(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 10/00

(45) 공고일자 1999년08월02일
(11) 등록번호 10-0213596
(24) 등록일자 1999년05월14일

(21) 출원번호 10-1992-0008894
(22) 출원일자 1992년05월26일
(65) 공개번호 특1992-0021595
(43) 공개일자 1992년12월18일

(30) 우선권주장 P4117260.4 1991년05월27일 독일(DE)
(73) 특허권자 헥스트 악티엔게젤샤프트
독일 데-65926 프랑크프루트 암 마인 80 브뤼닝스트라세 50
(72) 발명자 안드레아스빈터
독일연방공화국 데-6246 글라스휘텐 2 타우누스블릭크 10
폴커돌레
독일연방공화국 데-6233 켈크하임 암 타우누스 하데르샤이머 스트라세 15
발터스팔레크
독일연방공화국 데-6237 리더바크 슐쯔바커 스트라세 63
(74) 대리인 이병호

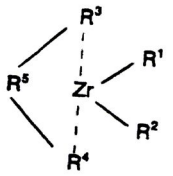
심사관 : 백영란

(54) 분자량 분포도가 넓은 신디오택틱 폴리올레핀의 제조방법 및 이를 위한 촉매

요약

분자량 분포도(Mw/Mn)가 3이상이고, 단정(monomodal), 이정(bimodal) 또는 다정(multimodal)일 수 있는 신디오택틱 폴리올레핀은 알루민옥산 및 입체 강성이고 Zr에 의해 이의 잔기가 형성되며 치환체 R^1 내지 R^4가 Cs 대칭체 또는 다소 변형된 Cs 대칭체를 갖는, 2개 이상의 일반식(Ⅰ)의 메탈로센을 포함함을 특징으로 하는 전이 금속 성분(메탈로센)을 포함하는 촉매 시스템을 사용하여, 일반식(A')의 올레핀을 중합 또는 공중합시켜 제조한다.

[일반식 Ⅰ]



(Ⅰ)

상기식에서, R, R^1, R^2, R^3, R_4 및 R^5 는 본 명에서 정의한 바와 같다.

명세서

[발명의 명칭]

분자량 분포도가 넓은 신디오택틱 폴리올레핀의 제조방법 및 이를 위한 촉매

[발명의 상세한 설명]

공촉매인 알루민옥산과의 혼합물중의 메탈로젠(metallocene)촉매가 올레핀을 중합시켜 2 내지 3의 좁은 분자량 분포도(Mw/Mn)를 갖는 폴리올레핀을 제공할 수 있다는 사실은 공지되어 있다[참조 : J. Polym, Sci., Pol. Chem. Ed. 23(1985) 2117 및 유럽 특허원 제302 424호].

분포도가 좁은 이러한 형태의 폴리올레핀은, 예를 들어, 정밀한 사출 성형, 통상적인 사출 성형에 적용하고 제조용으로 적합하다. 예를 들어, 열성형, 압출, 취입 성형과 같은 다수의 적용분야, 및 폴리올레핀 발포체 및 필름의 제조를 위해서는, 보다 넓은 분자량 분포도 또는 이정(bimodal)분자량 분포도가 요구된다.

폴리에틸렌의 경우, 중합시 2개 이상의 메탈로센 촉매를 사용함으로써 이러한 생성물을 수득하는 것으로 제안되어 있다[참조 : 유럽 특허원 제 128 045호]. 기술되어 있는 시스템은 비카랄성 촉매이며 프로펜의 중합시 어택틱(atactic)폴리프로필렌을 제공한다. 그러나, 어택틱 폴리프로필렌은 구조 물질로서는 적합하지 않다.

Mw/Mn이 13내지 15인 입체블럭(stereoblock)폴리프로필렌의 제조방법은 독일연방공화국 특허원 제 3,640 924호에 기술되어 있다. 마찬가지로, 이들 촉매 시스템도 택티시트(tactictity)가 높은 폴리올레핀

을 제조하는 데는 적합하지 않다. 더구나, 산업 관련 중합 온도에서 수득될 수 있는 분자량도 매우 낮다.

유럽 특허원 제 310 734호에는 고도의 아이소택틱(isotacic) 폴리프로필렌을 제조하기 위한, 돌다가 키랄성이며 입체강성(stereorigid)인 하프노센(hafnocene) 및 지르코노센(zirconocene)의 혼합물을 포함하는 중합 시스템이 제안되어 있다. 수득된 생성물은 Mw/Mn이 3.7 내지 10.3인 광범위한 분포도 내지 이정 분포도를 나타낸다.

하프노센 촉매만을 사용하는 경우, 분포도가 넓은 아이소택틱 폴리프로필렌은 유럽 특허원 제 355 439호에 따라서 특정한 중합 온도에서 수득된다.

분포도가 넓거나 이정 분포도(Mw/Mn6.4)를 나타내는 신디오택틱 폴리프로필렌은 하프노센 촉매를 사용하여 유벌 특허원 제 387 691호에 따라 제조한다.

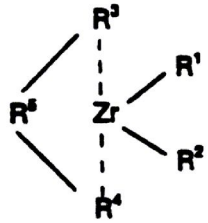
이들 방법은 낮은 중합 활성을 나타내는 동시에, 산업적으로 적용하기에는 너무많은 비용을 요하며, 추가로 촉매 잔사를 제거하기 위해 제조된 중합체를 많은 비용을 들여 철저하게 정제해야 하도록 만드는 하프늄 촉매를 사용한다는 단점을 갖는다.

따라서, 목적은 광범위한 분포도 내지 이정 분포도를 나타내는 신디오택틱폴리올레핀을 제조할 수 있으며 산업적 용도에 적합한 촉매 시스템 및 방법을 밝혀내는 데 있다.

상기 목적은 입체강성이며 프로키랄성(prochiral)이나, 반드시 키랄성일 필요는 없으며 Cs 대칭체 또는 다소 변형된 Cs 대칭체를 갖는 2개 이상의 특정한 지르코노센 및 공촉매로서의 알루미늄 화합물을 포함하는 촉매 시스템을 사용함으로써 달성된다.

따라서, 본 발명은 입체강성이며 Zr에 의해 잔기가 형성되고 치환체 R^1 내지 R^4가 Cs 대칭제 또는 다소 변형된 Cs 대칭체를 갖는 2개 이상의 일반식(Ⅰ)의 메탈로센을 전이 금속 성분으로서 사용함을 특징으로 하여, 일반식(A)의 올레핀을 전이 금속 성분(메탈로센) 및 선형인 일반식(Ⅱ)의 알루민옥산 및/ 또는 사이 클릭형인 일반식(Ⅲ)의 알루민옥산을 포함하거나 상기 알루민옥산 대신에 일반식(Ⅱ) 및/또는 일반식(Ⅲ)의 알루민옥산과 화합물 Al R^9_3의 혼합물을 포함하는 촉매의 존재하에, 용액, -60 내지 200℃의 온도 및 0.5 내지 100bar의 압력하에 용액, 현탁액 또는 기상으로 중합 또는 공중합시켜 분자량 분포도(Mw/Mn)가 3.0 이상이고 단정(monomodal), 이정 또는 다정(multimodal)일 수 있는 신디오택틱 폴리올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[일반식 Ⅰ]

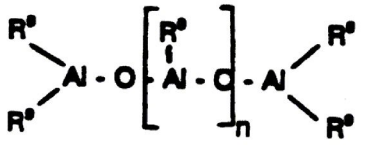


(Ⅰ)

[일반식 A]

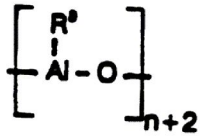
$R^aCH=CHR^b$ (A)

[일반식 Ⅱ]



(Ⅱ)

[일반식 Ⅲ]

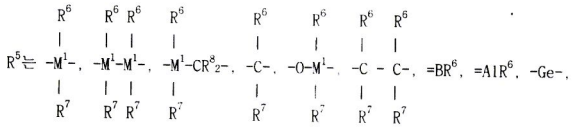


(Ⅲ)

상기식에서, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_6-C_{10}-알릴옥시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_7-C_{30}-알킬아릴 그룹 또는 C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹이고,

R^3 및 R^4는 상이하며, 중심원자 Zr과 함께 샌드위치 구조를 형성할 수 있는 모노사이클릭 또는 폴리사이

클릭 탄화수소 라디칼이고,



-Sn, -O-, -S-, =SO, $=SO_2$, $=NR^6$, =CO, $=PR^6$ 또는 $P(O)R^6$(여기서, R^6, R^7 및 R^8은 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-플루오로알킬 그룹, C_6-C_{10}-플루오로아릴 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_2-C_{10}-랄케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40}-알킬아릴 그룹이거나, R^6 및 R^7 또는 R^6 및 R^8은 각각의 경우에 이들을 결합시키는 원자와 함께 환을 형성하고, M^1은 규소, 게러마늄 또는 주석이다)이고, R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 14의 알킬라디칼이거나, 또는 R^a 및 R^b는 이들을 결합시키는 원자와 함께 혼을 형성할 수 있고, n은 0 내지 50의 정수이고, R^9는 동일하거나 상이할 수 있고, C_1-C_6-알킬 그룹, C_1-C_6-플루오로알킬 그룹, C_6-C_{18}-아릴 그룹, C_6-C_{18}-플루오로아릴 그룹 또는 수소이다.

본원에서 알킬은 직쇄 또는 측쇄 알킬을 나타내고, 할로겐은 바람직하게는 불소 또는 염소이고 특히는 염소이다.

본 발명의 목적을 위해, 용어 Cs대칭체는 Zr, R^1 및 R^2를 통과하는 평면에 수직한 Zr, R^1-R^4 잔기에 거울면을 갖는 메탈로센(1)를 나타낸다. 각도 R^1-Zr-R^2의 이등분선은 상기 거울면까지 연장된다.

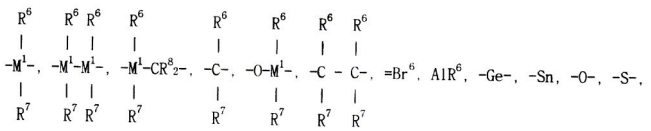
다소 변형된 Cs 대칭체의 경우에는, R^1이 R^2와 상이할 수 있거나 라디칼 R^3및/또는 R^4가 치환된다(예를 들어, 메틸사이클로펜타디에닐과 같이). 비람직한 메탈로센은 Cs 대칭체가 변형되지 않은 화합물이다.

용어 Cs 대칭체 및 이의 의미의 범주는 메탈로센 분자(1)를 완전한 것(이상화된 것)으로 고려하여 결정하였음을 주지한다. 이는, 예를 들어, 완벽한 구조 결정(X-선 구조 분석)시 나타나며, 엄밀히 고려하자면 Cs-대칭성인 것으로 간주될 수 없는 브릿지 R^5에 의해 유발되는 상기 잔기내에서의 이동(shift)이 본 발명의 목적에 고려되지 않았음을 의미한다.

또한, 일반식(Ⅰ)의 화합물에는 다음의 사항이 적용된다 : R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 수소원자, C_1-C_{10}-(바람직하게는 C_1-C_3-)알킬 그룹, C_1-C_{10}-(바람직하게는 C_1-C_3-)알콕시 그룹, C_6-C_{10}-(바람직하게는, C_6-C_8-)아릴 그룹, C_6-C_{10}-(바람직하게는 C_6-C_8-)아릴옥시 그룹, C_2-C_{10}-(바람직하게는 C_2-C_4-)알케닐 그룹, C_7-C_{40}-(바람직하게는 C_7-C_{10}-)아릴알킬 그룹, C_7-C_{40}-(바람직하게는 C_7-C_{12}-)알킬아릴 그룹, C_8-C_{40}-)바람직하게는 C_8-C_{12}-)아릴알케닐 그불또는 알로겐 (바람직하게는 염소)원자이고 R^3 및 R^4는 상이하며, 중심 원자 Zr과 함께 샌드위치 구조를 형성할 수 있는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 라디칼이다.

R^3 및 R^4는 바람직하게는 플루오레닐 및 사이클로펜타디에닐이고, R^6에 대해 정의된 바와 같은 치환체를 추가로 함유하는 어미 구조(parent structure)일 수 있다.

R^5는 라디탈 R^3 및 R^4를 결합시키는 단일- 또는 다중원 브릿지이며,

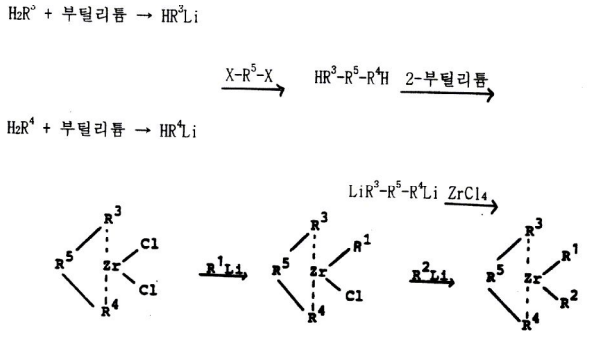


$=Br^6$, AlR^6, -Ge-, -Sn, -O-, -S-, =SO, $=SO_2$, $=NR^6$, =CO, $=PR^6$ 또는 $=P(O)R^6$[여기서, R^6, R^7 및 R^8은 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자(바람직하게는 염소), C_1-C_{10}-(바람직하게는 C_1-C_3-)알킬 그룹(특히, 메틸 그룹), C_1-C_{10}-플루오로알킬 그룹(바람직하게는, CF_3 그룹), C_6-C_{10}-플루오로아릴 그룹(바람직하게는 펜타플루오로페닐 그룹), C_6-C_{10}-(바람직하게는 C_6-C_8-)아릴 그룹, C_1-C_{10}-(바람직하게는 C_1-C_4-)알콕시 그룹(특히, 메톡시 그룹), C_2-C_{10}-(바람직하게는 C_2-C_4-)랄케닐 그룹, C_7-C_{40}-(바람직하게는 C_7-C_{10}-)아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-(바람직하게는 C_8-C_{12}-)아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40}-(바람직하게는 C_7-C_{12}-)알킬아릴 그룹이거나 ; R^6 및 R^7 또는 R^6 및 R^8은 이들을 결합시키는 원자와 함께 각각 환을 형성한다)이다.

M_1은 규소, 게르마늄 또는 주석이고 바람직하게는 규소 또는 게르마늄이다.

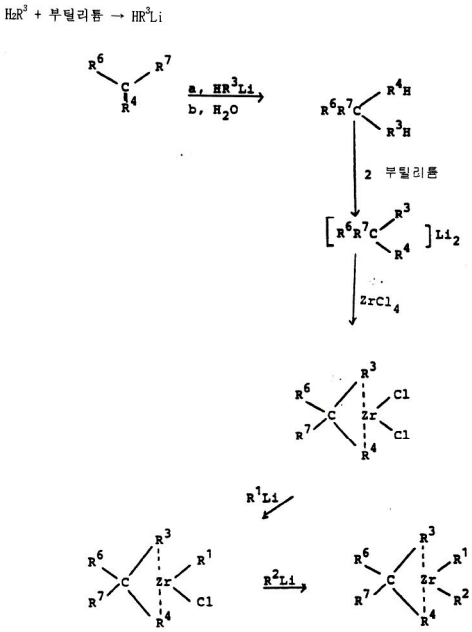
R^5는 바람직하게는, $=CR^6R^7$, $=SiR^6R^7$, $=GeR^6R^7$, O-, -S-, =SO, PR^6 또는 $=P(O)R^6$이다. 상술한 메탈로센은 하기의 일반적 반응 도식에 따라 제조할 수 있다 [참조 : Journal of Organoment, Chem.(1985) 63-67 및

유럽 특허원 제 320 762호]:



(X는 Cl, Br, I 또는 O-토실이다)

또는



올레핀을 중합시켜 분포도가 광법위하거나 다정 분포도를 나타내는 폴리올레핀을 제공하는 메탈로센은 각 메틸로넨에 대한 시험 중합을 통해 선택할 수 있다(실시예 참조) 이 중-합 시험에서는, 올레핀을 폴리올레핀으로 중합시킨 다음, 겔투과 크로마토그래피에 의해 이의 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포도(Mw/Mn)를 결정한다. 이어서, 목적하는 분자량 분포도에 따라서, 메탈로센을 합한다. 이어서, 중합 활성을 고려하여, 예를 들어, 합한 겔 투과 곡선을 컴퓨터 모방 실험하여 메탈로센 형태 및 서로에 대한 메탈로센 양의 비율을 통해 목적하는 임의의 분자량 분포도를 직접 수득할 수도 있다.

본 발명에 따라서 사용될 메틀로센(Ⅰ)의 수는 바람직하게는 2 또는 3고, 특히는 2이다. 그러나, 보다 큰 수(예를 들어, 4 또는 5와 같이)를 사용할 수도 있다.

분자량 조절제로서의 수소의 존재 또는 공단량체의 존재하에 다양한 중합 온도에서의 중합 활성 및 분자량을 고려하여, 컴퓨터 모방 실험 모델을 더 한층 정밀하게 함으로써 본 발명에 따른 방법의 적용성을 더욱 개선시킬 수 있다.

바람직한 메탈로센은 (아릴알킬리덴)(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 (디아릴메틸렌)(9-플루오레닐) 사이클로판테디에닐)지르코늄 디클로라이드 및 (디알킬메틸렌)(90-플루오로닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드이다.

특히 바람직한 메탈로센은 (메틸(페닐)메틸렌)(9-플루오레닐)이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, (디페닐메틸렌)(9-플루오레닐)(사이클로핀타디에닐)지르코늄 디클로라이드 및 (디메틸메틸렌)(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드이다.

사용된 공촉매는 n이 0 내지 50, 바람직하게는 10 내지 35의 정수인 일반식(Ⅱ) 및/ 또는 (Ⅲ)의 알루민옥산이다.

라디칼 R^9가 동일한 것이 바람직하며, 메틸, 이소부틸, 페닐 또는 벤질이고, 특히 바람직하게는 메틸이다.

라디칼 R^9가 상이한 경우 이들은 바람직하게는 메틸 및 수소이거나, 다르게는 메틸 및 이소부틸이고, 수소 또는 이소부틸은 바람직하게는 0.01 내지 40%(라디칼 R^9의 수)의 양으로 존재한다.

알루민옥산은 알루민옥산 및 AIR^9_3을 포함하는 혼합물에 의해 공촉매로서 대체될 수있다. 알루민옥산은 공지된 방법에 의해 다양한 방식으로 제조할 수 있다. 그중 한가지 방법은, 예를 들어, 알루미늄 탄화수소 화합물 및 /또는 하이드리도알루미늄탄화수소 화합물을 불활성 용매(예; 톨루엔)중에서 물(기체, 고체, 액체 또는 결정수와 같은결합수)과 반응시킨다. 상이한 알킬 그룹 R^9을 함유하는 알민옥산을 제조하기 위해, 목적하는 조성물에 상응하는 2개의 상이한 트리알킬알루미늄 화합물(AIR_3+AIR'_3)을 물과 반응시킨다[참조 : S. Pasynkiewicz, Plolyhedron 9 (1990) 429 및 유럽 특허원 제 302 424호].

알루민옥산 (II) 및(III)의 정확한 구조는 공지되어 있지 않다.

제조방법에 관계 없이. 모든 알루민옥산 용액은 통상적으로 다양한 농도의 유리 형태 또는 부가물 형태의 미반응 알루미늄 출발 화합물을 함유한다.

중합 반응에 사용하기 전에, 메탈로센을 개별적으로 또는 혼합물로서 일반식(II) 및/또는 (III)의 알루민옥산으로 예비활성화시킬 수 있다. 이와 같은 예비활성화는 중합 활성을 상당히 증가시키고 입자 형태학을 개선시킨다.

메탈로센의 예비활성화는 용액중에서 수행한다. 메탈로센을 불활성 탄화수소중에서 알루민옥산 용액에 고체로서 용해시키는 것이 바람직하다. 적합한 불활성 탄화수소는지방족 또는 방향족 탄화수소이다. 톨루엔 또는 C_6-C_{10}-탄화수소가 바람직하게 사용된다.

용액중의 알루민옥산의 농도는 총 용액을 기준으로 하여 각각의 경우에, 약 1중량% 내지 포화 제한치, 바람직하게는 5 내지 30중량%이다. 메탈로센은 동일한 농도로 사용될 수 있으나, 바람직하게는 알루민옥산 1mol 당 10^{-4} 내지 1mol의 양으로 사용된다. 예비활성화 시간은 5분 내지 60시간, 바람직하게는 5 내지 60분이다. 사용되는 온도는 -78℃ 내지 100℃, 바람직하게는 0 내지 70℃이다.

또한, 메탈로센을 예비중합시키거나 지지체에 적용할 수 있다. 예비중합은 바람직하게는 중합체 사용된 올레핀(들) (중의 하나)을 사용하여 수행한다.

적합한 지지체의 예로는 실리카 겔, 산화알루미늄, 고체 알루민옥산 또는 기타의 무기 지지체 물질이 있다. 또 다른 적합한 지지체 물질로는 미분된 형태의 폴리올레핀 분말이 있다.

본 발명에 따른 방법의 또 다른 가능한 양태는 알루민옥산 대신에 또는 알루민옥산 이외에 공촉매로서 일반식 $RxNH_4$-x BR'_4 또는 R3PHBR'$_4$의 염형 화합물을 사용함을 특징으로 한다. 상기 일반식에서, x는 1,2 또는 3이고, R은 동일하거나 상이하여 알킬 또는 아릴이고, R'는 플루오르화되거나 부분적으로 풀루오르화될 수 있는 아릴이다. 상기의 경우, 촉매는 메탈로센과 상술한 화합물중의 하나의 반응 생성물을 포함한다[참조 : 유럽 특허원 제 277 004호].

올레핀중에 존재하는 촉매독을 제거하기 위해, 예를 들어, $AIMe_3$ 또는 $AIEt_3$와 같은 알킬알루미늄 화합물로 정제하는 것이 유리하다. 상기 정제 공정은 중합시스템 자체내에서 수행하거나, 또는 올레핀을 중합 시스템에 가하기 전에 Al 화합물과 접촉시킨 다음, 다시 제거하여 수행할 수 있다.

중합 또는 공중합은 -60℃ 내지 200℃, 바람직하게는 20℃내지 80℃에서 하나 이상의 단계를 통해 연속식 또는 배취식으로 용액, 현탁액 또는기상 중합 또는 공중합으로 공지된 방법으로 수행한다. 일반식 R^a-CH=CH-R^b의 올레핀을 중합시키거나 공중합시킨다. 상기 일반식에서, R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하며 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 14의 알킬 라디칼이다. 그러나, R^a 및 R^b는 또한 이들을 연결시키는 탄소원자와 함께 환을 형성할 수 있다. 이러한 올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥산, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 노르보르넨 및 노르보르나디엔이 있다. 특히, 프로필렌 및 에틸렌을 중합시킨다.

필요한 경우, 수소를 분자량 조절제로서 가한다.

중합 시스템내의 전체 압력은 0.5 내지 100bar이다. 중합은 바람직하게는 산업적으로 특히 유리한 압력 즉, 5내지 64bar하에서 수행한다.

메탈로센은 전이 금속을 기준으로 하여, 용매 1dm^3당 또는 반응기 용적 1dm_3당 전이 그속 10^{-3} 내지 10^{-8}mol, 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-7}mol의 농도로 사용한다. 알루민옥산 또는 알루민옥산/AIR^9_3 혼합물은 용매 1dm^3당 또는 반응기 용적 1dm^3당 10^{-5} 내지 10^{-1}mol 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-2}mol의 농도로 사용한다. 그러나, 원칙적으로는, 보다 높은 농도도 가능하다.

중합을 현탁액 또는 용액 중합으로서 수행하는 경우, 지글러(Ziegler)저압 공정용의 통상적인 불활성 용매를 사용한다. 예를 들어, 중합은 지방족 또는 지환족 탄화수소 중에서 수행하며, 언급할 수 있는 이들의 예로는 부탄, 펜탄, 헥, 헵탄, 데칸, 이소옥탄, 사이클로헥산 및 메틸사이클로헥산이 있다. 또한, 가솔린 또는 수소화 디젤 오일 분획을 사용할 수도 있다. 또한, 톨루엔을 사용할 수도 있다. 중합은 액체 단량체중에서 수행하는 것이 바람직하다.

불활성 용매를 사용하는 경우, 단량체는 기체 또는 액체 형태로 계량한다.

중합은 목적하는 한 오래 수행할 수 있는데, 이는 본 발명에 따라 사용된 촉매 시스템이 시간에 따라 중합 활성을 단지 약간만 감소시키는 것으로 나타났기 때문이다.

본 발명에 따른 방법은 상술한 메탈로센이 산업적으로 유리한 온도 범위 즉, 20 내지 80℃에서 광범위한 분자량 분포도, 또는 이정 또는 다정 분자량 분포도, 높은 분자량, 높은 신디오택티시티 및 우수한 입자

형태학을 나타내는, 중합 활성이 높은 중합체를 제공한다는 점에 의해 선행기술과 구별된다.

본 발명에 따른 중합체는 필름, 특히 투명한 필름의 제조, 열성형 적용품, 폴리올레핀 발포체, 압출 적용품 및 투명한 중공 제품의 제조, 및 통상적인 취입성형에 특히 적합하다.

하기 실시예는 본 발명을 보다 상세히 예시하기 위한 것이다.

다음과 같은 약어가 사용되었다:

VN=점도수(㎤/g)

Mw=중량평균 분자량(g/mol)

Mn=수평균 분자량(g/mol)

Mw/Mn=분자량 분산도

겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정됨

(=분자량 분포도)

SI=^{13}C-NMR 분광분석법에 의해 측정한 신디오택틱 지수(SIrr+1/2mr)

n_{syn}= 신디오택틱 불럭 길이

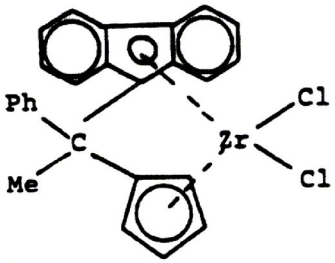
NFI(230/5)=DIN 53735에 따라 측정한 용융 유동 지수(g/10분)

A. 적합한 메탈로센을 제조하는 방법

메탈로센을 합성하는 후술된 모든 실시예는 무수 용매를 사용하여 보호 기체하에서 수행한다.

[실시예 1]

(페닐(메틸)메틸렌)(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드



THF 50㎤중 플루오레닐리튬 67.8mmol의 용액을 실온에서 THF 40㎤중 6-메틸-6-페닐풀벤 11.4g(67.8mmol)의 용액에 가한다. 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하고, 물 60㎤를 가한다. 침전되는 물질을 흡인여과하고, 디에틸 에테르로 세척한 다음 오일-펌프 진공중에서 건조시킨다. 2,2-사이클로펜타디에닐(9-플루오레닐)에틸벤젠 19.1g(84.2%)(정확한 원소 분석; ^{1}H-NMR 스펙트럼)이 수득된다.

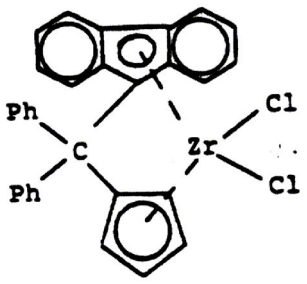
상기 화합물 10.0g(29.9mmol)을 솔 60㎤에 용해시키고 n-부틸리튬의 2.5mol헥산 용액 26㎤(65mmol)을 0℃에서 가한다. 혼합물을 15분 동안 교반한후, 용매를 진공중에서 스트링핑시켜 제거한다. 잔류하는 암적색 잔사를 헥산으로 수회 세척하고 오일-진공중에서 건조시킨다. 적색 디리티오 염 15.6g이 THF 약 305를 함유하는 THF 부가물로서 수득된다.

디리티오 염 14.9mmol을 -78℃에서 CH_2Cl_2 70㎤중의 ZrC_{l4} 3.48g(14.9mmol)의 현탁액에 가한다. 배취를 실온으로 서서히 가온한 후, 이를 실온에서 추가로 1시간 동안 교반하고 G4프릿을 통해 여과한 다음, 잔사를 CH_2Cl_2를 수회 세척한다. 적색 여액을 증발 건조시키고 오렌지-적색 잔사를 CH_2Cl_2로부터 재결정화시킨다. 메틸페닐메틸렌 (사이클로핀타디에닐0(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드 1.8g(25%)을 핑크색 결정 분말로서 수득한다.

^{1}H-NMR 스펙트(100 MHz, $CDCl_3$): 7.1-8.25(m, Flu-H, Ph-H), 6.90(m, Ph-H), 6.10-6.50(m, Ph-H, Cp-H), 5.90, 5.75(2 x m, Cp-H), 2.55(s, CH_3).

[실시예 2]

디페닐메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드



n-부틸리튬의 2.5mol헥산 용액 12.3㎤(30.7mmol)을 실온에서 THF 60㎤중의 플루오렌 5.10g(30.7mmol)용액에 가한다. 40분 후, 디페닐풀벤 7.07g(30.7mmol)을 오렌지색 용액에 가하고 혼합물을 밤새 교반한다. 물 60㎤을 암적색 용액에 가하여 용액이 황색으로 되면, 용액을 에테르로 추출한다. 에테르 상을 $MgSO_4$상에서 건조시키고 증발시킨 다음, 정치시켜 035℃에서 결정화시킨다. 1,1-사이클로펜타디에닐(9-플루오레닐)디페닐메탄 5.1g(42%)을 베이지색 분말로서 수득한다.

헥산중의 부틸리튬의 1.6mol 용액 6.4㎤(10mmol)을 0℃에서 THF 20㎤DP 용해된 상기 화합물 2.0g(5.0mmol)에 가한다. 혼합물을 실온에서 15분 동안 교반하고, 용매를 스트리핑시켜 제거한 다음, 적색 잔사를 오일-펌프 진공중에서 건조시키고 헥산으로 수회 세척한다. 오일-펌프 진공중에서 건조시킨 후, 적색 분말물 -78℃에서 $ZrCl_4$ 1.16g(6.00mmol)의 현탁액에 가한다. 배취를 서서히 가온한 다음, 실온에서 2시간 동안 교반한다. 핑크색 현탁액을 G3 프릿을 통해 여과한다. 핑크색 잔사를 CH_2Cl_2 20㎤로 세척하고 오일-펌프 진공중에서 건조시킨 다음, 톨루엔 120㎤로 추출한다. 용매를 스트리핑시켜 제거하고 잔사를 오일-펌프 진공중에서 건조시켜 지르코늄 착물 0.55g을 핑크색 결정 분말 형태로 수득한다.

반응 배취로부터 수득한 오렌지-적색 여액을 증발시킨 다음, -35℃에서 결정화시키기 위해 정치시킨다. CH_2C_{l2}로부터 착물 0.45g을 추가로 결정화시킨다. 총 수율은 1.0g(36%)이다. 정혹한 원소분석을 수행한다. 질량 스펙트럼은 M^+이 556임을 보여준다.

^{1}H-NMR 스펙트럼(100MHz, $CDCl_3$): 6.90-8.25(m, 16, Flu-H, Ph-H), 6.40(m, 2, Ph-H), 6.37(t, 2, Cp-H), 5.80(t, 2, Cp-H).

메탈로센 디메틸메틸렌(플우로레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드는 문헌[참조: J. Am, Chem. Soc. 110(1988) 6255]에 기술되어 있는 바와 같이 제조한다.

목적하는 분자량 분포도(Mw/Mn; 분자량 분포도, 단정, 이정 또는 다정의 너비)를 갖는 생성물을 특정적으로 제조하기 위해, 혼합물중에 상기 목적을 위해 사용된 것은 공지된 것이어야 한다. 상기 목적을 위해, 가능한 메탈로센 각각에 대해 1회 이상의 시험 중합을 수행한다.

하기 실시예는 세 개의 적합한 메탈로센과 관련하여, 본발명에 따른 광법위한 분자량 분포도 또는 다정 분자량 분포도를 갖는 생성물을 제조하기 위한 방법 및 가능한 메탈로센 화합물을 예시한다.

[시험 중합]

[실시예 3]

건조된 16dm^3들이 반응기를 질소로 플러싱한 다응, 액체 프로필렌 10dm^3를 충전시킨다. 이어서, 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 30㎤(Al 40mmol에 상응함, 메틸알루민옥산의 평균 올리고머화도 n=20)를 가하고 배취를 30℃에서 15분 동안 교반한다. 동시에, 디페닐메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 11.9mg(0.023mmol)를 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 15㎤(Al 20mmol)에 용해시킨다. 15분 후, 용액을 반응기에 도입하고 중합 온도를 60℃로 상승시킨다. 1시간의 중합시간 후, 중합을 종결시킨다. 메탈로센 활성이 폴리프로필렌 79.8kg/메탈로센의 g x h에 상응하는 폴리프로필렌 0.95kg이 수득된다.

VN=459 ㎤/g; Mw=547,000, Mn=188,000, Mw/Mn=2.9, SI=96.5%; n_{syn}=40.2; MFI(230/5)=0.1g/10분

[실시예 4]

페닐(메틸)메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 13.5mg(0.027mmol)을 사용한다는 점을 제외하고는, 실시예 3과 유사한 공정을 반복한다. 메탈로센 활성이 폴리프로필렌 69.5kg/메탈로센의 g×h에 상응하는 폴리프로필렌 0.94kg이 수득한다.

VN=364㎤/g; M_W=490,000 g/mol; M_W/Mn=2.6; SI=97.0%; n_{syn}=40.2; MFI(230/5)=0.25g/10분

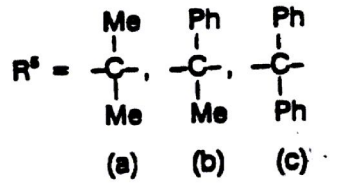
[실시예 5]

디메틸메틸렌(9-플루오레닐((사이클로핀타디에닐)지르코늄 디클로라이드 13.9mg(0.032mmol)을 사용한다는 점을 제외하고는, 실시예 3과 유사한 공정을 반복한다. 2.5시간의 중합시간 후, 메탈로센 활성이 폴리프로필렌 73.7kg/메탈로센의 g x h에 상응하는 폴리프로필렌 2.56kg이 수득된다.

VN=125 ㎤/g; Mw=95250 g/mol; Mw/Mn=2.0; SI=94.6%; MFI 230/5=55g/10분

실시예 3 내지 5는 일반식(Ⅰ)중의 라디칼 R^5를 변화시킴으로써 분자량이 낮은(a), 중간인(b) 및 높은(c) 중합체를 제조할 수 있음을 보여준다.

[일반식 I]



일반식(Ⅰ)의 화합물의 메탈로센 리간드 영역을 개질시키면 비교가능한 차이가 제공된다. 본 발명에 따른 이러한 메탈로센의 혼합물은 본 발명에 따른 광범위한 분자량 분포도 또는 다정 분자량 분포도를 갖는 생성물을 제공하며, 이러한 내용은 후술될 실시예에 보다 상세히 기술되어 있다. 광범위한 분자량 분포도 및/또는 이정 분자량 분포도를 갖는 중합체를 제조하는 방법.

[실시예 6]

메탈로센 성분이 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 15㎤중의 디페닐메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 클로라이드 11.9mg(0.023mmol)과 디메틸메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 1.29mg(0.030mmol)의 혼합물이라는 점을 제외하고는, 실시예 3과 유사한 공정을 반복한다. 메탈로센 혼합물 활성이 PP 82.7kg /메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 폴리프로필렌 2.05kg이 수득된다.

VN=291 ㎤/g; Mw=215,500 g/mol, Mw/Mn=5.0 이정; SI=96.1%.

[실시예 7]

메탈로센 11.9mg(0.023mol) 및 6.5mg(0.015mol)을 사용한다는 점을 제외하고는 , 실시예 6을 반복한다. 메탈로센 혼합물 활성이 PP 73.0kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 폴리프로필렌 1.35kg이 수득된다.

VN=353㎤/g; Mw=285, 500g/mol, Mw/Mn=5.4이정; SI=96.8%.

[실시예 8]

메탈로센 6.0mg(0.011mol) 및 12.9mg(0.030mol)을 사용한다는 점을 제외하고는 , 실시예 6을 반복한다. 메탈로센 혼합물 활성이 PP 71.4kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 폴리프로필렌 1.35kg이 수득된다.

VN=226㎤/g; Mw=168,500g/mol, Mw/Mn=4.7 이정; SI=96.0%.

[실시예 9]

메탈로센 20.0mg(0.036mol) 및 4.4mg(0.010mol)을 사용한다는 점을 제외하고는, 실시예 6을 반복한다. 메탈로센 혼합물 활성이 PP 76.6kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 폴리프로필렌 1.87kg이 수득된다.

VN=423㎤/g; MW=327, 000g/mol, Mw/Mn=5.9, SI=96.6%.

[실시예 10]

메탈로센 4.0mg(0.007mol) 및 16.3mg(0.038mol)을 사용한다는 점을 제외하고는, 실시예 6을 반복한다. 메탈로센 혼합물 활성이 PP 71.4kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 폴리프로필렌 1.45kg이 수득된다.

VN=167㎤/g; Mw=110,000g/mol, Mw/Mn=4,0; SI=95.9%.

[실시예 11]

건조된 150dm^3들이 반응기를 질소로 플러싱한 다음, 20℃에서 방향족 물질이 제거되고 100 내지 120℃에서 비등하는 가솔린 분획 80dm^3을 충전시킨다. 이어서, 기체 공간에 2bar의 프로필렌을 주입한 다음 감압시켜 질소를 제거하며, 이 사이클을 4회 반복한다.

액체 프로필렌 50ℓ 및 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 320㎤(Al 500mmol에 상응함, 응고 강하 측정법에 따른 분자량이 1180g/mol임)를 순서대로 가하고, 반응기내의 내용물을 40℃로 가열한다. 수소를 반응기의 기체 공간내에 0.1용적%의 수소가 함유되도록 계량하여 넣고, 이어서 상기 함량을 중합 시간내내 톱핑-업(topping-up)에 의해 유지시킨다(온-라인 기체 크로마토그래피), 페닐(메틸)메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 19.1mg(0.039mmol) 및 디페닐메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 21.5mg(0.039mmol)을 혼합하고, 고체를 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 96ml(Al 150mmol에 상응함)에 용해시킨다음, 15분 후 용액을 반응기내로 도입한다. 중합시스템을 냉각시켜 40℃에서 5시간 동안 유지시킨다. 2bar의 CO_2 기체를 가하여 중합을 종결시키고, 생성된 중합체를 가압 여과기 내에서 현탁액 매질로부터 분리한다. 생성물을 80℃/200mbar에서 24시간 동안 건조시킨다. 메탈로센 화합물의 활성이 PP 75.2kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 중합체 분말 15.3kg이 수득된

다.

VN=523㎤/g; Mw=368,000g/mol; Mw/Mn=4.2 이정; SI=97.4%.

[실시예 12]

메탈로센 19.1mg(0.039mol) 및 11.0mg(0.020mol)을 사용하고 중합 온도가 37℃라는 점을 제외하고는 실시예 11을 반복한다. 활성이 PP 64.5kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 중합체 분말9.7kg이 수득된다.

VN=428㎤/g; Mw=326,000g/mol; Mw/Mn=3.4; SI=97.2%.

[실시예 13]

메탈로센 6.0mg(0.012mol) 및 12.4mg(0.022mol)을 사용하고 중합 시간이 7.5시간이라는 점을 제외하고는 실시예 11을 반복한다. 활성이 PP 68.8kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 중합체 분말 9.5kg이 수득된다.

VN=618㎤g; Mw=457,000g/mol; Mw/Mn=3.4 이정; SI=97.0%.

[실시예 14]

메탈로센 20.0mg(0.040mol) 및 4.8mg(0.009mol)을 사용한다는 점을 제외하고는 실시예 11을 반복한다. 중합 온도는 35℃이다. 활성이 PP 71.4kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 중합체 분말 8.85kg이 수득된다.

VN=321㎤Mg; Mw=223,500g/mol; Mw/Mn=3.0; SI=96.5%.

[실시예 15]

메탈로센 7.9mg(0.016mol) 및 44.3mg(0.080mmol)을 사용하는점을 제외하고는 실시예 11을 반복한다. 수소는 사용하지 않으며 중합 온도는 44℃이다. 활성이 PP 63.9kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 중합체 분말 16.7kg이 수득된다.

VN=766㎤/g; Mw=537,000g/mol; Mw/Mn=3.4; SI=97.0%.

[실시예 16]

건조된 24dm^3들이 반응기를 질소로 플러싱하고 액체 프로필렌 12dm^3 및 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 35㎤(Al 52mmol에 상응함, 평균 올리고머화도 n=18)을 충전시킨다. 내용물을 30℃에서 30분 동안 교반한다. 동시에, 디페닐메틸렌 (9-플루오레닐(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 6.0mg(0.011mmol), 페닐(메틸)메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 5.0mg(0.010mmol) 및 디메틸메틸렌(9-플루오레닐((사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 6.0mg(0.014mmol)의 고체 혼합물을 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 13.5㎤(Al 20mmol에 상응)에 용해시킨다. 30분 후, 적자색 용액을 반응기에 도입시키고, 열을 공급하여 중합 시스템을 5분에 걸쳐 60℃로 가온한 다음, 이 온도에서 2시간 동안 유지시킨다. C02 기체 1mol을 가하여, 중합을 종결시킨다. 중합체 생성물 2.3kg이 수득된다. 이의 활성은 PP 67.6kg/메탈로센 혼합물의 g x h이다.

VN=272㎤/g; Mw=212,500g/mol; Mw/Mn=3.6; SI=96.8%.

[실시예 17]

프로필렌 및 메틸알루민옥산 용액이외에, 수소 10dm^3(s.t.p.) 및 에틸렌 100g을 추가로 계량하여 반응기에 넣는다는 점을 제외하고는 실시예 16을 반복한다. 중합 온도는 50℃이다. 상기 중합 조건하에서는, 활성 PP 61.8kg/메탈로센 혼합물이 g x h에 상응하는 중합체 생성물 2.10kg이 수득된다.

VN=330㎤/g; Mw=205,500g/mol; Mw/Mn=3.9; 에틸렌 함량 4.3%, SI=96.0%.

[실시예 18]

건조된 16dm^3들이 반응기를 질소로 플러싱한 다음, 액체 프로필렌 10dm^3 및 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 30㎤(Al 40mmol에 상응, 메틸알루민옥산의 평균 올리고머화도 n=20)을 충전시킨다. 내용물을 30℃에서 10분 동안 교반한다. 동시에, 디페닐메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 8.3mg(0.015mmol) 및 페닐(메틸)메틸렌(9-플루오레닐) (사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 7.4mg(0.015mmol)을 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 15㎤(Al 20mmol에 상응)에 용해시키고 10분 후, 용액을 반응기내로 계량하여 넣는다. 중합온도를 45℃에서 6.5시간 동안 유지시킨다. 기체 형태의 과량의 프로필렌을 신속히 제거하여 중합을 종결시킨다. 중합체 생성물 1.95kg이 수득되며, 중합 활성은 PP 19.1kg/메탈로센 화합물의 g x h이다.

VN=556㎤/g; Mw=427, 500g/mol; Mw/Mn=3.9; SI=97.6%.

[실시예 19]

건조된 16dm^3들이 반응기를 질소로 플러싱한 다음, 수소 24dm^3(s.t.p.)(1.5bar에 상응), 액체 프로필렌 10dm^3 및 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 30㎤(Al 40mmol에 상응함, 메틸알루민옥산의 평균 올리고머화도 n=20)을 충전시킨다. 내용물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 동시에, 디페닐메틸렌 (9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 8.0mg((0.014mmol) 및 페닐(메틸)메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 8.0mg(0.016mmol)을 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 7.5㎤(Al

10mmol에 상응)에 용해시킨 다음, 15분 후 용액을 반응기내로 계량하여 넣는다. 중합 온도를 60℃로 조절하고 냉각시키면서 이 온도에서 1시간 동안 유지시킨다.

활성이 PP 81.3kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 중합체 생성물 1.30kg이 수득된다.

VN=169㎤/g; Mw=116,800g/mol; Mw/Mn=3.0; SI=96.8%.

[실시예 20]

수소 40dm^3(s.t.p.)(2.5bar)을 사용하고, 메탈로센 혼합물이 디페닐메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 8.0mg(0.014mmol) 및 디메틸메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 9.0mg(0.021mmol)을 포함한다는 점을 제외하고는, 공정은 실시예 19에서와 동일하다.

중합 온도는 70℃이다. 활성이 PP 190.5kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 중합체 생성물 3.23kg이 수득된다.

VN=105㎤/g; Mw=68.600g/mol; Mw/Mn=3.0; SI=96.0%.

[실시예 21]

수소 16dm^3(s.t.p.)(1bar)을 사용하고 중합 온도가 65℃라는 점만을 제외하고는 실시예 20에서와 동일한 공정을 반복한다. 활성이 PP 149.4kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 중합체 생성물 2.54kg이 수득된다.

VN=182℃/g; Mw=128,500g/mol; Mw/Mn=3.4; SI=96.5%.

[실시예 22]

수소 16㎤(s.t.p)(1bar)만을 사용한다는 점을 제외하고는 실시예 19와 동일한 공정을 반복한다. 반응기에 메틸알루민옥산의 톨루엔 용액 30㎤대신 트리메틸알루미늄 20mmol(톨루엔중의 20 중량% 농도의 용액)을 도입하며 중합 온도는 55℃이고 중합 시간은 3시간이다. 활성이 PP 29.7kg/메탈로센 혼합물의 g x h에 상응하는 중합체 생성물 1.43kg이 수득된다.

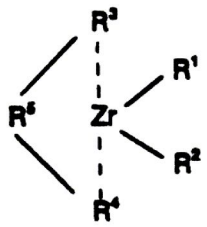
VN=184㎤/g; 130,500g/mol, Mw/Mn=3.2; SI=97.1%.

(57) 청구의 범위

청구항 1

입체강성이며 Zr에 의해 잔기가 형성되고 치환체 R^1내지 R^4가 Cs 대칭체 또는 다소 변형된 Cs 대칭제를 갖는 2개 이상의 일반식(Ⅰ)의 메탈로센을 전이금속 성분으로서 사용함을 특징으로 하여, 일반식(A)의 올레핀을 전이 금속 성분(메탈로센) 선형인 일반식(Ⅱ)의 알루민옥산 및 사이클릭형인 일반식(Ⅲ)의 알루민옥산 중에서 선택된 하나 이상의 알루민옥산을 포함하거나 상기 알루민옥산 대신에 상기 알루민옥산과 화합물 AlR^9_3의 혼합물을 포함하는 촉매의 존재하에, -60 내지 200℃의 온도 및 0.5 내지 100bar의 압력하에 용액, 현탁액 또는 기상으로 중합 또는 공중합시켜 분자량 분포도(Mw/Mn)가 3.0 이상이고 단정(monomodal), 이정(bimodal) 또는 다정(multimodal)일 수 있는 신디오택틱 폴리올레핀을 제조하는 방법.

[일반식 Ⅰ]

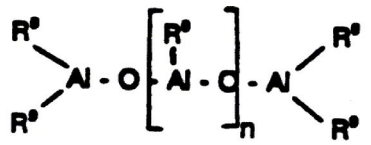


(Ⅰ)

[일반식 A]

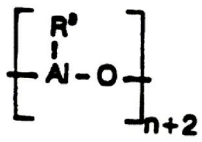
$R^aCH=CHR^b$ (A)

[일반식 Ⅱ]



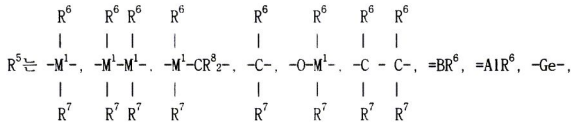
(Ⅱ)

[일반식 III]



(III)

상기식에서, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-알콕시, 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_6-C_{10}-아릴옥시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬그룹, C_7-C_{40}-알킬아릴 그룹 또는 C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹이고, R^3 및 R^4는 상이하며, 중심 원자 Zr과 함께 샌드위치 구조를 형성할 수 있는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 라디칼이고,



-Sn, -o-, -S-, =SO, $=SO_2$, $=NR^6$, =CO, $=PR^6$ 또는 $=P(O)R^6$(여기서, R^6, R^7 및 R^8은 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-플루오로알킬 그룹, C_6-C_{10}-플루오로아릴 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40}-알킬아릴 그룹이거나, R^6 및 R^7 또는 R^6 및 R^8은각각의 경우에 이들을 결합시키는 원자와 함께 환을 형성하고, M_1은 규소, 게르마늄 또는 주석이다)이고, R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 14의 알킬라디칼이거나, 또는 R^a 및 R^b는 이들을 결합시키는 원자와 함께 환을 형성할 수 있고, n은 0 내지 50의 정수이고, R^9는 동일하거나 상이할 수 있고, C_1-C_6-알킬 그룹, C_1-C_6-플루오로알킬 그룹, C_6-C_{18}-아릴 그룹, C_6-C_{18}-플루오로아릴 그룹 또는 수소이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 일반식(I)에서 치환체 R^1 및 R^2가 염소인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 일반식(I)의 메탈로센이(아릴알킬리덴((9-플로우레닐()(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, (디아릴메틸렌)(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐) 지르코늄 디클러이드 및 (다알킬메틸렌)(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 중에서 선택된 하나의 이상의 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 일반식(I)의 메탈로센이 (메틸(페닐)메틸렌)(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, (디페닐메틸렌)(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 및 (디메틸메틸렌)(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 중에서 선택된 하나 이상의 것인 방법.

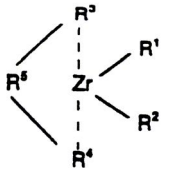
청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 프로필렌을 중합시키는 방법.

청구항 6

입체강성이며 Zr에 의해 잔기가 형성되고 치환체 R^1 내지 R^4가 Cs 대칭체 또는 다소 변형된 Cs 대칭체를 갖는 2개 이상의 일반식(I)의 메탈로센을 포함하는 메탈로센 혼합물.

[일반식 I]



(I)

상기식에서, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_6-C_{10}-아릴옥시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_7-C_{40}-알킬아

릴 그룹 또는 C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹이고, R^3 및 R^4는 상이하며, 중시그러므로 원자 Zr과 함께 샌드위치 구조를 형성할 수 있는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 라디칼이고,

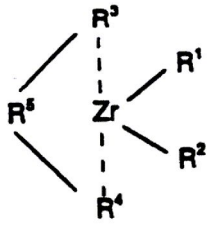
$$R^5\text{는 } -\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{M^1}}-,\ -\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{M^1}}-\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{M^1}}-,\ -\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{M^1}}-CR^8{}_2-,\ -\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{C}}-,\ -O-\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{M^1}}-,\ -\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{C}}-\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{C}}-,\ =BR^6,\ =AlR^6,\ -Ge-,$$

-Sn, -O-, -S-, =SO, $=SO_2$, $=NR^6$, =CO, $=PR^6$ 또는$=P(O)R^6$(여기서, R^6, R^7 및 R^8은 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-플루오로알킬 그룹, C_6-C_{10}-플루오로아릴 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40}-알킬아릴 그룹이거나, R^6 및 R^7 또는 R^6 및 R^8은 각각의 경우에 이들을 결합시키는 원자와 함께 환을 형성하고, M^1은 규소, 게르마늄 또는 주석이다)이다.

청구항 7

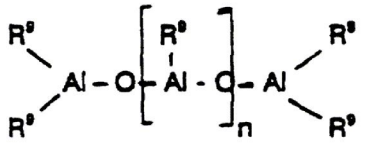
입체강성이며 Zr에 의해 잔기가 형성되고 치환체 R^1 내지 R^4가 Cs 대칭체 또는 다소 변형된 Cs 대칭제를 갖는 2개 이상의 일반식(Ⅰ)의 메탈로센을 포함하는 메탈로센 혼합물 및 선형인 일반식(Ⅱ)의 알루민옥산 및 사이클릭형인 일반식(Ⅲ)의 알루민옥산 중에서 선택된 하나 이상의 알루민옥산을 포함하거나 상기 알루민옥산 대신에 상기 알루민옥산과 화합물 $A1R^9{}_3$의 혼합물을 포함하는 촉매.

[일반식 I]



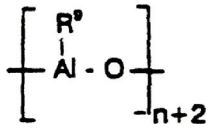
(I)

[일반식 II]



(II)

[일반식 III]



(III)

상기식에서, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_6-C_{10}-아릴옥시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_7-C_{40}-알킬아릴 그룹 또는 C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹이고, R^3 및 R^4는 상이하며, 중심 원자 Zr과 함께 샌드위치 구조를 형성할 수 있는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 라디칼이고,

$$R^5\text{는 } -\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{M^1}}-,\ -\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{M^1}}-\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{M^1}}-,\ -\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{M^1}}-CR^8{}_2-,\ -\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{C}}-,\ -O-\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{M^1}}-,\ -\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{C}}-\overset{\displaystyle R^6}{\underset{\displaystyle R^7}{C}}-,\ =BR^6,\ =AlR^6,\ -Ge-,$$

-Sn, -O-, -S-, =SO, $=SO_2$, $=NR^6$, =CO, $=PR^6$ 또는 $=P(O)R^6$(여기서, R^6, R^7 및 R^8은 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10}-알킬 그룹, C_1-C_{10}-플루오로알킬 그룹, C_6-C_{10}-플루오로아릴 그룹, C_6-C_{10}-아릴 그룹, C_1-C_{10}-알콕시 그룹, C_2-C_{10}-알케닐 그룹, C_7-C_{40}-아릴알킬 그룹, C_8-C_{40}-아릴알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40}-알킬아릴 그룹이거나, R^6 및 R^7 또는 R^6 및 R^8은 각각의 경우에 이들을 결합시키는 원자와 함께 환을 형성하고, M^1은 규소, 게르마늄 또는 주석이다)이고, R^9는 동일하거나 상이할 수 있고, C_1-C_6-알킬 그

룹, C_1-C_6-플루오로알킬 그룹, C_6-$C1_8$-아릴 그룹, C_6-C_{18}-플루오로아릴 그룹 또는 수소이고, n은 0 내지 50의 정수이다.