(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 232/08

(45) 공고일자 2001년11월30일
(11) 등록번호 10-0306351
(24) 등록일자 2001년08월08일

(21) 출원번호	10-1995-0703346	(65) 공개번호	특1996-0701111
(22) 출원일자	1995년08월11일	(43) 공개일자	1996년02월24일
번역문제출일자	1995년08월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1994/00263	(87) 국제공개번호	WO 1994/18251
(86) 국제출원일자	1994년01월31일	(87) 국제공개일자	1994년08월18일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 P4304291.0 1993년02월12일 독일(DE)

(73) 특허권자 티코나 게엠베하 아울미히 게., 렌트파이 테.
독일 65451 켈스터바흐 안 데어 43
(72) 발명자 미하엘-요아힘브레크너
독일연방공화국데-60529프랑크푸르트암마인가이젠하이머슈트라쎄90
헬무트덱커스
독일연방공화국데-55218인겔하임아우툰슈트라쎄6
프란크오잔
독일연방공화국데-65779켈크하임핫터샤이머슈트라쎄27-29
(74) 대리인 이병호, 이병호

심사관 : 김장강

(54) 용융점도및광감쇠도가낮은사이클로올레핀공중합체의제조방법

명세서

[발명의 명칭]

용융 점도 및 광 감쇠도가 낮은 사이클로올레핀 공중합체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 용융 점도 및 광 감쇠도가 낮은 사이클로올레핀 공중합체(COC: cycloolefin copolymer), 이들의 제조방법 및 광 도파관(optical waveguide)(광 섬유)으로서의 이들이 용도에 관한 것이다.

광 도파관은 광을 전송하기 위해, 예를 들면, 조명 또는 신호를 전송하기 위해 사용된다. 이들은 일반적으로 굴절율이 낮은 투명한 물질의 피복층에 의해 둘러싸인 원통형의 광-투과 코어를 포함한다. 박막 광 도파관은, 예를 들면, 3개의 투명 층을 포함하는데, 여기서 2개의 외부층은 내부중심층 보다 굴절율이 낮다. 빛의 전도는 계면에서의 전반사에 의해 영향을 받는다. 사용될 수 있는 투명 물질은 유리 또는 (유기 또는 무기) 중합체이다.

광 도파관으로서 사용하기에 가장 널리 알려진 중합체, 즉 폴리메틸 메타크 릴레이트(PMMA)는 이의 유리 전이 온도가 약 106℃로 낮기 때문에 약 85℃ 이하에서만 사용될 수 있다. 유리 전이 온도가 보다 높은 기타 공지된 투명한 열가소성 물질, 예를 들면, 폴리카보네이트 또는 방향족 폴리에스테르는 분자 내에 방향족 단위를 함유한다. 이들로 인해 단파 스펙트럼 영역에서 광의 흡수가 증가된다. 광도파관에 이러한 중합체를 사용하는 기술은 문헌[참조: A. Tanaka et al., SPIE, Vol. 840 (1987)]에 기재되어 있다.

내열변형성은 폴리메타크릴레이트를 반응시킴으로써 개선될 수 있다. 이러한 반응의 예로서, 폴리메틸 메타크릴레이트의 폴리메타크릴이미드로의 중합체-유사 전환 반응을 언급할 수 있다. 폴리(메트)아크릴레이트를 메타크릴산 무수물 또는 메타 크릴로니트릴과 같은 공단량체와 공중합시키면 비개질된 PMMA 보다 내열성이 보다 큰 중합체를 수득할 수 있다. 투명한 중합체의 유리 전이 온도를 증가시키는 또 다른 방법은 (과)할로겐화 또는 폴리사이클릭 지방족 알콜의 (메트)아크릴레이트, 또는 치환된 페놀의 (메트)아크릴레이트를 사용하는 것이다. 후자 또한 방향족 단위로 인해 단파장 스펙트럼 영역에서 광의 흡수를 증가시킨다. 전자의 화합물이 유리 전이 온도가 높은 투명한 중합체를 제공하지만, 이들의 고유 취성 때문에, 예를 들면, 광 섬유로의 전환이 곤란하거나 불가능하다.

기술된 모든 물질 부류는 이들의 극성으로 인해 흡습성이다. 승온에서, 중합체에 함유된 수분을 전환시키는 동안 바람직하지 않은 분해 반응을 야기시킬 수 있기 때문에, 실용 가치를 저하시킬 수 있다.

그러나, 저 흡수성이 열가소성 COC에 의해 나타나는데, 이는 또한 내열변형성도 증가시킨다. 발색단, 예를 들면, 모든 종류의 이중결합이 전혀 존재하지 않는다는 것은 이들 중합체가 광학 제품에 특히 적합하다는 것을 의미한다. 이들 플라스틱은 광전도 영역에도 사용할 수 있어야 한다[참조: EP-A 0 355 682 및 EP-A 0 485 893].

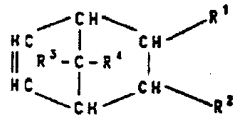
COC는 특정한 지글러 촉매(EP-A 0 355 682), 통상적으로 공촉매로서 알킬알루미늄 또는 알킬알루미늄 클로라이드를 사용하여 제조할 수 있다. 그러나, 이들 화합물은 상기한 후처리 공정 동안 가수분해되어 매우 미세한 젤라틴성 화합물을 생성시키는데, 이는 여과하기가 곤란하다. 알킬알루미늄 클로라이드가 사용되는 경우, 후처리하는 동안 역시 분리하기가 곤란한 염소-함유 화합물(예: 염산 또는 염)이 형성된다. 후처리하는 동안 염산을 사용하는 경우 (EP-A 0 355 682 및 EP-A 0 485 893), 유사한 문제점들이 발생된다. 특히, 상기 방법으로 제조한 COC를 처리할때 갈색 색상이 나타난다. 또한, 에틸렌-함유 사이클로 올레핀 공중합체의 제조시의 공지된 문제점은 부산물로서 부분 결정성 에틸렌 중합체가 형성되는 것이다. 문헌[참조: EP-AU 447 072)에는 바나듐 촉매에 의해 제조된 사이클로올레핀 공중합체(참조: EP-A0 156 464)가 복잡한 다단계 여과에 의해 부분결정성 에틸렌 중합으로부터 해리될 수 있는 방법이 기술되어 있다. 이소프로필렌(9-플루오레닐) 사이클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드 및 디페닐카빌(9-플루오레닐)사이클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드 이외의 문헌(참조: EP 404 870)에 기술된 메탈로센 촉매는 또한 본 발명자들의 연구결과 상세하게 밝혀진 바와 같이 사이클로올레핀 공중합체의 부산물로서 부분결정성 에틸렌 중합체를 생성시킨다.

탁월한 투명성 이외에도, 중합체성 광학 섬유 또는 광 도파관의 제조에 중합체를 사용하기 위한 또 다른 중요한 전제조건은 처리 조건을 개선시키기 위하여 용융 점도를 낮추는 것이다.

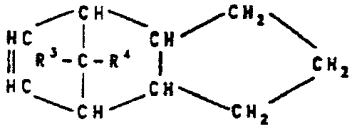
본 발명의 목적은 선행 기술에 비해 용융 점도가 개선되고, 광 감쇠도가 낮으며, 유리 전이 온도가 높고, 흡수성이 낮음이 특징인 COC를 제조하는 방법을 개발하는데 있다. 본 발명의 또다른 목적은 코어 물질이 상기 COC를 포함하는 광 도파관을 제조하는데 있다.

특정의 대칭성(symmetry) 메탈로센 촉매가 사용되는 경우, 하나 이상의 메탈로센 촉매와 하나 이상의 공촉매를 포함하는 촉매 시스템을 사용하여, 저급 α-올레핀, 환식 올레핀 및 폴리사이클릭 올레핀을 공중합시키면 용융 점도가 낮은 COC 가 제조될 수 있음이 밝혀졌다. 공중합후 형성된 반응 혼합물을 특정한 후처리 공정에 적용시키는 경우, 0.1 내지 5dB/km, 바람직하게는 0.2 내지 2dB/km, 특히 바람직하게는 0.3 내지 1.5dB/km의 낮은 광 감쇠도를 갖는 광 도파관은 정제된 COC 및 굴절율이 COC의 굴절율 보다 낮은 투명한 중합체로부터 제조될 수 있다.

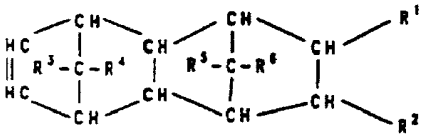
따라서, 본 발명은 단량체의 총량을 기준으로 하여, 하나 이상의 일반식(I), (II), (III) 또는 (IV)의 단량체 0.1 내지 99.9중량%, 일반식(V)의 사이클로올레핀 0 내지 99.9중량% 및 하나 이상의 일반식(VI)의 비환식 1-올레핀 0.1 내지 99.9중량%를, 전이금속 성분인 메탈로센(리간드 R^{16} 및 R^{17}과 이들을 연결하는 중심 금속 원자 M^1에 의해 생성되는 부분이 Cs-대칭 구조를 갖는 하나 이상의 일반식(IX)의 화합물이다)과 선형인 일반식(VII)의 알루미녹산 및/또는 환형인 일반식(VIII)의 알루미녹산을 포함하는 촉매의 존재하에 -78 내지 150℃의 온도 및 0.5 내지 64bar의 압력에서, 사이클로올레핀 단량체 또는 사이클로올레핀 단량체 혼합물을 용액, 현탁액 또는 액체 상태로 또는 기체 상태로 중합시켜 용융 점도가 낮은 COC를 제조하는 방법에 관한 것이다.



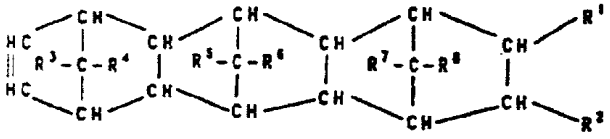
(I)



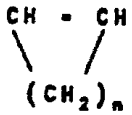
(II)



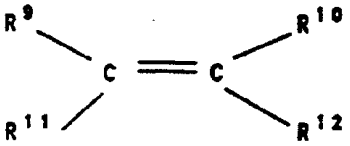
(III)



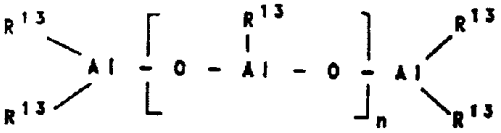
(IV)



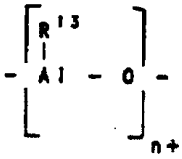
(V)



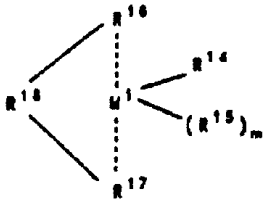
(VI)



(VII)



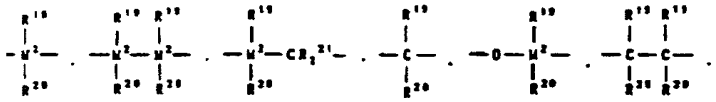
(VIII)



(IX)

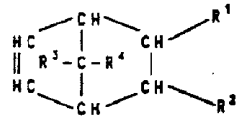
상기 식에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 동일하거나 상이하며, 수소원자, C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 C_6-C_{16} 아릴 라디칼(상기 일반식에서 동일한 라디칼이 상이한 의미를 가질 수 있다)이고, R^{13}은 C_1-C_6 알킬 그룹, 페닐 또는 벤질이며, R^{14} 및 R^{15u}는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10} 알킬 그룹, C_1-C_{10} 알콕시 그룹, C_6-C_{10} 아릴 그룹, 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^{16} 및 R^{17}은 동일하거나 상이하며, 중심 금속 원자 M^1과 함께 샌드위치 구조를 형성할 수 있는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 라디칼이고, R^{18}은

R^{18}은

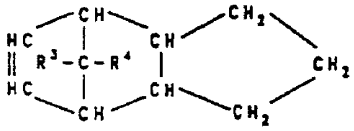


$=BR^{19}$, $-AlR^{19}$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, $=SO_2$, $=NR^{19}$, =CO, $=PR^{19}$ 또는 $=P(O)R^{19}$ 이고, R^{19}, R^{20} 및 R^{21}은 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, C_1-C_{10} 알킬 그룹, C_1-C_{10} 플루오로알킬 그룹, C_6-C_{10} 플루오로아릴 그룹, C_6-C_{10} 아릴그룹, C1-C10 알콕시 그룹, C_2-C_{10} 알케닐 그룹, C_7-C_{40} 아릴알킬 그룹, C_8-C_{40} 아릴 알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40} 알킬아릴 그룹이거나, R^{19} 와 R^{20} 또는 R^{19}와 R^{21}은, 각각의 경우, 이들과 결합되어 있는 원자와 함께 환을 형성할 수 있고, M^1은 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀 또는 탄탈륨이며, M^2는 규소, 게르마늄 또는 주석이고, m은 중심 금속 원자 M^1의 원자가에 따라 1 또는 2일 수 있으며, n은, 일반식(V)의 경우, 2 내지 10이고, 일반식(VII) 및 (VIII)의 경우, 2 내지 50의 정수이다.

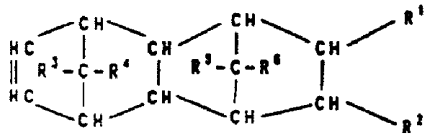
중합 반응에 있어서, 하나 이상의 일반식(I), (II), (III) 또는 (IV)의 폴리사이클릭 올레핀, 바람직하게는 일반식(I) 또는 (III)의 사이클로올레핀이 중합된다.



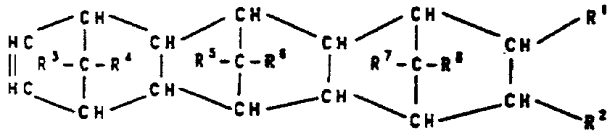
(I)



(II)



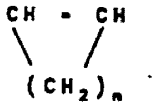
(III)



(IV)

상기 식에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이하며, 수소원자이거나 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 C_6-C_{16} 아릴 라디칼이고, 상기 식에서 동일한 라디칼이 상이한 의미를 가질 수 있다.

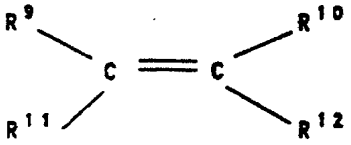
일반식(V)의 모노사이클릭 올레핀을 사용할 수도 있다.



(V)

상기 식에서, n은 2 내지 10이다.

또 다른 단량체는 일반식(VI)의 비환식 1-올레핀이다.



(VI)

상기 식에서, R^9, R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 동일하거나 상이하며, 수소원자이거나, 이중결합을 함유할 수도 있는 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 C_6-C_{16} 아릴 라디칼이다.

에틸렌, 프로필렌, 부텐, 헥센, 옥텐 또는 스티렌이 바람직하고, 에텐이 특히 바람직하다. 또한 디엔을 사용할 수도 있다.

특히, 일반식(I) 및 (II)의 폴리사이클릭 올레핀의 공중합체가 바람직하다.

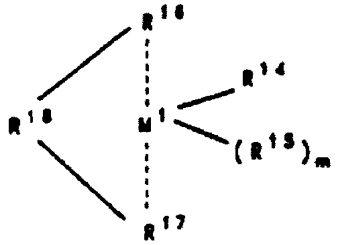
각각의 경우에, 단량체의 총량을 기준으로 하여, 폴리사이클릭 올레핀(I 내지 IV)은 0.1 내지

99.9중량%의 양으로 사용되고, 모노사이클릭 올레핀(V)은 0.1 내지 99.9중량%의 양으로 사용되며, 비환식 1-올레핀(VI)은 0.1 내지 99.9중량%의 양으로 사용된다.

단량체는 바람직하게는 다음의 비율로 혼입된다:

a) 상응하는 중합체에 존재하는, 폴리사이클릭 올레핀(I 내지 IV): 1-올레핀(VI)의 단량체 몰비는 1:99 내지 99:1, 바람직하게는 20:80 내지 80:20이고, b) 폴리사이클릭 올레핀(I 내지 IV)과 모노사이클릭 올레핀(V)을 포함하는 중합체에 있어서, 폴리사이클릭 올레핀: 모노사이클릭 올레핀의 몰비는 10:90 내지 90:10이며, c) 폴리사이클릭 올레핀(I 내지 IV), 모노사이클릭 올레핀(V) 및 1- 올레핀(VI)을 포함하는 중합체에 있어서, 폴리사이클릭 올레핀: 모노사이클릭 올레핀: 1-올레핀의 단량체 몰비는 93:5:2 내지 5:93:2 내지 5:5:90인데, 다시 말하면, 혼합물 중의 몰비는 꼭지점이 93:5:2, 5:93:2 및 5:5:90의 몰비로 정해진 혼합물 삼각형내에 존재하고, d) 상기 (a), (b) 및 (c)에서, 폴리사이클릭 올레핀, 모노사이클릭 올레핀 및 1-올레핀은 또한 특정한 종류의 올레핀 2개 이상의 혼합물을 의미한다.

중합 반응에 사용되는 촉매는 알루미녹산과 하나 이상의 일반식(IX)의 메탈로센을 포함한다.



(IX)

상기 식에서, M^1은 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀 및 탄탈륨으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 금속, 바람직하게는 지르코늄 및 하프늄이다.

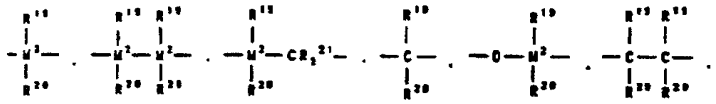
R^{14} 및 R^{15}는 동일하거나 상이하며, 수소원자, C_1-C_{10}, 바람직하게는 C_1-C_3 알킬 그룹, C_1-C_{10}, 바람직하게는 C_1-C_3 알콕시 그룹, C_6-C_{10}, 바람직하게는 C_6-C_8 아릴 그룹, C_6-C_{10}, 바람직하게는 C_6-C_8 아릴옥시 그룹, C_2-C_{10}, 바람직하게는 C_2-C_4 알케닐 그룹, C_7-C_{40}, 바람직하게는 C_7-C_{10} 아릴알킬 그룹, C_7-C_{40} 바람직하게는 C_7-C_{12} 알킬 아릴 그룹, C_8-C_{40}, 바람직하게는 C_8-C_{12} 아릴알케닐 그룹 또는 할로겐 원자, 바람직하게는 염소이다.

R^{16} 및 R^{17}은 중심 금속 원자 M^1과 샌드위치 구조를 형성 할 수 잇는 상이한 모노사이클릭 도는 폴리사이클릭 탄화수소 라디칼이다.

일반식(IX)의 메탈로센은 리간드 R^{16} 및 R^{17}과 이들을 연결하는 중심 금속 원자 M^1에 의해 형성되는 부분이 Cs-대칭 구조를 갖는다.

R^{16}은 바람직하게는 플루오레닐이고 R^{17}은 바람직하게는 사이클로펜타디에닐 이다.

R^{18}은 라디칼 R^{16} 및 R^{17}과 연결되는 일원 또는 다원 브릿지,

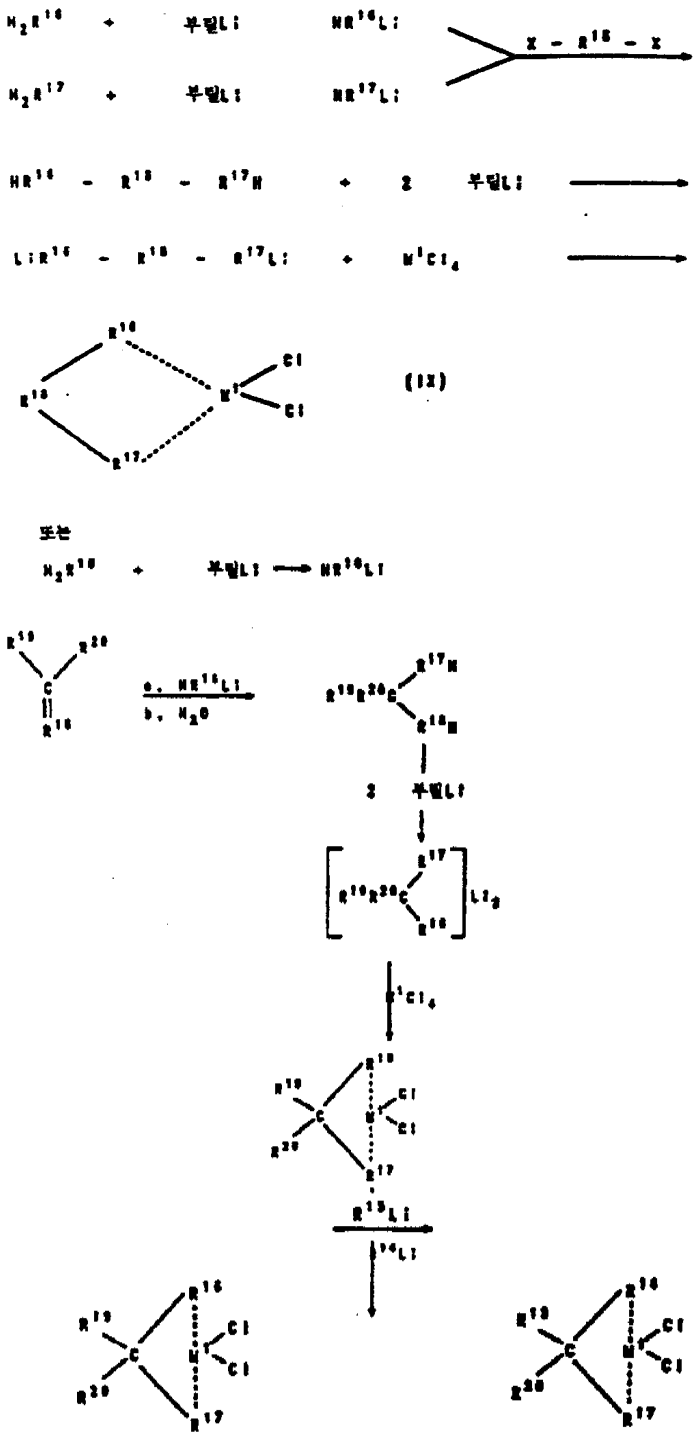


$=BR^{19}$, $-AlR^{19}$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, $=SO_2$, $=NR^{19}$, =CO, $=PR^{19}$ 또는 $=P(O)R^{19}$ 이고, R^{19}, R^{20} 및 R^{21}은 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, 바람직하게는 염소, C_1-C_{10}, 바람직하게는 C_1-C_3 알킬 그룹, 특히 메틸 그룹, C_1-C_{10} 플루오로알킬 그룹, 바람직하게는 CF_3 그룹, C_6-C_{10} 플루오로아릴그룹, 바람직하게는 펜타플루오로 페닐 그룹, C_6-C_{10}, 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 알케닐 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^{19}와 R^{20} 또는 R^{19}와 R^{21}은, 각각의 경우, 이들과 결합하는 원자와 함께 환을 형성한다.

M^2는 규소, 게르마늄 또는 주석, 바람직하게는 규소 또는 게르마늄이다.

M^{18}은 바람직하게는 $-CR^{19}R^{20}$, $-SiR^{19}R^{20}$, $-GerR^{19}R^{20}$, -O-, -S-, =SO, $=PR^{19}$ 또는 $=P(O)R^{19}$이다.

메탈로센은 다음 반응도식에 따라 제조될 수 있다:



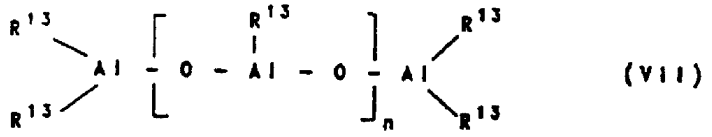
상기 반응 도식은 또한 $R^{16} = R^{17}$ 및/또는 $R^{19} = R^{20}$ 및/또는 $R^{14} = R^{15}$인 경우에 적용된다.

바람직한 메탈로센은 다음과 같다:

디페닐메틸렌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에틸)지르코늄 디클로라이드, 이소프로필렌(9-플루오레닐)사이클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드, 메틸페닐카빌(9-플루오레닐)(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 또는 이들의 혼합물.

특히 바람직한 메탈로센은 이소프로필렌(9-플루오레닐)사이클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드 또는 이의 혼합물로 제공된다.

공촉매는 선형인 일반식(VII)의 알루미녹산 및/또는 환형인 일반식(VIII)의 알루미녹산이다.



(VII)



(VIII)

상기 식에서, R^{13}은 C_1-C_6 알킬 그룹, 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소부틸, 부틸 또는 네오펜틸, 또는 페닐 또는 벤질이고, 이들중 메틸이 특히 바람직하며, n은 2 내지 50, 바람직하게는 5 내지 40의 정수이다.

그러나, 알루미녹산의 정확한 구조는 알려져 있지 않다.

알루미녹사은 다양한 방법으로 제조될 수 있다.

첫번째 방법으로, 미분된 황산구리 오수화물을 톨루엔 속에 슬러리화시키고, 4개의 Al 원자당 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 약 1mol이 이용되도록 상당량의 트리알킬알루미늄을 불활성 기체하에 약 -20℃에서 유리 플라스크에 가한다. 알칸을 제거하면서 서서히 가수 분해한 후, 반응 혼합물을 실온에서 24 내지 48시간 도안 방치하는데, 방치하는 동안 온도가 30℃를 초과하지 못하도록 냉각시킬 필요가 있다. 이어서, 톨루엔에 용해된 알루미녹산을 여과하여 황산구리로부터 분리하고 용액을 진공하에 증발시킨다. 당해 제조방법은 저분자량의 알루미녹산을 축합시키는 단계를 포함하여 트리알킬알루미늄을 제거하면서 고급 올리고머를 생성시키는 것으로 추정된다.

또한, 알루미녹산은 불활성 지방족 또는 방향족 용매, 바람직하게는 헵탄 또는 톨루엔에 용해된 트리알킬알루미늄, 바람직하게는 트리에틸알루미늄을 -20 내지 100℃의 온도에서 결정수를 함유하는 알루미늄 염, 바람직하게는 알루미늄 설페이트와 반응시키는 경우에 수득된다. 당해 반응에 있어서, 사용되는 용매와 알킬알루미늄의 용적비는 1:1 내지 50:1, 바람직하게는 5:1이고, 알칸을 제거함으로써 관찰될 수 있는 반응 시간은 1 내지 200시간, 바람직하게는 10내지 40 시간이다.

결정수를 함유하는 알루미늄 염은 다량의 결정 수를 함유하는 알루미늄염이다. 알루미늄 설페이트 수화물, 특히 각각 $Al_2(SO_4)_3$ 1mol 당 H_2O 16 내지 18mol 의 다량의 결정수를 함유하는 화합물 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 및 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$가 특히 바람직하다.

알루미녹산을 제조하는 또 다른 방법은 트리알킬알루미늄, 바람직하게는 트리메틸알루미늄을 중합 반응기 속에서 현탁 매질, 바람직하게는 액체 단량체, 헵탄 또는 톨루엔에 용해시킨 다음 알루미늄 화합물을 물과 반응시키는 단계를 포함한다.

알루미녹산을 제조하기 위한 상기 방법 이외에, 사용할 수 있는 다른 방법도 있다. 제조방법과는 무관하게, 모든 알루미녹산 용액은 통상 다양한 양의 미반응 트리알킬알루미늄을 유리 형태로 함유하거나 부가물로서 함유한다. 당해 함량은 구체적으로 설명되지 않았지만 촉매 활성에 영향을 미치고 사용된 메탈로센 화합물에 따라 변화된다.

메탈로센은 중합 반응에 사용하기 전에 일반식(II) 및/또는 (III)의 알루미녹산으로 예비활성화시킬 수 있다. 이로인해 중합 활성이 상당히 증가된다.

전이금속 화합물을 예비활성화시키는 단계는 용액 속에서 수행한다. 메탈로센은 불활성 탄화수소 중의 알루미녹산 용액에 용해시키는 것이 바람직하다. 적합한 불활성 탄화수소는 지방족 또는 방향족 탄화수소이다. 이들중 톨루엔이 바람직하다.

용액 중의 알루미녹산 농도는 각각의 경우에 전체 용액을 기준으로 하여 1중량% 내지 포화 한계, 바람직하게는 5 내지 30중량%이다. 메탈로센은 동일한 농도로 사용할 수 있지만, 알루미녹산 1mol 당 10^{-4} 내지 1mol의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 예비활성화시키는 시간은 5분 내지 60시간, 바람직하게는 5 내지 60분이다. 반응 온도는 -78℃ 내지 150℃, 바람직하게는 20 내지 100℃이다.

상당히 오래 동안 예비활성화시켜도 활성이 증가되거나 감소되지는 않으므로, 저장 목적을 위해서는 유용할 수 있다.

중합 반응은 지글러 저압 공정에서 통상적으로 사용되는 불활성 용매, 예를 들면, 지방족 또는 지환족 탄화수소 중에서 수행되고, 이들 탄화수소의 예로는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄, 사이클로헥산 및 메틸사이클로헥산을 언급할 수 있다. 또한, 산소, 황 화합물 및 수분을 주의하여 제거시킨 가솔린 또는 수소화경유 분획을 사용할 수 있다. 또한 톨루엔, 데칼린 및 크실렌을 사용할 수도 있다.

최종적으로, 중합되는 단량체는 또한 용매 또는 현탁 매질로서 사용될 수 있다. 노르보르넨의 경우에는, 상기 유형의 벌크 중합을 45℃ 이상의 온도에서 수행한다. 중합체의 분자량은 공지된 방법으로 조절할 수 있으며, 수소가 상기 목적에 바람직하게 사용된다.

중합은 -78 내지 150℃, 바람직하게는 20 내지 100℃의 온도에서 사이크로올레핀 단량체 또는 사

이클로올레핀 단량체 혼합물을 용액, 현탁액, 액체 또는 기체 상태에서, 회분식 또는 연속식의 단일 단계 또는 다단계에 의한 공지된 방법으로 수행한다. 압력은 0.5 내지 64bar 이고, 기상 올리핀에 의하거나 불활성 기체의 도움으로 정해진다.

연속식 다단계 공정의 경우, 반응 혼합물과 함께 잔여 단량체로서 공급되는 폴리사이클릭 올레핀이 효율적으로 사용될 수 있기 대문에 특히 유리하다. 본원에서 메탈로센 화합물은, 전이금속을 기준으로 하여 반응기 용적 1dm^{3}당 전이금속 10^{-3} 내지 10^{-7}mol, 바람직하게는 10^{-5} 내지 10^{-6}mol의 농도로 사용된다. 알루미녹산은 알루미늄 함량을 기준으로 하여 반응기 용적 1dm^{3}당 10^{-4} 내지 10^{-1}mol, 바람직하게는 10^{-4} 내지 2 x 10^{-2}mol의 농도로 사용된다. 그러나, 원리상으로는 다양한 메탈로센의 중합특성을 사용하기 위해 보다 높은 함량도 가능하다.

공중합체의 제조에 있어서, 사용된 폴리사이클릭 올레핀 및 1-올레핀 사이의 몰비는 광범위한 범위내에서 변화될 수 있다. 사용된 중합온도, 촉매성분의 농도 및 몰비의 선택에 따라, 공단량체의 혼입비율이 실제 목적한 바대로 조절될 수 있다. 노르보르넨의 경우, 40 mol % 이상의 혼입비율이 성취된다.

형성된 공단량체의 평균 분자량은 촉매농도 또는 온도를 변화시키는 공지된 방법에 따라 달라질 수 있다.

공중합체의 중합 분산도 Mw/Mn은 1.9 내지 3.5 의 값으로 매우 협소하다. 이 결과 압출시키기에 특히 적합한 중합체의 특성 프로파일이 수득된다.

비환식 올레핀, 특히 프로필렌과 폴리사이클릭 올레핀을 공중합시키는 경우 점도지수가 20cm^3/g 이상인 중합체가 생성된다. 비환식 올레핀, 특히 에틸렌과 보르보르넨의 공중합체는 100℃ 이상의 유리전이 온도를 갖는다.

0.1 내지 5dB/m의 낮은 광 감쇠도 값을 갖는 COC를 제조하기 위해, 반응 혼합물을 정제한다. 정제는 바람직하게는 제1단계에서 반응 혼합물을 여과조제, 및 반응 혼합물 중의 유기 금속 화합물을 침전시키는 물질로 현탁시키고, 제2단계에서 불균일 성분을 여과시키고, 제3단계에서 침전제를 사용하여 정제된 COC를 COC 여액으로부터 침전시키거나 COC 여액의 용매를 증발시키는 방법으로 수행된다.

제3단계에서, 예를 들어, 플래쉬 챔버, 박막 증발기, ® List 컴파운더(제조원: List, England), 벤트 압출기(Vented extruder) 또는 ® Diskpack(제조원: Farrel, USA)에 의해 증발시키는 증발 방법을 사용할 수 있다.

반응 혼합물 중에서 유기금속 화합물을 침전시키는 물질은 바람직하게는 예를 들면 물, 에틸렌 글리콜, 글리세롤 및 아세트산과 같은 극성 화합물이다. 현탁 매질은 바람직하게는 탄화수소이다. 특히 적당한 여과 조제는 예를들면, ® Celite 545(제조원: LuV, Hamburg)와 같은 규조토, ® Celite Perlite J-100(제조원: Luv)와 같은 퍼얼라이트 ® Diacel(제조원: LuV)과 같은 개질된 셀룰로스이고, 다공성 탄소 및 흡수성 석면 섬유 역시 적당하다.

여과 조제의 사용으로 양호한 정도의 여과를 달성할 수 있다. 연속식 또는 회분식 여과법이 사용될 수 있다. 압력 여과법 또는 원심분리법으로 여과를 수행할 수 있다. 여과는 압력 여과기, 예를 들어 부직포 물질을 통한 여과, 또는 스키머(skimmer) 원심분리에 의해 수행하는 것이 바람직하다. 여과된 COC 용액을 동일한 필터를 통해 회분식 또는 연속식으로 여러차례 공급하여 여과 작용을 보다 강화시킬 수 있다. 적당한 침전제는 아세톤, 이소프로판올 또는 메탄올이다.

광 도파관을 제조하기 위해 상기한 정제 단계에 적용시키고 건조시킨 생성 중합체를 램 또는 스크류 압출기를 사용하여 용융시키고 다이(die)로 통과시킨다. 동시 압출에 의해 또는 용액으로부터 피복시킴으로써, 코어 물질보다 굴절 지수가 낮은 제2중합체의 피복층을 생성 필라멘트에 도포한다. 적당한 피복 물질에는 4-메틸펜텐, 특히 올레핀과의 중합체 및 공중합체; 공단량체(예: 헥사플루오로프로펜, 테트라플루오로에틸렌)를 가하거나 가하지 않은 에틸렌 및 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체; 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜 및 비닐리덴 플루오라이드, 필요한 경우 에틸렌, 3원공중합체; 메틸 메타크릴레이트 및 (부분)불소화 알콜의 메타크릴레이트(예: 테트라플루오로-n-프로필 메타크릴레이트)의 공중합체가 있다.

평평한 필름형 광 도파관을 제조하기 위해, 상기한 방법에 의해 정제시킨 중합체를 압출기내에서 용융시키고 평면형 다이를 통해 통과시킨다. 동시 압출에 의하거나, 굴절 지수가 코어 물질보다 낮은 제2중합체로 용액으로부터 피복시킴으로써 표면위에 반사층을 도포할 수 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 기술된다.

[실시예]

[실시예 1]

교반기를 장착시킨 깨끗하고 건조된 75dm^3 용적의 중합 반응기를 질소로 플러쉉하고, 이어서 에틸렌으로 플러쉉 후 이에 노르보르넨 용융물(Nb) 22,000g 및 톨루엔 6ℓ를 충전시킨다. 교반하면서 반응기를 70℃의 온도로 가열하고 에틸렌을 3.4bar의 압력으로 주입한다. 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액 500cm^3(빙점강하 측정법에 따르면 분자량의 1300g/mol인 메틸 알루미녹산 10.1중량%)을 계량하여 반응기에 가하고, 에틸렌 압력을 3.4bar 이상으로 유지하며서 혼합물을 70℃에서 15분 동안 교반시킨다. 병행해서, 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액 500cm^3(농도 및 품질은 위에서와 같다)에 디페닐카빌(사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드 350mg을 용해시키고 15분 동안 정치시켜 예비활성화시킨다. 착물 용액(촉매 용액)을 계량하여 반응기에 가한다. 분자량을 조절하기 위해 0.7ℓ의 수소를 외부에서 도입한다. 중합도중, 수소를 780ml/h로 연속적으로 계량하여 가한다. 교반(750rpm)하면서 70℃에서 1.5시간

동안 혼합물을 중합시키는데, 이때 에틸렌 압력은 3.4 bar 이상으로 유지시킨다.

반응 용액을, 수소화된 경유 분획(® Exsol, 비점: 100 내지 120℃, Exxon) 50ℓ중의 규조토(® Celite 545, LuV, Hanburg) 또는 이와 대체가능한 셀룰로즈 여과조제(® Diacel, LuV, Hamburg) 500g, 물 200ml, 과산화물 분해제(® Hostanox 3, Hoechst) 0.5g 및 산화방지제(® Hostanox 03, Hoechst) 0.5g을 함유하는 150ℓ용적의 교반식 반응기로 급송시킨다. 60℃에서 30분 동안 혼합물을 교반한다.

액솔(® Exsol) 10ℓ중에 현탁된 500g의 셀라이트(® Celite)(또는 이와 대체 가능한 500g의 셀룰로즈)로 이루어진 필터 케익을 120ℓ압력 여과기의 여과포에 채워넣는다. 15분 동안 여액을 압력 여과기로 재순환시키는 방법으로 중합체 용액을 압력 여과기를 통해 여과시킨다. 용액에 2.8bar 이하의 질소압이 형성된다.

여액을 스틸 하우징 속에 장착된 7개의 필터 카트리지(Fluid Dynamics, Dynalloy XS 64, 5㎛, 0.1m^2/카트리지)를 통해 여과시킨다. 중합체 용액을 분산기(® Ultraturax)를 사용하여 500ℓ의 아세톤 속에서 교반시키고 침전시킨다. 이 과정에서, 아세톤 현탁액을 개방된 베이스 밸브가 달린 680ℓ용적의 교반식 압력 여과기를 통해 순환시킨다. 베이스 밸브를 닫고 생성물을 아세톤 200ℓ로 3회 세척한다. 최종 세척액에 안정화제 [이르가녹스(® Iranox 1010), Ciba] 50g을 가한다. 최종 여과 후, 생성물을 100℃의 질소 스트림 중에서 예비 건조시키고 건조 캐비넷 속에서 0.2bar의 압력으로 24시간 동안 건조시킨다. 생성물 4160g을 수득한다. 생성물의 점도 지수(VI)는 62cm^3/g(DIN 53728)로, 유리 전이 온도(Tg)는 181℃로 측정된다. 이의 용융 점도는 400PaS이다.

[실시예 2]

[실시예 1에 대한 비교실시예, EP 407 870]

정화 및 건조시킨, 교반기가 장착된 75dm^3 용적의 중합 반응기를 질소로 플러쉉한 다음 에틸렌으로 플러쉉한 후, 이에 노르보르넨(Nb) 용융물 22,000g 및 톨루엔 6ℓ를 충전시킨다. 이어서, 교반하면서 70℃의 온도로 반응기를 가열시키고 에틸렌을 3.4 bar의 압력으로 주입시킨다. 메틸알루미녹산의 톨루엔 요액 500cm^3(빙점강하 측정법에 따른 분자량이 1300g/mol인 10.1중량%의 메틸알루미녹산)을 계량하여 반응기에 가하고 70℃에서 15분 동안 혼합물을 교반시키고, 이 과정중에 에틸렌 압력을 3,4bar 이상으로 유지시킨다. 병행하여, 디페닐카빌(사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드 350mg을 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액 500cm^3(농도 및 품질은 위에서와 같음)에 용해시키고, 15분 동안 정치시켜서 예비활성화시킨다.

이어서, 착무의 용액(촉매 용액)을 계량하여 반응기에 가한다. 분자량을 조절하기 위해 0.7ℓ의 수소를 처음부터 도입한다. 중합 도중, 수소 780ml/h를 계량하여 연속적으로 가한다.
교반(750rpm)하면서, 70℃에서 1.5시간 동안혼합물을 중합시키고, 이 과정중에 에틸렌 압력을 3.4bar 이상으로 유지시킨다.

반응기 내용물을 엑솔 10ℓ중의 이소프로판올 200cm^3 를 함유하는 150ℓ의 교반용기로 신속하게 급송시킨다. 혼합물을 아세톤 500ℓ속에 침전시키고 10분동안 교반한 후, 현탁된 중합체 고체를 여과한다. 여과시킨 중합체를 3N 염산 2부 및 에탄올 1부의 혼합물 200ℓ에 가하고, 이 현탁액을 2시간 동안 교반시킨다. 이어서 중합체를 재여과하고, 중성이 될 때까지 물로 세척하고, 80℃, 0.2bar에서 15시간 동안 건조시킨다. 생성물 4320g을 수득한다. 생성물의 점도지수(VI)는 60cm^3(DIN 53728)로, 유리 전이 온도(Tg)는 182℃로 측정된다. DSC에서 용융 흡열은 관측되지 않았다.

[실시예 3]

[실시예 1에 대한 비교실시예, EP407 870]

본 방법은 실시예 1과 유사하다. 그러나, 사용된 촉매는 라크-디메틸실리비스(1-인데닐)지르코늄 디클로라이드 1200mg이다. 150분 동안 반응시킨 후, 3.2bar의 에틸렌 압력에서 실시예 1에서 기술한 후처리 방법을 사용하여 중합체 5,070g을 수득하고, 이 중합체의 점도 지수는 61cm^3/g(DIN 53728)로, Tg는 179℃로 측정되었다.

[표 1]

	COC(실시예 1)	COC(실시예 3)
용융 점도 (Pa*S)	400	2000

(모세관 점도계로 측정시 점도가 영 전단 점도(zero shear viscosity), 즉 0.1 s^{-1}의 전단 속도에서의 대략적인 점도로서 측정된, T = Tg + 120℃)

[실시예 4]

210 내지 260℃의 배럴 온도에서 실시예 1로부터의 중합체를 램 압출기에서 용융시키고, 610cm^3/h의 유량으로 내경이 2mm인 다이로 통과시킨다. 265℃에서 용융 유동 지수가 32g/10min이고 하중이 11kg인 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로펜의 3원공중합체를 램 압출기에서 용융시키고, 코어 다이 주변에 집중적으로 배열된 환형 슬릿으로 39cm^3/h의 유량으로 이송시킨다. 생

성된 코어/피복 섬유를 방사욕에서 냉각시키고 35m/min의 속도로 권취시킨다. 기계적 특성을 향상시키기 위해, 190℃의 고온-에어 오븐에서 1:2.5의 비율로 연속적으로 연신시킨 다음 권취한다. 코어 직경이 970㎛이고 피복 직경이 1mm인 코어/피복 섬유가 수득된다.

인열강도 4.5cN/tex(DIN [생략])

파단신도 27%(DIN [생략])

광 감쇠도 1.2dB/m(650nm에서)

[실시예 5]

실시예 2로부터의 중합체를 210 내지 260℃의 배럴 온도에서 램 압출기에서 용융시키고, 내경이 2mm인 다이를 통해 610cm^3/h의 유량으로 통과시킨다. 265℃에서 용융 유동 지수가 32g/10min이고 하중이 11kg인 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로펜의 3원공중합체를 램 압출기에서 용융시키고, 코어 다이 주변에 집중적으로 배열된 환형 슬릿으로 39cm^3/h의 유량으로 이송시킨다. 생성된 코어/피복 섬유를 방사욕에서 냉각시키고 5.5m/min의 속도로 권취시킨다. 기계적 특성을 향상시키기 위해, 섬유를 190℃의 고온-에어 오븐에서 1:2.5의 비율로 연속적으로 연신시킨 다음 권취한다. 코어 직경이 970㎛이고 피복 직경이 1mm인 코어/피복 섬유가 수득된다.

인열강도 5.2cN/tex(DIN [생략])

파단신도 28%(DIN [생략])

광 감쇠도 12.2dB/m(650nm에서)

[실시예 6]

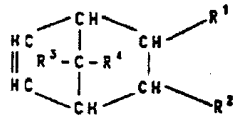
중합 용액은 실시예 3과 유사하게 제조되지만, 용액의 후처리는 실시예 2와 유사하게, 즉 중합체 용액을 여과시키지 않는다.

DSC는, 유리 전이 온도(Tg=178℃) 이외에, 부분 결정성 에틸렌-풍부 중합체에 기인한 127℃에서의 용융 엔탈피가 1J/g인 용융 흡열을 나타낸다. 이 값은 건조 및 정제시킨 생성물중의 0.5 내지 1중량%의 폴리에틸렌 함량에 상응한다. 두께가 1mm인 압축시트는 불투명하다(압축 조건: 240℃, 10분, 50bar의 압력).

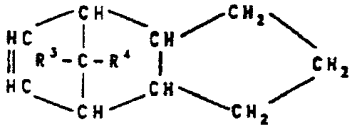
(57) 청구의 범위

청구항 1

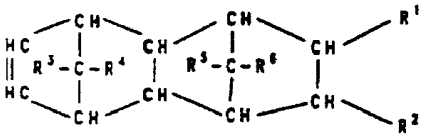
단량체의 총량을 기준으로 하여, 하나 이상의 일반식(I), (II), (III) 또는 (IV)의 단량체 0.1 내지 99.9중량%, 일반식(V)의 사이클로올레핀 0 내지 99.9중량% 및 하나 이상의 일반식(VI)의 비환식 1-올레핀 0.1 내지 99.9중량%를, 전이금속 성분인 메탈로센[이는 리간드 R^{16} 및 R^{17}과 이들을 연결하는 중심 금속 원자 M^1에 의해 생성되는 부분이 Cs-대칭 구조를 갖는 하나 이상의 일반식(IX)의 화합물이다]과 선형인 일반식(VII)의 알루미녹산 및/또는 환형인 일반식(VIII)의 알루미녹산을 포함하는 촉매의 존재하에, -78 내지 150℃의 온도 및 0.5 내지 64bar의 압력에서, 사이클로올레핀 단량체 또는 사이클로올레핀 단량체 혼합물을 용액, 현탁액, 액체 또는 기체 상태로 공중합시킨 후, 공중합이 완결되면, 정제 공정에 적용시켜 정제공정의 제1단계에서 반응 혼합물을 여과 조제, 및 유기 금속 화합물을 반응 혼합물에 침전시키는 물질로 현탁시키고, 제2단계에서 비균질 성분들을 여과하여 제거한 다음, 제3단계에서 정제된 COC를 침전 조제를 사용하여 COC 여액으로부터 침전시키거나 COC 여액의 용매를 증발시켜 제거하여 광 감쇠도가 0.1 내지 5dB/m인 물질을 수득함을 포함하여, 용융 점도가 낮은 사이클로올레핀 공중합체(COC)를 제조하는 방법.



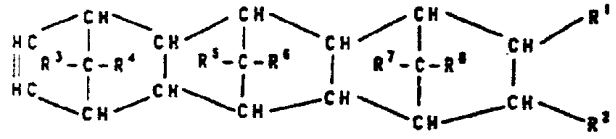
(I)



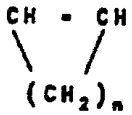
(II)



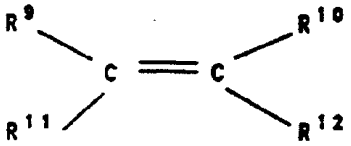
(III)



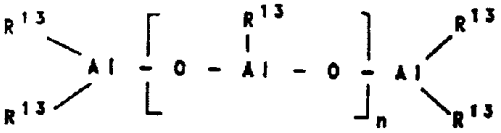
(IV)



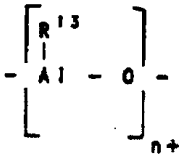
(V)



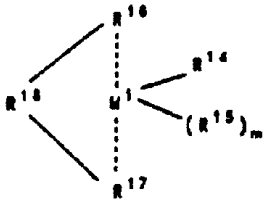
(VI)



(VII)



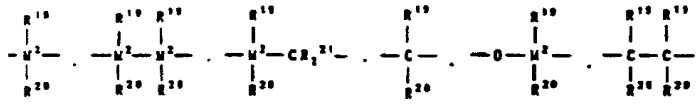
(VIII)



(IX)

상기 식에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 동일하거나 상이하며, 수소원자, C_1-C_6 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼(상기 일반식에서 동일한 라디칼이 상이한 의미를 가질 수 있다)이고, R^9, R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 동일하거나 상이하며, 수소원자, C_1-C_8 알킬 라디칼이고, R^{13}은 C_1-C_6 알킬 그룹, 페닐 또는 벤질이며, R^{14} 및 R^{15}는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 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^{16} 및 R^{17}은 동일하거나 상이하며, 중심 금속 원자 M^1과 함께 샌드위치 구조를 형성할 수 있는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 라디칼이며, R^{18}

R^{18}은



은 $=BR^{19}$, $-AlR^{19}$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, $=SO_2$, $=NR^{19}$, =CO, $=PR^{19}$ 또는 $=P(O)R^{19}$ 이고, R^{19}, R^{20} 및 R^{21}은 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} 아릴그룹, C1-C10 알콕시 그룹, C_2-C_{10} 알케닐 그룹, C_7-C_{40} 아릴알킬 그룹, C_8-C_{40} 아릴 알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40} 알킬아릴 그룹이거나, R^{19} 와 R^{20} 또는 R^{19}와 R^{21}은, 각각의 경우, 이들과 결합되어 있는 원자와 함께 환을 형성할 수 있고, M^1은 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀 또는 탄탈륨이며, M^2는 규소, 게르마늄 또는 주석이고, m은 중심 금속 원자 M^1의 원자가에 따라 1 또는 2일 수 있으며, n은, 일반식(V)의 경우, 2 내지 10이고, 일반식(VII) 및 (VIII)의 경우, 2 내지 50의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매로 사용된 메탈로센이 일반식(IX)의 메탈로센(여기서, R^{16}은 플루오레닐이고, R^{17}은 사이클로펜타디에닐이다)인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 사용된 메탈로센이 디페닐메틸렌(9-플루오레닐 사이클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드 또는 이소프로필렌(9-플루오레닐)사이클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 사용된 1-올레핀이 에틸렌인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 사용된 1-올레핀이 에틸렌이고 사용된 폴리사이클릭 올레핀이 노르보르넨인 방법.

요약

본 발명은 단량체의 총량을 기준으로 하여, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 이동일하거나 상이하며, 수소원자, C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼이고, 여러 일반식에서 동일한 라디칼이 상이한 의미를 가질 수 있는 하나 이상의 단량체 0.1 내지 99.9중량%, n이 2내지 10인 일반식(V)의 사이클로올레핀 0 내지 99.9중량% 및 R^9, R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 동일하거나 상이하며, 수소원자, C_1-C_8 알킬 라디칼인 하나 이상의 일반식(VI)의 비환식 1-올레핀 0.1 내지 99.9중량%를, 전이금속 성분으로서 메탈로센 및 선형의 일반식(VII) 및/또는 환형의 일반식(VIII)의 알루미녹산으로 이루어진 촉매의 존재하에, -78 내지 150℃의 온도 및 0.5 내지 64bar의 압력에서, 용액, 현탁액, 액체 사이클로올레핀 단량체 또는 사이클로올레핀 단량체 혼합물, 또는 기체상속에서 중합시켜 용융점도가 낮은 사이클로올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다. 일반식(VII) 및 (VIII)에서, R^{13}은 C_1-C_6 알킬 그룹 또는 페닐 또는 벤질이고 n은 2 내지 50의 수이다. 중합을 M^1이 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀 또는 탄탈륨이고, R^{14} 및 R^{15}는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 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 그룹이며, m은 중심 금속 원자 M^1의 원자가에 따라 1 또는 2일 수 있는 하나 이상의 일반식(IX)의 화합물인 전이금속 성분인 촉매의 존재하에 수행한다. R^{18}은 $=BR^{19}$, $-AlR^{19}$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, $=SO_2$, $=NR^{19}$, =CO, $=PR^{19}$ 또는 $=P(O)R^{19}$ (여기서, R^{19}, R^{20} 및 R^{21}은 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} 아릴그룹, C_1-C_{10} 알콕시 그룹, C_2-C_{10} 알케닐 그룹, C_7-C_{40} 아릴알킬 그룹, C_8-C_{40} 아릴 알케닐 그룹 또는 C_7-C_{40} 알킬아릴 그룹이거나, R^{19} 와 R^{20} 또는 R^{19}와 R^{21}은 이들과 결합되는 원자와 함께 환을 형성한다)이며, M^2가 규소, 게르마늄 또는 주석이고, R^{16} 및 R^{17}은 상이하며 중심 금속 원자 M^1과 함께 샌드위치 구조를 형성할 수 있는 일핵 또는 다핵의 탄화수소 라디칼이다. 일반식(IX)의 메탈로센은 리간드 R^{16} 및 R^{17}과 이들이 결합되는 중심 금속 원자 M^1에 의해 형성되는 부분이 Cs-대칭 구조를 나타낸다.