7	98 2	50.9	100	688 ± 143	무시할 만함
2	23.8 167.3	98 2	113.4	100	901 ± 247	무시할 만함
3	22.0 255.7	99 1	66.5	100	650 ± 262	없음
4	24.5 126.7	99 1	197.5	100	827 ± 104	있음

\*증합 조건: 40 bar, 90°C, 60 분

[0040]

[0041] 결과는, 니켈 촉매(실시예 2)의 경우, 전환 빈도(TOF)가 기재된 방법을 사용하여 제조된 중합체와 유화 증합 반응을 사용하여 제조된 촉매 사이에서 대등함을 나타낸다. 팔라듐 촉매(실시예 1)의 경우, 관찰된 활성(TOF로서 측정됨)은 전통적인 유화 증합을 사용하여 획득된 것보다 상당히 더 높다.

[0042] 실시예 3.

[0043] 하기에 기재된 바와 같이, 상이한 촉매 및 블록 공중합체를 사용하여 추가 실험을 수행하였다. 사용된 촉매는 다음과 같다. 촉매 L<sub>1</sub>Pd-NR<sub>3</sub>는 좌측에 나타낸 구조이며, 식 중, Ar = L<sub>1</sub>이고, X = (NR<sub>3</sub>)라고도 지칭되는 N(Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>이다.



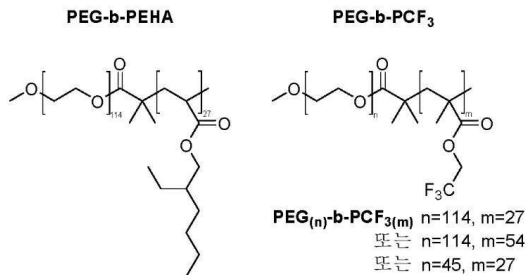
[0044]

[0045] 블록 공중합체: 일련의 양친매성 디블록 공중합체를 합성하였고, 이를 사용하여 수 중에서 구형 미셀을 제조하였다.

[0046] 모노메틸에테르 PEG-OH 중합체(5 kg/mol)를 원자 이동 라디칼(atom transfer radical polymerization: ATRP) 마크로개시제 중에서 반응시킴으로써 디블록 공중합체를 합성하였고, 이어서 이것을 사용하여 상이한 아크릴 단량체의 리빙 라디칼 중합을 수행하였다. 모든 경우에, 소수성 블록의 분자량은 구형 미셀의 형성을 선호하게 하

기 위해서 친수성 블록의 분자량(약  $7000 \text{ g mol}^{-1}$ )과 대략 동일한 것을 목표로 하였다.

[0047] 2가지 유형의 블록 공중합체를 합성하였다: PEG-b-PEHA(PEHA; 폴리(에틸)헥실아크릴레이트, PEG-b-PCF<sub>3</sub>(PCF<sub>3</sub>; 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트))(반응식 1). 이러한 BCP는 GPC에 의해서 측정된 좁은 단봉 분자량 분포에 의해서 예시된 바와 같이 성공적으로 합성되었다(데이터 나타내지 않음).



[0048]

[0049] 반응식 1.

[0050] 미셀 형성: 미셀 내에 소수성 촉매를 캡슐화하기 위해서, 미셀의 형성은, 촉매 및 블록 공중합체 둘 모두를 수 혼화성 유기 용매(예를 들어, 테트라히드로푸란 또는 디메틸 포름아미드) 중에 용해시키고, 그 다음 물을 서서히 첨가하는 간접 방법을 통해서 수행되어야 한다. 이러한 첨가 시, 블록 공중합체는 붕괴되어 안정적인 미셀을 형성하였다. 동적 광 산란(DLS) 측정을 사용하여 형성된 미셀의 크기 및 분포를 결정하였다. 임의의 촉매를 첨가하기 전에 균질한 미셀을 재현 가능하게 형성하는 블록 공중합체의 능력을 시험하였다. 미셀 용액의 투명한 외관은 균질한 미셀의 형성에 대한 첫 번째 증거를 제공하는데, 그 이유는 양호한 미셀화는 투명한 용액(광 회절 없음)을 초래하기 때문이다. 합성된 블록 공중합체로부터, PEG<sub>(114)</sub>-b-PEHA<sub>(25)</sub> 및 PEG<sub>(114)</sub>-b-PCF<sub>3(27)</sub>은 투명한 미셀 용액을 형성하였다. PEG<sub>(114)</sub>-b-PCF<sub>3(27)</sub>은 26 나노미터(nm)의 평균 입자 크기를 갖는 균일하고 좁은 미셀 크기 분포를 초래하였다.

[0051] 물을 첨가하기 전에 블록 공중합체를 함유하는 유기 용액 중에 촉매를 용해시킴으로써 미셀 중의 촉매의 로딩을 달성하였다. L<sub>1</sub>Pd-DMSO에 물을 첨가한 후, L<sub>1</sub>Pd-DMSO 및 PEG<sub>(114)</sub>-b-PCF<sub>3(27)</sub>의 용액은 탁해졌는데, 이는 촉매가 미셀 중에 성공적으로 캡슐화되지 않았거나 또는 미셀이 균질하게 형성되지 않았다는 것을 시사한다. 더 소수성인 불안정한 리간드인 N,N-디메틸헥실아민(L<sub>1</sub>Pd-NR<sub>3</sub>)에 의한 DMSO의 대체는, THF 중의 촉매의 용해도를 증가시켰고, 이는 투명한 미셀 용액을 형성하였다. DLS 측정은, 25 nm의 평균 크기를 갖는 좁게 분산된 미셀의 단일 집단의 검출로 성공적인 캡슐화를 확인해주었다. DLS 측정에 의한 응집체 형성에 대한 증거가 없음에도 불구하고, 미셀 용액을 450 nm의 공극 크기를 갖는 시린지 필터를 사용하여 체계적으로 여과하였고, 단지 무시할 만한 양의 잔류물이 필터 상에 수집되었다(질량 손실 1% 미만).

[0052] 미셀 중의 에틸렌 중합: L<sub>1</sub>Pd-NR<sub>3</sub>가 로딩된 PEG<sub>(114)</sub>-b-PCF<sub>3(27)</sub>으로 제조된 미셀을 사용하여 에멀전 중에서 에틸렌의 중합을 촉매하였다. 첫 번째 실험에서, 반응기에 430 mg의 PEG<sub>(114)</sub>-b-PCF<sub>3(27)</sub> 및 16 μmol의 L<sub>1</sub>Pd-NR<sub>3</sub>를 함유하는 100 mL의 수성 미셀 용액을 로딩하고, 40 atm의 에틸렌 하에서 가압하고, 온도를 85°C로 설정하였다. 1시간 후 유백색 용액을 수집하였고, 반응기에서 어떠한 응고물도 관찰되지 않았다. 폴리에틸렌 입자의 형성을 먼저 DLS 분석에 의해서 확인하였다. 라텍스는 84 nm의 평균 직경을 갖는 입자의 단일 집단으로 구성되었다(표 3). 균질한 입자 크기 분포는, 중합이 미셀 중에서 실제로 일어났다는 것을 시사하였다. 라텍스 용액의 중량 분석에 의해서 결정된, 촉매의 활성은 820 T<sub>0</sub> h<sup>-1</sup>(표 3, 항목 2)였다. 이러한 활성은, 동일한 촉매 로딩, 온도 및 시간 하에서의 미네멀전 중합에 비해서 30배 개선을 나타낸다(데이터 제공되지 않음).

[0053] 몇몇 샘플의 TEM 영상을 획득하였고, 입자의 크기 및 DLS에 의해 측정된 이들의 균질성을 확인하였다(데이터 나타내지 않음).

[0054] 촉매 및 블록 공중합체 로딩의 변화(표 4, 항목 1 내지 항목 3)는 미셀 내의 촉매 농도가 형성된 폴리에틸렌 입자의 크기와 직접적으로 관련됨을 나타내었다. 촉매 로딩의 증가 또는 보다 낮은 블록 공중합체 로딩에 의해 달성되는 더 높은 촉매 농도는 더 큰 입자의 형성을 체계적으로 초래하였다. 이것은 중합이 미셀에서 일어나는 것을 확인해주기 때문에 중요하다. 촉매 및 블록 공중합체 로딩은 촉매 활성에 약간의 영향을 가졌다. 430 mg의

PEG<sub>(114)</sub>-b-PCF<sub>3(27)</sub> 및 16 μmol의 L<sub>1</sub>Pd-NR<sub>3</sub>로 제조된 미셀이 최고 활성을 제공하는 것으로 식별되었다.

[0055]

상기한 시간 동안 일련의 중합을 수행함으로써 촉매의 안정성을 연구하였다. 촉매는 시간에 대한 TON의 선형 증가에 의해 예시된 바와 같이 중합의 최초 90분 내에 무시할 만한 분해를 나타내었다(데이터 나타내지 않음). 3 시간 중합은 약간의 활성 감소를 나타내었지만, 이러한 중합은 또한 응고를 형성하였다.

**표 4**

표 4: 촉매(L<sub>1</sub>Pd-NR<sub>3</sub>)/BCP(PEG-b-PCF<sub>3</sub>) 비 변화

항목	촉매 로딩 [μmol]	BCP PEG-b-PCF <sub>3</sub> [mg]	수율 PE [g]	TOF <sup>a</sup> [h <sup>-1</sup> ]	M <sub>n</sub> (NMR에 의해서) [g mol <sup>-1</sup> ]	PSD <sup>b</sup> (전) [nm]	PSD <sup>b</sup> (후) [nm]
1	24		0.58	720	6900	24	117
2	16	430	0.40	820	7700	26	84
3	8		0.24	830	4900	26	57
4 <sup>c</sup>		250	0.30	610	4000	26	154
5 <sup>c</sup>	16	750	0.34	700	7490	25	68

반응 조건: 촉매: L<sub>1</sub>Pd-NR<sub>3</sub>, 85°C, 40 bar의 일정한 에틸렌 압력, 1 h, 용매의 총 부피:

100 mL; a) 시간당 Pd 1 mol 당 소모된 에틸렌 mol. b) 광 산란에 의해서 결정된 에틸렌 중합 전 및 후의 미셀 또는 미니에멀전의 평균 크기, c) THF 부피를 변화시킴으로써 일정하게 유지되는 비 THF/PEG-b-PCF<sub>3</sub>

[0056]

[0057]

블록 공중 합체 및 미셀 형성 조건의 변화. 상이한 첨가제의 사용을 연구하였다(표 5). 흥미롭게도, 넓은 분자량 분포(그러나 유사한 PEG/PCF<sub>3</sub> 비)를 갖는 불분명한 PEG-b-PCF<sub>3</sub> 블록 공중합체의 사용은 활성이 50% 개선된 중합을 초래하였다 (1460 h<sup>-1</sup>, 표 5, 항목 1). 일부 단독중합체(PEG-OH 및 PCF<sub>3</sub>)를 미셀 형성에 첨가하였다. 추가의 10wt%의 PEG-OH의 사용은, 촉매 활성의 약간의 개선을 제공하였다(920 h<sup>-1</sup>, 표 5, 항목 4). 10wt%의 PCF<sub>3</sub> 단독중합체의 첨가는 탁한 미셀 용액을 형성하였고, 이는 일부 더 큰 입자가 형성되었음을 시사한다. 이러한 큰 입자를 중합 이전에 여과하였고, 활성의 10% 향상이 관찰되었다(960 h<sup>-1</sup>, 표 5, 항목 5).

[0058]

"불분명한 BCP"에 대해서 사용된 블록 공중합체는 하기 특징을 갖는다:

**표 5**

BCP	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>b</sup>	(Mw/Mn) <sup>b</sup>	반복 단위의 수
불분명한 BCP (PEG <sub>n</sub> -b-PCF <sub>3m</sub> )	10670	6460	1.4	n=104 <sup>c</sup> m=37

a) 반복 단위의 메틸 에테르 양성자 대 반복 메틸렌 양성자의 비를 사용하여 NMR 분석에 의해서 결정함, b) GPC 분석(폴리스티렌 (PS) 표준품에 대해서 결정된 M<sub>n</sub>), c) 메틸 에테르 양성자 대 메틸 단부 기의 비를 사용하여 단위의 수를 예측함.

[0059]

[0060]

DMF를 또한 미셀 형성을 위해서 THF 대신 사용하였다. 먼저, 약간 더 큰 크기(31 nm)를 갖는 균질한 미셀이 형성되었기 때문에, 용매로서 DMF의 사용은 캡슐화를 방해하지 않았다. 이들 미셀을 사용한 중합은 THF(870 h<sup>-1</sup>, 표 6, 엔트리 2)에서 제조된 미셀을 사용하여 측정된 것과 비교하여 활성의 어떠한 중대한 변화도 초래하지 않았다. DMF의 사용은 중합체 분자량을 감소시켰다. 동일한 절차에 따라서, D<sub>2</sub>O에서 수행된 중합은 활성에서 어떤

한 향상도 초래하지 않았다( $830 \text{ h}^{-1}$ , 표 6, 엔트리 2). 마지막으로, 인산으로 미셀 용액의 pH를 약 3으로 감소시킴으로써 미셀 시스템에 대한 pH의 영향을 조사하였다. 더 낮은 pH에서, 현저한 활성 향상이 예상치 못하게 관찰되었다( $1120 \text{ h}^{-1}$ , 표 6, 항목 6).

**표 6**

표 6: 반응 조건의 변화

항목	변경된 반응	수율 PE [g]	TOF <sup>a</sup> [h <sup>-1</sup> ]	M <sub>n</sub> (NMR 에 의해서) [g mol <sup>-1</sup> ]	PSD <sup>b</sup> (전) [nm]	PSD <sup>b</sup> (후) [nm]
1	THF 중에서 형성된 미셀 PEG-b-PCF <sub>3</sub> 사용, 넓은 M <sub>n</sub>	0.62	1460	6600	32	185
2	DMF 중에서 형성된 미셀 순수한 PEG-b-PCF <sub>3</sub> 사용 D <sub>2</sub> O 중의 THF 중에서 형성된 미셀	0.36	870	4630	30	115
3	THF 중에서 형성된 미셀 PEG-b-PCF <sub>3</sub> /PEG-OH(비 9:1) 사용	0.41	920	8590	27	86
4	THF 중에서 형성된 미셀 PEG-b-PCF <sub>3</sub> /PCF <sub>3</sub> (비 9:1) 사용	0.43	960	2900	25	90
5	THF 중에서 형성된 미셀 PEG-b-PCF <sub>3</sub> 사용/pH-3 <sup>c</sup>	0.52	1120		28	163

반응 조건: 촉매: L<sub>1</sub>Pd-NR<sub>3</sub>(16 μmol), PEG-b-PCF<sub>3</sub>, 85°C, 40 bar 의 일정한 에틸렌 압력, 1 h, 용매의 총 부피: 100 mL; a) 시간당 Pd 1 mol 당 소모된 에틸렌 mol. b) 광 산란에 의해서 결정된 에틸렌 중합 전 및 후의 미셀 또는 미니에멀전의 평균 크기, c) 인산(10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>)을 사용하여 조정된 pH

[0061]

[0062]

[0063]

다양한 에틸렌 압력(30, 40 및 50 bar)에서의 중합은 압력을 증가시키면 촉매의 활성이 선형으로 증가함을 나타내었다(도 1).

L<sub>2</sub>Pd-DMSO: 캡슐화 전략을 다른 팔라듐 포스피노실포네이트 촉매 L<sub>2</sub>Pd-DMSO에 적용하였다. 이러한 촉매는 톨루엔 ( $774,000 \text{ h}^{-1}$ ) 중에서 매우 높은 활성을 나타내는 것으로 이전에 밝혀졌기 때문에 관심의 대상이다. L<sub>2</sub>Pd-DMSO는 균질한 미셀의 형성을 위해서 지방 알킬 리간드의 사용을 필요로 하지 않는다는 점을 주목하기 바란다. L<sub>2</sub>Pd-DMSO를 사용한 미셀 중에서의 중합은 최대  $2400 \text{ TO h}^{-1}$ 의 활성을 초래하였다. 이러한 활성은 유기 용매 중에서의 동일한 촉매의 활성보다 낮지만, 다른 동일한 반응 조건 하에서 L<sub>1</sub>Pd-NR<sub>3</sub>보다 2배 높다. 반응기에서의 일부 응고 및 라텍스의 보다 넓은 입자 크기 분포가 주목되었다. 이러한 콜로이드 불안정성은 블록 공중합체에 의한 PE 입자의 불충분한 안정화로 인한 것이었다. 응고는 촉매 로딩(표 7, 항목 1)을 낮추고/낮추거나 BCP 로딩(표 7, 항목 4)을 증가시킴으로써 방지될 수 있다. 촉매 로딩의 감소는 활성의 작은 감소( $1760 \text{ h}^{-1}$ )를 유발하였고, BCP 로딩의 증가는  $2130 \text{ h}^{-1}$ 의 높은 TOF를 유지하였다. 중합 동안 응고가 방지될 수 있지만, L<sub>2</sub>Pd-DMSO를 사용하여 형성된 라텍스의 폴리에틸렌 입자 크기 분포는 넓게 유지되었다. L<sub>2</sub>Pd-DMSO의 유기 용액에 1 당량의 디메틸 헥실 아민을 첨가하여 동일계에서 제조된 L<sub>2</sub>Pd-NR<sub>3</sub>를 수득함으로써 입자 크기가 좁아졌다. 이는  $1830 \text{ h}^{-1}$ 의 촉매 활성을 초래하였다(표 7, 항목 3).

표 7

표 7: 에틸렌의 L<sub>2</sub>Pd-DMSO 촉매화 중합

항목	촉매 [ $\mu\text{mol}$ ]	수율 PE [g]	TOF <sup>a</sup> [ $\text{h}^{-1}$ ]	PSD <sup>b</sup> (전) [nm]	PSD <sup>b</sup> (후) [nm]
1	9	0.44	1760	27	66
2	16	1.1 <sup>d</sup>	2430	26	112
3 <sup>e</sup>	9	0.48	1830	26	83
4 <sup>e</sup>	16	0.96 <sup>f</sup>	2180	27	103

반응 조건: 85°C, 40 bar 의 일정한 에틸렌 압력, 1 h 반응 시간, 용매의 총 부피: 100 mL; a) 시간당 Pd 1 mol 당 소모되는 에틸렌 mol. b) 광 산란에 의해서 결정된 에틸렌 중합 전 및 후의 미셀 또는 미니에멀전의 평균 크기, c) THF 중의 N(Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>(1 당량)의 첨가, d) 물 중에 분산되어 발견된 PE 의 양, 중합 후 여과에 의해서 추가로 330 mg 의 응집된 PE 가 수집되었음, e) 미셀을 형성하는 데 사용된 BCP 및 THF 의 양은 항목 1(764 mg 의 PEG-b-PCF<sub>3</sub> 및 8.8 mL 의 THF)과 동일한 비로 조정됨, f) 물 중에 분산되어 발견된 PE 의 양, 중합 후 여과에 의해서 추가로 45 mg 의 응집된 PE 가 수집되었음.

[0064]

본 개시내용은 하기 양태에 의해 추가로 예시된다.

[0065]

양태 1: 8 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 자기-분산 중합체를 용매 중에 용해시키는 단계; 입자 형성 조건 하에서 물 및 선택적으로 염기를 첨가하여 10 내지 300 나노미터의 집단 수 평균 직경을 갖는 분산된 중합체 캡슐화된 촉매를 포함하는 입자를 형성하는 단계를 포함하는, 분산된 중합체 입자 중에 촉매를 캡슐화하는 방법.

[0066]

양태 2: 양태 1에 있어서, 상기 입자 형성 조건은 가열 및 물의 첨가인, 방법.

[0067]

양태 3: 양태 1 또는 2에 있어서, 상기 입자 형성 조건은 70°C까지의 가열 및 50 내지 75 부피%의 물에 도달할 때까지 5분 내지 5시간에 걸친 물의 첨가인, 방법.

[0068]

양태 4: 양태 1 내지 3항 중 어느 하나에 있어서, 자기-분산 중합체는 500 내지 50,000 달톤, 바람직하게는 5,000 내지 20,000 달톤의 분자량을 갖는 수-불용성 블록, 및 450 내지 45,000 달톤, 바람직하게는 450 내지 10,000 달톤, 보다 바람직하게는 1,000 내지 5,000 달톤의 분자량을 갖는 수용성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함하는, 방법.

[0069]

양태 5: 양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 수-불용성 블록은 (메트)아크릴산의 에스테르, 스티렌, 부타디엔, 에틸 에틸렌, 락티드, 카프로락톤, 트리메틸렌 카르보네이트, 글리콜리드, 디메틸실록산, 시클로옥텐, 에틸렌, 프로필렌, 노르보르넨, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 또는 상기 중 적어도 1종을 포함하는 조합물의 반복 단위를 포함하고; 상기 수용성 블록은 에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥시드, 메타크릴산, 아크릴아미드, 스티렌 설포네이트, (메트)아크릴산의 폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 또는 상기 중 적어도 1종을 포함하는 조합물의 반복 단위를 포함하는, 방법.

[0070]

양태 6: 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 자기-분산 중합체는 폴리에틸렌 글리콜-PCF<sub>3</sub> 디블록 공중합체인, 방법.

[0071]

양태 7: 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매 및 중합체는 0.01 내지 0.05 중량 촉매/중량 중합체의 양으로 존재하는, 방법.

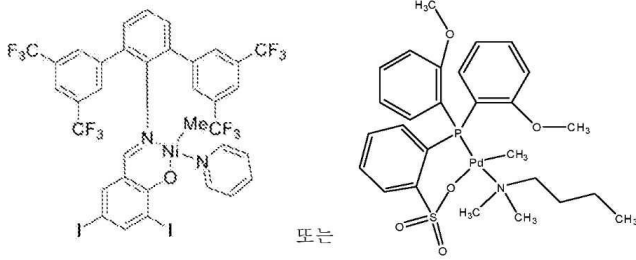
[0072]

양태 8: 양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매는 THF, DMF, DMSO 또는 메탄올인, 방법.

[0073]

양태 9: 양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 8족 내지 11족 전이 금속 함유 촉매는 하기 화학식을 갖는, 방법:

[0074]



- [0075]
- [0076] 양태 10: 양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 염을 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.
- [0077] 양태 11: 양태 1 내지 10 중 어느 하나에 따른 방법에 의해서 제조된 분산된 중합체 캡슐화된 촉매를 중합 조건 하에서 1종 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체와 접촉시켜 폴리올레핀을 형성하는 단계를 포함하는, 촉매적 올레핀 중합 방법.
- [0078] 양태 12: 양태 11에 있어서, 상기 모노에틸렌계 불포화 단량체는 1종, 2종 또는 3종의 상이한 모노에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는, 방법.
- [0079] 양태 13: 양태 11 또는 12에 있어서, 모노에틸렌계 불포화 단량체는 에틸렌인, 방법.
- [0080] 양태 14: 양태 11 또는 양태 12에 있어서, 상기 모노에틸렌계 불포화 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 옥텐 또는 상기 중 적어도 1종을 포함하는 조합물인, 방법.
- [0081] 양태 15: 양태 11 내지 양태 14 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리올레핀은 1,500 내지 200,000 달톤; 10,000 내지 100,000 달톤; 20,000 내지 50,000 달톤; 또는 1,500 내지 10,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는, 방법.
- [0082] 양태 16: 양태 11 내지 제15 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합 조건은 압력 및 교반을 적용하는 것인, 방법.
- [0083] 양태 17: 양태 11 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 촉매적 올레핀 중합 반응에서의 전환 빈도는 시간당 1500 내지 5000인, 방법.
- [0084] 양태 18: 용매 중에 분산된 8 내지 11족 전이 금속 함유 촉매 및 자기-분산 블록 공중합체를 포함하는 양태 1 내지 10 중 어느 하나에 따라서 제조된 분산된 중합체 캡슐화된 촉매.
- [0085] 양태 19: 양태 1 내지 10 중 어느 하나에 따라서 제조된 분산된 중합체 캡슐화된 촉매와 모노에틸렌계 불포화 단량체를 중합 조건 하에서 반응시켜 1,500 내지 200,000 달톤; 10,000 내지 100,000 달톤; 20,000 내지 50,000 달톤; 또는 1,500 내지 10,000 달톤의 수평균 분자량을 갖는 라텍스를 형성하는 방법에 의해서 제조된 라텍스로서, 상기 촉매는 8 내지 11족 전이 금속 함유 촉매이고, 상기 중합체는 자기-분산 블록 공중합체이고, 상기 중합 조건은 압력 및 교반의 적용인, 라텍스.
- [0086] 일반적으로, 본 발명은 본 명세서에 개시된 임의의 적절한 성분을 대안적으로 포함하거나, 그들로 이루어지거나 또는 본질적으로 이루어질 수 있다. 본 발명은 선행 기술 조성물에서 사용되거나 또는 본 발명의 기능 및/또는 목적의 달성에 달리 필요하지 않은 임의의 성분, 물질, 구성성분, 보조제, 또는 종이 결여되도록 또는 실질적으로 없도록 추가로 또는 대안적으로 제형화될 수 있다.
- [0087] 조성물, 방법, 및 물품은 본 명세서에 개시된 임의의 적절한 성분 또는 단계를 대안적으로 포함하거나, 그들로 이루어지거나 또는 본질적으로 이루어질 수 있다. 조성물, 방법 및 물품은 선행 기술 조성물에서 사용되거나 또는 조성물, 방법 및 물품의 기능 및/또는 목적의 달성에 달리 필요하지 않은 임의의 성분, 물질, 구성성분, 보조제, 또는 종이 결여되도록 또는 실질적으로 없도록 추가로 또는 대안적으로 제형화될 수 있다.
- [0088] 본 명세서에 개시된 모든 범위는 중점을 포함하고, 중점은 서로 독립적으로 조합될 수 있다. "조합"은 블렌드, 혼합물, 합금 또는 반응 생성물을 포함한다. 추가로, "제1", "제2" 등의 용어는 본 명세서에서 임의의 순서, 수량, 또는 중요도를 나타내는 것이 아니라, 한 요소를 다른 요소로부터 나타내는 데 사용된다. 단수 표현 용어는 본 명세서에서 수량의 제한을 나타내지 않으며, 본 명세서에서 달리 나타내거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. "또는"은 달리 명시하지 않는 한 "및/또는"을 의미한다. 기재된 요소는 다양한 실시형태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있음을 이해해야 한다.
- [0089] "알킬"은 본 명세서에서 사용되는 바와 같이 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 히드رو카르빌 기를 지칭하고; "치환된 알킬"은 하나 이상의 히드록시, (저급 알킬 기의) 알콕시, (저급

알킬 기의) 머캅토, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로시클릭, 치환된 헤테로시클릭, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 할로젠, 트리플루오로메틸, 시아노, 니트로, 니트론, 아미노, 아미도, C(O)H, 아실, 옥시아실, 카르복실, 카르바메이트, 설펜, 설펜아미드 또는 설펜페릴 치환체를 추가로 갖는 알킬 기를 포함한다. "저급 알킬"은 1 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌 라디칼을 지칭하고; "치환된 저급 알킬"은 본 명세서에 기재된 바와 같이 하나 이상의 치환체를 추가로 갖는 저급 알킬 기를 포함한다. "알킬렌"은 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가 히드록카르빌 기를 지칭하고; "치환된 알킬렌"은 상기에 언급된 바와 같은 하나 이상의 치환체를 추가로 갖는 알킬렌 기를 포함한다. "시클로알킬렌"은 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 2가의 시클릭 고리-함유 기를 지칭하고, "치환된 시클로알킬렌"은 상기에 언급된 바와 같은 하나 이상의 치환체를 추가로 갖는 시클로알킬렌 기를 지칭한다. "아릴렌"은 6 내지 최대 14개의 탄소 원자를 갖는 2가 방향족 기를 지칭하고, "치환된 아릴렌"은 상기에 언급된 바와 같은 하나 이상의 치환체를 추가로 갖는 아릴렌 기를 지칭한다. "폴리아릴렌"은 복수의(즉 적어도 2개, 최대 10개의) 2가 방향족 기(각각 6개 내지 최대 14개의 탄소 원자를 가짐)를 포함하는 2가 모이어티를 지칭하고, 여기서 2가 방향족 기는 서로에 직접 또는 1 내지 3개의 원자 링커를 통해서 연결되고; "치환된 폴리아릴렌"은 상기에 언급된 바와 같은 하나 이상의 치환체를 추가로 갖는 폴리아릴렌 기를 지칭한다. "헤테로아릴렌"은 고리 구조의 부분으로서 하나 이상의 헤테로원자(예를 들어, N, O, P, S 또는 Si)를 함유하고, 3 내지 최대 14개의 탄소 원자를 갖는 2가 방향족 기를 지칭하고; "치환된 아릴렌"은 상기에 언급된 바와 같은 하나 이상의 치환체를 추가로 갖는 아릴렌 기를 지칭한다. "폴리헤테로아릴렌"은 2 내지 4개의 헤테로아릴렌 기(각각 적어도 하나의 헤테로원자 및 3 내지 14개의 탄소 원자를 함유함)를 포함하는 2가 모이어티를 지칭하고, 여기서 헤테로아릴렌 기는 서로에 직접 또는 1 내지 3개의 원자 링커를 통해서 연결되고; "치환된 폴리헤테로아릴렌"은 상기에 언급된 바와 같은 하나 이상의 치환체를 추가로 갖는 폴리헤테로아릴렌 기를 지칭한다. "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 총괄하여 지칭한다.

[0090] 모든 참고 문헌은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0091] 특정 실시형태가 설명되었지만, 현재로서는 예상되지 않거나 예상될 수 없는 대안들, 수정들, 변형들, 개선들, 및 실질적인 균등물들이 본 출원인 또는 당업자에게 일어날 수 있다. 따라서, 제출되어 있고 보정될 수 있는 첨부된 청구범위는 그러한 대안들, 수정들, 변형들, 개선들, 및 실질적인 균등물들 모두를 포함하도록 의도되어 있다.

**도면**

**도면1**

