

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08F 4/00	(45) 공고일자 1999년06월 15일	(11) 등록번호 10-0196614
(21) 출원번호 10-1990-0016065	(24) 등록일자 1999년02월 22일	(65) 공개번호 특1991-0007972
(22) 출원일자 1990년10월 10일	(43) 공개일자 1991년05월 30일	
(30) 우선권주장 7419057 1989년10월 10일 미국(US)		
(73) 특허권자 피나 테크놀러지, 인코포레이티드	치어즈 엠. 노우드	
(72) 발명자 미국 텍사스주 75221 달라스 피. 오. 박스 410 존웬	미합중국 텍사스 77058 휴스턴 켄트우드 애비뉴 16615 마이클제이. 엘더	
(74) 대리인 이병호, 최달용	미합중국 텍사스 77546 후렌즈우드 스톤릿지 706	

심사관 : 백영란

(54) 루이스산과 알루미늄 알킬을 함유하는 메탈로센 촉매

요약

본 발명은 중성 메탈로센 화합물, 알루미늄 알킬 및 루이스산을 함유하는 촉매 시스템을 제공한다. 루이스산은 중성 메탈로센 화합물을 이온화하여 양이온성 메탈로센 촉매를 형성시키기에 충분한 산도이어야 한다. 루이스산의 리간드는 메탈로센 양이온과 반응해서는 안된다. 전이 금속에 연결된 두 개의 사이클로펜타디에닐 환을 갖는 모든 메탈로센 촉매 화합물은 본 발명에 유용하다.

본 발명의 올레핀의 중합화에 촉매 시스템을 사용하는 방법을 제공한다. 메탈로센을 루이스산과 접촉시킨다. 알루미늄 알킬을 올레핀과 접촉시킨다. 두 혼합물을 중합화 조건하에서 서로 접촉시킨다.

명세서

[발명의 명칭]

루이스산과 알루미늄 알킬을 함유하는 메탈로센 촉매

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 일반적으로 개선된 촉매 시스템 및 이를 사용하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 메탈로센 화합물과 루이스산 및 알루미늄 알킬을 함유하는 촉매 시스템, 및 올레핀, 주로 프로필렌의 중합 반응을 위해 개선된 촉매 시스템을 사용하는 방법에 관한 것이다.

올레핀 중합 반응용 촉매로서 메탈로센 화합물을 사용하는 것은 공지되어 있다. 독일연방공화국 특허원 제2,608,863호에는 비스(사이클로펜타디에닐)티타늄 디알킬, 알루미늄 트리알킬 및 몰로 이루어진 에틸렌 중합 반응용 촉매 시스템이 기술되어 있다. 독일연방공화국 특허원 제2,608,933호에는 일반식(사이클로펜타디에닐)<sub>n</sub>ZrY<sub>4-n</sub>의 지르코늄 메탈로센[여기서, Y는 R<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>AlR<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AlR<sub>2</sub> 및 CH<sub>2</sub>CH(AlR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (여기서, R은 알킬 또는 금속성 알킬이다)이고, n은 1내지 4의 수이다]으로 이루어진 에틸렌 중합 반응용 촉매 시스템이 기술되어 있으며, 이러한 메탈로센 촉매는 알루미늄 트리알킬 공촉매 및 몰과 함께 배합물로 사용된다.

에틸렌과 다른 α-올레핀의 공중합 반응에 촉매로서 메탈로센을 사용하는 것도 또한 본 분야에 공지되어 있다. 미합중국 특허 제4,542,199호[카민스키(Kaminsky)등에게 하여]에는 올레핀의 중합 방법, 특히 폴리에틸렌, 및 폴리에틸렌과 다른 α-올레핀의 공중합체의 제조방법이 기술되어 있다. 기술된 촉매 시스템에는 일반식(사이클로펜타디에닐)<sub>2</sub>MeRHaI의 촉매(여기서, R은 할로겐, 사이클로 펜타디에닐 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 라디칼이며, Me는 전이 금속, 특히 지르코늄이고, HaI은 할로겐, 특히 염소이다)가 포함된다. 또한, 이러한 촉매 시스템에는 일반식 Al<sub>2</sub>OR<sub>4</sub>(Al(R)-O)<sub>n</sub>(선형 분자의 경우) 및/또는 (Al(R)-O)<sub>n+2</sub>(환형 분자의 경우)의 알루미늄 산(여기서, n은 4내지 20의 수이며, R은 메틸 또는 에틸 라디칼이다)이 포함된다. 유사한 촉매 시스템이 미합중국 특허 제4,404,344호에 기술되어 있다.

미합중국 특허 제4,530,914호에는 에틸렌을 분자량 분포가 넓은 폴리에틸렌, 특히 이형 또는 다형 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌으로 중합시키는 촉매 시스템이 기술되어 있다. 이 촉매 시스템은 2개 이상의 상이한 메탈로센 및 알루미늄 산으로 이루어져 있다. 상기 특허 문헌에는 2개의 사이클로펜타디에닐 환 사이에 이환들을 입체 고정시키는 역할을 하는 브릿지를 가질 수 있는 메탈로센이 기술되어 있다.

유럽 특허 공보 제0185918호에는 올레핀 중합 반응용 입체고정 키랄 지르코늄 메탈로센 촉매가 기술되어 있다. 이 문헌에는 지르코늄 대신에 하프늄을 사용하여 유용한 중합체 생성물을 제조할 수 있다는 것이

예시되어 있지 않다. 사이클로펜타디에닐 그룹 사이의 브릿지는 탄소수 1내지 4의 선형 탄화수소 또는 탄소수 3내지 6의 환형 탄화수소의 것으로 기술되어 있다.

올레핀은 주로 지글러-나타 촉매(Ziegler-Natta)에 의해 중합된다. 지글러-나타 촉매의 한가지 부류는 공촉매로서 메틸알루미늄옥산(MAO)를 갖는 4족 메탈로센 화합물이다. 티타늄 또는 지르코늄 메탈로센 촉매 및 알루미늄 산화물 공촉매를 사용하여 아이소택틱 폴리프로필렌을 제조하는 시스템은 문헌[참조: Mechanisms of Stereochemical Control in propylene Polymerization with Soluble Group 4B Metallocene/Methylalumoxane Catalysts, J. Am. Chem. Soc., Vol. 106, pp6355-64, 1984]에 기술되어 있다. 이 문헌은 에틸렌-브릿지 인데닐 유도체의 라세미체성 에난티오머로부터 유도된 키랄 촉매가 광학적 대치-부위 입체화학적 조절모델에 의해 예상되는 통상적인 구조에 의해 아이소택틱 폴리프로필렌을 형성함을 보여준다. 그러나, 에틸렌-브릿지 티타늄 인데닐 부분입체이성체 및 키랄 지르코노센 유도체의 메소-아키랄 형태는 순수한 아택틱 구조를 갖는 폴리프로필렌을 형성시킨다.

MAO는 메탈로센을 활성화시켜  $\alpha$ -올레핀의 중합 반응을 촉진시킬 수 있도록 한다. 알루미늄의 다른 유기 금속 화합물, 예를 들면, 트리메틸알루미늄(TMA) 또는 디메틸알루미늄 할라이드는 그 자체로서는 중합 반응을 촉진시키지 않는 것으로 알려져 있다. 알루미늄 알킬 및 디메틸알루미늄 할라이드는 단독으로는 활성공촉매가 아니다.

TMA와 디메틸알루미늄 플루오라이드(DMF)의 배합물은 MAO 대신에 공촉매로서 효과적인 것으로 나타났다. DMF는 루이스산이다. 이와 같은 배합물은 하기 문헌에 기술되어 있다[참조: Isotactic Polymerization of Propene: Homogeneous Catalysts Based on Group 4 Metallocenes without Methylalumoxane, A. Zambelli, P. Longo and A. Grassi, Macromolecules, Vol. 22, p. 2186-2189, 1989]. TMA/DMF 및 MAO에 의해 제조된 중합체의 입체화학적 구조는 매우 유사하다. 그러나, TMA/DMF 혼합물의 경우에 수득된 중합 반응 수율은 사실상 MAO의 경우에 수득된 것보다 낮다.

또한, 메탈로센 화합물은 염화마그네슘과 함께 에틸렌을 중합시키는데 유효한 비스(사이클로펜타디에닐) 톨륨 디메틸을 함유하는 촉매 시스템을 형성시키는 것으로 보고되어 있다. 이와 같은 배합물은 하기 문헌에 기술되어 있다[참조:  $[(CH_3)_5C_5]_2Th(CH_3)_2$  Surface Chemistry and Catalysis. Direct NMR Spectroscopic Observation of Surface Alkylation and Ethylene Insertion/Polymerization on  $MgCl_2$ , D. Heddin and T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., Vol. 110, no. 5, 1988]. 메틸 그룹이 사이클로펜타디에닐 화합물로부터 추출되어 양이온이 형성된다. 메틸 그룹은 마그네슘과 배위 결합하여 마그네슘 음이온을 형성시킨다. 염화마그네슘은 루이스산이다.

메탈로센 촉매는 메틸알루미늄옥산과 같은 스케빈저의 부재하에서 독에 민감하다. 중합 반응은 고농도의 양이온을 필요로 하며, 종종 무제어 반응으로 종결되거나 중합체를 전혀 생성시키지 않는다.

본 발명에 따라서, 메탈로센 화합물과 루이스산 및 알루미늄 알킬을 함유하는 촉매 시스템, 및 개선된 촉매 시스템을 사용하여 올레핀을 중합시키는 방법이 제공된다.  $\alpha$ -올레핀의 중합 반응에 의해 제조되는 단독 중합체 또는 공중합체가 본 발명에 따라서 제조될 수 있다. 중합체 쇄의 신장은 루이스산 및 알루미늄 알킬과 접촉된 메탈로센 화합물의 중성 알킬 유도체의 존재하에 수행된다. 전이 금속에 배위 결합된 2개의 사이클로펜타디에닐 환을 갖는 메탈로센 촉매 화합물이라면 어떤 것도 본 발명에 유용하다.

메탈로센 촉매를 루이스산과 접촉시키고, 알루미늄 알킬은 올레핀과 접촉시킨다. 이 두가지 혼합물을 중합반응 조건하에 서로 접촉시킨다.

본 발명은 메탈로센 촉매, 루이스산 및 알루미늄 알킬을 함유하는 촉매 시스템 및 올레핀의 중합을 위해 상기 촉매 시스템을 사용하는 방법에 관한 것이다.

메탈로센 촉매는 하기 일반식을 갖는다:

### 화학식 1



상기식에서, Cp는 각각 동일하거나 상이하고, 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 그룹이고, M은 제III족, 제IV족, 제V족 또는 제VI족의 금속이며, R은 각각 동일하거나 상이하고, 수소화물, 할로겐, 아마드 또는 하이드로카빌 라디칼인데, 단 적어도 하나는 수소화물이며, p는 1내지 4이다.

M은 바람직하게는 제IV족 금속(예: 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄)이며, 가장 바람직하게는 지르코늄이다. R은 바람직하게는 탄소수 20이하의 알킬, 아릴, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴알킬이다. R은 가장 바람직하게는 탄소수 6이하의 알킬 또는 알콕시이거나 탄소수 10이하의 아릴이다. 메탈로센의 중성 유도체는 바람직하게는 에틸렌 비스(테트라하이드로인데닐) 지르코늄 디메틸 또는 에틸렌 비스(인데닐) 지르코늄 디메틸이며, 가장 바람직하게는 에틸렌 비스(인데닐) 지르코늄 디메틸이다.

본 발명에 유용한 루이스산은 전자쌍을 받아들일 수 있고 산도가 충분하여 중성 메탈로센을 이온화시켜 양이온성 메탈로센 촉매를 형성하는 물질이다. 또한, 루이스산의 리간드는 메탈로센 양이온과 반응할 수 없다. 바람직하게는, 루이스산은 붕소를 함유하거나 염화마그네슘( $MgCl_2$ )이다. 가장 바람직하게는, 루이스산은 트리스(펜타플루오로페닐)붕소이다.

알루미늄 알킬은 일반식  $AlR_3$ 을 가지고, 이때 R은 각각 동일하거나 상이하며, 할로겐, 산소, 수소화물, 알킬, 알콕시 또는 아릴이고, 적어도 하나의 R은 알킬이다. 바람직하게는, 알루미늄 알킬은 트리메틸알루미늄(TMA) 또는 트리에틸알루미늄(TEA1)이다. 가장 바람직하게는, 알루미늄 트리에틸알루미늄이다.

본 발명의 수행시, 알루미늄 알킬은 올레핀과 혼합된다. 루이스산은 비극성 용매에 용해되거나 슬러리화된다. 중성 메탈로센 촉매는 동일한 용매에 별도로 용해된다. 루이스산 혼합물과 촉매 혼합물을 합한다. 이러한 혼합물을 올레핀과 알루미늄 알킬의 혼합물과 접촉되도록 가한다. 메탈로센:루이스산:알루미늄 알킬의 몰비는 0.01:1:0.1내지 5:1:350이며, 바람직하게는 0.5:1:0.5내지 4:1:25이고, 가장 바람직하게는 비극성 용매에 용해된 루이스산의 경우 0.02:1:10이고, 비극성 용매중에 슬러리를 형성하는 루이스산의 경우는 0.01:1:10이다.

올레핀의 중합 반응은 올레핀과 메탈로센 촉매와의 중합 반응을 위해 공지된 방법[예: 벌크(bulk), 슬러리 또는 가스상 중합화]중 어느 하나에 의해 수행한다. 폴리프로필렌의 경우, 중합 온도는  $-80^{\circ}C$  내지  $150^{\circ}C$ , 바람직하게는  $25^{\circ}C$  내지  $90^{\circ}C$  및 가장 바람직하게는  $50^{\circ}C$  내지  $80^{\circ}C$ 이다.

하기 촉매 시스템을 알루미늄 알킬의 첨가하에 및 첨가 없이 평가하고 루이스산의 첨가하에 및 첨가 없이 평가하였다.

1.  $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2/F15/TEA1(TMA)$
2.  $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2/MgCl_2/TEA1$
3.  $Et(Ind)_2ZrMe_2/F-15/TEA1$
4.  $Et(Ind)_2ZrMe_2/MgCl_2/TEA1$

$Et(Ind)_2ZrMe_2$ 는 에틸렌비스(인덴일)지르코늄 디메틸이며,  $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 는 이소프로필리덴(사이클로펜타디엔일-1-플루오레닐)지르코늄 디메틸이고, F15는 트리스(펜타플루오로페닐)붕소이다.

알루미늄 알킬 및 루이스산의 배합물은 재생가능하고, 조절 가능하며 효율이 높은 중합 반응을 위해 필요한 것으로 밝혀졌다.

상기한 기술은 본 발명을 일반적으로 설명하는 것으로, 하기 실시예는 본 발명의 특별한 양태로서 및 이의 수행 및 장점을 기술하기 위해 제시되었다. 당해 실시예는 설명을 위해 제시되며, 어떤 방법으로도 명세서 또는 특허청구의 범위를 제한하고자 하는 것이 아님을 이해해야 한다.

그룹 1:

[실시예 1]

트리에틸알루미늄(TEA1) 0.16mmol을 톨루엔 5ml에 용해시켜 5psig의 질소하에 2ℓ들이 지퍼클레이브(Zipperclave) 반응기에 가한다. 반응기 온도를  $70^{\circ}C$ 로 설정하고, 프로필렌 1ℓ를 반응기에 펌핑하여 도입한다. 혼합물을 1200rpm으로 10분 동안 교반한다.

$iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$  35mg을 톨루엔 10ml에 용해시킨다. 촉매를 각각의 말단에 볼(ball) 밸브가 장착된 40ml들이 스테인레스 스틸 bombs에 가한다. 프로필렌 400ml를 bombs를 통해 반응기에 펌핑시킨다. 반응기 온도를  $70^{\circ}C$ 로 유지시키고, 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 중합 단계 마지막에, 반응기를 냉각시키고 반응하지 않은 프로필렌을 반응기로부터 방출시킨다. 반응 생성물은 없다. 결과가 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 2]

트리에틸알루미늄(TEA1) 0.33mmol을 톨루엔 5ml에 용해시켜 지퍼클레이브 반응기에 가한다. 반응기 온도를  $70^{\circ}C$ 로 설정시키고, 프로필렌 1.0ℓ를 반응기에 가한다. 혼합물을 1200rpm으로 15분 동안 교반한다.

트리스(펜타플루오로페닐)붕소 78.6mg을 톨루엔 5cc에 용해시켜 무색 용액을 형성한다.  $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$  60mg을 톨루엔 10cc에 용해시켜 황색 용액을 형성한다. 두 용액을 함께 혼합하여 적색 용액을 형성하고, 이를 실온에서 5분 동안 혼합한다.

촉매 혼합물을 50ml들이 스테인레스 스틸 bombs에 가한다. 프로필렌 200ml를 bombs를 통해 반응기에 펌핑 도입한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 반응기 온도를  $90^{\circ}C$ 로 증가시킨다. 반응되지 않은 프로필렌은 반응기로부터 방출시키고, 반응 생성물은 아세톤으로 세척하여 전공하에서 건조시킨다.

중합체의 용점 및 분자량을 분석한다. 용점은 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry: CDS)로부터 유도한다. 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석법을 사용하여 계산한다. 결과가 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 3]

트리에틸알루미늄(TEA1) 0.33mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 27mg 및  $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$  20mg을 사용하여 실시예 2의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 결과가 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 4]

트리에틸 알루미늄(TEAl) 0.16mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 46mg 및  $iPr(Cp-Flu)ZrMe_2$  15mg을 사용하여 실시예 2의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 결과가 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 5]

트리에틸 알루미늄(TEAl) 0.10mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 46mg 및  $iPr(Cp-Flu)ZrMe_2$  35mg을 사용하여 실시예 2의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 결과가 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 6]

트리에틸 알루미늄(TEAl) 0.16mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 46mg 및  $iPr(Cp-Flu)ZrMe_2$  35mg을 사용하여 실시예 2의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 결과가 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 7]

트리에틸 알루미늄(TEAl) 0.33mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 46mg 및  $iPr(Cp-Flu)ZrMe_2$  35mg을 사용하여 실시예 2의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 반응하지 않은 프로필렌을 반응기로부터 방출시킨다. 반응 생성물은 존재하지 않는다. 결과가 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 8]

트리에틸 알루미늄(TEAl) 0.16mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 46mg 및  $iPr(Cp-Flu)ZrMe_2$  35mg을 사용하여 실시예 2의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 결과가 표 1에 기재되어 있다.

그룹 2:

[실시예 9]

트리에틸 알루미늄(TEAl) 0.16mmol, 톨루엔 5ml에 용해시켜 5psig의 질소하에 2ℓ 들이 지퍼클레이브 반응기에 가한다.

반응기 온도를 60℃로 설정하고, 프로필렌 1ℓ 를 반응기에 펌핑 도입한다. 혼합물을 10분 동안 1200rpm으로 교반한다.

$MgCl_2$  86mg을 톨루엔 5cc에 슬러리화시킨다.  $iPr(Cp-Flu)ZrMe_2$  18mg을  $MgCl_2$  슬러리에 도입한다. 혼합물을 12시간 동안 교반하여 진한 자주색 현탁액을 수득한다.

축매 혼합물을 50ml들이 스테인레스 스틸 붐브에 가한다. 프로필렌 200ml를 붐브를 통해 반응기에 펌핑 도입한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 반응하지 않은 프로필렌을 반응기로부터 방출시키고, 반응 생성물을 묽은 HCl 메탄올 용액으로 세척한 다음 진공 오븐내에서 건조시킨다.

중합체의 용점과 분자량을 분석한다. 용점은 시차 열량계(DSC)로부터 유도된다. 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석법을 이용하여 계산한다. 결과는 표1에 기재되어 있다.

그룹 3:

[실시예 10]

프로필렌 1ℓ 를 지퍼클레이브 반응기에 가한다. 반응기 온도는 70℃로 설정된다. 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 8.6mg을 톨루엔 5cc에 용해시킨다.  $Et(Ind)_2ZrMe_2$  58mg을 톨루엔 18cc에 용해시킨다. 두 용액을 실온에서 5분 동안 함께 혼합한다.

축매 혼합물을 50ml 용적의 스테인레스 스틸 붐브에 가한다. 프로필렌 200ml를 붐브를 통해 반응기에 펌핑 도입한다. 반응기 온도는 70℃에서 유지시키고, 반응기의 내용물을 35분 동안 교반한다. 반응하지 않은 프로필렌을 반응기로부터 방출시킨다. 반응 생성물은 존재하지 않는다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 11]

트리에틸알루미늄(TEAl) 0.33mmol을 배워되지 않은 용매 5ml에 용해시키고, 지퍼클레이브 반응기에 가한다. 반응기의 설정점 온도는 70℃로 유지시키고, 프로필렌 1.0ℓ 를 반응기에 간한다. 혼합물을 10분 동안 1200rpm으로 교반한다.

트리스(펜타플루오로페닐)붕소 78.6mg을 톨루엔 5cc에 용해시켜 무색 용액을 형성시킨다.  $Et(Ind)_2ZrMe_2$  58mg을 톨루엔 10cc에 용해시켜 담황색 용액을 형성시킨다. 두 용액을 함께 혼합하여 투명한 담황색 용액을 형성시키고, 이를 실온에서 5분 동안 혼합한다.

축매 혼합물을 50ml들이 스테인레스 스틸 붐브에 가한다. 프로필렌 200ml를 붐브를 통해 반응기에 펌핑하여 도입한다. 반응기 온도를 95도 이상으로 상승시키고, 반응기의 내용물을 6분 동안 교반한다. 반응하지 않은 프로필렌을 반응기로부터 방출시키고, 반응 생성물을 아세톤으로 세척한 다음 진공하에서 건조시킨다.

폴리프로필렌 반응 생성물의 용점과 분자량을 분석한다. 용점은 시차 주사 열량계(DSC)로부터 유도된다. 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석법을 이용하여 계산한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

다.

[실시예 12]

TEAI 0.66mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 27mg 및 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 20mg을 사용하여 실시예 11의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 22분 동안 교반한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 13]

TEAI 0.33mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 2.5mg 및 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5mg을 사용하여 실시예 11의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 14]

TEAI 0.66mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 102mg 및 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5mg을 사용하여 실시예 11의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 15]

TEAI 0.66mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 154mg 및 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5mg을 사용하여 실시예 11의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 16]

TEAI 0.66mmol, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소 308mg 및 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 2.5mg을 사용하여 실시예 11의 방법을 반복한다. 반응기의 내용물을 30분 동안 교반한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

그룹 4:

[실시예 17]

영화마그네슘 352mg, Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 40mg, TEAI 0.66mmol 및 30분의 반응 시간을 사용하여 실시예 9의 방법을 반복한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 18]

영화마그네슘 352mg, Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 10mg, TEAI 0.66mmol 및 30분의 반응 시간을 사용하여 실시예 9의 방법을 반복한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 19]

영화마그네슘 124mg, Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> 40mg, TEAI 0.66mmol 및 30분의 반응 시간을 사용하여 실시예 9의 방법을 반복한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[표 1]

반응 실시예 번호	촉매 umol (mg)	루이스산 umol (mg)	알루미늄 알킬(mmol)	반응 시간 (분)	중합 온도(°C)	유점 수율	유점 (°C)	분자량 X 1000	분자량 분포
I	iPr(Flu)(Cp)ZrMe <sub>2</sub> 89.8(35)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 0	TEAI 0.16	30	70	0	-	-	-
II	153(60)	153(78.6)	0.33	30	70	123	-	57.6	1.9
III	51.2(20)	52.73(27)	0.33	30	70	7	110	64.3	2.0
VI	38.4(15)	89.8(46)	0.16	30	70	58	-	-	-
V	89.5(35)	89.8(46)	0.10	30	70	5	105	39	2.0
VI	89.5(35)	89.8(46)	0.16	30	70	168	105	61	1.9
VII	89.5(35)	89.8(46)	0.33	30	70	110	123	55	2.0
VIII	iPr(Flu)(Cp)ZrMe <sub>2</sub> 89.5(35)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 89.8(46)	TMA 0.16	30	70	167	-	-	-
IX	iPr(Flu)(Cp)ZrMe <sub>2</sub> 45(18)	MgCl <sub>2</sub> 900(86)	TEAI 0.66	30	60	6	131	57	2.0
X	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> 154(58)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 154(78.6)	TEAI 0	35	70	0	-	-	-
XI	154(58)	154(78.6)	0.33	6	70	117	113	15	4.2
XII	53(20)	53(27)	0.66	22	70	70	122	17.5	3.5
XIII	6.6(2.5)	6.6(2.5)	0.33	30	70	0	-	-	-
XIV	6.6(2.5)	200(102)	0.66	30	70	1	127	26	2.8
XV	6.6(2.5)	300(154)	0.66	30	70	90	130	20	5.1
XVI	6.6(2.5)	600(308)	0.66	30	70	33	129	25	3.7
XVII	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> 106(40)	MgCl <sub>2</sub> 3700(352)	TEAI 0.66	30	70	49	133	31	2.9
XVIII	27(10)	3700(352)	0.66	30	70	47	130	29	2.4
XIX	106(40)	1300(124)	0.66	30	70	8	130	30	2.0

F15 촉매 시스템의 경우, B:Zr 몰비를 1:1 이상으로 현저히 증가시킴으로써 보다 높은 효율이 획득되었다. 이는 보다 낮은 효율이 F15에 의한 불완전한 이온화에 부분적으로 기인함을 암시한다.

명백하게, 상기 교시에 비추어 본 발명의 각종 변형 및 수정이 가능하다. 따라서, 첨부된 특허청구의 범위내에서 본 발명은 본원에서 특정하게 기술된 바와 다르게 수행될 수 있음을 이해해야 한다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 일반식(I)의 중성 메탈로센 화합물, (b) 일반식(II)의 알루미늄 알킬 및 (c) 중성 메탈로센 화합물을 이온화시켜 양이온성 메탈로센 촉매를 형성시키기에 산도가 충분하고 리간드가 메탈로센 양이온과 반응하지 않는 루이스산을 포함하는 촉매 시스템.



상기식에서, Cp는 각각 동일하거나 상이하고 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐이며, M은 제III족, 제IV족, 제V족 또는 제VI족 금속이고, R은 일반식(I)에서는 각각 동일하거나 상이하고 수소화물, 할로겐, 아미드 또는 하이드로카빌 라디칼이며 하나 이상은 수소화물이고, 일반식(II)에서는 각각 동일하거나 상이하고 할로겐, 산소, 수소화물, 알킬, 알콕시 또는 아릴이며 하나 이상은 알킬이고, p는 1내지 4이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 일반식(I)의 화합물의 R이 탄소수 20이하의 알킬, 아릴, 알케닐, 알킬아릴 및 아릴알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하이드로카빌라디칼인 촉매.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 일반식(I)의 화합물의 R이 탄소수 6이하의 알킬 또는 알콕시이거나 탄소수 10이하의 아릴인 촉매.

**청구항 4**

제1항에 있어서, M이 티타늄, 지르코늄 및 hafnium으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 제IV족 금속인 촉매.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 메탈로센의 중성 메틸 유도체가 에틸렌 비스(인덴일)지르코늄 디메틸 및 이소프로필리덴(사이클로펜타디에닐-1-플루오레닐)지르코늄 디메틸로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 촉매.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 알루미늄 알킬이 트리에틸알루미늄 및 트리메틸알루미늄으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 촉매.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 알루미늄 알킬이 트리에틸알루미늄인 촉매.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 루이스산이 붕소를 함유하는 루이스산 및 염화마그네슘으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 촉매.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 루이스산이 트리스(펜타플루오로페닐)붕소인 촉매.

**청구항 10**

(a)루이스산을 일반식(I)의 중성 메탈로센 화합물과 혼합시키는 단계; (b)루이스산을 일반식(I)의 중성 메탈로센 화합물과 접촉시키는 단계; 및 (c)알루미늄 알킬을 첨가하는 단계를 포함하여, 촉매를 제조하는 방법.



상기식에서, Cp는 각각 동일하거나 상이하고 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐이며, M은 제III족, 제IV족, 제V족 또는 제VI족 금속이고, R은 각각 동일하거나 상이하고 수소화물, 할로겐, 아미드 또는 하이드로카빌 라디칼이며 하나 이상은 수소화물이며, p는 1내지 4이다.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 올레핀이 프로필렌인 방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서, R이 탄소수 20이하의 알킬, 아릴, 알케닐, 알킬아릴 및 아릴알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하이드로카빌 라디칼인 방법.

**청구항 13**

제10항에 있어서, M이 티타늄, 지르코늄 및 hafnium으로 이루어진 그룹 중에 선택된 제IV족 금속인 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, M이 지르코늄인 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 메탈로센의 중성 유도체가 에틸렌비스(인데닐)지르코늄 디메틸 및 이소프로필리덴(사이클로펜타디에닐-1-플루오레닐)지르코늄 디메틸로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

**청구항 16**

제10항에 있어서, 루이스산이 붕소를 함유하는 루이스산 및 염화마그네슘으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 루이스산이 트리스(펜타플루오로페닐)붕소인 방법.

**청구항 18**

(a)일반식(II)의 알루미늄 알킬을 올레핀과 혼합시키는 단계, (b)일반식(I)의 중성 메탈로센 화합물을, 중성 메탈로센 화합물을 이온화시켜 양이온성 메탈로센 촉매를 형성시키기에 산도가 충분하고 리간드가 메탈로센 양이온과 반응하지 않는 루이스산과 혼합시키는 단계 및 (c)메탈로센-루이스산 혼합물을 알루미늄 알킬-올레핀 혼합물과 혼합시키는 단계를 포함하여, 올레핀을 중합시키는 방법.



상기식에서, Cp는 각각 동일하거나 상이하고 사이클로펜타디에닐 또는 치환된 사이클로펜타디에닐이며, M은 제III족, 제IV족, 제V족 또는 제VI족 금속이고, R은 일반식(I)에서는 각각 동일하거나 상이하고 수소화물, 할로겐, 아마이드 또는 하이드로카빌 라디칼이며 하나 이상은 수소화물이고, 일반식(II)에서는 각각 동일하거나 상이하고 할로겐, 산소, 수소화물, 알킬, 알콕시 또는 아릴이며 하나 이상은 알킬이고, p는 1내지 4이다.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 일반식(I)의 화합물의 R이 탄소수 6이하의 알킬 또는 알콕시이거나 탄소수 10이하의 아릴인 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 메탈로센:루이스산:알루미늄 알킬의 몰 비가 0.01:1:0.1내지 5:1:350인 방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 메탈로센:루이스산:알루미늄 알킬의 몰 비가 0.5:1:0.5내지 4:1:25인 방법.

**청구항 22**

제21항에 있어서, 메탈로센:루이스산:알루미늄 알킬의 몰 비가 0.02:1:1인 방법.

**청구항 23**

제21항에 있어서, 메탈로센:루이스산:알루미늄 알킬의 몰 비가 0.01:1:1인 방법.

**청구항 24**

제16항에 있어서, 알루미늄 알킬이 트리에틸알루미늄 및 트리메틸알루미늄으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

**청구항 25**

제24항에 있어서, 알루미늄알킬이 트리에틸알루미늄인 방법.

**청구항 26**

제18항에 있어서, 루이스산이 붕소를 함유하는 루이스산 및 염화마그네슘으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

**청구항 27**

제26항에 있어서, 루이스산이 트리스(펜타플루오로페닐)붕소인 방법.