



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0026151
 (43) 공개일자 2009년03월11일

(51) Int. Cl.

C08F 210/16 (2006.01) C08F 4/64 (2006.01)
 C08F 2/04 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7030640

(22) 출원일자 2008년12월16일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년12월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/009845

국제출원일자 2007년04월24일

(87) 국제공개번호 WO 2007/136497

국제공개일자 2007년11월29일

(30) 우선권주장

60/801,182 2006년05월17일 미국(US)

(71) 출원인

다우 글로벌 테크놀로지스 임크.

미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

콘즈, 웨이드, 브이.

미국 77459 텍사스주 미주리 시티 챔버스 서클
 3423

반데르렌데, 다니엘, 디.

미국 77479 텍사스주 슈가 랜드 킹스랜드 코트
 5003

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 고온 용액 중합 방법

(57) 요 약

본 발명은 별기, 평면, 방향족- 또는 치환된 방향족-기를 포함하는 다작용성 루이스 염기 리간드의 1종 이상의 금속 착물을 포함하는 촉매 조성물, 및 그를 사용한 중합 방법, 특히 높은 촉매 효율의 1종 이상의 α -올레핀의 연속 용액 중합을 개시한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 수학식 1에 따라 결정되는 중합 지수 Ψ 의 값이 0 이상이 되도록 하는 조건에서 전이 금속 촉물 및 활성화 공촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에 중합을 행하는 것을 포함하는, 고분자량 중합체를 제조하기 위한 연속 용액 중합 조건 하에 에틸렌 및 임의로 1종 이상의 α -올레핀의 중합 방법:

<수학식 1>

$$\Psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 X + \beta_3 E + \beta_4 \rho + \beta_5 I_2,$$

(상기 식 중,

T는 중합 온도(°C)이고, X는 반응기 중 에틸렌 전환율(몰%)이고, E는 단위 시간당 반응기에 공급된 금속 촉물 중 금속 g당 제조된 중합체 g으로 표시되는 촉매 효율이고, ρ 는 수득되는 중합체 밀도(단위: g/ml)이고, I_2 는 중합체의 용융 지수(단위: dg/분)이고, 식의 상수 β_0 내지 β_5 는 하기 표에 나타낸 값을 갖는 무차원수이다)

식의 상수	값	식의 상수	값
β_0	-13796.073	β_3	62.5876298
β_1	111.445393	β_4	-18931.8878
β_2	137.437524	β_5	-108.320017

청구항 2

제1항에 있어서, 수득되는 중합체의 분자량 분포, M_w/M_n 이 3.0 미만인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 촉매 조성물이 사슬 전달제를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 반응기에 존재하는 사슬 전달제의 양이 수득되는 중합체의 M_w 를 사슬 전달제의 부재 하에 제조된 수득되는 중합체의 분자량에 비해 30% 이상 감소시키기에 충분한 것인 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 사슬 전달제가 0.015 내지 2.0 몰%(에틸렌 기준)의 양으로 존재하는 수소인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 에틸렌 전환율이 85 몰% 이상인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{3-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{6-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 사슬 전달제의 존재 하에 185 내지 250°C의 온도에서 행해져 밀도 0.885 내지 0.950 g/cm³, 용융 지수 $I_2 < 2.0$, 분자량 분포 $M_w/M_n < 3.0$, 0.5 g_{중합체}/μg_{금속} 초과의 촉매 효율을 갖는 중합체를 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 사슬 전달제가 수득되는 중합체의 M_w 를 사슬 전달제의 부재 하에 제조된 수득되는 중합체의 M_w 보다 30% 넘게 감소시키는 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 사슬 전달제가 단량체 함량 기준으로 0.015 내지 2 몰%의 양으로 반응기 내에 존재하는 수소인 방법.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{3-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{6-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 사슬 전달제의 존재 하에 170 내지 250°C의 온도에서 행해져 밀도 0.885 내지 0.950 g/cm³, 용융 지수 $I_2 < 2.0$, 분자량 분포 $M_w/M_n < 3.0$, 0.5 g_{중합체}/μg_{금속} 초과의 촉매 효율을 갖는 중합체를 제조하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 사슬 전달제가 수득되는 중합체의 M_w 를 사슬 전달제의 부재 하에 제조된 수득되는 중합체의 M_w 보다 30% 넘게 감소시키는 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 사슬 전달제가 에틸렌 기준으로 0.015 내지 2 몰%의 양으로 반응기 내에 존재하는 수소인 방법.

청구항 17

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{3-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{6-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 사슬 전달제의 존재 하에 130 내지 250°C의 온도 및 80 몰% 이상의 에틸렌 전환율로 행해져 밀도 0.865 내지 0.950 g/cm³, 용융 지수 $I_2 < 0.01$ 내지 100, 분자량 분포 $M_w/M_n < 3.0$, 0.5 g_{중합체}/μg_{금속} 초과의 촉매 효율을 갖는 중합체를 제조하며,

활성화 공촉매가 Al:금속 착물의 몰비 20-200을 제공하는 양으로 존재하는 올리고머 또는 중합체 알루목산 또는 개질된 알루목산인 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 올리고머 또는 중합체 알루목산 또는 개질된 알루목산이 Al:금속 착물의 몰비 30-150을 제공하는 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 올리고머 또는 중합체 알루목산 또는 개질된 알루목산이 Al:금속 착물의 몰비 40-80을 제공하는 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 올리고머 또는 중합체 알루목산 또는 개질된 알루목산이 메틸알루목산, 이소부틸알루목산 및 루이스 산 개질된 알루목산으로 이루어지는 군 중에 선택되는 것인 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 루이스 산 개질된 알루목산이 트리알킬 알루미늄-, 과할로겐화 트리(히드로카르빌)알루미늄-, 또는 과할로겐화 트리(히드로카르빌)붕소 개질된 메틸알루목산인 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 루이스 산 개질된 알루목산이 트리이소부틸 알루미늄-개질된 메틸알루목산, 트리-n-옥틸 알루미늄-개질된 메틸알루목산, 또는 트리스(펜타플루오로페닐)붕소-개질된 메틸알루목산인 방법.

청구항 25

제19항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 사슬 전달제가 수득되는 중합체의 M_w 를 사슬 전달제의 부재 하에 제조된 수득되는 중합체의 M_w 보다 30% 넘게 감소시키는 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 사슬 전달제가 에틸렌 기준으로 0.015 내지 2 몰%의 양으로 반응기 내에 존재하는 수소인 방법.

청구항 27

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단일 반응기에서 행해지며, 촉매 조성물이 2종 이상의 금속 착물을 포함하는 것인 방법.

청구항 28

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 직렬 또는 병렬로 연결된 2개 이상의 반응기 중 1개 이상의 반응기에서 행해지는 방법.

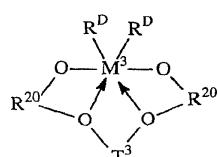
청구항 29

제28항에 있어서, 촉매 조성물이 2종 이상의 금속 착물 또는 금속 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 30

전이 금속 착물 및 활성화 공축매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에 중합을 행하는 것을 포함하며,

금속 착물이 하기 화학식에 해당하는 것인 고분자량 중합체를 제조하기 위한 1종 이상의 부가 중합 가능한 단량체의 중합 방법.



(상기 식 중,

R^{20} 은 수소를 계수하지 않고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 지방족, 방향족 또는 불활성 치환된 방향족 기, 또는 그의 다가 유도체이고;

T^3 은 수소를 계수하지 않고 1 내지 20개의 원자로 된 히드로카르빌렌 또는 실란 기, 또는 그의 불활성 치환된 유도체이고;

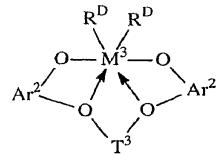
M^3 은 4족 금속이고;

R^D 는 각 경우 독립적으로 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 2가 히드로카르빌렌 또는 히드로카르바디일 기이고;

결합 및 전자 공여 상호작용은 각각 선 및 화살표로 표시된다)

청구항 31

제30항에 있어서, 금속 착물이 하기 화학식에 해당하는 것인 방법:



(상기 식 중,

T^3 은 수소를 계수하지 않고 2 내지 20개의 원자로 된 2가 연결기이고;

Ar^2 는 각 경우 독립적으로 수소 및 치환기를 계수하지 않고 6 내지 20개의 원자로 된 아릴렌 또는 알킬-, 아릴-, 알콕시- 또는 아미노-치환 아릴렌 기이고;

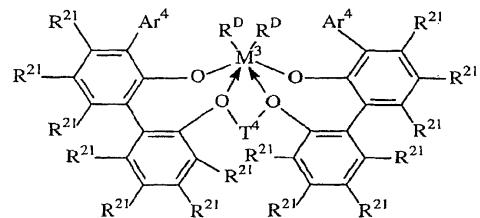
M^3 은 4족 금속이고;

R^D 는 각 경우 독립적으로 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 2가 히드로카르빌렌 또는 히드로카르바디일 기이고;

전자 공여 상호작용은 화살표로 표시된다)

청구항 32

제31항에 있어서, 금속 착물이 하기 화학식에 해당하는 것인 방법:



(상기 식 중,

M^3 은 Hf 또는 Zr이고;

Ar^4 는 C₆₋₂₀ 아릴 또는 그의 불활성 치환된 유도체이고;

T^4 는 각 경우 독립적으로 C₃₋₆ 알킬렌 기, C₃₋₆ 시클로알킬렌 기, 또는 그의 불활성 치환된 유도체를 포함하고;

R^{21} 은 각 경우 독립적으로 수소, 할로, 수소를 계수하지 않고 50개 이하의 원자로 된 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌을 갖는 알콕시 또는 아미노이고;

R^D 는 각 경우 독립적으로 할로, 또는 수소를 계수하지 않고 20개 이하의 원자로 된 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 2가 히드로카르빌렌, 히드로카르바디일 또는 트리히드로카르빌실릴 기이다)

청구항 33

제32항에 있어서, M^3 이 Zr인 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 금속 착물이

A) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸페닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸페닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸페닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸페닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸페닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸페닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸페닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸페닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

B) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-

1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-

1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메-

틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클-

로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV)

디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV)

디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시

클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시

클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐

-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐

-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸

레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸

레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

C) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸, 및

비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드로 이루어지는 군 중에서 선택되는 방법.

명세서

<1> 참고문헌의 상호 언급

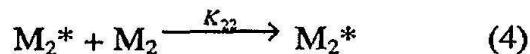
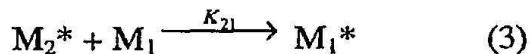
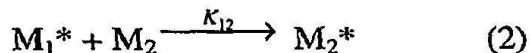
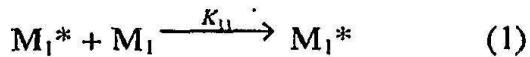
<2> 본 출원은 2006년 5월 17일자 출원된 미국 임시 출원 제 60/801,182 호의 우선권을 주장한다.

배경기술

<3> 올레핀 중합을 위한 보다 높은 온도의 용액 공정은 처리량 증가, 휘발성 물질 제거에 필요한 에너지 감소 및 상기 고온이 제공하는 오염 감소로 인하여 매우 바람직하다. 지글러-나타 촉매 계가 상업적으로 고온에서 수행될 수 있지만, 이들 촉매는 조악한 효율 및 승온에서 조악한 공단량체 혼입이라는 단점이 있다. 뿐만 아니라, 승온에서 지글러-나타 촉매로부터 제조된 중합체는 넓어진 분자량 분포를 가지며, 이것이 그의 많은 응용에서의 사용 적합성을 제한한다. 통상의 지글러-나타 촉매는 전형적으로 각각이 상이한 금속 산화 상태 및 리간드와의 상이한 배위 환경을 갖는 다수 유형의 촉매 종으로 이루어진다. 그러한 불균일 계의 예가 공지되어 있으며, 트리알킬 알루미늄으로 활성화된, 염화 마그네슘 상에 지지된 염화 티탄과 같은 유기금속 공촉매로 활성화된 금속 할로겐화물을 포함한다. 상기 계는 1종 초과의 촉매 종을 함유하기 때문에, 상이한 활성을 갖는 중합 부위 및 중합체 사슬 내 공단량체를 도입하는 다양한 능력을 갖는다. 그러한 다중-부위 화학의 결과는 중합체 사슬 구조의 조절이 조악하여 불균일 조성물이 되는 생성물이다. 더 나아가서, 개별 촉매 부위에서의 차이는 일부 부위에서 고분자량의 중합체를, 다른 부위에서 저분자량의 중합체를 생성하여, 넓은 분자량 분포를 갖는 중합체를 초래한다. 이러한 이유로, 중합체의 기계적 및 기타 특성이 바람직하지 못한 경우가 있다.

<4> 더욱 최근에, 잘 정의된 금속 착물, 특히 기하 구속 촉매(CGC), 메탈로센 및 포스트-메탈로센과 같은 전이 금속 착물을 기재로 하는 촉매 조성물이 보다 나은 공단량체 혼입 및 좁은 분자량 분포를 갖는 생성물을 제공하는 것으로 나타났다. 그러나, 이들 촉매는 종종 고온 안정성이 불량하며 상승된 온도에서 효율이 불량하다는 단점을 갖는다. 뿐만 아니라, 이들 촉매로부터 형성된 중합체의 분자량은, 특히 상당한 양의 공단량체(저밀도)를 함유하는 중합체의 경우, 종종 온도 증가에 따라 극적으로 감소한다. 다시 말해, 에틸렌/α-올레핀 공중합체에 더 많은 α-올레핀을 혼입하기 위한 대부분의 올레핀 중합 촉매의 능력은 중합 온도 상승에 따라 저하한다. 즉, 반응성 비 r_1 은 일반적으로 중합 온도가 높아짐에 따라 커진다.

<5> 촉매의 반응성 비는 예를 들면 문헌 ["Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M. Fineman and S. D. Ross, J. Polymer Science, 5, 259 (1950)] 또는 문헌 ["Copolymerization", F. R. Mayo and C. Walling, Chem. Rev., 46, 191 (1950)]에 기재된 기술과 같은 공지의 방법에 의해 수득될 수 있다. 널리 사용되는 하나의 공중합 모델은 다음 반응식에 근거한다:



<6>

<7> 상기 식 중, M_i 는 "i"라 임의로 명명한 단량체 분자를 의미하고, $i = 1, 2$ 이며, M_2^* 은 단량체 i 가 가장 최근에 부착된 성장하는 중합체 사슬을 의미한다.

<8> k_{ij} 값은 나타낸 반응에 대한 속도 상수이다. 예를 들면, 에틸렌/프로필렌 공중합에서, k_{11} 은 앞서 삽입된 단량체 단위도 에틸렌인 성장하는 중합체 사슬 내에 에틸렌 단위가 삽입되는 속도를 나타낸다. 반응성 비는 $r_1 = k_{11}/k_{12}$ 및 $r_2 = k_{22}/k_{21}$ 을 따르며, 상기 식 중 k_{11} , k_{12} , k_{22} 및 k_{21} 은 마지막 중합된 단량체가 에틸렌 (k_{1x}) 또는 프로필렌 (k_{2x})인 촉매 부위에 대한 에틸렌 (1) 또는 프로필렌 (2) 부가의 속도 상수이다.

<9> 따라서, 다양한 양의 공단량체 함량을 함유하는 중합체가, 수득되는 중합체의 조약한 전체 분자량의 문제 없이, 높은 촉매 효율 및 높은 단량체 전환율 및 매우 높은 반응기 온도로 제조될 수 있는 올레핀 중합 공정이 요구된다. 또한, 낮은 분자량 분포($M_w/M_n < 3.0$)가 그러한 공정에 요구된다. 이상적으로, 그러한 공정은 승온에서 수행될 수 있고, 높은 분자량 및 비교적 높은 공단량체 혼입을 갖는 중합체를 여전히 제조할 수 있다. 중합체 분자량은 수소나 유기금속 화합물과 같은 사슬 전달제를 이용하여 쉽게 조절된다는 것이 당업계에 공지되어 있다. 즉, 높은 수준의 공단량체 혼입이 가능하며 낮은 분자량 분포를 갖는 고분자량 중합체를 제조하는 고온 중합 방법이 당업계에 요구된다. 보다 낮은 분자량의 중합체를 생성하거나 장쇄 분지를 혼입하기 위해 사슬 전달제를 추가로 포함하는 그러한 방법이 또한 요구된다.

<10> US 2005/0215737 A1에는, 에틸렌-부텐 및 에틸렌-프로필렌 혼성 중합체를 높은 에틸렌 전환율로 제조하기 위한 올레핀의 연속 용액 중합 방법이 개시되어 있다. 불리하게도, 수득되는 중합체는 주로 비교적 낮은 분자량을 갖는 플라스토머였다. 사슬 전달제는 사용되지 않았는데, 이는 특히 보다 높은 반응 온도에서 수득되는 중합체의 분자량이 비교적 낮았고 촉매 효율 역시 낮았음을 나타냈다.

<11> WO 99/45041에는, 비배위 음이온성 공촉매와 가교된 하프노센 착물을 이용하는 또 하나의 올레핀 연속 용액 중합 방법이 개시되어 있다. 수득되는 중합체는 상당한 양의 공단량체를 함유하였지만, 촉매 효율은 비교적 낮았고, 사슬 전달제의 부재 하에서도 중합체 분자량이 바람직하지 못하였다.

<12> WO 03/102042에는, 인데노인돌릴 전이 금속 착물을 이용하여 약 130°C를 초과하는 온도에서 폴리올레핀을 제조하는 올레핀의 고온 용액 중합 방법이 개시되어 있다. 하나의 실시예에서, 에틸렌과 1-헥센의 공중합이 180°C에서 수행되어 비교적 낮은 촉매 효율로 조약한 공단량체 혼입(밀도 = 0.937 g/cm³)을 갖는 중합체의 형성을 초래하였다.

<13> USP 6,827,976에는, 3-6족 또는 란탄계 금속 착물을 이용하여 2가 루이스 염기 칼레이트화 기를 함유하는 가교된 2가 방향족 리간드의 4족 금속 착물을 포함하는 특정의 고활성 중합 촉매가 개시되어 있다. 상기 금속 착물은 에틸렌과, 1-옥тен을 포함하는 α-올레핀의 혼합물을 포함하는 올레핀의 중합에서 활성화 공촉매와 조합되어 사용되어, 승온에서 높은 공단량체 혼입률을 함유하는 중합체를 수득하였다.

<14> US2004/0010103은 전이 금속의 특정한 방향족 폴리에테르 유도체, 및 올레핀 중합 촉매로서의 그의 용도를 개시한다. 종래의 조성물을 사용하는 통상적인 올레핀 중합은 다른 문헌들 중에서도 US2003229188, WO 00/24793, 문헌 [Akimoto, et al., J. Mol. Cat. A: Chem. 156(1-2), 133-141 (2000)]에 개시되어 있다.

<15> 본 발명자들은, 특정의 공정 조건이 관찰될 경우, 매우 높은 온도 및 높은 올레핀 전환율로 비교적 많은 공단량체가 혼입된 비교적 고분자량의 에틸렌 혼성 중합체를 제조하기 위한 용액 중합 방법에 특정의 금속 착물이 사용될 수 있음을 이제 발견하였다. 따라서, 올레핀 중합체 생성물, 특히 고분자량 폴리올레핀을 매우 높은 촉매 효율로 제조하기 위한 방법이 이제 제공된다. 뿐만 아니라, 본 발명자들은 이를 촉매 조성물이 비교적 낮은 몰

비의 통상적인 알루목산 공촉매를 이용하여 높은 촉매 활성을 유지함을 발견하였다. (종래에 사용된 양에 비하여 90% 까지 또는 그 이상) 감소된 양의 알루목산 공촉매를 사용하는 것은 감소된 금속 함량 및 결과적으로 증가된 투명성, 개선된 유전체 특성 및 기타 물리적 특성을 갖는 중합체 생성물의 제조를 가능하게 한다. 뿐만 아니라, 감소된 양의 알루목산 공촉매의 사용은 중합체 제조 비용을 감소시킨다.

<16> 발명의 요약

<17> 본 발명에 따르면, 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자량의, 많은 공단량체를 함유하는 공중합체를 수득하게 하는, 전이 금속 착물을 포함하는 촉매 조성물에 의한 고온 용액 중합 조건 하에 에틸렌과 임의로 1종 이상의 C₃₋₂₀ α-올레핀을 중합시키는 방법이 이제 제공된다.

<18> 매우 높은 용액 중합 온도를 사용함에도 불구하고, 수득되는 혼성 중합체는 비교적 높은 분자량(상응하게 낮은 용융 지수) 및 높은 수준의 공단량체 혼입(저밀도)을 갖는다. 본 발명자들은 상기 금속 착물이 비교적 낮은 몰비(100 이하)의 중성 루이스 산 활성화제, 예컨대 알루목산으로 활성화될 수 있고, 여전히 상기 고온, 고전환율 조건 하에 매우 높은 촉매 효율로 사용할 수 있다는 것을 발견하였다.

<19> 본 발명은 에틸렌과 1종 이상의 C₃₋₂₀ α-올레핀의 혼성 중합체를 제조하기 위한 고온 용액 중합 방법을 제공하며, 금속 착물, 활성화 공촉매, 임의로 사슬 전달제, 및 1종 이상의 C₂₋₂₀ α-올레핀을 포함하는 반응 혼합물을 용액 중합 조건 하에 작동되는 반응기에 연속적으로 가하고, 중합체 생성물을 그로부터 연속적으로 또는 반-연속적으로 제거하는 연속 용액 중합 조건 하에 사용하기에 특히 유리하다. 하나의 구현예에서, 본 발명은 에틸렌과 1종 이상의 C₃₋₂₀ α-올레핀, 바람직하게는 에틸렌과 1종 이상의 C₆₋₂₀ α-올레핀의 공중합체를 제조하는데 사용된다. 다른 구현예에서, 본 발명은 C₃₋₂₀ α-올레핀 단독중합체, 또는 주로 2종 이상의 C₃₋₂₀ α-올레핀으로 이루어지는 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 뿐만 아니라, 본 방법은 1종 초과의 금속 착물 또는 화합물을 포함하는 촉매 조성물 및/또는 다수의 반응기를 사용할 수 있다.

<20> 상기 이점을 제공하기 위한 비결은 170°C 또는 185°C 또는 심지어 190°C에서부터 230°C 또는 240°C 또는 심지어 250°C까지의 온도, 에틸렌을 함유하는 중합의 경우에 85% 이상의 높은 단량체 전환율, 및 낮은 공촉매 농도, 바람직하게는 촉매의 전이 금속 함량을 기준으로 200:1 미만, 바람직하게는 100:1 미만, 더욱 바람직하게는 50:1 미만의 알루목산 몰농도라는 용액 중합 조건을 사용하는 것이다.

발명의 상세한 설명

<21> 본원에서 원소 주기율표에 대한 모든 언급은 CRC 프레스 사(CRC Press, Inc., 2003)에 의해 발행되고 저작권 소유된 원소 주기율표를 일컫는다. 또한, 족(들)에 관한 임의의 언급은 족 번호를 붙이기 위한 IUPAC 시스템을 이용하는 상기 원소 주기율표에 반영된 족(들)이다. 반대로 언급되지 않는 한, 당업계의 맥락 또는 관례로부터 암시되는 바, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 미국 특히 실무를 위해, 본원에 언급된 모든 특히, 특히 출원 또는 공보의 내용은 특히 합성 기술, 정의(본원에 제공된 임의의 정의와 일치하지 않는 범위까지) 및 당업계의 일반적 지식에 관하여, 그 전체로서 여기에 참고문헌으로 도입된다 (또는 그 해당 US 버전이 이와 같이 참고문헌으로 도입됨).

<22> "포함하는"이라는 용어 및 그의 파생어는, 그것이 본원에 개시되었건 개시되지 않았건, 임의의 추가 성분, 단계 또는 절차의 존재를 배제하려는 의도가 아니다. 의심을 피하기 위해, "포함하는"이라는 용어를 사용하여 본원에 청구된 모든 조성물은 반대로 언급되지 않는 한, 중합체성이건 다른 것이건 임의의 추가 첨가제, 보조제 또는 화합물을 포함할 수 있다. 반대로, "~로 주로 이루어진"이라는 용어는 임의의 이어지는 인용의 범위에서 작업성에 필수적이지 않은 것들을 제외한, 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. "~로 이루어진"이라는 용어는 구체적으로 서술되거나 나열되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. "또는"이라는 용어는, 달리 언급되지 않는 한, 개별적으로 나열된 요소 뿐만 아니라 임의의 조합을 의미한다.

<23> 달리 구체적으로 명시되지 않는 한, 화학적 화합물에 관하여 본원에서 사용되는 단수는 모든 이성체 형태를 포함하고 그 반대로 마찬가지이다 (예를 들면, "헥산"은 헥산의 모든 이성체를 개별적으로 또는 총체적으로 포함함). "화합물" 및 "착물"라는 용어는 유기-, 무기- 및 유기금속 화합물을 지칭하기 위해 호환적으로 사용된다. "원자"라는 용어는 이온 상태와 무관하게, 즉 그것이 전하를 갖거나 부분 전하를 갖거나 또 다른 원자에 결합되었건 그렇지 않건, 원소의 가장 작은 구성요소를 의미한다. "헷데로원자"라는 용어는 탄소 또는 수소 이외의 원자를 의미한다. 바람직한 혼데로원자는 F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se 및 Ge를 포함한

다. "무정형"이라는 용어는 시차 주사 열량측정법(DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정되는 결정성 융점이 없는 중합체를 의미한다.

<24> "히드로카르빌"이라는 용어는, 분자를 갖거나 갖지 않는, 포화 또는 불포화의, 시클릭, 폴리시클릭 또는 비-시클릭 화학종을 포함하여, 수소 및 탄소 원자만을 함유하는 1가의 치환체를 의미한다. 그 예는 알킬-, 시클로알킬-, 알케닐-, 알카디에닐-, 시클로알케닐-, 시클로알카디에닐-, 아릴- 및 알키닐-기를 포함한다. "치환된 히드로카르빌"은 하나 이상의 비히드로카르빌 치환기로 치환된 히드로카르빌 기를 의미한다. "헤테로원자 함유 히드로카르빌" 또는 "헤테로히드로카르빌"이라는 용어는 수소 또는 탄소 이외의 하나 이상의 원자가 하나 이상의 탄소 원자 및 하나 이상의 수소 원자와 함께 존재하는 1가의 기를 의미한다. "헤테로카르빌"이라는 용어는 하나 이상의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하지만 수소 원자를 함유하지 않는 기를 의미한다. 탄소 원자와 임의의 헤테로원자 사이의 결합, 뿐만 아니라 임의의 2개 헤테로원자들 사이의 결합은 단일 또는 다중 공유 결합 또는 배위 또는 다른 공여성 결합일 수 있다. 따라서, 헤테로시클로알킬-, 아릴-치환된 헤테로시클로알킬-, 헤테로아릴-, 알킬-치환된 헤테로아릴-, 알콕시-, 아릴옥시-, 디히드로카르빌보릴-, 디히드로카르빌포스피노-, 디히드로카르빌아미노-, 트리히드로카르빌실릴-, 히드로카르빌티오-, 또는 히드로카르빌셀레노-기로 치환된 알킬 기가 헤테로알킬이라는 용어의 범위 내에 있다. 적합한 헤테로알킬 기의 예는 시아노메틸-, 벤조일메틸-, (2-페리딜)메틸- 및 트리플루오로메틸-기를 포함한다.

<25> 본원에서 사용되는 "방향족"이라는 용어는 (4 6+2) π-전자를 함유하는 다원자, 시클릭, 공액 고리 계를 의미하며, 여기에서 6는 1 이상의 정수이다. 2개 이상의 다원자, 시클릭 고리를 함유하는 고리 계에 관하여 본원에서 사용되는 "융합된"이라는 용어는 그 둘 이상의 고리에 있어서, 한 쌍 이상의 인접한 원자가 두 고리 모두에 포함되는 것을 의미한다. "아릴"이라는 용어는 한데 융합되거나, 공유 결합되거나, 메틸렌 또는 에틸렌 잔기와 같은 공통의 기에 결합된 하나의 방향족 고리 또는 다수의 방향족 고리일 수 있는 1가의 방향족 치환체를 의미한다. 방향족 고리(들)의 예는 특히 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 비페닐을 포함한다.

<26> "치환된 아릴"은 임의의 탄소에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 치환된 헤테로시클로알킬, 할로겐, 알킬할로(예를 들면, CF₃), 히드록시, 아미노, 포스피도, 알콕시, 아미노, 티오, 니트로, 및 방향족 고리(들)에 융합되거나 메틸렌 또는 에틸렌 잔기와 같은 공통의 기에 공유 결합되거나 결합되어 있는 포화 및 불포화 시클릭 탄화수소와 같은 하나 이상의 작용기로 치환된 아릴 기를 의미한다. 상기 공통의 결합 기는 벤조페논의 경우에서와 같이 카르보닐이거나, 디페닐에테르의 경우에서와 같이 산소이거나, 디페닐아민의 경우에서와 같이 질소일 수도 있다.

<27> 본 발명의 구현에는 촉매 조성물을 함유하는 균일 전이 금속 착물을 이용하여 고온, 높은 촉매 효율 및 높은 단량체 전환율로 올레핀 중합체를 제조하기 위한 신규의 용액 방법을 제공하며, 여기에서 생성된 중합체는 중합체의 분자량을 조절하기 위해 상당한 양의 수소 등 사슬 전달제의 존재를 여전히 허용하도록 충분히 높은 분자량을 갖는다. 매우 바람직하게는, 상기 생성된 중합체는 고분자량의 것이고 ($I_2 < 2.0$), (다양한 양의 공단량체 혼입으로 인하여) 다양한 밀도의 것일 수 있다. 특히 흥미로운 것은 이러한 고온, 높은 전환율 조건 하에, 매우 높은 촉매 효율로 고분자량, 높은 공단량체-함량의 에틸렌 혼성 중합체를 제조할 수 있다는 점이다. 이들 중합체는 바람직하게는 좁은 분자량 분포($M_w/M_n < 3.0$)를 가지며, 특히 지르코늄 함유 금속 착물을 사용하는 경우 높은 수준의 장쇄 분지, 바람직하게는 탄소 10,000개당 3.0 초과의 장쇄 분지를 제공할 수 있다. 상기 중합체는 전선 및 케이블 절연 수지와 같이, 개선된 압출 성능이 요구되는 경우에 적합하게 사용된다.

<28> 본 발명에 따라 사용되는 독특한 공정 조건은 상기 온도 및 전환율로 제조되는 수득되는 중합체 특성인 밀도, 용융 지수 및 분자량과 함께 반응 온도 및 에틸렌 전환율을 고려한 하기 수학식 1로 요약될 수 있다. 상기 조건은 하기 수학식 1에 따른 중합 지수 Ψ 가 0 이상의 값을 갖도록 하는 중합체를 제조한다.

수학식 1

$$\Psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 X + \beta_3 E + \beta_4 \rho + \beta_5 I_2$$

<30> 여기서, T는 중합 온도(°C)이고, X는 반응기 중 에틸렌 전환율(몰%)이고, E는 단위 시간당 반응기에 공급된 금속 착물 중 금속 g당 제조된 중합체 g으로 표시되는 촉매 효율이고, ρ는 얻어지는 중합체 밀도(단위: g/ml)이고, I₂는 중합체의 용융 지수(단위: dg/분)이고, 식의 상수 β₀ 내지 β₅는 하기 표에 나타낸 값을 갖는 무차원 수이다:

식의 상수	값	식의 상수	값
β_0	-13796.073	β_3	62.5876298
β_1	111.445393	β_4	-18931.8878
β_2	137.437524	β_5	-108.320017

<31>

<32> 바람직한 중합 조건은 상기 중합 지수가 0.05 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 이상인 정상 상태, 연속 용액 중합 조건이다. 단위는 중합 지수의 계산에 사용되는 각종 파라미터와 관련되지만, 무차원값의 얻어지는 합계만을 지수로 사용한다.

<33>

본원에서 사용되는 "중합체"라는 용어는 1종 이상의 단량체를 중합시켜 제조된 고분자 화합물을 의미한다. 중합체는 단독중합체, 공중합체, 삼원 공중합체, 혼성 중합체 등을 의미하며, 5개 이상의 반복 단위를 함유한다. 5개 미만의 반복 단위를 함유하는 화합물은 올리고머라고 한다. "혼성 중합체"라는 용어는 본원에서 2종 이상의 공중합가능한 단량체를 중합된 형태로 포함하거나, 동일 반응계에서 사슬 종결/올레핀 형성 반응의 결과로서 장쇄 분자를 혼입하고, 동일 반응계에서 형성된 올레핀을 재혼입하는 중합체를 지칭하기 위해 공중합체라는 용어와 호환적으로 사용된다. 따라서, 공중합체는 정확한 작업 조건 하에 단일 단량체의 중합으로부터 형성될 수도 있다. 수득되는 공중합체 또는 혼성 중합체에서 가장 적은 비율의 단량체를 일반적으로 "공단량체"라는 용어로 일컫는다. 앞에 언급된 수득되는 장쇄 분자의 사슬 길이는 결과적으로, 특히 탄소수 6을 초과하는 임의의 정교하게 첨가된 공단량체의 중합으로부터 형성되는 탄소 길이보다 길다. 장쇄 분자의 존재는 EP-A-608,369 등에 개시된 것과 같이, 중합체의 증가된 전단 민감성에 의해 검출될 수 있거나, 상이한 부하 하에 측정된 중합체 용융 점도의 비인 용융 지수 비(MIR), 특히 I_{21}/I_2 에 의해 결정될 수 있다. 본 발명에 따르면 바람직한 중합체는 30 내지 80의 MIR 값을 갖는다.

<34>

본원에 기재된 방법은 임의의 올레핀 중합체, 특히 에틸렌 단독중합체, 에틸렌과 1종 이상의 C_{3-20} 올레핀의 공중합체, 에틸렌과 1종 이상의 C_{6-20} 올레핀의 공중합체, 및 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/4-메틸-1-펜텐, 에틸렌/스티렌, 에틸렌/프로필렌/스티렌 및 에틸렌/1-옥тен 공중합체, 이소택틱 폴리프로필렌/1-부텐, 이소택틱 폴리프로필렌/1-헥센, 이소택틱 폴리프로필렌/1-옥тен, 에틸렌, 프로필렌 및 비공액 디엔의 삼원 공중합체, 예를 들어 EPDM 삼원 공중합체뿐만 아니라 프로필렌, 부티렌 또는 스티렌의 단독중합체를 제조하는 데 사용할 수 있다.

<35>

중합 조건은 일반적으로 온도, 압력, 단량체 함량(공단량체 농도 포함), 촉매 농도, 공촉매 농도, 단량체 전환율, 또는 수득되는 중합체의 특성에 영향을 주는 기타 조건을 의미한다. 본 발명의 규정된 중합 조건에 따라 작업함으로써, 높은 촉매 활성으로 비교적 높은 공단량체 혼입을 갖는 고분자량 중합체를 제조할 수 있다. 특히, $0.5 \text{ g}/\mu\text{g}$ 을 초과하는, 바람직하게는 $0.55 \text{ g}/\mu\text{g}$ 을 초과하는, 심지어는 $0.6 \text{ g}/\mu\text{g}$ 을 초과하는 활성(전이 금속의 중량에 대한 중합체의 중량을 기준으로)이 가능하다.

<36>

중합체의 중량-평균 분자량(M_w)은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되며, 그 기술의 하나가 USP 5,272,236에 기재되어 있다. 별법으로, 예를 들어 ASTM D-1238에 따라 측정된 용융 지수 I_2 , I_{10} 또는 I_{21} 을 분자량의 척도로 사용할 수 있다. 일반적으로, 용융 지수는 중합체의 분자량에 반비례한다. 분자량이 높을수록, 용융 지수는 낮아지지만, 그 관계가 반드시 직선형은 아니다.

<37>

본 발명의 하나의 구현예는 1종 이상의 올레핀을 고온 용액 중합 방법으로 접촉시키는 것을 포함하는 방법을 수반한다. 본 발명의 방법은 금속 치물, 활성화 공촉매, 에틸렌 및 임의로 1종 이상의 C_{3-20} α -올레핀 공단량체를 포함하는 반응 혼합물을 용액 중합 조건 하에, 임의로 사슬 전달제의 부가적 존재 하에 작동하는 반응기에 연속적으로 가하고, 중합된 생성물을 그로부터 연속적으로 또는 반-연속적으로 제거하는 중합 조건 하에 사용하기 특히 유리하다. 상기 방법은 다음의 단계들로 이루어질 수 있다.

<38>

1) 전이 금속 치물 및 활성화 공촉매, 특히 중성 루이스 산, 더욱 바람직하게는 알루목산을 이용하여, 185 내지 250°C , 바람직하게는 200 내지 250°C 의 온도에서 연속 용액 중합 조건 하에, 높은 에틸렌 전환율 조건(>85%) 하에, 에틸렌과 임의로 1종 이상의 C_{3-20} α -올레핀을 중합시켜, 0.885 내지 $0.950 \text{ g}/\text{cm}^3$ 사이의 밀도, 낮은 용융 지수($I_2 < 2.0$)와 함께 좁은 분자량 분포($M_w/M_n < 3.0$) 및 $0.5 \text{ g}_{\text{중합체}}/\mu\text{g}_{\text{금속}}$ 을 초과하는 촉매 효율을 갖는 중합체를 수득하는 단계.

<39>

사슬 전달제를 사용할 경우, 사슬 전달제를 사용하지 않는 비교용 중합에 비하여 상당한 분자량의 감소(> 30

%)가 일어나기에 충분한 양을 사용한다. 사슬 전달제가 수소일 경우, 0.015 몰%(에틸렌 기준) 이상이 사용되며, 최대 약 2 몰%가 사용된다. 뿐만 아니라, 상기 방법은 상당한 양의 장쇄 분지를 함유하는 중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

<40> 2) 전이 금속 착물 및 활성화 공촉매, 특히 중성 루이스 산, 더욱 바람직하게는 알루목산을 이용하여, 170 내지 250°C의 온도에서 사슬 전달제의 존재 하에 연속 용액 중합 조건 하에, 낮은 에틸렌 전환율 조건(>85%) 하에, 에틸렌과 1종 이상의 C₃₋₂₀ α-올레핀, 바람직하게는 1종 이상의 C₆₋₂₀ α-올레핀을 중합시켜, 0.865 내지 0.885 g/cm³ 사이의 밀도, 낮은 용융 지수(I₂ < 2.0)와 함께 좁은 분자량 분포(Mw/Mn < 3.0) 및 0.5 g_{중합체}/μg_{금속}을 초과하는 촉매 효율을 갖는 중합체를 수득하는 단계.

<41> 사슬 전달제를 사용하지 않는 비교용 중합에 비하여 상당한 분자량의 감소(> 30%)가 일어나기에 충분한 양의 사슬 전달제를 사용하는 것이 바람직하다. 사슬 전달제가 수소일 경우, 0.015 몰%(단량체 함량 기준) 이상이 사용되며, 최대 약 2 몰%가 사용된다. 뿐만 아니라, 상기 방법은 바람직하게는 지르코늄 함유 금속 착물을 포함하는 촉매를 사용함으로써 상당한 양의 장쇄 분지를 함유하는 중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

<42> 3) 전이 금속 착물 및 활성화 공촉매, 특히 중성 루이스 산, 더욱 바람직하게는 알루목산을 이용하여, 170 내지 250°C의 온도에서 사슬 전달제의 존재 하에 연속 용액 중합 조건 하에 1종 이상의 C₃₋₂₀ α-올레핀을 중합시켜, 낮은 용융 지수(I₂ < 2.0)와 함께 좁은 분자량 분포(Mw/Mn < 3.0) 및 0.5 g_{중합체}/μg_{금속}을 초과하는 촉매 효율을 갖는 중합체를 수득하는 단계.

<43> 170 내지 250°C의 온도에서 연속 용액 중합 조건 하에 균일 전이 금속 촉매 및 촉매 활성화제를 이용하여 1종 이상의 C₃₋₂₀ α-올레핀을 중합시켜, 낮은 용융 지수(< 2)와 함께 좁은 분자량 분포(< 3) 및 0.5 백만 g_{중합체}/μg_{금속}을 초과하는 촉매 효율을 갖는 중합체를 제조하고, 사슬 전달제를 이용하여 분자량을 조절한다.

<44> 사슬 전달제를 사용하지 않는 비교용 중합에 비해 상당한 분자량의 감소(>30%)가 일어나기에 충분한 양의 사슬 전달제를 사용하는 것이 바람직하다. 사슬 전달제가 수소인 경우, 0.01 몰%(총 α-올레핀 함량 기준) 이상이 사용되고, 최대 약 2 몰%가 사용된다. 또한, 본 방법은 바람직하게는 지르코늄 함유 금속 착물을 포함하는 촉매를 사용하여, 상당량의 장쇄 분지를 함유하는 중합체를 제조하는 데 사용할 수 있다.

<45> 적합한 알루목산은 중합체 및 올리고머 알루목산, 특히 메트알루목산(MAO) 또는 이소부틸알루목산(IBA) 뿐만 아니라 루이스 산-개질된 알루목산, 예컨대 각각의 히드로카르빌 또는 할로겐화 히드로카르빌 기에 1 내지 10개의 탄소를 갖는 트리히드로카르빌알루미늄-, 할로겐화 트리(히드로카르빌)알루미늄- 또는 할로겐화 트리(히드로카르빌)붕소-개질된 알루목산을 포함한다. 예로는 트리(이소부틸)알루미늄 개질된 메트알루목산, 트리(n-옥틸)알루미늄 개질된 메트알루목산 및 트리스(펜타플루오로페닐)보란 개질된 알루목산을 들 수 있다. 이러한 활성화 공촉매는 USP 6,214,760 호, 6,160,146 호, 6,140,521 호 및 6,696,379 호 등에 이미 개시되어 있다.

<46> 추가의 적합한 중성 루이스 산 활성화 공촉매로는 각 히드로카르빌 또는 할로겐화 히드로카르빌 기에 1 내지 30 개의 탄소를 갖는, C₁₋₃₀ 히드로카르빌 치환된 13족 화합물, 특히 트리(히드로카르빌)알루미늄- 또는 트리(히드로카르빌)붕소 화합물 및 그의 할로겐화(파할로겐화 포함) 유도체를 들 수 있다. 또한, 디(히드로카르빌)아연, 디(히드로카르빌)알루미늄 할라이드, 디(히드로카르빌)알루미늄 알콕시드 및 디(히드로카르빌)알루미늄 아미드를 사용할 수 있다.

<47> 루이스 산 활성화제는 바람직하게는 공촉매:촉매의 몰비 1-200, 바람직하게는 1-150, 가장 바람직하게는 1-100으로 이용된다. 알루목산 및 루이스 산 개질된 알루목산 공촉매는 바람직하게는 AI:촉매의 몰비 20-200, 바람직하게는 30-150, 가장 바람직하게는 40-100으로 이용된다. 바람직한 공촉매는 메트알루목산, 트리(i-부틸)알루미늄 개질된 메트알루목산 및 트리(n-옥틸)알루미늄 개질된 메트알루목산이다.

<48> 비교적 낮은 수준의 알루목산 또는 루이스 산 개질된 알루목산 공촉매로 활성화되는 능력으로 인하여, 본 금속 착물은 또한 다른 중합 방법, 예컨대 기체상, 고압 또는 슬러리 폴리올레핀 방법에 사용하기에 바람직하다. 상기 방법에서, 금속 착물은 통상의 지지체 상에 지지될 수 있고, 적합한 활성을 달성하기 위해 비배위 음이온성 활성화제 또는 다량의 알루목산을 필요로 하는 착물에 이용할 수 없는 많은 다양한 조건에서 활성화될 수 있다.

<49> 다중 반응기 중합 방법이 본 발명에 적합하게 사용된다. 그 예로는 다른 것들 중에서도 USP 3,914,342 호에 개시되어 있는 것과 같은 시스템을 들 수 있다. 다중 반응기는 반응기 중 적어도 하나에서 본 발명에 따르는 1종

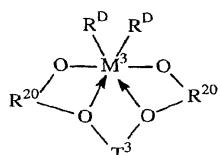
이상의 촉매 조성물을 사용하면서, 직렬 또는 병렬로 작동될 수 있다. 반응기 중 하나 또는 양자 모두가, 상이한 공단량체 혼입 능력 및/또는 상이한 분자량 능력을 갖는 2종 이상의 촉매를 또한 함유할 수 있다. 하나의 구현예에서, 비교적 고분자량의 생성물(100,000 내지 1,000,000을 초과하는, 더욱 바람직하게는 200,000 내지 500,000의 M_w)이 형성되는 한편, 제2 반응기에서는 비교적 저분자량의 생성물(M_w 2,000 내지 300,000)이 형성된다. 이를 반응기 생성물의 양자는 유사하거나 상이한 밀도를 가질 수 있다. 최종 생성물은 탈휘발화 이전에 조합되어 두 중합체 생성물을 균일하게 혼합시키는 두 반응기 배출물의 혼합물이다. 또 다른 구현예에서, 양 반응기로부터의 생성물의 분자량은 거의 같지만, 밀도는 하나의 반응기가 0.865 내지 0.895 범위의 밀도를 갖는 중합체를 생성하는 한편, 다른 반응기는 0.885 내지 0.950 범위의 밀도를 갖는 중합체를 생성한다는 점에서 변한다. 그러한 이중 반응기/이중 촉매 공정은 맞춤화된 특성을 갖는 생성물의 제조를 가능하게 한다. 하나의 구현예에서, 상기 반응기는 직렬로 연결되며, 즉, 상기 제1 반응기로부터의 배출물이 제2 반응기에 투입되고, 새로운 단량체, 용매 및 수소가 상기 제2 반응기에 임의로 첨가된다. 반응기 조건은 제1 반응기에서 제조된 중합체 대 제2 반응기에서 제조된 중합체의 중량 비가 이상적으로는 20:80 내지 80:20의 범위 내에 있도록 조절된다. 또한, 제1 반응기 또는 제2 반응기 또는 둘다의 온도가 본원에 개시된 고온 및 고촉매 효율 조건에 있을 수 있고, 바람직하게는 제2 반응기가 더 높은 온도 및 효율에서 작동된다.

<50> 하나의 구현예에서, 직렬로 작동되는 두 반응기 중 첫 번째를 포함하는, 중합 공정의 반응기 중 하나는, 당업계에 공지된 불균일 지글러-나타 촉매 또는 크롬 촉매를 함유한다. 지글러-나타 촉매의 예는 $MgCl_2$ 상에 지지된 티탄-기재 촉매를 비제한적으로 포함하고, 1개 이상의 알루미늄-알킬 결합을 함유하는 알루미늄의 화합물을 추가로 포함한다. 적합한 지글러-나타 촉매 및 그의 제조는 USP 4,612,300 호, 4,330,646 호 및 5,869,575 호에 개시된 것들을 비제한적으로 포함한다. 본 발명의 독특한 이점은 상당량의 지글러/나타 촉매 또는 크롬 기재 불균일 촉매 조성물 또는 그의 사용으로 인한 부산물이 존재함에도 불구하고 본 발명의 촉매를 작동시킬 수 있는 능력에 있다.

<51> 단일 반응기, 다중 촉매 공정도 본 발명에 유용하다. 하나의 구현예에서, 2종 이상의 촉매가 본원에 개시된 고온 조건에서 단일 반응기 내에 도입되며, 여기에서 각각의 촉매는 고유하게 상이한 폴리올레핀 공중합체를 생성한다. 하나의 구현예에서, 하나의 촉매로부터 비교적 고분자량의 생성물(100,000 내지 1,000,000을 초과하는, 더욱 바람직하게는 200,000 내지 500,000의 M_w)이 형성되는 한편, 다른 촉매로부터는 비교적 저분자량의 생성물(M_w 2,000 내지 300,000)이 형성된다. 이를 촉매 조성물의 양자는 유사하거나 상이한 공단량체 혼입 능력을 가질 수 있다. 수득되는 중합체는 단일 반응기에서 사용되는 2종의 촉매의 비에 좌우되는 특성을 가질 것이다. 상기 생성물에 대한 중합체 분자량, 공단량체 혼입 능력, 공정 및 촉매 비의 적절한 조합이 USP 6,924,342 호에 개시되어 있다. 본 발명의 촉매 조성물의, 지글러/나타 촉매를 포함하는 다른 올레핀 중합 촉매와의 독특한 상용성으로 인하여, 상기 제2 촉매 조성물은 본원에 개시된 것과 같은 금속 착물, 메탈로센 또는 여타 π -결합된 리간드 기를 함유하는 금속 착물(기하 구속 금속 착물을 포함), 또는 다가의 헤테로원자 리간드 기를 함유하는 금속 착물, 특히 다가의 피리딜아민 또는 이미디졸릴아민 기재 착물을 포함할 수 있다.

금속 착물

<53> 본 발명에 따라 사용하기 적합한 금속 착물은 하기 화학식에 해당한다:



<54>

상기 식 중,

<56>

R^{20} 은 수소를 계수하지 않고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 지방족, 방향족 또는 불활성 치환된 방향족 기, 또는 그의 다가 유도체이고;

<57>

T^3 은 수소를 계수하지 않고 1 내지 20 개의 원자로 된 히드로카르빌렌 또는 실란 기, 또는 그의 불활성 치환된 유도체이며;

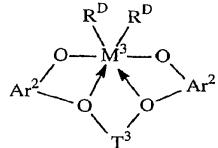
<58>

M^3 은 4족 금속, 바람직하게는 지르코늄 또는 하프늄, 가장 바람직하게는 지르코늄이고;

<59> R^D 는 각 경우에 독립적으로 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 2가 히드로카르빌렌 또는 히드로카르바디일 기이고;

<60> 결합 및 전자 공여 상호작용은 각각 선 및 화살표로 표시된다.

<61> 바람직하게는, 상기 착물을 하기 화학식에 해당한다.



<62>

상기 식 중,

<64> T^3 은 수소를 계수하지 않고 2 내지 20개의 원자로 된 2가 연결기, 바람직하게는 치환된 또는 비치환된 C_{3-6} 알킬렌 기이고;

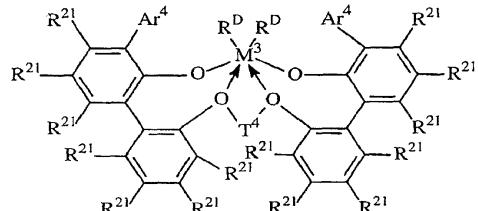
<65> Ar^2 는 각 경우에 독립적으로, 수소 및 치환기를 계수하지 않고 6 내지 20 개의 원자로 된 아릴렌, 또는 알킬-, 아릴-, 알콕시- 또는 아미노-치환된 아릴렌 기이고;

<66> M^3 은 4족 금속, 바람직하게는 하프늄 또는 지르코늄, 가장 바람직하게는 지르코늄이고;

<67> R^D 는 각 경우에 독립적으로 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 2가 히드로카르빌렌 또는 히드로카르바디일 기이고;

<68> 전자 공여 상호작용은 화살표로 표시된다.

<69> 상기 화학식의 금속 착물의 더욱 바람직한 예는 하기 화학식의 화합물을 포함한다:



<70>

상기 식 중,

<72> M^3 은 Hf 또는 Zr, 바람직하게는 Zr이고;

<73> Ar^4 는 C_{6-20} 아릴 또는 그의 불활성 치환된 유도체, 특히 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-페롤-1-일, 나프тиль, 안트라센-5-일, 1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일이고;

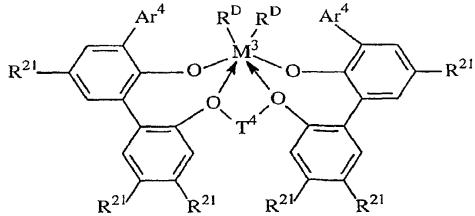
<74> T^4 는 각 경우에 독립적으로 C_{3-6} 알킬렌 기, C_{3-6} 시클로알킬렌 기, 또는 그의 불활성 치환된 유도체이며;

<75> R^{21} 은 각 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 수소를 계수하지 않고 50 개 이하의 원자로 된 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 알콕시 또는 아미노이고;

<76> R^D 는 각 경우에 독립적으로 할로, 또는 수소를 계수하지 않고 20 개 이하의 원자로 된 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 2개의 R^D 기가 함께 2가 히드로카르빌렌, 히드로카르바디일 또는 트리히드로카르빌실릴 기이다.

<77>

특히 바람직한 금속 착물은 하기 화학식의 화합물이다:



<78>

상기 식 중,

<80>

M^3 은 Hf 또는 Zr, 바람직하게는 Zr이고;

<81>

Ar^{21} 은 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-페롤-1-일 또는 안트라센-5-일이고;

<82>

R^{21} 은 각 경우에 독립적으로, 수소, 할로, 수소를 계수하지 않고 50 개 이하의 원자로 된 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 알콕시 또는 아미노이고;

<83>

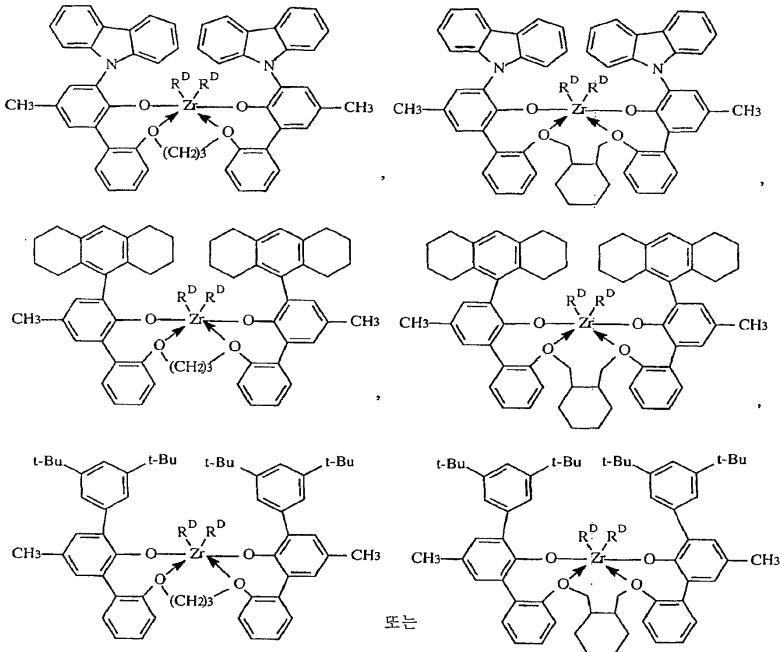
T^4 는 프로판-1,3-디일 또는 부탄-1,4-디일, 시클로헥산디일 또는 시클로헥산디알킬레닐이며;

<84>

R^D 는 각 경우에 독립적으로 할로, 또는 수소를 계수하지 않고 20 개 이하의 원자로 된 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 2개의 R^D 기가 함께 2가 히드로카르빌렌, 히드로카르바디일 또는 트리히드로카르빌실릴 기이다.

<85>

본 발명에 따라 가장 바람직한 금속 착물은 하기 화학식에 해당한다:



<86>

상기 식 중, R^D 는 각 경우에 독립적으로 클로로, 메틸 또는 벤질이고,

<88>

에테르 기와 지르코늄간의 전자 공여 상호작용은 화살표로 표시된다.

<89>

적합한 금속 착물의 구체적인 예는 다음 화합물들이다:

<90>

A) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<91>

비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄

늄 (IV) 디클로라이드,

<92> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<93> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<94> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<95> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<96> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<97> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<98> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<99> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<100> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<101> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<102> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<103> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<104> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<105> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<106> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<107> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<108> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<109> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<110> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<111> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<112> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<113> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디

일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<114> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<115> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<116> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<117> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<118> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<119> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<120> B) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<121> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<122> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<123> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<124> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<125> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<126> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<127> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<128> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<129> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<130> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<131> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<132> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<133> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<134> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<135> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄

(IV) 디클로라이드,

<136> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<137> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<138> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<139> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<140> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<141> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<142> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<143> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<144> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<145> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<146> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<147> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<148> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<149> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<150> C) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<151> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<152> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<153> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<154> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<155> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<156> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스

- 시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <157> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <158> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <159> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <160> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <161> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <162> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <163> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <164> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <165> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <166> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <167> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <168> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <169> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <170> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <171> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <172> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <173> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <174> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <175> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <176> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <177> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV)

디클로라이드,

<178> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄
(IV) 디메틸, 및

<179> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄
(IV) 디클로라이드.

<180> 전술한 금속 착물은 전이 금속의 공급원 및 중성의 다작용성 리간드 공급원을 수반하는 표준 금속화 및 리간드 교환 절차에 의해 편리하게 제조된다. 뿐만 아니라, 상기 착물은 상용하는 전이 금속 테트라아미드 및 트리메틸알루미늄과 같은 히드로카르빌화제로부터 출발하여 아미드 제거 및 히드로카르빌화 방법에 의해 제조될 수도 있다. 사용되는 기술은 USP 6,320,005 호, 6,103,657 호, WO 02/38628, WO 03/40195, US-A-2004/0220050 등에 개시된 것들과 동일하거나 유사하다.

<181> 금속 착물은 활성화되어, 공촉매, 바람직하게는 양이온 형성 공촉매, 특히 비배위 음이온 또는 중성 루이스 산, 바람직하게는 알루목산 또는 중성 루이스 산 개질된 알루목산 또는 그의 조합물을 함유하는 양이온성 화합물과 조합됨으로써 활성 촉매 조성물을 형성한다. 활성화는 촉매 조성물을 반응기에 가하기 전에, 반응 혼합물 중 다른 성분의 존재 또는 부재 하에 일어나거나, 상기 금속 착물 및 활성화 공촉매를 반응기에 따로 따로 가하여 동일 반응계 내에서 일어날 수 있다.

단량체

<183> 본원에 사용하기 적합한 올레핀으로는 하나 이상의 에틸렌계 불포화를 함유하는 C₂₋₃₀ 지방족-, 지환족- 및 방향족-화합물을 들 수 있다. 그 예는 지방족-, 지환족- 및 방향족 올레핀 또는 디올레핀을 포함한다. 바람직한 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 비닐시클로헥산, 스티렌, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로옥тен, 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 4-비닐시클로헥센, 디시클로펜타디엔, 노르보나디엔, 에틸리텐노르보넨, 및 이들의 혼합물을 비제한적으로 포함한다.

<184> 본원에 기재된 신규의 방법은 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, t-부틸스티렌, 및 이들의 혼합물을 포함하는 모노비닐리덴 방향족 단량체를 포함하는 올레핀 중합체의 제조에 매우 적합하다. 특히, 에틸렌 및 스티렌을 포함하는 혼성 중합체가 본원의 교시에 따라 유리하게 제조될 수 있다. 임의로, 현재 당업계에 공지된 것보다 우수한 특성을 갖는, 에틸렌, 스티렌 및/또는 C₃₋₂₀ 알파 올레핀을 포함하는 공중합체, 및 공액 또는 비공액 C₄₋₂₀ 디엔을 임의로 더 포함하는 공중합체를 제조할 수 있다.

<185> 적합한 비공액 디엔으로는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 직쇄-, 분지쇄- 또는 시클릭-탄화수소 디엔을 들 수 있다. 적합한 비공액 디엔의 예는 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔과 같은 직쇄 비-시클릭 디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로미리센과 디히드로오시넨의 혼합 이성체와 같은 분지쇄 비-시클릭 디엔, 1,3-시클로펜타디엔; 1,4-시클로헥사디엔; 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로도데카디엔과 같은 단일 고리 지환족 디엔, 및 테트라하이드로인덴, 메틸 테트라하이드로인덴, 디시클로펜타디엔, 비시클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔과 같은 다환의 지환족 용합 및 가교된 고리 디엔; 5-메틸렌-2-노르보넨(MNB); 5-프로페닐-2-노르보넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보넨, 5-(4-시클로펜텐일)-2-노르보넨, 5-시클로헥실리덴-2-노르보넨, 5-비닐-2-노르보넨 및 노르보나디엔과 같은 알케닐, 알킬리덴, 시클로알케닐 및 시클로알킬리덴 노르보넨을 비제한적으로 포함한다. EPDM을 제조하는 데 전형적으로 사용되는 디엔 중에서, 특히 바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔(HD), 5-에틸리텐-2-노르보넨(ENB), 5-비닐리텐-2-노르보넨(VNB), 5-메틸렌-2-노르보넨(MNB) 및 디시클로펜타디엔(DCPD)이다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸렌-2-노르보넨(ENB) 및 1,4-헥사디엔(HD)이다.

공촉매

<187> 적합한 공촉매로는 4족 금속 올레핀 중합 착물과 함께 사용하기 위해 이미 당업계에 공지된 화합물을 들 수 있다. 적합한 활성화 공촉매의 예는 중성 루이스 산, 예컨대 각 히드로카르빌 또는 할로겐화 히드로카르빌 기에 1 내지 10개의 탄소를 갖는 C₁₋₃₀ 히드로카르빌 치환된 13족 화합물, 특히 트리(히드로카르빌)알루미늄- 또는 트리(히드로카르빌)붕소 화합물 및 그의 할로겐화 (과할로겐화 포함) 유도체, 더 특별히 과불화 트리(아릴)붕소 화합물, 가장 특히 트리스(펜탈루오로페닐)보란; 비-중합체, 상용성, 비배위, 이온 형성 화합물(상기 화합물

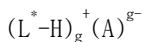
을 산화성 조건 하에 사용하는 것, 특히 상용성, 비배위 음이온의 암모늄-, 포스포늄-, 옥소늄-, 카르보늄-, 실릴륨- 또는 술포늄-염, 또는 상용성, 비배위 음이온의 폐로세늄-, 납- 또는 은 염의 사용; 및 상기 양이온 형성 공촉매 및 기술의 조합을 포함한다. 상기 활성화 공촉매 및 활성화 기술은 EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, US-A-5,321,106, US-A-5,721,185, US-A-5,350,723, US-A-5,425,872, US-A-5,625,087, US-A-5,883,204, US-A-5,919,983, US-A-5,783,512, WO 99/15534 및 WO 99/42467에서 올레핀 중합을 위한 다양한 금속 착물과 관련하여 이미 교시되어 있다.

<188> 중성 루이스 산의 조합물, 특히 각 알킬기에 1 내지 4개의 탄소를 갖는 트리알킬 알루미늄 화합물, 및 각 히드로카르빌기에 1 내지 20개의 탄소를 갖는 할로겐화 트리(히드로카르빌)붕소 화합물, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 조합물, 상기 중성 루이스 산 혼합물과 중합체 또는 올리고머 알루목산의 추가의 조합물, 및 단일 중성 루이스 산, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 중합체 또는 올리고머 알루목산의 조합물을 활성화 공촉매로 사용할 수 있다. 금속 착물:트리스(펜타플루오로페닐)보란:알루목산의 바람직한 몰비는 1:1:1 내지 1:5:20, 더욱 바람직하게는 1:1:1.5 내지 1:5:10이다.

<189> 본 발명의 한 구체예에서 공촉매로서 유용한 적합한 양이온 형성 화합물은 양성자를 공여할 수 있는 브뢴스테드 산인 양이온 및 상용성, 비배위 음이온 A⁻을 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "비배위"는 4족 금속 함유 전 구체 착물 및 그로부터 유래된 촉매적 유도체에 배위하지 않거나, 또는 상기 착물에 단지 약하게 배위하여 중성 루이스 염기에 의해 치환되기에 충분히 불안정한 음이온 또는 물질을 의미한다. 비배위 음이온은 구체적으로 양이온성 금속 착물 중 전하 균형 음이온으로서 기능하는 경우 음이온성 치환체 또는 그의 단편을 상기 양이온으로 전달하지 않아 중성 착물을 형성하는 음이온을 말한다. "상용성 음이온"은 초기 형성된 착물이 분해되는 경우 중립을 약화시키지 않고, 목적하는 후속 중합이나 착물의 다른 사용을 방해하지 않는 음이온이다.

<190> 바람직한 음이온은 음이온이 두 성분이 조합될 때 형성될 수 있는 활성 촉매종(금속 양이온)의 전하의 균형을 유지할 수 있는 전하-함유 금속 또는 메탈로이드 코어(core)를 포함하는 단일 배위 착물을 함유하는 것이다. 또한, 상기 음이온은 올레핀계, 디올레핀계 및 아세틸렌계 불포화 화합물 또는 기타 중성 루이스 염기, 예컨대 에테르 또는 니트릴에 의해 치환되기에 충분히 불안정해야 한다. 적합한 금속은 알루미늄, 금 및 백금을 비제한적으로 포함한다. 적합한 메탈로이드는 붕소, 인 및 규소를 비제한적으로 포함한다. 단일 금속 또는 메탈로이드 원자를 함유하는 배위 착물을 포함하는 음이온 함유 화합물은 물론 잘 알려져 있고, 음이온 부분에 단일 붕소 원자를 함유하는 상기 다수의 화합물이 시판된다.

<191> 바람직하게는 이러한 공촉매는 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



<193> 상기 식 중,

<194> L^{*}은 중성 루이스 염기이고;

<195> (L^{*}-H)⁺는 L^{*}의 공액 브뢴스테드 산이고;

<196> A^{g^-}는 g- 전하를 갖는 비배위 상용성 음이온이며,

<197> g는 1 내지 3의 정수이다.

<198> 더욱 바람직하게는 A^{g^-}는 화학식 [M'Q₄]⁻에 상응한다:

<199> 여기서, M'는 +3의 형식적 산화 상태에 있는 붕소 또는 알루미늄이고;

<200> Q는 각 경우 독립적으로 수소화물, 디알킬아미드, 할라이드, 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시드, 할로치환-히드로카르빌, 할로치환 히드로카르빌옥시 및 할로-치환 실릴히드로카르빌 라디칼(과할로겐화 히드로카르빌-, 과할로겐화 히드로카르빌옥시- 및 과할로겐화 실릴히드로카르빌 라디칼을 포함함) 중에서 선택되고, 상기 Q는 20개 이하를 탄소를 갖되, 단 1개 이하의 경우 Q는 할라이드이다. 적합한 히드로카르빌옥시드 Q 기의 예는 US-A-5,296,433에 개시되어 있다.

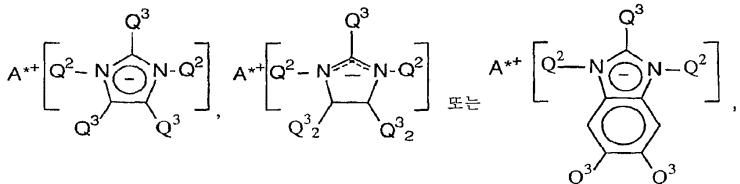
<201> 더욱 바람직한 구현예에서, g는 1, 즉 상대 이온이 단일 음전하를 가져 A⁻이다. 본 발명의 촉매의 제조에 특히 유용한, 붕소를 포함하는 활성화 공촉매는 하기 화학식으로 표시될 수 있다:

- <202> $(L^* - H)^+ (BQ_4)^-$
- <203> 상기 식 중,
- <204> L^* 은 이미 정의된 바와 같고;
- <205> B는 3의 형식적 산화 상태에 있는 봉소이고;
- <206> Q는 20개 이하의 비-수소 원자로 된 히드로카르빌-, 히드로카르빌옥시-, 불화 히드로카르빌-, 불화 히드로카르빌옥시-, 또는 불화 실릴히드로카르빌-기이되, 단 1개 이하의 경우 Q는 히드로카르빌이다.
- <207> 바람직한 루이스 염기 염은 암모늄 염, 더욱 바람직하게는 1종 이상의 C_{12-40} 알킬 기를 함유하는 트리알킬암모늄 염이다. 가장 바람직하게는, Q는 각 경우 불화 아릴 기, 특히 펜타플루오로페닐 기이다.
- <208> 본 발명의 개선된 촉매의 제조시 활성화 공촉매로서 사용할 수 있는 봉소 화합물의 예시적이나 비제한적인 예는 3중 치환된 암모늄 염, 예컨대
- <209> 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <210> 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <211> 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <212> 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <213> 트리(sec-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <214> N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <215> N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <216> N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <217> N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐) 보레이트,
- <218> N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐) 보레이트,
- <219> N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <220> N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <221> N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <222> 디메틸옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <223> 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <224> 디알킬 암모늄 염, 예컨대:
- <225> 디-(i-프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <226> 메틸옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <227> 메틸옥타도데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 및
- <228> 디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트;
- <229> 3중 치환된 포스포늄 염, 예컨대:
- <230> 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,
- <231> 메틸디옥타데실포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 및
- <232> 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트;
- <233> 2중 치환된 옥소늄 염, 예컨대:
- <234> 디페닐옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

- <235> 디(o-톨릴)옥소늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 및
- <236> 디(옥타데실)옥소늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐) 보레이트;
- <237> 2중 치환된 술포늄 염, 예컨대:
- <238> 디(o-톨릴)술포늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 및
- <239> 메틸옥타데실술포늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐) 보레이트이다.
- <240> 바람직한 (L^{H}_1)⁺ 양이온은 메틸디옥타데실암모늄 양이온, 디메틸옥타데실암모늄 양이온, 및 1개 또는 2개의 C_{14-18} 알킬 기를 함유하는 트리알킬 아민의 혼합물에서 유래된 암모늄 양이온이다. 후자의 화합물의 특히 바람직한 예는 시판 장쇄 아민에 기재하며, 비스(수소화 탈로우알킬)메틸암모늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트로 불린다.
- <241> 다른 적합한 이온 형성, 활성화 공촉매는 하기 화학식으로 표시되는, 양이온성 산화제 및 비배위 상용성 음이온의 염을 포함한다:
- <242> $(Ox^{h+})_g(A^{g-})_h$
- <243> 상기 식 중,
- <244> Ox^{h+} 는 h^+ 전하를 갖는 양이온성 산화제이고;
- <245> h 는 1 내지 3의 정수이고;
- <246> A^{g-} 및 g 는 이미 정의된 바와 같다.
- <247> 양이온성 산화제의 예로는 폐로세늄, 히드로카르빌-치환된 폐로세늄, Ag^+ 또는 Pb^{+2} 를 들 수 있다. A^{g-} 의 바람직한 구현예는 브뢴스테드 산 함유 활성화 공촉매와 관련하여 이미 정의된 음이온, 특히 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.
- <248> 또 다른 적합한 이온 형성, 활성화 공촉매는 하기 화학식으로 표시되는, 카르베늄 이온 및 비배위 상용성 음이온의 염인 화합물을 포함한다:
- <249> $[C]^{+}A^{-}$
- <250> 상기 식 중,
- <251> $[C]^{+}$ 는 C_{1-20} 카르베늄 이온이고;
- <252> A^- 는 -1의 전하를 갖는 비배위 상용성 음이온이다. 바람직한 카르베늄 이온은 트리틸 양이온, 즉 트리페닐메틸륨이다.
- <253> 추가의 적합한 이온 형성, 활성화 공촉매는 하기 화학식으로 표시되는, 실릴륨 이온 및 비배위 상용성 음이온의 염인 화합물을 포함한다:
- <254> $(Q_3Si)^{+}A^{-}$
- <255> 상기 식 중,
- <256> Q^1 은 C_{1-10} 히드로카르빌이고, A^- 는 이미 정의된 바와 같다.
- <257> 바람직한 실릴륨 염 활성화 공촉매는 트리메틸실릴륨 테트라카이스펜타플루오로페닐보레이트, 트리에틸실릴륨 테트라카이스펜타플루오로페닐보레이트 및 그의 에테르 치환 부가물이다. 실릴륨 염은 문헌 [J. Chem Soc. Chem. Comm. 1993, 383-384] 및 문헌 [Lambert, J. B., et al., Organometallics. 1994, 13, 2430-2443]에 이미 포괄적으로 개시되어 있다. 부가 중합 촉매에 대한 활성화 공촉매로서의 상기 실릴륨 염의 용도는 US-A-5,625,087에 개시되어 있다.

<258> 알코올, 메르캅탄, 실라놀 및 옥심파 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 특정 착물 역시 유효한 촉매 활성화제이고, 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 이러한 공촉매는 US-A-5,296,433에 개시되어 있다.

<259> 비배위 음이온을 포함하는 공촉매의 부류는 포괄적으로 확장된 음이온라 하며, US 특허 6,395,671에 더 개시되어 있고, 올레핀 중합을 위한 본 발명의 금속 착물을 활성화하기 위해 적절히 사용할 수 있다. 일반적으로, 상기 공촉매(예는 이미다졸리드, 치환된 이미다졸리드, 이미다졸리니드, 치환된 이미다졸리니드, 벤즈이미다졸리드 또는 치환된 벤즈이미다졸리드 음이온을 갖는 것임)는 다음과 같이 도시할 수 있다:



<260>

<261> 상기 식 중,

<262> A^{*+}는 양이온, 특히 양성자 함유 양이온, 바람직하게는 1종 또는 2종의 C₁₀₋₄₀ 알킬 기를 함유하는 트리히드로카르빌 암모늄 양이온, 특히 메틸디 (C₁₄₋₂₀알킬)암모늄 양이온이고,

<263> Q³은 각 경우 독립적으로 수소 또는 할로, 수소를 계수하지 않고 30개 이하의 원자로 된 히드로카르빌, 할로카르빌, 할로히드로카르빌, 실릴히드로카르빌, 또는 실릴(모노-, 디- 및 트리(히드로카르빌)실릴 포함) 기, 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알킬이고,

<264> Q²는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 또는 트리스(펜타플루오로페닐)알루만이다.

<265> 상기 촉매 활성화제의 예로는 트리히드로카르빌암모늄-염, 특히

<266> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)이미다졸리드,

<267> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-운데실이미다졸리드,

<268> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-헵타데실이미다졸리드,

<269> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(운데실)이미다졸리드,

<270> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리드,

<271> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)이미다졸리니드,

<272> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-운데실이미다졸리니드,

<273> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-2-헵타데실이미다졸리니드,

<274> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(운데실)이미다졸리니드,

<275> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리니드,

<276> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-5,6-디메틸벤즈이미다졸리드,

<277> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-5,6-비스(운데실)벤즈이미다졸리드,

<278> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)이미다졸리드,

<279> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)-2-운데실이미다졸리드,

<280> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)-2-헵타데실이미다졸리드,

<281> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)-4,5-비스(운데실)이미다졸리드,

<282> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리드,

<283> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)이미다졸리니드,

- <284> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)-2-운데실이미다졸리니드,
- <285> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)-2-헵타데실이미다졸리니드,
- <286> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)-4,5-비스(운데실)이미다졸리니드,
- <287> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)-4,5-비스(헵타데실)이미다졸리니드,
- <288> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)-5,6-디메틸벤즈이미다졸리드, 및
- <289> 비스(트리스(펜타플루오로페닐)알루만)-5,6-비스(운데실)벤즈이미다졸리드의 메틸디(C_{14-20} 알킬)암모늄-염을 들 수 있다.
- <290> 다른 활성화제로는 PCT 공보 WO 98/07515호에 기재된 것, 예컨대 트리스(2,2',2"-노나플루오로비페닐)플루오로 알루미네이트를 들 수 있다. 활성화제의 조합물, 예를 들어 알루목산과 이온화 활성화제의 조합물 역시 본 발명에 고려되며, 이들은 예를 들어 EP-A-0 573120, PCT 공보 WO 94/07928 및 WO 95/14044 및 US 특허 5,153,157 및 5,453,410을 참조한다. WO 98/09996은 퍼클로레이트, 퍼요오데이트 및 요오데이트 (수화물을 포함)에 의한 촉매 화합물의 활성화를 기재한다. WO 99/18135는 유기 보로알루미늄 활성화제의 사용을 기재한다. WO 03/10171은 브뢴스테드 산과 루이스 산의 부가물인 촉매 활성화제를 개시한다. 다른 활성화제 또는 촉매 화합물의 활성화 방법은 예를 들어 US 특허 5,849,852, 5,859,653, 5,869,723, EP-A-615981, 및 PCT 공보 WO 98/32775에 개시되어 있다.
- <291> 이미 언급한 바와 같이, 본원에 사용하기에 적합한 활성화 공촉매로는 중합체 또는 올리고머 알루목산, 특히 메트알루목산(MAO), 트리이소부틸 알루미늄 개질된 메트알루목산(MMAO), 또는 트리 n-옥틸알루미늄 개질된 메트알루목산(OMAO); 루이스 산 개질된 알루목산, 특히 각 히드로카르빌 또는 할로겐화 히드로카르빌 기에 1 내지 10 개의 탄소를 갖는 과할로겐화 트리(히드로카르빌)알루미늄- 또는 과할로겐화 트리(히드로카르빌)붕소 개질된 알루목산, 가장 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란 개질된 알루목산을 들 수 있다. 이러한 공촉매는 USP 6,214,760, 6,160,146, 6,140,521 및 6,696,379에 이미 개시되어 있다.
- <292> 상기 모든 촉매 활성화제뿐만 아니라 전이 금속 착물 촉매에 대한 임의의 공지된 활성화제를 본 발명에 따라 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.
- <293> 사용된 촉매/공촉매의 몰비는 바람직하게는 1:10,000 내지 100:1, 더욱 바람직하게는 1:5000 내지 10:1, 가장 바람직하게는 1:1000 내지 1:1 범위이다. 활성화 공촉매로 단독으로 사용되는 경우, 알루목산은 주요 촉매 문헌에 나와 있는 양, 즉 일반적으로 금속 착물의 양(몰 기준)의 100배 이상, 더욱 자주 약 100배인 양보다 적은 양(<100:1)으로 사용될 수 있다. 활성화 공촉매로 사용되는 경우 트리스(펜타플루오로페닐)보란은 금속 착물에 대한 몰비 0.5:1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 6:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 5:1로 사용된다. 잔류 활성화 공촉매는 일반적으로 금속 착물과 대략 등몰량으로 사용된다.
- <294> 공정
- <295> 일반적으로, 중합은 올레핀 용액 중합 반응을 위해 종래 기술에 널리 알려진 조건에서 수행될 수 있다. 바람직 한 중합 온도는 수득되는 중합체의 공단량체 함량에 좌우된다. 0.865 내지 0.885 범위의 밀도를 갖는 중합체의 경우, 바람직한 온도 범위는 170-250°C, 더욱 바람직하게는 180-220°C이다. 0.885 내지 0.940 범위의 밀도를 갖는 중합체의 경우, 바람직한 온도 범위는 190-250°C, 더욱 바람직하게는 195-250°C이다. 바람직한 중합 압력은 대기압 내지 3000 기압(100 kPa 내지 300 MPa), 더욱 바람직하게는 1 MPa 내지 10 MPa이다. 대부분의 중합 반응에서 사용된 촉매:중합 가능한 화합물의 몰비는 $10^{-12}:1$ 내지 $10^{-1}:1$, 더욱 바람직하게는 $10^{-12}:1$ 내지 $10^{-5}:1$ 이다. 매우 바람직하게는, 반응은 연속 용액 중합 조건, 즉 단량체 또는 단량체들이 용액 중합 조건 하에 작동하는 반응기에 연속적으로 가해지고, 중합된 생성물이 연속적 또는 반-연속적으로 제거 및 회수되는 조건에서 행해진다.
- <296> 바람직하게는, 중합 혼합물은 지방족 또는 지환족 액상 희석제를 포함한다. 이러한 지방족 또는 지환족 액상 희석제의 예로는 직쇄 및 분지쇄 탄화수소, 예컨대 이소부탄, 부탄, 웬탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 그의 혼합물; 지환족 탄화수소, 예컨대 시클로헥산, 시클로헵탄, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헵탄 및 그의 혼합물; 및 과불화 탄화수소, 예컨대 과불화 C_{4-10} 알칸 등을 들 수 있다. 소량의 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 에틸벤젠 또는 크릴렌 역시 포함될 수 있지만, 바람직하지는 않다. 상기 물질의 혼합물 역시 적합하다. 바람직한 액상 희석제는 엑손모빌 코포레이션(ExxonMobil Corporation)으로부터 아이소파(Isopa; 상표명) E로 시판되는 증류,

ASTM D 86, IBP 118°C, 증류, ASTM D 86, 건조점 137°C, 및 비중, 15.6°C, ASTM D 1250 0.72를 갖는 수소화 올리고머 지방족 탄화수소 혼합물이다.

<297> 본 방법에서 분자량 조절제 또는 사슬 전달제의 사용은 바람직하다. 이러한 분자량 조절제의 예로는 수소, 트리알킬 알루미늄 화합물 또는 기타 공지된 사슬 전달제를 들 수 있다. 본 발명을 사용하는 데 있어서 특정한 이점은 좁은 분자량 분포의 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 제조하는 능력(반응 조건에 따름)이다. 바람직한 중합체의 M_w/M_n 은 2.5 미만, 더욱 바람직하게는 2.3 미만이다. 이러한 좁은 분자량 분포의 중합체 생성물은 개선된 인장 강도 특성 및 감소된 수준의 추출물로 인해 매우 바람직하다.

<298> 본 발명의 범위를 어떤 식으로도 제한하지 않으면서, 본 중합 방법을 수행하기 위한 한 수단은 다음과 같다. 교반 탱크 반응기에서, 중합될 단량체를 임의의 용매 또는 희석제와 함께 연속적으로 도입한다. 반응기는 실질적으로 단량체와 함께 임의의 용매 또는 희석제 및 용해된 중합체로 구성된 액체상을 함유한다. 공축매 및 임의의 사슬 전달제와 함께 촉매를 반응기 액체상 또는 그의 임의의 재순환 부분에 연속적으로 또는 단속적으로 도입한다. 반응기 온도는 용매/단량체 비율, 촉매 첨가 속도를 조절함으로써, 또는 냉각 또는 가열 코일, 재킷 또는 둘다를 사용함으로써 제어할 수 있다. 중합 속도는 촉매 첨가 속도에 의해 조절된다. 압력은 단량체 유속 및 휘발성 성분의 부분압에 의해 조절된다. 중합체 생성물의 에틸렌 함량은 반응기 중 에틸렌 대 공단량체의 비율에 의해 결정되며, 이는 상기 성분의 반응기로의 각각의 공급 속도를 조작함으로써 조절된다. 중합체 생성물의 분자량은 임의로 다른 중합 변수, 예컨대 온도, 단량체 농도를 조절함으로써, 또는 이미 언급한 사슬 전달제에 의해 조절된다. 반응기를 빠져나온 후, 유출물을 촉매 정지제(kill agent), 예컨대 물, 증기 또는 알코올과 접촉시킨다. 중합체 용액을 임의로 가열하고, 중합체 생성물을 감압 하에 기상 단량체뿐만 아니라 잔류 용매 또는 희석제를 플래시 제거함으로써 회수하고, 필요하다면 장치, 예컨대 탈휘발화 압출기에서 추가의 탈휘발화를 행한다. 연속 공정에서, 반응기 내 촉매 및 중합체의 평균 체류 시간은 일반적으로 5분 내지 8시간, 바람직하게는 10분 내지 6시간이다.

<299> 별법으로, 전술한 중합은 반응기의 상이한 영역들 간에 구축된 단량체, 공단량체, 촉매 또는 공축매의 구배의 존재 또는 부재 하에 연속 루프 반응기에서, 임의로 촉매 및/또는 사슬 전달제의 별도 첨가와 함께, 및 단열 또는 비-단열 용액 중합 조건 하에, 또는 전술한 반응기 조건의 조합에 의해 수행될 수 있다. 적합한 루프 반응기 및 그와 함께 사용하기 적합한 다양한 작업 조건의 예를 USP 5,977,251 호, 6,319,989 호 및 6,683,149 호에서 찾아볼 수 있다.

<300> 본 발명에, 특히 슬러리 또는 기체상 중합에 지지체를 사용할 수 있다. 적합한 지지체로는 고상, 입상, 넓은 표면적, 금속 산화물, 메탈로이드 산화물, 또는 그의 혼합물(본원에서 무기 산화물과 호환적으로 칭해짐)을 들 수 있다. 예로는 활석, 실리카, 알루미나, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, Sn_2O_3 , 알루미노실리케이트, 보로실리케이트, 점토 및 그의 혼합물을 들 수 있다. 적합한 지지체는 바람직하게는 B.E.T. 방법을 사용하여 질소 기공 측정법으로 측정된 표면적이 10 내지 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 100 내지 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 평균 입도는 통상 0.1 내지 $500 \mu\text{m}$, 바람직하게는 1 내지 $200 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 10 내지 $100 \mu\text{m}$ 이다.

<301> 본 발명의 한 구체예에서, 본 촉매 조성물 및 임의의 지지체는 분무 건조될 수 있거나, 또는 그렇지 않다면 고상, 입상 형태로 회수되어 쉽게 이송 및 취급되는 조성물을 제공할 수 있다. 액체-함유 슬러리의 분무 건조에 적합한 방법은 당업계에 잘 알려져 있고, 본원에서 유용하게 사용된다. 본원에 사용되기 위한 촉매 조성물의 분무 건조를 위한 바람직한 기술은 US-A 5,648,310 및 5,672,669에 기재되어 있다.

<302> 중합은 바람직하게는 촉매 성분, 단량체, 및 임의로 용매, 보조제, 스캐빈저 및 중합 조제를 반응 대역에 연속적으로 공급하고, 중합체 생성물을 그로부터 연속적으로 제거하는 연속 중합, 바람직하게는 연속 용액 중합으로 수행된다. 본원에서 사용되는 용어 "연속" 및 "연속적으로"의 범위 내에서, 이는 반응물의 단속적 첨가 및 생성물의 제거가 규칙적 또는 불규칙적인 짧은 간격으로 행해져 시간을 통해 전체 공정이 실질적으로 연속적이 되는 공정을 말한다.

<303> 촉매 조성물은 유리하게는 고압, 용액, 슬러리, 또는 기체상 중합 공정에 사용될 수 있다. 용액 중합 공정의 경우, 중합체가 사용된 중합 조건 하에 용해성인 액상 희석제 중 촉매 성분의 균일 분산액을 사용하는 것이 바람직하다. 초미세 실리카 또는 유사한 분산제를 이용하여 금속 착물 또는 공축매가 단지 불량한 용해성인 상기 균일 촉매 분산액을 제조하기 위한 상기 한 방법은 US-A-5,783,512에 개시되어 있다. 고압 공정은 보통 100°C 내지 400°C의 온도 및 500 bar(50 MPa) 초과의 압력에서 행해진다. 슬러리 공정은 통상 불활성 탄화수소 희석제, 및 0°C에서부터 시작해서 수득되는 중합체가 불활성 중합 매체에 실질적으로 용해성이 되는 온도 직전의 온

도까지인 온도 범위를 사용한다. 슬러리 중합에 바람직한 온도는 30°C 이상, 바람직하게는 60°C 이상, 115°C 이하, 바람직하게는 100°C 이하이다. 압력은 통상 대기압(100 kPa) 내지 500 psi(3.4 MPa)이다.

<304> 지지 촉매 조성물은 이미 개시한 바와 같이 필수 성분을 불활성 무기 또는 유기 입상 고상물 상에 침착시키거나 화학 결합시킴으로써 제조될 수 있다. 한 구체예에서, 불균일 촉매는 금속 착물 및 불활성 무기 화합물과 활성 수소 함유 활성화제의 반응 생성물, 특히 히드록시아릴트리스(펜타플루오로페닐)보레이트의 암모늄 염, 예컨대 (4-히드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)트리스(펜타플루오로페닐)보레이트의 암모늄 염과 트리(C₁₋₄알킬) 알루미늄 화합물의 반응 생성물을 공침함으로써 제조된다. 불균일 또는 지지 형태로 제조하는 경우, 촉매 조성물은 슬러리 또는 기체상 중합에 사용될 수 있다. 실용상의 제한때문에, 슬러리 중합은 중합체 생성물이 실질적으로 불용성인 액상 희석제에서 수행된다. 바람직하게는, 슬러리 중합용 희석제는 5 미만의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 탄화수소이다. 필요하다면, 포화 탄화수소, 예컨대 에탄, 프로판 또는 부탄은 전체 또는 일부가 희석제로 사용될 수 있다.

<305> 기체상 중합 공정에 사용되는 경우, 바람직하게는 지지체 물질 및 수득되는 촉매는 중앙값의 입자 직경이 20 내지 200 μm, 더욱 바람직하게는 30 μm 내지 150 μm, 가장 바람직하게는 50 μm 내지 100 μm이다. 슬러리 중합 공정에 사용되는 경우, 바람직하게는 지지체는 중앙값의 입자 직경이 1 μm 내지 200 μm, 더욱 바람직하게는 5 μm 내지 100 μm, 가장 바람직하게는 10 μm 내지 80 μm이다.

<306> 본원에 사용하기에 적합한 기체상 중합 공정은 폴리프로필렌, 에틸렌/α-올레핀 공중합체, 및 기타 올레핀 중합체의 제조를 위해 상업적으로 대규모로 사용되는 공지된 공정과 실질적으로 유사하다. 사용된 기체상 공정은 예를 들어 기계적 교반충 또는 기체 유동충을 중합 반응 대역으로 사용하는 유형일 수 있다. 중합 반응이 천공판 또는 유동화 그리드 위에 지지되거나 현수된 중합체 입자의 유동충을 내포한 수직 실린더 중합 반응기에서, 유동화 기체의 흐름에 의해 행해지는 공정이 바람직하다.

<307> 유동충을 유동화하기 위해 사용되는 기체는 중합될 단량체 또는 단량체들을 포함하고, 또한 유동충으로부터의 반응열을 제거하기 위한 열교환 매체로서 기능한다. 고온 기체는 보통 유동충보다 더 넓은 직경을 갖는 안정화 대역(속력 감소 대역으로도 알려짐)을 통해 반응기 상부로부터 나오고, 여기서 기체 스트림에 동반되는 미세 입자는 다시 유동충으로 중력침강할 기회를 갖는다. 사이클론을 사용하여 초미세 입자를 고온 기체 스트림으로부터 제거하는 것이 또한 유리할 수 있다. 이어서, 기체는 보통 송풍기 또는 압축기, 및 기체의 중합열을 스트리핑하기 위한 1개 이상의 열교환기에 의해 유동충으로 재순환된다.

<308> 냉각된 재순환 기체에 의한 냉각 이외에, 유동충의 바람직한 냉각 방법은 유동충에 휘발성 액체를 공급하여 증발 냉각 효과를 제공하는 것이며, 종종 응축 모드의 작업이라 한다. 이 경우 사용되는 휘발성 액체는 예를 들어 휘발성 불활성 액체, 예를 들어 탄소수 3 내지 8, 바람직하게는 4 내지 6의 포화 탄화수소일 수 있다. 단량체 또는 공단량체 그 자체가 휘발성 액체이거나, 또는 응축되어 상기 액체를 제공할 수 있는 경우, 이는 증발 냉각 효과를 제공하기 위해 유동충에 적절히 공급될 수 있다. 휘발성 액체는 고온 유동충에서 증발하여 유동화 기체와 혼합되는 기체를 형성한다. 휘발성 액체가 단량체 또는 공단량체를 포함하는 경우, 유동충에서 중합이 일부 진행될 것이다. 증발된 액체는 이어서 고온 재순환 기체의 일부로서 반응기로부터 나와 재순환 루프의 압축/열교환 부분으로 들어간다. 재순환 기체는 열교환기에서 냉각되고, 기체가 냉각되는 온도가 이슬점 미만인 경우 기체로부터 액체가 응결될 것이다. 이 액체는 바람직하게는 유동충으로 연속적으로 재순환된다. 응결된 액체는 재순환 기체 스트림에서 전달된 액적으로서 유동충으로 재순환될 수 있다. 이 유형의 공정은 예를 들어 EP-89691; U.S. 4,543,399; WO-94/25495 및 U.S. 5,352,749에 기재되어 있다. 액체의 유동충으로의 재순환을 위해 특히 바람직한 방법은 액체를 재순환 기체 스트림으로부터 분리하고, 이 액체를 바람직하게는 유동충 내에서 액체의 미세 액적이 생성되도록 하는 방법을 사용하여 유동충 내로 직접 재주입하는 것이다. 이 유형의 공정은 WO-94/28032에 기재되어 있다.

<309> 기체 유동충에서 발생하는 중합 반응은 본 발명에 따라 촉매 조성물의 연속 또는 반-연속 첨가에 의해 촉매된다. 촉매 조성물에는, 예를 들어 소량의 올레핀 단량체를 액상 불활성 희석제에서 중합함으로써 예비중합 단계가 행해져 올레핀 중합체 입자가 또한 내장된 지지 촉매 입자를 포함하는 촉매 복합물을 제공할 수 있다.

<310> 중합체는 단량체 또는 그의 혼합물을 유동충 내에서 촉매 조성물, 지지 촉매 조성물 또는 예비중합된 촉매 조성물 상에서 중합함으로써 유동충에서 바로 제조된다. 중합 반응의 개시는 예비형성된 중합체 입자(바람직하게는 제조될 중합체와 유사하거나 동일함)의 충을 사용하여 달성되고, 불활성 기체 또는 질소로 건조하여 유동충을 컨디셔닝한 후, 촉매 조성물, 단량체, 및 재순환 기체 스트림에 존재하는 것이 바람직한 임의의 다른 기체, 예

컨대 희석제 기체, 수소 사슬 전달제, 또는 기체상 응축 모드에서 작업되는 경우 불활성 응축가능한 기체를 도입한다. 제조된 중합체는 필요에 따라 연속적으로 또는 반-연속적으로 유동층으로부터 배출된다.

<311> 본 발명의 실시에 가장 적합한 기체상 공정은 반응기의 반응 대역으로의 반응물의 연속 공급 및 반응기의 반응 대역으로부터의 생성물 제거를 제공하여 반응기의 반응 대역에서 대규모로 정상 상태 환경을 제공하는 연속 공정이다. 생성물은 공지된 기술에 따라 감압 및 임의로 승온에 노출시켜 쉽게 회수된다 (탈휘발화). 통상, 기체상 공정의 유동층은 50°C 초과, 바람직하게는 60°C 내지 110°C, 더욱 바람직하게는 70°C 내지 110°C의 온도에서 작동된다. 본 발명의 방법에 사용하기 적합한 기체상 공정의 예는 US 특허: 4,588,790; 4,543,399; 5,352,749; 5,436,304; 5,405,922; 5,462,999; 5,461,123; 5,453,471; 5,032,562; 5,028,670; 5,473,028; 5,106,804; 5,556,238; 5,541,270; 5,608,019; 및 5,616,661에 개시되어 있다.

구체적 구현예

<313> 하기 구현예는 첨부된 청구항의 구체적 개시를 목적으로 제공되는 것이다.

<314> 1. 하기 수학식 1에 따라 결정되는 중합 지수 Ψ 의 값이 0 이상이 되도록 하는 조건에서 전이 금속 착물 및 활성화 공촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에 중합을 행하는 것을 포함하는, 고분자량 중합체를 제조하기 위한 연속 용액 중합 조건 하에 에틸렌 및 임의로 1종 이상의 α -올레핀의 중합 방법:

<315> <수학식 1>

$$\Psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 X + \beta_3 E + \beta_4 \rho + \beta_5 I_2,$$

<317> 상기 식 중,

<318> T는 중합 온도(°C)이고, X는 반응기 중 에틸렌 전환율(몰%)이고, E는 단위 시간당 반응기에 공급된 금속 착물 중 금속 g당 제조된 중합체 g으로 표시되는 촉매 효율이고, ρ 는 수득되는 중합체 밀도(단위: g/ml)이고, I_2 는 중합체의 용융 지수(단위: dg/분)이고, 식의 상수 β_0 내지 β_5 는 하기 표에 나타낸 값을 갖는 무차원수이다:

식의 상수	값	식의 상수	값
β_0	-13796.073	β_3	62.5876298
β_1	111.445393	β_4	-18931.8878
β_2	137.437524	β_5	-108.320017

<319> 2. 구현예 1에 있어서, 수득되는 중합체의 분자량 분포, M_w/M_n 이 3.0 미만인 방법.

<320> 3. 구현예 1에 있어서, 촉매 조성물이 사슬 전달제를 더 포함하는 것인 방법.

<321> 4. 구현예 3에 있어서, 반응기에 존재하는 사슬 전달제의 양이 수득되는 중합체의 M_w 를 사슬 전달제의 부재 하에 제조된 수득되는 중합체의 분자량에 비해 30% 이상 감소시키기에 충분한 것인 방법.

<322> 5. 구현예 3에 있어서, 사슬 전달제가 0.015 내지 2.0 몰%(단량체 함량 기준)의 양으로 존재하는 수소인 방법.

<323> 6. 구현예 1에 있어서, 에틸렌 전환율이 85 몰% 이상인 방법.

<324> 7. 구현예 1 내지 6 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{3-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.

<325> 8. 구현예 7에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{6-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.

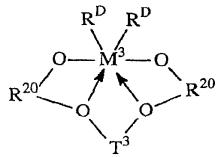
<326> 9. 구현예 1에 있어서, 사슬 전달제의 존재 하에 185 내지 250°C의 온도에서 행해져 밀도 0.885 내지 0.950 g/cm³, 용융 지수 I_2 < 2.0, 분자량 분포 M_w/M_n < 3.0, 0.5 g_{중합체}/μg_{금속} 초과의 촉매 효율을 갖는 중합체를 제조하는 방법.

<327> 10. 구현예 9에 있어서, 사슬 전달제가 수득되는 중합체의 M_w 를 사슬 전달제의 부재 하에 제조된 수득되는 중합체의 M_w 보다 30% 넘게 감소시키는 양으로 존재하는 것인 방법.

<328> 11. 구현예 10에 있어서, 사슬 전달제가 에틸렌 기준으로 0.015 내지 2 몰%의 양으로 반응기 내에 존재하는 수소인 방법.

<329> 12. 구현예 9 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{3-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.

- <331> 13. 구현예 12에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{6-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.
- <332> 14. 구현예 1에 있어서, 사슬 전달제의 존재 하에 170 내지 250°C 의 온도에서 행해져 밀도 0.885 내지 0.950 g/cm^3 , 용융 지수 $I_2 < 2.0$, 분자량 분포 $M_w/M_n < 3.0$, $0.5 \frac{\text{g}_{\text{중합체}}}{\mu\text{g}_{\text{금속}}} \times \text{초파의 촉매 효율}$ 을 갖는 중합체를 제조하는 방법.
- <333> 15. 구현예 14에 있어서, 사슬 전달제가 수득되는 중합체의 M_w 를 사슬 전달제의 부재 하에 제조된 수득되는 중합체의 M_w 보다 30% 넘게 감소시키는 양으로 존재하는 것인 방법.
- <334> 16. 구현예 15에 있어서, 사슬 전달제가 에틸렌 기준으로 0.015 내지 2 몰%의 양으로 반응기 내에 존재하는 수소인 방법.
- <335> 17. 구현예 14 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{3-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.
- <336> 18. 구현예 17에 있어서, 에틸렌 및 1종 이상의 C_{6-20} α -올레핀이 공중합되는 것인 방법.
- <337> 19. 구현예 1에 있어서, 사슬 전달제의 존재 하에 130 내지 250°C 의 온도 및 80 몰% 이상의 에틸렌 전환율로 행해져 밀도 0.865 내지 0.950 g/cm^3 , 용융 지수 $I_2 < 0.01$ 내지 100, 분자량 분포 $M_w/M_n < 3.0$, $0.5 \frac{\text{g}_{\text{중합체}}}{\mu\text{g}_{\text{금속}}} \times \text{초파의 촉매 효율}$ 을 갖는 중합체를 제조하며,
- <338> 활성화 공촉매가 Al:금속 착물의 몰비 20-200을 제공하는 양으로 존재하는 올리고머 또는 중합체 알루목산 또는 개질된 알루목산인 방법.
- <339> 20. 구현예 19에 있어서, 올리고머 또는 중합체 알루목산 또는 개질된 알루목산이 Al:금속 착물의 몰비 30-150을 제공하는 양으로 존재하는 것인 방법.
- <340> 21. 구현예 20에 있어서, 올리고머 또는 중합체 알루목산 또는 개질된 알루목산이 Al:금속 착물의 몰비 40-80을 제공하는 양으로 존재하는 것인 방법.
- <341> 22. 구현예 19 내지 21 중 어느 하나에 있어서, 올리고머 또는 중합체 알루목산 또는 개질된 알루목산이 메틸알루목산, 이소부틸알루목산 및 루이스 산 개질된 알루목산으로 이루어지는 군 중에 선택되는 것인 방법.
- <342> 23. 구현예 22에 있어서, 루이스 산 개질된 알루목산이 트리알킬 알루미늄, 과할로겐화 트리(히드로카르빌)알루미늄-, 또는 과할로겐화 트리(히드로카르빌)붕소 개질된 메틸알루목산인 방법.
- <343> 24. 구현예 23에 있어서, 루이스 산 개질된 알루목산이 트리이소부틸 알루미늄-개질된 메틸알루목산, 트리-n-옥틸 알루미늄-개질된 메틸알루목산, 또는 트리스(펜탈루오로페닐)붕소-개질된 메틸알루목산인 방법.
- <344> 25. 구현예 19 내지 24 중 어느 하나에 있어서, 사슬 전달제가 수득되는 중합체의 M_w 를 사슬 전달제의 부재 하에 제조된 수득되는 중합체의 M_w 보다 30% 넘게 감소시키는 양으로 존재하는 것인 방법.
- <345> 26. 구현예 25에 있어서, 사슬 전달제가 에틸렌 기준으로 0.015 내지 2 몰%의 양으로 반응기 내에 존재하는 수소인 방법.
- <346> 27. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 단일 반응기에서 행해지며, 촉매 조성물이 2종 이상의 금속 착물 또는 금속 화합물을 포함하는 것인 방법.
- <347> 28. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 직렬 또는 병렬로 연결된 2개 이상의 반응기 중 1개 이상의 반응기에서 행해지는 방법.
- <348> 29. 구현예 28에 있어서, 촉매 조성물이 2종 이상의 금속 착물을 포함하는 것인 방법.
- <349> 30. 전이 금속 착물 및 활성화 공촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에 중합을 행하는 것을 포함하며,
- <350> 금속 착물이 하기 화학식에 해당하는 것인 고분자량 중합체를 제조하기 위한 1종 이상의 부가 중합 가능한 단량체의 중합 방법.



<351>

<352> (상기 식 중,

<353> R^20은 수소를 계수하지 않고 5 내지 20개의 원자를 함유하는 지방족, 방향족 또는 불활성 치환된 방향족 기, 또는 그의 다가 유도체이고;

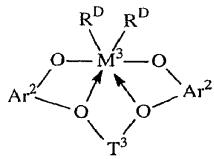
<354> T^3은 수소를 계수하지 않고 1 내지 20개의 원자로 된 히드로카르빌렌 또는 실란 기, 또는 그의 불활성 치환된 유도체이고;

<355> M^3은 4족 금속, 바람직하게는 지르코늄 또는 하프늄이고;

<356> R^D는 각 경우 독립적으로 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 2가 히드로카르빌렌 또는 히드로카르바디일 기이고;

<357> 결합 및 전자 공여 상호작용은 각각 선 및 화살표로 표시된다)

<358> 31. 구현예 30에 있어서, 금속 착물이 하기 화학식에 해당하는 것인 방법:



<359>

<360> (상기 식 중,

<361> T^3은 수소를 계수하지 않고 2 내지 20개의 원자로 된 2가 연결기, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 C3-6 알킬렌 기이고;

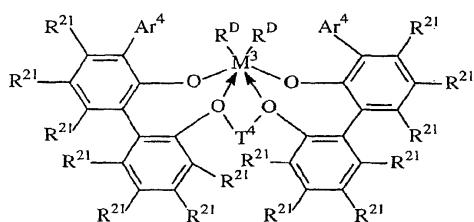
<362> Ar^2는 각 경우 독립적으로 수소 및 치환기를 계수하지 않고 6 내지 20개의 원자로 된 아릴렌 또는 알킬-, 아릴-, 알콕시- 또는 아미노-치환 아릴렌 기이고;

<363> M^3은 4족 금속, 바람직하게는 하프늄 또는 지르코늄이고;

<364> R^D는 각 경우 독립적으로 1가 리간드 기이거나, 또는 2개의 R^D 기가 함께 2가 히드로카르빌렌 또는 히드로카르바디일 기이고;

<365> 전자 공여 상호작용은 화살표로 표시된다)

<366> 32. 구현예 31에 있어서, 금속 착물이 하기 화학식에 해당하는 것인 방법:



<367>

<368> (상기 식 중,

<369> M^3은 Hf 또는 Zr^o고;<370> Ar^4는 C₆₋₂₀ 아릴 또는 그의 불활성 치환된 유도체, 특히 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조

-1H-페롤-1-일, 나프틸, 안트라센-5-일, 1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일이고;

<371> T⁴는 각 경우 독립적으로 C₃₋₆ 알킬렌 기, C₃₋₆ 시클로알킬렌 기, 또는 그의 불활성 치환된 유도체를 포함하고;

<372> R²¹은 각 경우 독립적으로 수소, 할로, 수소를 계수하지 않고 50개 이하의 원자로 된 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 알콕시 또는 아미노이고;

<373> R^D는 각 경우 독립적으로 할로, 또는 수소를 계수하지 않고 20개 이하의 원자로 된 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 또는 2개의 R^D기가 함께 2가 히드로카르빌렌, 히드로카르바디일 또는 트리히드로카르빌실릴 기이다)

<374> 33. 구현예 32에 있어서, M³이 Zr인 방법.

<375> 34. 구현예 33에 있어서, 금속 착물이

<376> A) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<377> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<378> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<379> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<380> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<381> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<382> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<383> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<384> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<385> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<386> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<387> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<388> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<389> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<390> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<391> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<392> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV)

디메틸,

<393> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<394> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<395> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<396> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<397> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<398> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<399> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<400> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<401> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<402> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<403> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<404> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<405> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<406> B) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<407> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<408> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<409> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<410> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<411> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<412> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<413> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<414> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐

-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<415> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<416> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<417> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<418> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<419> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<420> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<421> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<422> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<423> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<424> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<425> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<426> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<427> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<428> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<429> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<430> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<431> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<432> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<433> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<434> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<435> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디

클로라이드,

- <436> C) 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-2-페녹시)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <437> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <438> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <439> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <440> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <441> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)프로판-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <442> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <443> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <444> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <445> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <446> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <447> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <448> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <449> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <450> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <451> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <452> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <453> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <454> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,
- <455> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,
- <456> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸

레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<457> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸
레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<458> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)페닐-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디
메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<459> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)페닐-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)-시스-시클로헥센-1,2-디
메틸레닐-1,2-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<460> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-
1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸,

<461> 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-
1,4-디일지르코늄 (IV) 디클로라이드,

<462> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV)
디메틸,

<463> 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄 (IV)
디클로라이드,

<464> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)페닐-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄
(IV) 디메틸, 및

<465> 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)페닐-1-일)-5-(메틸)페닐)-(5-(2-메틸)프로판-2-일)부탄-1,4-디일지르코늄
(IV) 디클로라이드로 이루어지는 군 중에서 선택되는 방법.

<466> 본 발명은 구체적으로 개시되지 않은 임의의 성분의 부재 하에 행해질 수 있고, 다중 중합계 디자인으로 다른
임의의 적합한 반응 또는 공정과 조합될 수 있음이 이해된다. 하기 실시예는 본 발명을 더 예시하기 위해 제공
되는 것이며, 제한하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 반대로 언급되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기
준이다.

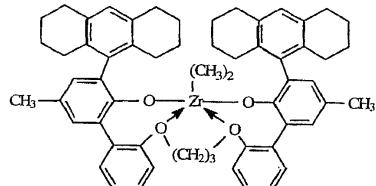
실시예

<467> 실시예 1-10

금속 착물의 제조

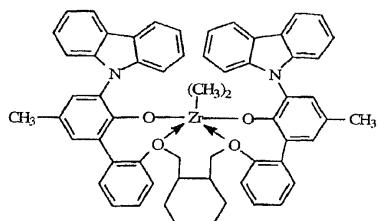
US-A-2004/0010103의 합성 절차를 실질적으로 반복하여 금속 착물 A1-A10을 제조하였다.

<470> A1: 비스((2-옥소일-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-옥타히드로안트라센-5-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-프로판-1,3-디일
지르코늄 (IV) 디메틸



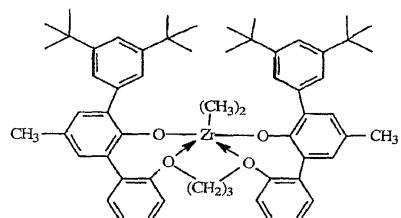
<471>

<472> A2: 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸레닐
지르코늄 (IV) 디메틸



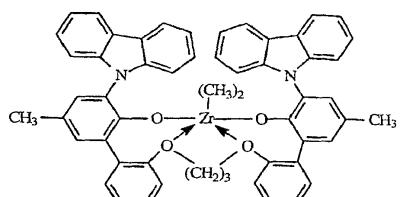
<473>

A3: 비스((2-옥소일-3-(3,5-디-(1,1-디메틸에틸)페닐-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-프로판-1,3-디일지르코늄
(IV) 디메틸



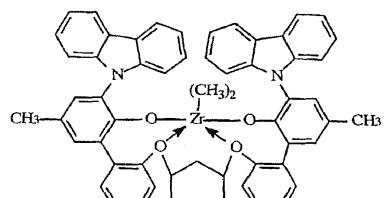
<475>

A4: 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-프로판-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸



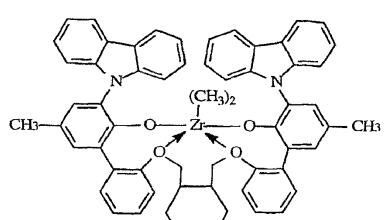
<477>

A5: 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-시스-시클로헥산-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸



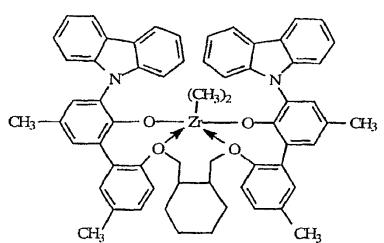
<479>

A6: 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)-시스-시클로헥센-1,2-디메틸렌지르코늄 (IV) 디메틸



<481>

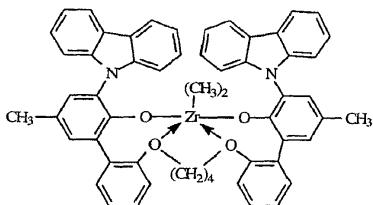
A7: 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-메틸-2-페녹시))-트랜스-시클로헥산-1,2-디메틸렌지르코늄 (IV) 디메틸



<483>

<484>

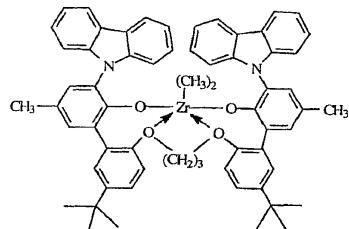
A8: 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-부탄-1,4-디일지르코늄 (IV) 디메틸



<485>

<486>

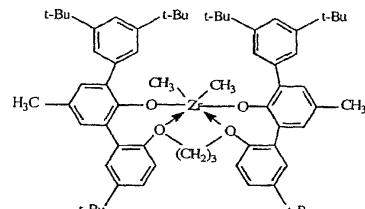
A9: 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-(4-(2-메틸)프로판-2-일)-2-페녹시)프로판-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸



<487>

<488>

A10: 비스((2-옥소일-3-(3,5-비스-(1,1-디메틸에틸)페닐)-(5-메틸)페닐)-(4-(1,1-디메틸에틸)-2-페녹시)-프로판-1,3-디일지르코늄 (IV) 디메틸



<489>

<490>

중합-배치 반응기

<491>

교반, 1 갤런(3.79 L) 오토클레이브 반응기에 약 2 리터의 혼합 알칸 용매(아이소파(상표명) E) 및 가변량의 1-옥тен을 채웠다. 반응기를 목적하는 온도로 가열하고, 적시량의 수소에 이어 총 압력을 450 psig(3.1 MPa)로 하기에 충분한 에틸렌을 채웠다. 촉매 조성물은 촉매, 공축매(1.2 당량의 비스-수소화 탈로우알킬)메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트와 10 당량의 트리이소부틸알루미늄 개질된 메트알루목산(MMAO)의 혼합물(i-부틸/메틸 기의 몰비 약 1/3로 함유))와 함께, 총 부피 약 17 mL를 제공하기 위한 부가 용매를 조합하여 불활성 분위기 하에 건조 박스에서 제조되었다. 활성화된 촉매 혼합물을 약 4분에 걸쳐 반응기에 주입하였다.

<492>

중합 동안 에틸렌을 계속 공급하고 필요에 따라 반응기를 냉각함으로써 반응기 온도 및 압력을 일정하게 유지하였다. 10분 후, 에틸렌의 공급을 중단하고, 고온 용액을 질소 퍼징된 수지 케틀(kettle)로 옮겼다. 인 안정화제 및 폐늘개 산화방지제를 함유하는 첨가 용액(톨루엔 중 중량비 2:1의 이르가포스(Irgaphos) 168 및 이르가녹스(Irganox) 1010)을 가하여 중합체 중 첨가제의 총 농도가 약 0.1%가 되도록 하였다. 중합체는 진공 오븐에서 건조시켜 회수하였다. 건조 후, 샘플을 청량하여 촉매 효율을 측정하였다. 중합간에 반응기를 고온 혼합헥산으로 충분히 세정하였다. 결과는 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

수행	촉매 (μmole)	용매 (g)	1-옥тен (g)	H ₂ (μmol)	T (°C)	효율 gPE/μgZr	밀도 (g/cm ³)		Tm (°C)
							Mw	nm	
1	A1 (0.5)	1350	252	22	145	3.2	203,000	203.7	
2	A1 (1.5)	1321	252	21	190	1.6	103,000	96.8	
3	A1 (1.0)	1101	500	6	190	1.5	109,000	78.5	
4	A2 (1.5)	1447	250	20	190	2.0	157,000	83.1	
5	A2 (0.8)	1446	127	0	190	2.0	269,000	101.7	
6	A2 (1.0)	1102	503	0	190	3.4	199,000	61.1	
7	A2 (1.0)	1448	127	0	200	1.6	211,000	93.6	
8	A3 (1.5)	1447	250	20	190	1.7	160,000	90.4	

nm = 측정 못함

<493>

<494>

중합-연속 용액 반응기

<495> 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절되는 오토클레이브 반응기에서 연속 용액 중합을 행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매(액손모빌 잉크.가 시판하는 아이소파(상표명) E), 에틸렌, 1-옥텐 및 수소를 온도 조절용 재킷 및 내부 열전쌍이 장착된 3.8 L 반응기에 공급하였다. 반응기로의 용매 공급량은 질량 흐름 조절기로 측정하였다. 가변 속도 격막 펌프가 반응기로의 용매 유속 및 압력을 조절하였다. 펌프의 배출시, 부스트림을 취해 촉매 및 공촉매 주입 라인 및 반응기 교반기를 위한 플러시 흐름을 제공하였다. 상기 흐름은 마이크로-모션(Micro-Motion) 질량 유량계로 측정되고, 조절 밸브에 의해, 또는 니들 밸브의 수동 조작에 의해 조절되었다. 잔류 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소와 조합하고, 반응기에 공급하였다. 질량 흐름 조절기를 사용하여 필요에 따라 수소를 반응기로 이송하였다. 용매/단량체 용액의 온도를 열교환기를 사용하여 조절한 후, 반응기로 넣었다. 이 스트림은 반응기의 기저부로 들어갔다. 촉매 성분 용액을 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량투입하고, 촉매 플러시 용매와 조합하고, 반응기의 기저부로 도입하였다. 반응기는 격렬히 교반되면서 500 psig(3.45 MPa)에서 액체가 가득한 상태로 운전되었다. 생성물을 반응기 상부의 배출구 라인을 통해 제거하였다. 반응기로부터의 모든 배출구 라인은 증기 트레이싱되고 단열된다. 소량의 물을 임의의 안정화제 또는 기타 첨가제와 함께 배출구 라인에 가하고 혼합물을 정적 혼합기에 통과시켜 중합을 정지시켰다. 그 후, 열교환기를 통과시켜 생성물 스트림을 가열한 후 탈휘발화하였다. 탈휘발화 압출기 및 수냉각 펠렛화기를 사용하여 압출함으로써 중합체 생성물을 회수하였다. 공정 상세 및 결과는 하기 표 2 및 3에 나타낸다.

표 2

수행	촉매 ¹	밀도 (g/cc)	용매 (kg/h)	C ₂ 유량 (kg/h)	C ₈ 유량 (kg/h)	H ₂ 유량 ² (sccm)	전환율 ³ (%)	온도 (°C)	효율 ⁴
9	A1	0.91	0.910	12.7	1.68	0.91	52.1	91.6	200 1.1
10	A1	0.97	0.870	11.7	1.25	2.72	7.2	91.5	180 1.4
11	A2	0.94	0.911	13.3	1.68	0.52	46.5	93.5	190 7.6
12	A2	1.00	0.908	"	"	0.68	36.9	91.7	201 2.6
13	A2	0.42	0.868	12.7	1.25	1.84	3.0	91.2	179 2.1
14	A2	0.86	0.869	"	"	1.80	3.2	91.1	183 1.5
15	A2	0.86	0.934	"	"	1.91	0.11	109.9	92.5 200 3.2
16	A2	37.20	0.904	"	"	1.59	0.91	74.9	91.6 200 1.4
17	A4	0.88	0.917	12.6	1.68	0.59	35.4	91.4	190 0.9
18	A4	0.95	0.917	"	"	"	73.5	91.4	160 1.2
19	A5	1.05	0.909	12.7	"	0.50	38.0	90.6	160 1.8
20	A6	1.09	0.908	"	"	0.59	40.8	90.4	160 2.1
21	A6	1.03	0.909	"	"	"	6.1	88.4	188 0.8
22	A10	1.14	0.907	13.0	"	0.77	52	91.7	190 1.4

<496>

<497> 1 촉매는 1.2 당량의 보레이트 활성화제:비스-수소화 탈로우알킬)메틸암모늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 5 당량의 트리이소부틸알루미늄 개질된 알루목산(MMAO)과 함께 동시 공급됨.

<498>

2 표준 cm³/분

<499>

3 반응기의 에틸렌 전환율(몰%; 반응기 유출물에서 측정됨)

<500>

4 효율, gPE/ μ gZr

<501>

표 3에서 수행은 고온에서 단독 활성화 공촉매로서 저수준의 알루목산을 사용하여 행해진 중합을 나타낸다.

표 3

수행	촉매 ¹	Al 비	MI (g/cc)	용매 유량 (kg/h)	C ₂ 유량 (kg/h)	C ₈ 유량 (kg/h)	H ₂ 유량 ² (sccm)	전환율 ³ (%)	온도 (°C)	효율 ⁴
24	A2	97.8	0.96	0.919	12.3	1.81	0.36	93.5	92.1	190 3.1
25	A7	50.2	0.98	0.910	12.6	1.68	0.59	53.0	91.7	190 2.2
26	A7	50.4	1.00	0.909	"	"	"	62.2	90.5	160 4.0
27	A8	50.4	0.86	0.910	"	"	"	34.6	89.7	190 0.6
28	A8	50.3	1.59	0.911	"	"	"	74.3	90.3	160 1.0
29	A9	50.4	0.87	0.911	"	"	"	24.9	92.5	190 1.8
30	A9	49.2	1.06	0.910	"	"	"	46.7	89.9	160 5.5

<502>

<503> 1 촉매는 트리이소부틸알루미늄 개질된 알루목산(MMAO)과 함께 동시 공급됨.

<504>

2 표준 cm³/분

<505>

3 반응기의 에틸렌 전환율(%)

<506>

4 효율, gPE/ μ gZr