(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08F 4/60
C08F 10/00

(45) 공고일자 2003년06월18일
(11) 등록번호 10-0377078
(24) 등록일자 2003년03월10일

(21) 출원번호 10-1995-0030166
(22) 출원일자 1995년09월12일

(65) 공개번호 특1996-0010689
(43) 공개일자 1996년04월20일

(30) 우선권주장 08/305243 1994년09월13일 미국(US)

(73) 특허권자
휘립프스피트로오리암캄파니
미합중국 오크라호오마주 74004 바아틀즈빌시

(72) 발명자
멜빈브루스웰치
미합중국오크라호우마주74006바아틀즈빌시류이스드라이브4750

롤프엘기어츠
미합중국오크라호우마주74006바아틀즈빌시사우스이이스트바아로우드라이브4610

시리악제이팔락칼
미합중국오크라호우마주74006바아틀즈빌시도어체스터드라이브2501

테드엠펫티존
미합중국텍사스주75670마아샬시컨트리클럽드라이브101

(74) 대리인
차순영
차윤근

심사관 : 손창호

(54) 폴리올레핀생성방법

요약

브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센, 브릿징되지 않은 메탈로센, 및 적합한 보조 촉매로 구성되는 촉매 시스템 및 올레핀 중합체를 생산하기위한 상기 촉매 시스템의 사용. 또한 상기 방법에 의해 생성된 신규한 올레핀 중합체.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 올레핀의 중합에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 메틸로센 촉매 시스템을 사용한 올레핀의 중합에 관한 것이다. 보다 더 구체적으로, 본 발명은 광범위한 분자량 분포를 갖는 유용한 폴리올레핀을 생성하는데 적합

한 메탈로센 촉매 시스템 및 방법에 관한 것이다.
많은 메탈로센 촉매 시스템의 고유한 특성 중 하나는 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 생성하는 경향이 있다는 것이다. 좁은 분자량 분포가 몇몇 적용에서는 잇점을 갖고 있지만, 다른 적용의 경우에는 종종 보다 넓은 분자량분포를 갖는 폴리올레핀 생성물을 필요로 한다. 예를 들면, 좁은 분자량 분포 중합체는 종종 사출 성형, 및 가능하다면 섬유의 생산, 열성형, 송풍 성형과 같은 다른 적용에 적합하고, 포움 또는 필름의 생산은 종종 보다 넓은 분자량 분포를 갖는 중합체를 사용하면 보다 잘 수행되는 것으로 밝혀졌다.
과거에 넓은 분자량 분포를 갖는 중합체를 생산하기 위해 메탈로센 혼합물의 사용을 제안한 몇몇 특허가 있었다. 상기 특허의 예는 미합중국 특허 제 4,530,914 호 및 제 4,937,299 호를 포함한다. 상기 두 특허는 적어도 광범위한 메탈로센의 혼합물이 넓은 분자량 분포를 초래하는데 사용될 수 있음을 제안하지만, 상기 특허내 모든 실시예는 브릿징되지 않은 메탈로센의 사용을 포함한다. 출원인의 최근 연구는 많은 브릿징되지 않은 메탈로센이 특히 수소의 존재에 민감한 것을 나타냈다. 따라서, 브릿징되지 않은 메탈로센의 몇몇 조합이 수소 존재 하에 사용될 때 넓은 분자량 분포를 초래하는 동시에, 많은 적용에 적합하지 않은 낮은 분자량을 갖는 중합체를 생산한다.
본 발명은 광범위한 수소 수준을 사용하는 중합을 포함하는, 광범위한 중합 조건에서 넓은 분자량 분포를 제공할 수 있는 혼합된 메탈로센 촉매시스템을 제공한다. 특히 바람직한 실시양태는 8 이상, 보다 더욱 바람직하게 30 이상의 분자량 분포를 갖는 중합체 생성물을 생산한다.
본 발명은 또한 공단량체 병합이 주로 분자량 분포의 고분자량 말단에서 병합되는 독특한 공중합체를 생산할 수 있는 촉매 시스템을 제공한다.
본 발명은 부가로 높은 내환경응력균열성을 갖는 넓은 분자량 분포의 에틸렌 공중합체를 제공할 수 있는 촉매 시스템을 제공한다.
본 발명에 따르면, 올레핀 또는 올레핀의 혼합물로부터 넓은 분자량 분포를 갖는, 즉 M_w/M_n 이 3 이상인 폴리올레핀을 제조하는데 적합한 촉매 시스템이 제공된다. 본 발명의 촉매 시스템은 (1) 제 1 메탈로센은 플루오레닐 기를 함유한 브릿징된 메탈로센이고, 제 2 메탈로센은 브릿징되지 않은 메탈로센인 사실을 특징으로 하고 제 1 메탈로센이 유일한 메탈로센으로 사용된다면 같은 중합 조건하에서 제 2 메탈로센이 유일한 메탈로센으로 사용되는 경우 생산하는 것보다 높은 분자량을 생산한다는 것을 특징으로 하는 적어도 제 1 및 제 2 다른 메탈로센 및 (2) 메탈로센에 적합한 보조 촉매로 구성된다. 바람직하게, 촉매 시스템의 메탈로센은 단지 제 1 및 제 2 메탈로센으로 구성된다.
적합한 중합 조건하에 하나 이상의 올레핀을 본 발명의 촉매 시스템과 접촉시키는 것으로 구성되는 폴리올레핀 생산 방법, 및 본 발명의 촉매 시스템을 사용하여 올레핀을 중합함으로써 생산된 중합체가 또한 제공된다.
본원에 사용된 용어 '브릿징된 메탈로센'은 두개의 시클로펜타디에닐-유형 기가 브릿징 구조에 의해 연결된 메탈로센을 말한다. 시클로펜타디에닐-유형 기는 시클로펜타디에닐, 플루오레닐, 인데닐, 테트라히드로인데닐, 벤조플루오레닐, 옥타히드로플루오레닐, 및 상기의 치환 변형체와 같은 시클로펜타디에닐 구조를 함유한 유기 기를 말한다. 본 발명에 사용된 브릿징된 메탈로센은 플루오레닐-함유 메탈로센이다. 특별히 지시가 없다면, 브릿지에 대한 플루오레닐의 결합은 플루오레닐 상 9 위치에 의한다. 상기 플루오레닐-함유 메탈로센은 일반식 (Z)-R'-(Z')MeQ_k 의 화합물을 포함하며 (식에서 R'은 Z및 Z'을 연결하는 유기 기이고, Z은 치환 또는 비치환 플루오레닐 라디칼이고, Z'은 치환 또는 비치환 플루오레닐 라디칼, 치환 또는 비치환 인데닐 라디칼, 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐 라디칼, 테트라히드로인데닐 라디칼, 또는 옥타히드로플루오레닐 라디칼이다. Z 및 Z' 상치환체는 일반적으로 메탈로센이 원하는 활성을 갖는 것을 방해하지 않는 임의의 치환체 로부터 선택될 수 있다. Me는 주기율 표의 IVB, VB, 또는 VIB 족 원소로부터 선택된 전이 금속이다. 각각의 Q는 같거나 다를 수 있고 수소, 할로겐, C_{1-20} 히드로카르빌 기, C_{1-20} 알콕시 기, 두개 이하의 C_{1-20} 히드로카르빌 기로 치환될 수 있거나 또는 될 수 없는 아미노 기, C_{1-20} 인-함유 히드로카르빌 기, 및 C_{1-20} 규소-함유 히드로카르빌 기, 및 C_{1-20} 알루미늄-함유 히드로카르빌 기로 구성된 1가 기로부터 선택될 수 있다. 보다 바람직한 실시양태에서 Z 및 Z' 모두는 Me에 결합된다. 상기는 종종 샌드위치 결합으로 불린다.
브릿징 기의 몇몇 예는 히드로 알킬렌 라디칼, 2가 디히드로카르빌 게르마늄 라디칼, 2가 디히드로카르빌 실릴 라디칼, 2가 히드로카르빌 포스핀 라디칼, 2가 히드로카르빌 아민 라디칼, 및 2가 디히드로카르빌 주석 라디칼을 포함한다. 아직도 보다 많은 예가 미합중국 특허 제 5,087,677호 5열, 10-45행에 제공되어 있다. 또 다른 예는 미합중국 특허 제 4,975,403호 4열, 15-26행 및 미합중국 특허 제 5,132,381호 2열, 41-65행에 공개되어 있다.
다수의 상기 브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센의 예 및 상기를 제조하는 방법이 유럽 특허 공개 제 524,624호에 공개되어 있다. Me가 지르코늄이고 각각의 Q가 염소인 샌드위치 결합되고 브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센의 몇몇 구체적인 예는 하기를 포함한다:
1) 1-(플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
2) 1-(플루오레닐)-1-(인데닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
3) 1-(2,7-디-t-부틸플루오레닐)-1,1-(디메틸)-1-(시를로펜타디에닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
4) 1-(2,7-디-디브로모플루오레닐)-1,1-(디메틸)-1-(시클로펜타디에닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
5) 1-(2,7-디-메틸플루오레닐)-1,1-(디메틸)-1-(시클로펜타디에닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
6) 1-(2,7-디-페닐플루오레닐)-1,1-(디메틸)-1-(시클로펜타디에닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
7) 1-(2,7-디페닐플루오레닐)-1,1-(디페닐)-1-(시클로펜타디에닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
8) 5-(플루오레닐)-5-(시클로펜타디에닐)-1-헥센 지르코늄 디클로라이드.
9) 1-(2,7-디-t-부틸플루오레닐)-1,1-(디페닐)-1-(시클로펜타디에닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
10) 1-(플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1-(n-부틸)-1-(메틸) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
11) 1-(2,7-디클로로플루오레닐)-1,1-(디페닐)-1-(시클로펜타디에닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
12) 1-(플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐) 시클로펜탄 지르코늄 디클로라이드,

13) 1-(플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1-(3-시클로헥세닐) 메탄 지르코 늄 디클로라이드,
14) 1-(플루오레닐)-1-(2-알릴시클로펜타디에닐)-1,1-(디메틸) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
15) 1-(2,7-디-메틸비닐플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1,1-(디메틸) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
16) 1-(플루오레닐)-1-(2-트리메틸실리시클로펜타디에닐)-1,1-(디메틸) 메탄 지르코늄 디클로라이드.
17) 1-(플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1-(파라-메톡시페닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
18) 비스(1-메틸플루오레닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
19) 1-(플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1-(페닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
20) 7-(플루오레닐)-2-(시클로펜타디에닐)(아다만틸) 지르코늄 디클로라이드,
21) 1-(2,7-디-메시틸플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1,1-(디메틸) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
22) 1-(2-페닐플루오레닐)-1,1-(디메틸)-1-(시클로펜타디에닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
23) 1-(2,7-디메톡시플루오레닐)-1,1-(디페닐)-1-(시클로펜타디에닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
24) 1-(2,7-디메시틸플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐) 시클로펜탄 지르코늄 디클로라이드,
35) 1-(2,7-디페닐플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1-(페닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
26) 1-(3,4-디메틸플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1-(페닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
27) 1-(플루오레닐)-2-(인데닐) 에탄 지르코늄 디클로라이드, (1-(플루오레닐)-2-(인데닐) 에틸렌 지르코늄 디클로라이드로도 알려짐),
28) 1-(4-메틸플루오레닐)-2-(1-메틸플루오레닐) 에탄 지르코늄 디클로라이드,
29) 1-(플루오레닐)-2-(시클로펜타디에닐) 에탄 지르코늄 디클로라이드,
30) 1-(플루오레닐)-3-(시클로펜타디에닐) 프로판 지르코늄 디클로라이드,
31) 1-(플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1,1-(디페닐) 게르마닐 지르코늄 디클로라이드,
32) 1-(플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1,1-(디메틸) 실릴렌 지르코늄 디클로라이드,
33) 1,1-비스(플루오레닐)-1,1-(디메틸) 실릴렌 지르코늄 디클로라이드(때때로 비스(플루오레닐) 디메틸 실릴 지르코늄 디클로라이드 또는 비스(플루오레닐) (디메틸) 실란 지르코늄 디클로라이드로도 불림),
34) 1-(플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1-(메틸) 알루미늄 지르코늄 디클 로라이드,
35) 비스(1-메틸플루오레닐) (디메틸) 주석 지르코늄 디클로라이드,
36) 비스(1-메틸플루오레닐) (디페닐) 주석 지르코늄 디클로라이드,
37) 비스(1-메틸플루오레닐) (디메틸) 실릴렌 지르코늄 디클로라이드,
3S) 1,2-디(3,4-벤조플루오레닐) 에탄 지르코늄 디클로라이드, 및
39) 1-(3,4-벤조플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1,1-(디메틸) 메탄 지르코늄 디클로라이드.

브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센의 다른 예는 유럽 특허 공개 제 574,258호에 공개된 것을 포함한다. 또 다른 브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센은 공개된 캐나다 특허 출원 제 2,069,602호의 일반식 Ia의 플루오레닐-함유 메탈로센 및 미합중국 특허 제 5,281,679호에 공개된 것을 포함한다. 또 다른 예는 미합중국 특허 제 5,324,800호, 4열, 23-25행에 공개된 일반식의 화합물과 유사한 화합물을 포함하는데, 상기에서 메탈로센은 하나 이상의 ($C_5R'_m$)이 플루오레닐-함유 라디칼이라는 것이 다르다. 용어 '브릿징된 메탈로센'은 또한 유럽 특허 공개 제 586,167호에 공개된 유형의 절차를 사용하여 중합가능한 불포화를 갖는 브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센으로부터 생산된 메탈로센-함유 중합체를 포함한다. 특히 바람직한 메탈로센 -함유 중합체는 5-(플루오레닐)-5-(시클로펜타디에닐)-1-헥센 지르코늄 디클로라이드와 에틸렌을 예비 중합시켜 생산한 중합체이다. 중합 가능한 불포화를 갖는 브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센을 에틸렌과 같은 부가의 공단량체의 존재하에 또는 부재 하에 중합가능한 불포화를 갖는 브릿징되지 않은 메탈로센과 공중합함으로써 생산된 메탈로센-함유 중합체로 구성된 촉매 시스템을 사용하는 것이 또한 본 발명의 범위 내에 포함된다.

본원에 사용된 용어 '브릿징되지 않은 메탈로센'은 브릿징 구조에 의해 서로 연결된 두개 시클로펜타디에닐-유형 라디칼을 갖지 않는 메탈로센을 말한다. 메탈로센의 전이 금속에 의한 두 시클로펜타디에닐 라디칼의 결합은 본원에서 브릿징 구조로 보지 않는다. 상기 메탈로센을 생산하는 다양한 기술이 개발되었다. 앞서 언급한 미합중국 특허 제 5,324,800호, 미합중국 특허 제 5,281,679호, 및 유럽 공개 특허 제 524,624호에 예가 공개되어 있다.

브릿징되지 않은 지르코늄 할라이드 메탈로센이 나타내는 몇몇 구체적인 예는 하기를 포함한다:
1) (플루오레닐) (시클로팬타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
2) 비스(n-부틸 시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
3) (9-메틸플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
4) (1-프로프-2-에닐 인데닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
5) (인데닐) (펜타메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
6) (플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
7) (플루오레닐) (펜타메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
8) 비스(t-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
9) 비스(이소-펜틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
10) 비스(이소프로필시클로팬타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
11) 비스(3,4-벤조플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드,
12) (3,4-벤조플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
13) (2,3:6,7-디벤조플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
14) (2,7-디메틸플루오레닐) (펜타메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,

15) (2,7-디-t-부틸플루오레닐) (펜타메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
16) 비스(1-메틸플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드,
17) 비스(메틸시클로펜타디에닐) (2,7-디메틸플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드,
18) (9-페닐플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
19) (9-시클로헥실플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
20) (9-이소프로필플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
21) 비스(프로프-2-에닐 플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드,
22) (9-(3-시클로펜트-1-에닐) 플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드,
23) 비스(1-부트-3-에닐 인데닐) 지르코늄 디클로라이드,
24) 비스(9-헥스-5-에닐 플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드, 및
25) (9-t-부틸플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드.

몇몇 최근 바람직한 구체적인 브릿징된 및 브릿징되지 않은 메탈로센의 조합은 하기를 포함한다.

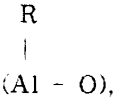
1) (9-메틸플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 + 비스(9-플루오레닐) 디메틸 실릴 지르코늄 디클로라이드.
2) 비스(n-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 + 1,2-비스(9-플루오레닐) 애탄 지르코늄 디클로라이드,
3) 비스(n-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 + 비스(9-플루오레닐) 디메틸 실릴 지르코늄 디클로라이드,
4) (시클로펜타디에닐) (플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드 + 비스(9-플루오레닐) 디메틸 실릴 지르코늄 디클로라이드,
5) (시클로펜타디에닐) (플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드 + 1-(시클로펜타디에닐)-1-(9-플루오레닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드,
6) (시클로펜타디에닐) (플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드 + 1-(인데닐)-2-(9-플루오레닐) 에탄 지르코늄 디클로라이드,
7) (9-메틸플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 + 1-(시클로펜타디에닐)-1-(9-플루오레닐) 메탄 지르코늄 디클로라이드.
8) (9-메틸플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 + 1-(2,7-디페닐플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1,1-디페닐메탄 지르코늄 디클로라이드,
9) (시클로펜타디에닐) (플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드 + 1-(2,7-디페닐플루오레닐)-1-(시클로펜타디에닐)-1,1-(디페닐)(메탄) 지르코늄 디클로라이드,
10) (9-메틸플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 + 비스(9-플루오레닐) (디페닐) 실릴 지르코늄 디클로라이드,
11) 비스(n-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 + 1-(인데닐)-2-(9-플루오레닐) 에탄 지르코늄 디클로라이드, 및
12) (시클로펜타디에닐) (플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드 + 1-(인데닐)-2-(9-플루오레닐) 에탄 지르코늄 디클로라이드.

브릿징되지 않은 메탈로센 대 브릿징된 메탈로센의 몰비는 구체적인 원하는 결과 및 사용되는 구체적인 중합 조건에 따라 광범위하게 변할 수 있다. 대표적으로, 브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센 대 브릿징되지 않은 메탈로센의 몰비는 약 1000/1 - 약 1/1000 또는 보다 대표적으로 99/1 - 1/99의 범위 내일 것이다. 대표적으로 브릿징된 메탈로센 및 브릿징되지 않은 메탈로센의 몰비는 촉매의 상대적인 활성을 고려하고 각 메탈로센에 의해 제공되는 원하는 기여의 점도를 결정하여 걱정한다. 특히 바람직한 실시양태에서, 브릿징된 메탈로센 및 브릿징되지 않은 메탈로센은 다른 메탈로센 없이 사용했을 때 같은 중합 조건하에서 둘 중 하나가 초래하는 것 보다 넓은 분자량 분포를 초래하는 것을 선택한다. 또한,다른 바람직한 실시양태에서, 브릿징된 메탈로센 및 브릿징되지 않은 메탈로센은 두개를 함께 사용했을 때,분명한 이봉형 분자량 분포가 나타나도록 현저하게 다른 무게 평균 분자량을 초래할 수 있는 것을 선택한다.

브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센 및 브릿징되지 않은 메탈로센의 결과 얻어진 조합물을 올레핀계 단량체 중합의 적합한 보조 촉매와 혼합하여 사용할 수 있다.

적합한 보조 촉매의 예는 일반적으로 과거에 올레핀 중합 촉매를 함유한 전이 금속과 결합되어 사용되었던 임의의 유기 금속 보조 촉매를 포함한다. 몇몇 대표적인 예는 주기율표의 I A, III A,및 III B족 금속의 유기금속화합물을 포함한다. 상기 화합물의 예는 유기금속 할라이드 화합물, 유기금속 히드라이드 및 심지어 금속 히드라이드를 포함했다. 몇몇 구체적인 예는 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 히드라이드, 등을 포함한다. 알려진 보조 촉매의 다른 예는 예를 들면 트리페닐 카르베늄 테트라키스 (펜타플루오로페닐)보로네이트를 사용하는 미합중국 특허 5,155,080에 공개된 바와 같이 안정한 비-배위결합 카운터 음이온의 사용을 포함한다. 다른 예는 Zambelli 일동, 거대분자 (Macromolecles), 22, 2186 (1989)에 의해 공개된 바와 같이 트리메틸알루미늄 및 디메틸플루오로알루미늄의 혼합물을 사용하는 것이다. 상기 방법에서 메탈로센 또는 보조 촉매는 고체 불용성 지지체 상 사용될 수 있다.

최근 가장 바람직한 보조 촉매는 알루미녹산이다. 상기 화합물은 하기 일반식의 반복 단위를 갖는 화합물을 포함한다.



(식에서 R은 일반적으로 C_{1-5} 알킬 기이다).
때때로 폴리(히드로카르빌 알루미늄 옥사이드)로도 불리는 알루미녹산은 당기술에 잘 알려져 쓰고 일반적으로 히드로카르빌알루미늄 화합물을 물과 반응시켜 제조한다. 상기 제조 기술은 미합중국 3,242,099 및 4,808,561에 중개되어 있다. 최근 바람직한 알루미녹산 보조 촉매는 트리메틸알루미늄 또는 트리메틸알루미늄으로부터 제조되고 때때로 각각 폴리(메틸 알루미늄 옥사이드) 및 폴리(에틸 알루미늄 옥사이드)로 불린다. 미합중국 특허 제 4,794,096호에 공개된 바와 같이 트리알킬알루미늄과 혼합된 알루미녹산을 사용하는 것이 또한 본 발명의 범위 내에 포함된다.
몇몇 경우에 있어서 중합은 촉매 및 보조 촉매가 용해될 수 있는 균일한 시스템 내에서 수행하지만; 그러나 중합을 고체 형태의 촉매 및/또는 보조 촉매 존재 하에 슬러리, 기체, 또는 용액 상 중합으로 수행하는 것이 본 발명의 범위 내에 포함된다.
일반적으로 유기알루미녹시 보조 촉매 내 알루미늄 대 메탈로센 내 전이 금속의 몰비는 약 1:1-약 100,000:1 및 보다 바람직하게 약 5:1-약 15,000:1범위내이다. 일반적인 관행상, 중합은 촉매 시스템에 역효과를 주지 않는 액체 희석제의 존재 하에 수행한다. 상기 액체 희석제의 예는 프로판, 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 톨루엔, 크실렌, 등을 포함한다. 중합 온도는 광범위하게 변할 수 있고, 온도는 대표적으로 약 -60℃-약 300℃ 범위 내, 보다 바람직하게 약 20℃-약 160℃ 범위내이다. 대표적인 압력은 약 1-약 500대기압 이상의 범위내이다.
본 발명에 의해 생산된 중합체는 각각의 중합체의 물리적 특성으로부터 당기술자에게 명백할 광범위한 용도를 갖는다.
특히 바람직한 실시양태에서, 메탈로센의 혼합물을 입자 형태 중합 조건하에서 중합 희석제에 실질적으로 불용성인 고체 유기알루미녹산과 혼합하여 사용한다. 상기 고체 알루미녹산은 고체를 생산하기에 충분한 조건하에서 유기알루미녹산의 용액을 유기보록신과 접촉시켜 제조할 수 있다. 불용성 유기알루미녹산을 제조하는 다른 기술은 유기알루미녹산의 용액을 물 또는 미합중국 특허 4,990,640에 서술된 바와 같이 활성 수소 화합물과 접촉시키는 것을 포함한다.
또 다른 기술은 유기알루미녹산을 1993년 6월 22일 출원되고, 현재 인가된 계류 중인 미합중국 특허 출원 일련 번호 제 08/080,899호에 서술된 바와 같이 산성 수소가 없는 유기 보란 화합물과 접촉시키는 것을 포함한다. 또 다른 기술은 유기알루미녹산을 1993년 7월 14일 출원된, 계류 중인 미합중국 특허 출원 일련 번호 제 08/092,143호에 서술된 바와 같이 보론산 관능기, 즉 -BOH를 갖는 유기보론 화합물과 접촉시키는 것을 포함한다. 최근 바람직한 고체 유기알루미녹시 보조 촉매를 제조하는 기술은 임의로 트리알킬알류미늄을 함유한 유기알루미녹산의 유기 용액을 1993년 2월 12일 출원되고 동시 계류 중인 미합중국 특허 출원 제 08/07l,207호에 서술된 바와 같이 적합한 유기보록신 화합물과 접촉시키는 것을 포함한다.
다양한 보록신이 당기술에 알려져 있다. 본 원에 사용된 용어 유기 보록신은 일반식(RBO)의 화합물을 말하는데 식에서 각각의 R은 같거나 다른 히드록실 (HO-) 또는 메르캅토 (HS-)기가 없는 유기 기이다. R기는 메틸, 에틸, 이소프로필, 삼차 부틸, 2-메틸 에틸렌, 트리-n-부틸 메틸, o-톨릴, 페닐, o-트리-플루오로 메틸 페닐, o-클로로-페닐, 2,6-디메틸 페닐, C_2H_5-S-$CH_2CH_2CH_2$-, CH_2=CH-CH_2-, α-나프틸, β-나프틸, 등과 같은 라디칼을 포함할 수 있다. R기는 또한 R'O-, R'S-, R_2'N-, R_2'P-, 및 R_3'Si-일 수 있으며 각각의 R'은 히드로카르빌 기이다. 일반적으로 각각의 R기는 약 1-약 25개의 탄소 원자, 보다 대표적으로 약 1-약 10개의 탄소 원자를 함유한다. 히드로카르빌 보록신 및 히드로카르빌 옥시 보록신이 특히 바람직하다. 히드로카르빌 보록신의 예는 트리메틸 보록신, 트리에틸 보록신, 트리-n-프로필 보록신, 트리부틸 보록신, 트리시클로헥실 보록신, 트리페닐 보록신, 메틸 디에틸 보록신, 디메틸에틸 보록신, 등을 포함한다. 최근 바람직한 히드로카르빌 보록신은 트리메틸 보록신 및 트리에틸 보록신이다. 용어 히드로카르빌옥시 보록신은 일반식 ((R'O)BO)의 화합물을 말하며 식에서 각각의 R'은 일반적으로 약 1-약 10개 탄소 원자를 함유한 같거나 다른 히드로카르빌 기일 수 있다. 트리알킬옥시 보록신이 최근 바람직하다. 예로는 트리메톡시 보록신을 들 수 있다.
보록신과 알루미녹산의 반응은 임의의 적합한 방식으로 수행할 수 있다. 특히 바람직한 기술 하나는 간단히 적합한 액체 희석제 내에서 두 반응물을 접촉시키는 것을 포함한다. 한 바람직한 기술은 알루미녹산의 탄화수소 용액을 보록신의 탄화수소 용액과 접촉시키는 것을 포함한다. 다른 기술은 알루미녹산의 탄화수소 용 액을 카운터용액과 접촉시켜 가용성 알루미녹산 및 불용성 입자 알루미녹산으로 구성되는 슬러리를 생성하고 나서 결과 얻어진 슬러리를 보록신의 용액과 접촉시키는 것을 포함한다. 보록신 및 알루미녹산의 반응을 입자 희석제의 존재 하에 수행하여 불용성 생성물이 입자 희석제 상에 퇴적되게 하는 것이 또한 본 발명의 범위 내에 포함된다. 대표적인 입자 희석제는 실리카, 알루미나, 알루미늄 포스페이트, 실리카-알루미나, 티타니아, 카올린, 훈증 실리카, 등과 같은 무기 물질을 포함한다.
본 발명의 입자 유기알루미녹시 조성물을 제조하고 나서 상기를 트리알킬알루미늄 화합물, 예를 들면 트리메틸알루미늄의 용액 또는 상기 언급된 유형의 다른 것의 용액과 합하고 나서, 결과 얻어진 슬러리를 상기 서술된 유형의 부가 보록신과 접촉시키는 것이 또한 본 발명의 범위 내에 포함된다. 상기 방법은 먼저 알루미녹산을 보록신과 반응시켜 생산한 입자 알루미녹시 조성물의 분자량을 부가로 증가시키는 방법을 제공할 수 있는 것으로 믿어진다. 분명히, 상기 방법을 수회 반복하여 원하는 분자량의 수준, 입자 크기, 용적 밀도, 또는 특정 적용을 위해 요구되는 다른 특징을 얻을 수 있다.
알루미녹산에 대해 사용된 보록신의 양은 원하는 특정 결과에 따라 광범위하게 변할 수 있다. 보록신 대 알루미녹산의 비를 나타내기 위해 본 발명에 사용되었던 기술은 알루미녹산 용액내 알루미녹시 알루미늄의 양에 대해 계산된 양을 사용하는 것을 포함한다. 본원에 사용된 용어 계산된 알루미늄은 알려진 알루미녹산 용액의 부피로부터 용매를 제거하기 위해 진공을 사용하고; 회수된 고체의 중량을 측 정하고; mL 당 고체의 중량을 알루미녹시 단위

(O - Al)
|
R

의 평균 분자량, 즉 메틸알루미녹산의 경우 58로 나누어 얻어진 값이므로, 실험자는 보록신과 반응하는 알루미녹산 용액의 부피 당 알루미늄의 몰 수에 대한 계산값을 얻는다. 용매가 제거될 때 알루미녹산 용액 내 임의의 유리 트리히드로카르빌 알루미늄의 실질적인 부분이 제거되는 것이 이론화되어 있다. 진공 스트립핑 후 회수된 고체 내 존재하는 임의의 트리히드로카르빌 알루미늄은 알루미늄 계산값에 상당한 영향을 주는 것으로 고려되지 않는다. 상기 방법을 사용하여. 보록신 내 붕소 대 사용된 알루미녹산의 알루미녹시 단위 내 계산된 Al의 원자 비는 약 1/20 - 약 1/3, 보다 바람직하게 약 1/15 - 약 1/5, 보다 더욱 바람직하게 약 1/7의 범위내 일 것이다. 상기 지적된 바와 같이, 시판용 알루미녹산 용액은 일반적으로 알루미녹시 단위 외에, 적어도 몇몇의 트리히드로카르빌 알루미늄을 함유한다. 일반적으로, 트리히드로카르빌 알루미늄은 용액 내 알루미늄의 약 0.1-약 35 중량%에 해당한다. 일반적으로 보록신을 보록신 대 트리히드로카르빌 알루미늄의 몰 비가 약 0.3334/1 이상이게 하는 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 혼합된 메탈로센 촉매 시스템은 C_{2-10} 단일-불포화된 지방족 알파-올레핀의 중합에 특히 유용하다. 상기 올레펀의 예는 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 3-메틸부텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 3-에틸부텐-1, 햅텐-1, 옥텐-1, 데센-1, 4.4-디메틸-1-펜텐, 4.4-디에틸-1-헥센, 3,4-디메틸-1-헥센, 등 및 상기의 혼합물을 포함한다. 촉매 시스템은 에틸렌 또는 프로필렌의 공중합체를 일반적으로 소량. 즉 고분자량 올레핀의 약 20 몰% 이하, 보다 일반적으로 약 15 몰% 이하, 보다 더욱 대표적으로 약 10 몰% 미만 제조하는데 특히 유용하다.

중합은 사용되는 구체적인 메탈로센, 및 원하는 결과에 따라 광범위한 조건하에 수행할 수 있다. 메탈로센을 올레핀의 중합에 사용할 수 있는 대표적인 조건의 예는 미합중국 특허 3,242,099; 4,892,851; 및 4,530,914에 공개된 바와 같은 조건을 포함한다. 일반적으로 임의의 전이 금속 기재 촉매시스템을 사용하는 선행 기술에서 사용된 임의의 중합 절차를 본 발명의 플루오레닐-함유 메탈로센과 함께 사용할 수 있는 것으로 고려된다.

본 발명에 대한 부가의 이해 및 그의 목적 및 잇점이 하기 구체적인 실시예를 검토함으로써 제공될 것이다.

중합 및 중합체의 다양한 특징이 조사되었다. 다양한 경우에 있어서 결정된 특징의 예는 밀도(g/mL) (ASTM D1505-68); 고하중 용융 지수(중합체 g/10분 190℃) (ASTM D1238, 조건 E); 운용 지수:중합체 g/10분 190℃)(ASTM D1238, 조건 E); 크기 배제 크로마토그래피에 의한 분자량, 즉 본원에서 Mw으로 불리는 무게 평균 분자량 및 본원에서 Mn으로 불리는 수 평균 분자량; Mw를 Mn으로 나누어 결정한 이질성 지수를 포함한다. 크기 배제 크로마토그래피(SEC)는 일반적으로 폴리에틸렌파 같은 폴리올레핀에서 관찰되는 광범위한 분자량을 분석할 수 있는 선형 컬럼을 사용하여 수행했다.

실시예 I

지지된 브릿징되지 않은 메탈로센의 제조 및 평가

침전된 고체 유기알루미녹산 상에 지지된 비스(n-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드를 하기 중합에 사용했다.

톨루엔 내 10 중량% MAO 용액으로서 쉐링(Schering)으로부터 얻은 메틸알루미녹산 (MAO)을 실온에서 헥산 6 갤론으로 MAO 용액 3.27kg(7.2 lb)을 슬러링하여 침전시켰다. 1 시간 동안 교반한 후, $[(MeO)BO]_3$ 32g을 함유한 톨루엔 용액 300mL을 교반하며 1 시간의 기간에 걸쳐 슬러리에 적가했다. 그리하여 생성된 유기알루미녹시 고체를 그리고나서 여과하고 건조시켰다. 공정을 3회 반복하고 생성된 고체를 합쳤다.

비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 디에틸에테르내 용해된 n-부틸시클로펜타디엔 3g (24.6 mmol) 및 헥산 내 용해된 n-부틸리튬 15.4mL(24.6)을 0℃에서 3 시간 동안 교반하며 반응시켜 제조했다. 그리고나서 $ZrCl_4$ 2.86g (12.3 mmol)을 20 분 기간에 걸쳐 격렬히 교반하며 조금씩 첨가했다. 결과 얻은 슬러리를 실온에서 2 시간 동안 교반하고나서 에테르를 진공 하에 제거했다. 잔류물을 3회 100mL헥산 부로 추출하고 나서 여과했다. 결과 얻은 갈색 용액을 10℃로 냉각시켰다. 밤새 방치한 후 침전된 무색 메탈로센을 수집하고 진공 하에 건조시켰다.

그리고나서 보록신 침전된 MAO 60g (1.03 mol) 및 비스(n-BuCp)ZrCl2 0.835g (0.00207 mol)을 함유한 헥산 용액 100mL를 실온에서 3 시간 동안 500 mL헥산내에 슬러리화했다. 그리하여 생성된 고체 유기알루미녹시 지지된 메탈로센을 여과하고 건조시켰다. 같은 반웅물 및 유사한 양식의 비율을 사용하여 생성된 다른 뱃치를 고체와 합하고 합친 고체를 하기 중합에서 촉매 시스템으로서 사용했다.

그리고나서 결과 얻어진 브릿징되지 않은 메탈로센/고체 유기알루미녹시 촉매 시스템을 에틸렌의 단일중합에 대해 평가했다. 중합은 1-갤론 교반된 오오토클레이브 반응기에서 수행했다. 메탈로센/고체 알루미녹시 촉매 시스템 대략 0.0431gm을 주변 온도에서 에틸렌의 역흐름하에 반응기내 이소부탄 2 L와 합쳤다. 반응기를 또한 300 cc 압력 용기로부터 20 psi 압력 저하에 의해 결정된 알려진 양의 수소로 충전했다. 반응기를 약 80℃의 중합온도로 올리고 약 30 분 동안 상기 온도에 유지했다. 전체 반응기 압력은 약 450 psig 였다. 그리고나서 반응기를 기울여 이소부탄을 제거하고 중합체를 건조한 솜털로 수집했다. 상기 중합은 메탈로센/고체 알루미녹시 촉매 시스템 g/시간 당 6,719gm의 중합체 생산성을 제공했다. 중합체는 용융 지수 2.5 및 전단 반응, 즉 HLMI/MI 36.5를 가졌다. 분자량 분포는 크기 배제 크로마토그래피를 사용하여 평가했다. 상기는 무게 평균 분자량이 79,630이고, 수 평균 분자량이 10,220이고, 이질성 지수가 7.8인 것을 나타냈다. 분자량 분포는 단지 한개 주요 피이크를 보였다. 이질성 지수는 브릿징되지 않은 메탈로센에서 종종 관찰되는 비교적 좁은 분자량 분포와 일치했다.

유사한 중합을 브릿징되지 않은 메탈로센/고체 알루미녹시 촉매 시스템을 사용하여 수행했다. 상기 경우에, 사용된 촉매 시스템의 양은 0.0379 gm이었다. 수소 첨가는 비교적 낮았고, 즉 300 cc 압력 용기로부터 6.4 psig 압력이 저하되었다. 반응 온도는 90℃이었다. 상기 경우에, 중합은 약 1 시간 동안 수행되었다. 다른 중합 조건은 앞서의 문단에 서술된 바와 같았다. 중합을 1시간 동안 수행한 후, 이소부탄 회석제를 제거하고 고체 중합체를 회수하고 평가했다. 상기 중합의 생산성은 브릿징되지 않은 메탈로센/고체 알루미녹시 촉매 시스템 g/시간 당 3,720 gm의 중합체이었다.

중합제의 용융 지수는 2.46이고 전단 반응은 24.4이었다. 무게 평균 분자량은 83,210이고, 이질성 지수는 4.3이었다. 다시, 상기 분자량 분포는 단지 한개 피이크를 보였고 앞서의 중합보다 다소 좁았다.

실시예 II

브릿징된 촉매 용액의 제조 및 평가

브릿징된 메탈로센 1.2-비스(9-플루오레닐) 에탄 지르코늄 디클로라이드를 일반적으로 유럽 특허 공개 제 524,624호에 공개된 유형의 절차를 사용하여 제조했다. 그리고나서 상기 브릿징된 메탈로센의 용액을 브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센 43mg과 Ethyl Corporation으로부터 얻은 10 중량% 메틸알루미녹산 톨루엔 용액 49 mL을 합하여 제조하여 브릿징된 메탈로센/메틸알루미녹산 촉매 용액을 얻었다.

그리고나서 결과 얻어진 브릿징된 메탈로센/메틸알루미녹시 촉매 용액을 에틸렌의 단일중합에 대해 평가했다. 조건은 실시예 I에 서술된 것과 유사했다. 특별히, 이소부탄 2 L를 희석제로 사용했다. 300 cc 용기로부터 압력 저하에 의해 결정된 수소 10 psi 를 사용했다. 중합은 촉매 용액 2 mL 및 전체 압력 450 psig를 사용하여 수행했다. 중합은 약 90℃에서 시작했고 약 1시간 후 종결했다. 회수된 전 체 중합체는 102 gm이었다. 중합체는 용융 지수 0 및 고 하중 용융 지수 1.1을 가졌다. 상기는 브릿징된 메탈로센이 실시예 I에 사용된 브릿징되지 않은 메탈로센 보다 높은 분자량 물질을 생산했음을 예시한다.

실시예 III

브릿징된/브릿징되지 않은 촉매 시스템

본 실험에서, 중합은 실시예I 의 촉매 시스템 및 실시예II 촉매 시스템의 혼합물을 사용하여 수행했다. 중합은 에틸렌의 단일중합을 포함했다. 상기 경우에서 수소의 첨가는 300 cc 용기로부터 25psig이었다. 중합 온도는 약 90℃이었다. 사용된 실시예 I의 브릿징되지 않은 촉매 시스템의 양은 0.039 gm이었다. 약 2 mL의 실시예 II의 촉매 시스템을 톨루엔 18mL로 희석하고 나서 상기 희석된 촉매 시스템 2mL를 브릿징되지 않은 촉매 시스템과 합쳤다. 결과 얻어진 중합체를 회수하고 다른 실시예에 대해 앞서 서술한 바와 같이 평가했다. 중합체는 4.46의 용융 지수를 가졌다. 전단 반응은 46.4였다. 분자량 분포는 분명한 다-봉형 분포를 나타냈으며, 즉 상기는 두개의 뚜렷한 피이크이었다. 무게 평균 분자량은 264,000이었고 이질성 지수는 21이었다. 상기 분자량 분포는 브릿징된 메탈로센 및 브릿징되지 않은 메탈로센 모두가 중합체 생성물에 관여했음을 분명히 예시한다. 또한 브릿징된 메탈로센이 최종 생성물 중합체에 보다 고분자량 성분을 도입시켰음을 나타낸다.

실시예 IV

브릿징되지 않은 메탈로센을 사용한 공중합

브릿징되지 않은 메탈로센 (9-메틸플루오레닐) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 다클로라이드를 사용하여 일련의 공중합을 수행했다. 상기 메탈로센은 상기 언급한 동시 계류 중인 특허 출원 일련 번호 제 08/226,600호에 공개된 바와 같이 제조할 수 있다. 브릿징되지 않은 메탈로센은 메톡신보록신을 메틸알루미녹산의 톨루엔 용액과 반응시켜 생성한 고체 유기알루미녹시 생성물과 결합시켜 사용했다.

고체 유기알루미녹시 보조 촉매를 헥산 6 갤론을 10 갤론의 교반된 반응 용기에 충전시켜 제조했다. 그리고나서 Ethyl Corporation의 MAO 10 중량% 톨루엔 용액 3.31kg (7.3 lb)를 충전했다. 그리고나서 혼합물을 약 1시간 동안 교란했다. 메톡신보록신의 톨루엔 용액을 메톡신보록신 48.7 gm과 톨루엔 300 mL을 합하여 제조했다. 상기 용액을 1시간 기간에 걸쳐 교반된 반응 용기에 천천히 충진했다. 그리고나서 혼합물을 약 6 시간 동안 교반했다. 그리고나서 교반기를 정지시키고 액체를 가만히 기울여 따랐다. 그리고나서 결과 얻어진 고체를 헥산 2갤론과 혼합하고 세척했다. 고체를 필터 상에서 수집하고 진공중에 건조시켰다.

그리고나서 네개 중합 반응을 수행했는데 상기는 90℃에서 약 1 시간동안 교반된 1 갤론 오오토클레이브내에서 에틸렌과 헥산을 공중합하는 것을 포함했다. 각각의 경우에, 알려진 양의 고체 보록신 침전된 메틸알루미녹산을 오오토클레이브에 충진한 후 톨루엔 내 브릿징되지 않은 메탈로센 1 mg을 첨가했다. 그리고나서 이소부탄 2 L를 충진했다. 30 cc용기로부터 115 psi 압력 저하에 상당하는 알려진 양의 수소를 첨가했다. 그리고나서 중합 용기를 에틸렌 450 psig로 가압하고 1-헥센 30 gm을 첨가했다. 결과는 표 I에 요약되어 있다.

표 I

실행	g 고체 MAO	수율 (g)	활성 g PE g Cat. Hr	MI	HLMI	SR	밀도 g/mL	M_w/1000	M_n/1000	HI
1	0.1488	77.17	519	8280	--	--	0.9689	11.3	2.42	4.7
2	0.1724	90.09	523	2070	--	--	0.9640	13.6	2.64	5.2
3	0.1603	72.93	455	8280	--	--	0.9646	11.0	2.15	5.1
4	0.1597	86.70	543	20.5	636.9	31	0.9599	49.3	5.57	8.9

활성을 나타내는 열은 메탈로센 및 고체 보록신 침전된 메틸알루미녹산 모두를 포함하는 시간 당 전체 촉매 시스템의 g 당 생성된 폴리에틸렌의 g을 나타낸다.

결과는 브릿징되지 않은 메탈로센이 비교적 좁은 분자량 분포, 즉 4.7- 8,9 범위내 HI를 갖는 중합체를 생성했음을 입증한다. 분자량 분포는 단지 하나의 주요 식별 가능한 좁은 피이크의 구조를 가졌다. 얻어진 중합체의 높은 밀도는 브릿징되지 않은 메탈로센이 공단량체를 병합할때 특히 효과적이지 않다는 것을 의미한다.

실시예 V

브릿징되고 지지된 촉매 시스템

본 촉매 제조에 사용된 메탈로센은 비스(9-플루오레닐)(디메틸) 실릴 지르코늄 디클로라이드이었다. 촉매 제조는 상품명 Cab-O-Sil L-90을 갖는 훈증 실리카 30 g을 함유한 헥산 800 mL를 반응 용기에 충진하고, 반응용기를 질소로 플러싱하고나서 반응 용기를 헥산 6 갤론으로 충진하는 것을 포함한다. 그리고나서 Ethyl Corporation으로부터 얻은 10중량% 메틸알루미녹산 톨루엔 용액 3.27kg (7.2 lb)을 반응 용기에 충진했다. 혼합물을 1시간 동안 교반시켰다. 메톡시보록신의 톨루엔 용액을 보록신 47.5 gm을 톨루엔 300 mL에 용해시켜 제조했다. 그리고나서 상기 트리메톡시보록신 용액을 반응 용기에 충진했다. 결과 얻어진 슬러리를 3 시간 동안 교반했다. 결과 얻어진 고체를 5 갤론 카르복시로 옮기고 액체를 가만히 기울여 따랐다. 그리고나서 고체를 헥산 3 갤론 수량으로 수회 세척했다. 고체를 깨끗한 반응기에 첨가했다. 그리고나서 헥산 0.5 갤론을 첨가했다. 브릿징된 메탈로센의 슬러리를 미세하게 연마된 비스(플루오레닐)(디메틸) 실릴 지르코늄 디클로라이드를 핵산 300 mL와 합하여 제조했다. 그리고나서 상기 결과 얻어진 슬러리를 반응 용기에 충진했다. 혼합물을 4 시간 동안 교반하고 76 시간 동안 방치했다. 반응 용기를 10℃로 냉각시키고 나서 에틸렌을 반응기에 충진하여 반응기의 압력을 약 40 psi로 높히고 결과 얻어진 혼합물을 약 1 시간 동안 교

반했다. 그리고나서 결과 얻어진 예비 중합된 고체 촉매를 회수하고, 여과하고 진공을 사용하여 건조시켰다. 결과 얻어진 고체는 약 25 중량% 에틸렌 예비 중합제로 본다.

실시예 VI

브릿징되고 지지된 촉매 시스템의 평가

실시예V에서 제조된 고체 예비 중합된 브릿징된 촉매 시스템을 사용하여 일련의 중합을 수행했다. 몇몇 중합에서, 고체 브릿징된 촉매 시스템을 임의의 브릿징되지 않은 메탈로센 없이 사용하고 다른 실행에서는, 실시예VI의 브릿징되지 않은 메탈로센의 조합을 또한 사용했다. 실시예IV에 서술된 바와 같은 방식으로 중합을 수행했다. 관련된 변수 및 결과의 요약이 표II에 제공된다.

표 II

실행	브릿지되지 않은 메탈로센	브릿지된 메탈로센	헥센 g	전체 psig	수율 g	활성	MI	HLMI	SR	밀도	M./1000	M./1000	HI
5	0.1500	0.0000	30	450	55.06	367	0.00	0.85	--	0.0249	180	7.83	23.0
6	0.1530	0.0000	30	450	37.37	244	0.00	1.59	--	0.9218	163	6.73	24.2
7	0.1560	0.0000	30	450	42.15	270	0.01	2.22	281	0.9230	234	7.95	29.4
8	0.1440	0.0010	30	450	41.31	287	0.19	104.81	559	0.9318	186	2.94	63.3
9	0.1380	0.0010	30	450	44.29	321	0.46	276.00	601	0.9412	--	--	--
10	0.1460	0.0020	30	450	36.15	248	6.66	690.00	104	0.9463	121	2.4	50.4
11	0.1400	0.0010	30	450	64.74	462	0.45	460.00	1018	0.9453	199	3.08	64.6
12	0.1220	0.0005	15	450	22.47	184	0.00	5.75	--	0.9372	198	3.15	62.9
13	0.1460	0.0010	15	450	32 12	220	0.20	111.89	563	0.9442	153	2.56	59.8
14	0.3974	0.0005	30	550	107.47	270	0.02	8.50	483	0.9401	290	3.95	73.4
15	0.4259	0.0010	30	550	69.67	164	0.03	10.16	308	0.9460	227	3.11	73.0
16	0.3933	0.0015	30	550	111.79	284	0.07	25.63	360	0.9478	248	3.75	66.1

실행 5-6은 고체 예비 중합된 브릿징된 촉매 시스템이 실시예IV의 브릿징되지 않은 촉매 시스템에 의해 생성된 것보다 고분자량 생성물을 생성했음을 예시한다. 또한, 결과는 약 0.92의 밀도가 나타내는 바와 같이 고체 브릿징된 촉매 시스템이 브릿징되지 않은 촉매 시스템 보다 헥센을 병합시키는데에 훨씬 효과적임을 의미한다. 분자량 분포는 실시예IV의 브릿징되지 않은 촉매 시스템을 사용하여 생성된 중합체 보다 넓으며, 즉 HI가 23-29 범위내였다. 분자량 분포에서 주요 피이크는 고분자량 말단에 위치해 있었고 분자량 분포의 저분자량 말단에서 조금 작은 두개의 피이크가 나타났고 가장 작은 피이크가 분포의 최저분자량 말단에서 나타났다.

표 II에 보고된 활성은 촉매 시스템의 고체 브릿징되지않은 부분상 예비 중합체 보다는 촉매 시스템의 전체 중량을 기준으로 한다. 혼합된 촉매 시스템을 사용하여 제조된 중합체는 브릿징된 촉매 시스템만을 사용하여 생성된 것 보다 훨씬 넓은 분자량 분포를 가졌는데, 즉 HI가 50-73 범위내였다.
실행 8-13에서 생성된 중합체는 두개의 식별 가능한 피이크를 갖는 다-봉형 분자량 분포를 보였으며, 보다 큰 피이크는 저분자량 말단에 있었다. 혼합된 촉매를 사용하여 생성된 중합제의 밀도는 브릿징되지 않은 촉매 만을 사용한 것보다 현저하게 낮았으며, 상기는 공단량체 병합이 있었음을 의미한다. 브릿징되지 않은 성분의 낮은 보조 촉매 병합 효율의 면에서 보면, 대부분의 단량체 병합이 중합체 생성물의 고분자량 부분에서 발생했음을 나타냈다.
앞서의 실행 보다 높은 수소 수준을 사용하여 14-16을 수행했고, 특히 실행 14 및 16은 대략 2배의 수소를 사용했고 실행 15는 대략 3 배의 수소를 사용했다. 또한, 상기 실행에서 보다 많은 브릿징된 고체 메탈로센을 촉매 시스템 내 사용했다. 실행 14-16에서 생성된 중합체는 각각 실행 8-13에서 생성된 중합체 보다 다소 넓은 분자량 분포를 가졌다. 또한, 분자량은 이봉형으로 분포되었고 가장 강한 피이크는 고분자량 말단에서 나타났다. 실행 14-16으로부터 생성된 중합체를 내환경응력균열성에 대해 평가했다. [(조건 B (10% Igepal)]. 세개 중합체 모두가 1000 시간 이상의 ESCR 값을 가졌다. 상기는 본 발명의 중합제가 특히 우수한 내환경응력균열성을 가짐을 분명히 입증한다. 상기 데이타는 또한 혼합된 메탈로센 촉매 시스템이 송풍 성형, 파이프, 및 고분자량 필름 적용에 적합한 수지를 생산할 수 있음을 의미한다.

실시예 VII

브릿징되지 않은 메탈로센 비스(n-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 및 브릿징된 메탈로센 비스(플루오레닐) (디메틸) 실릴 지르코늄 디클로라이드 및 비스(플루오레닐) (디페닐) 실릴 지르코늄 디클로라이드로부터 제조된 혼합된 촉매 시스템의 효과를 비교하기위해 일련의 중합을 수행했다.
브릿징되지 않은 메탈로센을 mL 당 비스(n-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 0.2 mg을 함유한 헥산 용액으로서 사용했다. 브릿징되지 않은 메탈로센 만을 사용한 대조군 실행에서, 메탈로센은 메틸알루미녹산을 메톡신브록신으로 침전시켜 생성한 고체 유기알루미녹시 생성물과 합하여 사용했다.
브릿징된 촉매는 브릿징되지 않은 메탈로센 대조군 실행에서 보조 촉매로서 사용된 것과 같은 고체 알루미녹시 생성물 상에 메탈로센을 지지시켜 생성한 생성물의 형태로 사용했다.
고체 유기알루미녹시 보조 촉매는 헥산 6 갤론을 라이닝된 10 갤론 유리 반응기에 첨가하고 나서 Ethyl Corporation으로부터 얻은 메틸알루미녹산의 10 중량% 톨루엔 용액 3.29kg (7.25 lb)를 첨가하여 제조했다. 상기 혼합물을 1 시간 동안 교반하고나서 메톡시보록신 32 g을 함유한 톨루엔 용액 300 mL를 1 시간 기간에 걸쳐 교반하며 첨가했다. 그리고나서 결과 얻어진 슬러리를 6 시간 동안 교반했다. 고체를 밤새 가라앉혔다. 액체 약 5 갤론을 가만히 기울여 따랐다. 그리고나서 고체를 헥산 1 갤론으로 교반하며 1 시간 동안 세척했다. 그리고나서 다량의 액체를 가만히 기울여 따랐다.
다양한 촉매를 에틸렌 및 헥센의 공중합에서의 그들의 효과에 대해 평가했다. 중합 조건은 실시예IV에 서술된 바와 같았다.
관련된 변수 및 얻어진 결과의 요약이 표III에 제공된다.
표 III

실행번호	브릿징된 mg	브릿징되지 않은 mL	고체 MAO	H_2, psig	헥산 g	MI	HLMI	밀도	M_w/1000	HI
17	--	1.7	54.6	15	15	26.43	685.0	0.9566	55.69	3.083
18	--	5.0	14.4	50	45	1.1878	22.64	0.9379	100.63	4.684
19	165.4	--	--	50	45	0	.0619	0.9155	465.07	10.008
20	103.9	2	--	50	45	2.94	119.13	0.9492	135.49	10.21
21	92.1	2	--	100	15	2.47	122.69	0.9582	91.36	13.77
22	86.7	3.2	--	100	15	2.27	115.77	0.9559	102.5	18.68
23	158.7	--	--	50	45	0	0.6121	0.9213	288.78	8.970
24	153.4	5	--	50	30	0.3758	21.41	0.9452	167.17	8.305
25	151.4	5	--	50	15	0.3616	43.04	0.9554	92.53	8.265

실행17 및 18은 임의의 브릿징된 메탈로센없이 브릿징되지 않은 메탈로센을 사용하여 수행한 공중합이었다. 실행19는 보조 촉매 지지된 브릿징된 메탈로센 비스(플루오레닐) (디페닐) 실릴 지르코늄 디클로라이드를 사용하여 수행했다. 실행 20-22는 지지되고 브릿징된 메탈로센 및 브릿징되지 않은 메탈로센 모두의 사용을 포함했다. 실행23은 보조 촉매 지지된 브릿징된 메탈로센 비스(플루오레닐) (디메닐) 실릴 지르코늄 디클로라이드 만을 사용했다. 실행 24 및 25는 지지된 비스(플루오레닐) (디메틸) 실릴 지르코늄 디클로라이드 및 브릿징되지 않은 메탈로센의 조합물을 사용했다.

대조군 실행 18 및 대조군 실행 23의 비교는 브릿징되지 않은 메탈로센이 얻어진 중합체의 밀도의 차이에 의해 나타나는 바와 같이 브릿징된 메탈로센 만큼 공단량체를 병합하는데 효과적이지 않음을 나타낸다. 유사하게 비스(플루오레닐) 디페닐 지르코늄 디클로라이드는 브릿징되지 않은 메탈로센 보다 공단량체를 병합하는데 더 효과적이었다.

대조군 실행 19와 대조군 실행 23의 비교는 (디페닐) 실릴 지르코늄 디클로라이드 메탈로센이 (디메틸) 실릴 브릿징된 메탈로센 보다 고분자량 중합체를 생성했음을 나타낸다. 실행 18 및 20의 비교는 혼합된 촉매가 브릿징되지 않은 촉매만을 사용하여 생성된 중합체 보다 다소 높은 밀도를 갖는 중합체를 생성했음을 나타낸다. 또한 본 발명의 실행 20-22가 브릿징되지 않은 메탈로센 만을 사용하여 생성된 중합체 보다 훨씬 넓은 분자량 분포를 갖는 중합체를 생성함이 주목된다. 분자량 및 밀도 결과는 브릿징되지 않은 메탈로센 및 브릿징된 메탈로센 모두가 중합제의 생성에 기여했음을 의미한다.

대조군 실행 19에서 생성된 중합제의 분자량 분포는 분자량 분포의 고분자량 말단에서 주요 피이크를 보였고 저분자량 말단에서 하위 피이크를 보였다. 하위 피이크는 주요 피이크 높이의 1/4 미만이었다. 본 발명의 실행 20에서 생성된 중합제의 분자량 분포는 하나의 피이크를 보였는데 상기 는 대조군 실행 19에서 얻어진 중합체에 존재하는 것 이상으로 저분자량 중합제의 양이 분명히 증가하는 것을 입증했다. 본 발명의 실행 21에서 생성된 중합체는 두개의 피이크를 보이는 분자량 분포를 가졌고, 주요 피이크는 고분자량 말단에서 나타났고, 하위 피이크는 저분자량 말단에서

나타났고 하위 피이크는 고분자량 피이크의 거의 반만큼의 높이였다. 본 발명의 실행 22에서 생성된 중합체는 본 발명의 실행 21에서 얻어진 중합체의 것과 유사한 분자량 분포를 보였다. 그러나, 상기 경우에 두 피이크의 분리는 생성된 중합제의 분자량의 차이가 클수록 보다 식별 가능했다.
실행 23-25에서 생성된 중합체는 주로 하나의 피이크로서 나타나는 분자량 분포를 갖지만; 그러나, 본 발명의 실행 24 및 25에서 생성된 중합체는 분자량 분포의 저분자량 말단에서 브릿징되지 않은 메탈로센의 기여가 대조군 실행 23에 의해 생성된 중합체의 경우 보다 뚜렷함을 나타낸다.
상기 데이타는 본 발명의 혼합된 촉매가 사용된 촉매의 특정 비율, 사용된 공단량체의 양, 및 사용된 수소의 양에 따라 광범위한 특성을 갖는 중합체를 생산하는데 사용될 수 있음을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
적어도 제 1 및 제 2 메탈로센을 결합시켜 제조한 촉매 시스템의 존재하에 적합한 중합 조건 하에서 올레핀을 중합하거나 또는 두개 이상의 올레핀을 공중합하는 것으로 구성되고, 상기 제 1 메탈로센이 플루오레닐 기를 함유한 브릿징된 메탈로센이고, 상기 제 2 메탈로센이 브릿징되지 않은 메탈로센이고, 상기 제 1 메탈로센이 상기 같은 중합 조건하에서 유일한 메탈로센으로 사용된다면 제 2 메탈로센이 같은 중합 조건하에서 유일한 메탈로센으로 사용되는 경우 생산되는 것보다 고분자량 폴리올레핀을 생산하는 3 이상의 분자량 분포, 즉 M_w/M_n를 갖는 폴리올레핀을 생산하는 방법.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 상기 제 1 메탈로센이 일반식 (Z)-R'-(Z')MeQ_k의 플루오레닐-함유 브릿징된 메탈로센이고, 식에서 R'은 Z 및 Z'을 연결하는 유기 기이고; Z은 치환 또는 비치환 플루오레닐 라디칼이고; Z'은 치환 또는 비치환 플루오레닐 라디칼, 치환 또는 비치환 인데닐 라디칼, 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐 라디칼, 옥타히드로플루오레닐 라디칼, 또는 테트라히드로인데닐 라디칼이고, 상기 Z 및 Z' 상 각각의 치환체는 C_{1-10} 히드로카르빌 또는 히드로카르빌옥시라디칼이고; Me는 Ti, Zr, 또는 Hf인 전이 금속이고, 각각의 Q는 수소, C_{1-10} 알킬 기, C_{1-10} 알콕시 기, C_{6-10} 아릴 기, C_{6-10} 아릴옥시 기, C_{2-10} 알케닐 기, C_{7-40} 아릴알킬 기, C_{8-40} 알킬아릴 기, 또는 할로이고; 및 k는 Me의 원자가를 채우기에 충분한 수인 방법.

청구항 3.
제 2 항에 있어서, R'이 C_{1-10} 히드로카르빌 알킬렌 라디칼인 방법.

청구항 4.
제 2 항에 있어서, R'이 각각의 히드로카르빌 치환체가 1-10개 탄소 원자를 함유하는 디히드로카르빌 실릴렌 라디칼인 방법.

청구항 5.
제 1 항에 있어서, 상기 제 1 메탈로센이 중합가능한 불포화를 갖는 브릿징된 플루오레닐-함유 메탈로센을 예비중합시켜 생산된 고체인 방법.

청구항 6.
제 5 항에 있어서, 상기 제 1 메탈로센이 5-(플루오레닐)-5-(시클로펜타디에닐)-1-헥센 지르코늄 디클로라이드와 에틸렌을 예비중합시켜 생산된 고체인 방법.

청구항 7.
제 5 항에 있어서, 상기 중합이 무기 지지체의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 8.
제 7 항에 있어서, 상기 무기 지지체가 실리카인 방법.

청구항 9.
제 1 항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 메탈로센이 지르코늄-함유 메탈로센인 방법.

청구항 10.
제 9 항에 있어서, 상기 제 1 메탈로센이 브릿징된 메탈로센의 브릿징된 리간드의 다른 시클로펜타디에닐-유형 기로부터 플루오레닐 기를 분리하는 원자 하나 만을 갖는 메탈로센인 방법.

청구항 11.
제 9 항에 있어서, 상기 제 2 메탈로센이 플루오레닐 라디칼을 함유하지 않는 방법.

청구항 12.
제 9 항에 있어서, 상기 제 2 메탈로센이 플루오레닐-함유 메탈로센인 방법.

청구항 13.
제 12 항에 있어서, 상기 플루오레닐-함유 메탈로센이 알킬 기가 1-6개의 탄소 원자를 갖는 9-아시클릭 알킬 플루오레닐 메탈로센으로 구성되는 방법.

청구항 14.
제 9 항에 있어서, 상기 제 1 메탈로센이 1,2-비스(플루오레닐)에탄 지르코늄 디클로라이드, 비스(플루오레닐) 디메틸 실릴 지르코늄 디클로라이드, 비스(플루오레닐) 디페닐 실릴 지르코늄 디클로라이드, 플루오레닐-메틸렌-시클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드, 또는 (인데닐)-에틸렌-(플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드인 방법.

청구항 15.
제 14 항에 있어서, 상기 제 2 메탈로센이 시클로펜타디에닐-플루오레닐 지르코늄 디클로라이드, 비스(n-부틸 시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드, 인데닐 펜타메틸시클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드, 9-메틸플루오레닐 시클로펜타디에닐 지르코늄 디클로라이드, 또는 비스(9-메틸플루오레닐) 지르코늄 디클로라이드인 방법.

청구항 16.
제 1-15 항 중 임의의 한 항에 있어서, 상기 촉매 시스템의 메탈로센이 상기 제 1 및 제 2 메탈로센만으로 구성되는 방법.

청구항 17.
제 1-15 항 중 임의의 한 항에 있어서, 각각의 R은 같거나 다르고 수소 또는 C_{1-14} 알킬 라디칼이거나 또는 두개의 R'이 그들을 연결하는 원자와 함께 고리를 형성하는 일반식 RCH=CHR의 하나 이상의 올레핀을 중합시키는 것으로 구성되는 방법.

청구항 18.
제 17 항에 있어서, 에틸렌이 단일 중합되는 방법.

청구항 19.
제 17 항에 있어서, 에틸렌이 하나 이상의 C_{4-20} 알파 올레핀과 공중합되는 방법.

청구항 20.
제 19 항에 있어서, 에틸렌이 하나 이상의 C_{4-10} 알파 올레핀과 공중합되는 방법.

청구항 21.
제 20 항에 있어서, 에틸렌이 헥센과 공중합되는 방법.

청구항 22.
제 1-15 항 중 임의의 한 항에 있어서, 상기 제 1 메탈로센이 상기 제 2 메탈로센보다 공단량체를 병합하는데 보다 효과적이어서 공중합체의 분자량분포 중 평균값 이하 보다는 평균값 이상에서 보다 많은 공단량체 병합이 발생한 상기 에틸렌 및 상기 고분자 알파 올레핀의 공중합체를 생산하는 방법.

청구항 23.
제 22 항에 있어서, 같은 중합 조건 하의 상기 제 2 메탈로센의 경우 보다 상기 제 1 메탈로센의 경우에 수소가 중합체 분자량을 적게 변화시키는 방법.

청구항 24.
제 1-15 항 중 임의의 한 항에 있어서, 중합을 수소 존재하에 수행하는 방법.

청구항 25.
제 1-15 항 중 임의의 한 항에 있어서, 중합을 연속 루우프 반응기내에서 수행하는 방법.

청구항 26.
제 1-15 항 중 임의의 한 항에 있어서, 입자 형태 중합 조건하에서 수행하는 방법.

청구항 27.
제 1-15 항 중 임의의 한 항에 있어서, 하나 이상의 상기 메탈로센이 고체상에 퇴적되는 방법.

청구항 28.
제 27 항에 있어서, 하나 이상의 상기 메탈로센이 실질적으로 중합조건 하에서 중합 매질내 불용성인 고체 형태의 알킬 알루미녹산 상에 퇴적되는 방법.

청구항 29.
제 28 항에 있어서, 제 1 메탈로센이 알킬 알루미녹산 상에 지지되고나서 지지된 메탈로센이 제 2 메탈로센과 합쳐지는 방법.

청구항 30.
제 28 항에 있어서, 상기 제 2 메탈로센이 고체 알킬알루미녹산상에 지지되는 방법.

청구항 31.
제 28-30 항중 임의의 한 항에 있어서, 상기 고체 형태의 알킬 알루미녹산올, 유기알루미녹산의 용액과 유기 보록신을 메탈로센을 위한 보조 촉매로서 사용하기에 적합한 고체를 생산하는데 충분한 조건하에서 접촉시켜 제조하는 방법.