

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2017-0071492

(43) 공개일자

2017년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/04 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01) C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/04 (2013.01)

C08F 10/00 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2017-7009919

(22) 출원일자(국제)

2015년10월13일

심사청구일자

없음

(85) 번역문제출일자

2017년04월12일

(86) 국제출원번호

PCT/US2015/055327

(87) 국제공개번호

WO 2016/061100

국제공개일자

2016년04월21일

(30) 우선권주장

14/517, 158 2014년10월17일 미국(US)

(71) 출원인

세브론 필립스 케미컬 컴퍼니 엘피

미국, 텍사스 77380, 더 우드랜드스, 식스 파인스

드라이브 10001

(72) 발명자

클락 켄사 엠

미국, 오클라호마 74105, 톨사, 사우스 매디슨 애

비뉴 3710

양 령

미국, 오클라호마 74006, 바틀즈빌, 몬트로즈 드

라이브 2917

글라스 개리 엘.

미국, 오클라호마 74029, 듀위, 노스 3980 로드

12600

(74) 대리인

강명구

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 고체 메탈로센-기반 촉매 시스템 제조 방법

(57) 요약

활성화제-지지체를 함유하는메탈로센-기반 촉매 시스템 제조 방법이 개시된다. 이들 방법은 고체 메탈로센 화합물, 활성화제-지지체, 및 유기알루미늄 화합물을 접촉하는 단계를 포함하고, 얻어진 촉매 시스템은 메탈로센 화합물 용액을 이용한 촉매 시스템과 비교하여 촉매 활성이 증가한다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)

C08F 4/65912 (2013.01)

C08F 4/65916 (2013.01)

C08F 4/6592 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

촉매 조성물 제조 방법으로서,

- (i) 사전접촉 혼합물을 형성하기 위하여 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물을 제1 시구간 동안 접촉하는 단계; 및
- (ii) 촉매 조성물을 생성하기 위하여 사전접촉 혼합물과 유기알루미늄 화합물을 제2 시구간 동안 접촉하는 단계를 포함하는, 촉매 조성물 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (i)에서, 제1 희석제 중에 활성화제-지지체 슬러리는 제2 희석제 중에 고체 메탈로센 화합물 슬러리와 접촉되는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 (i)에서, 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물 중 적어도 하나는 건식 고체인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

활성화제-지지체는 불소화 고체 산화물, 황산화 고체 산화물, 인산화 고체 산화물, 또는 이들 조합을 포함하고; 고체 메탈로센 화합물은 시클로펜타디엔일기 및 플루오렌일기를 가지는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

제1 시구간은 적어도 약 15 초이고;

동일한 중합 조건에서 촉매 조성물 활성은 고체 메탈로센 화합물 대신 메탈로센 화합물 용액을 이용하여 획득한 촉매 시스템보다 약 5% 내지 약 100% 더 높은, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 수소화물, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디에틸알루미늄 염화물, 또는 임의의 이들 조합을 포함하고;

활성화제-지지체는 불소화 실리카-알루미나, 불소화 실리카-코팅된 알루미나, 황산화 알루미나, 또는 이들 조합을 포함하는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

활성화제-지지체에 대한 고체 메탈로센 화합물의 중량비 범위는 약 1:10 내지 약 1:10,000이고;

유기알루미늄 화합물에 대한 활성화제-지지체의 중량비 범위는 약 1:5 내지 약 1000:1이고;

동일한 중합 조건에서 촉매 조성물 활성은 고체 메탈로센 화합물 대신 메탈로센 화합물 용액을 이용하여 획득한 촉매 시스템보다 더 높은, 방법.

청구항 8

올레핀 중합 방법으로서, 올레핀 중합체 생산을 위한 중합 조건에서 제1항에 의해 형성되는 촉매 조성물과 올레핀 단량체 및 선택적 올레핀 공단량체를 중합 반응기 시스템에서 접촉하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

활성화제-지지체는 불소화 실리카-알루미나, 불소화 실리카-코팅된 알루미나, 황산화 알루미나, 인산화 알루미나, 또는 이들 조합을 포함하고;

중합 반응기 시스템은 슬러리 반응기, 기상 반응기, 용액 반응기, 또는 이들 조합을 포함하고;

올레핀 단량체는 에틸렌을 포함하고 올레핀 공단량체는 C_3 - C_{10} 알파-올레핀을 포함하는, 방법.

청구항 10

촉매 조성물 제조 방법으로서, 촉매 조성물을 생성하기 위하여, 임의의 순서로:

(a) 활성화제-지지체;

(b) 고체 메탈로센 화합물; 및

(c) 유기알루미늄 화합물;을 접촉하는 단계를 포함하는, 촉매 조성물 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 제1 회석제 중에 활성화제-지지체 슬러리, 제2 회석제 중에 고체 메탈로센 화합물 슬러리, 및 유기알루미늄 화합물을 접촉하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 제1 회석제 중에 활성화제-지지체 슬러리, 제2 회석제 중에 고체 메탈로센 화합물 슬러리, 및 유기알루미늄 화합물 용액을 접촉하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물 중 적어도 하나는 건식 고체인, 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

고체 메탈로센 화합물은 다리결합된 메탈로센 화합물을 포함하고; 활성화제-지지체는 황산화 알루미나를 포함하고;

동일한 중합 조건에서 촉매 조성물 활성은 고체 메탈로센 화합물 대신 메탈로센 화합물 용액을 이용하여 획득한 촉매 시스템보다 더 높은, 방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

활성화제-지지체는 불소화 고체 산화물, 황산화 고체 산화물, 또는 이들 조합을 포함하고;

유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리소부틸알루미늄, 또는 임의의 이들 조합을 포함하고;

고체 메탈로센 화합물은 2개의 시클로펜타디엔일기, 2개의 인텐일기, 또는 시클로펜타디엔일 및 인텐일기를 함유하는 다리결합되지 않은 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 동일한 중합 조건에서 촉매 조성물 활성은 고체 메탈로센 화합물 대신 메탈로센 화합물 용액을 이용하여 획득한 촉매 시스템보다 약 5% 내지 약 100% 더 높은, 방법.

청구항 17

올레핀 중합 방법으로서, 올레핀 중합체 생산을 위한 중합 조건에서 제10항에 의해 형성되는 촉매 조성물과 올레핀 단량체 및 선택적 올레핀 공단량체를 중합 반응기 시스템에서 접촉하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

중합 반응기 시스템은 슬러리 반응기, 기상 반응기, 용액 반응기, 또는 이들 조합을 포함하고;

촉매 조성물은 에틸렌 및 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 이들 혼합물을 포함하는 올레핀 공단량체와 접촉되는, 방법.

청구항 19

촉매 조성물로서,

(i) 활성화제-지지체, 및 고체 메탈로센 화합물;을 포함하는 사전접촉 혼합물; 및

(ii) 유기알루미늄 화합물을 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서,

활성화제-지지체는 불소화 고체 산화물, 황산화 고체 산화물, 인산화 알루미늄, 또는 이들 조합을 포함하고;

유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 또는 임의의 이들 조합을 포함하고;

고체 메탈로센 화합물은 시클로펜타디엔일기 및 플루오렌일기를 가지는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 촉매 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 활성화제-지지체 함유 메탈로센 촉매 시스템을 제조하는 다양한 방법이 있다.

배경 기술

[0002] 이들 촉매 시스템은 올레핀 중합에 사용되어 올레핀-기반 중합체, 예컨대 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 생성한다. 촉매 시스템의 동일한 출발 성분들에 있어서, 촉매 시스템 제조 방법에 따라 이들 촉매 시스템이 더욱 높은 촉매 활성을 가지는 것이 유익할 것이다. 따라서, 이것이 본 개시가 추가하는 목적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 요약은 상세한 설명에서 더욱 하기되는 개념 선택을 간단한 형태로 도입하는 것이다. 본 요약은 청구되는 주제의 필수적이거나 실질적인 특징부를 특정하려는 의도는 아니다. 또한 본 요약은 청구된 주제의 범위를 한정할 의도는 아니다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 포괄적으로 신규 촉매 조성물, 촉매 조성물 제조 방법, 올레핀 중합을 위한 촉매 조성물 이용 방법, 이러한 촉매 조성물을 이용하여 제조되는 중합체 수지, 및 이들 중합체 수지를 이용하여 제조되는 제조물에 관

한 것이다. 특히, 본 발명은 메탈로센-기반 촉매 조성물 제조방법, 및 획득된 촉매 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 촉매 조성물은, 예를들면, 에틸렌-기반의 동중중합체 및 공중합체 생산에 적용될 수 있다.

[0005] 메탈로센 촉매 조성물 제조와 관련된 다양한 공정 및 방법이 본원에서 개시된다. 일 양태에서, 촉매 조성물 생산 공정이 본원에서 제공되고, 이러한 양태에서, 공정은 촉매 조성물을 생산하기 위하여, 임의의 순서로, (a) 활성화제-지지체, (b) 고체 메탈로센 화합물, 및 (c) 유기알루미늄 화합물을 접촉하는 단계를 포함한다. 또 다른 양태에서, 촉매 조성물 생산 공정이 제공되고, 이러한 양태에서, 공정은 (i) 사전접촉 혼합물을 형성하기 위하여 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물을 제1 시구간 동안 접촉하는 단계, 및 (ii) 촉매 조성물을 생산하기 위하여 사전접촉 혼합물을 유기알루미늄 화합물과 제2 시구간 동안 접촉하는 단계를 포함한다. 이론에 구속됨이 없이, 고체 메탈로센 화합물을 이용하여 본원에 따라 제조되는 메탈로센-기반 촉매 조성물은, 예기치 못하게 촉매 활성이 증가된다고 출원인은 판단한다.

[0006] 또한 본 발명에서 촉매 조성물이 포괄된다. 일 양태에서, 촉매 조성물은 (a) 활성화제-지지체, (b) 고체 메탈로센 화합물, 및 (c) 유기알루미늄 화합물을 포함한다. 또 다른 양태에서, 촉매 조성물은 (i) n 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물을 포함하는 사전접촉 혼합물, 및 (ii) 유기알루미늄 화합물을 포함한다.

[0007] 본 발명은 또한 올레핀 중합 공정을 고려하고 포괄한다. 이러한 공정은 촉매 조성물을 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체와 중합 조건의 중합 반응기 시스템에서 접촉하여 올레핀 중합체를 생산하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 적용되는 촉매 조성물은 본원에 개시된 임의의 메탈로센-기반 촉매 시스템, 예시로, 임의의 고체 메탈로센 화합물, 임의의 활성화제-지지체, 및 본원에 개시된 임의의 유기알루미늄 화합물을 포함한다.

[0008] 올레핀 중합으로 생성되는 중합체인, 동중중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 기타 등은 다양한 제조물 생산에 사용된다.

[0009] 상기 요약 및 하기 상세한 설명 모두는 실시예들을 제공하고 단지 예시적인 것이다. 따라서, 상기 요약 및 하기 상세한 설명은 제한적인 것으로 고려되어서는 아니된다. 또한, 본원에 제시된 것들 외에도 특징부들 또는 변형들이 제공될 수 있다. 예를들면, 소정의 양태들 및 실시태양들은 상세한 설명에 기술된 다양한 특징부 조합 및 부-조합에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 정의

[0011] 본원에 사용되는 용어들을 명확하게 정의하기 위하여 하기 정의들이 제공된다. 달리 지시되지 않는 한, 하기 정의들은 본 명세서에 적용된다. 본 명세서에 사용되고 본원에서 특별히 정의되지 않는 경우, 본원에 적용되는 임의의 기타 개시와 상충되지 않고, 또한 적용될 때 임의의 청구항을 불명료하게 하거나 실시 불가능하게 하지 않는 한 IUPAC 화학 술어집, 2판 (1997)에 있는 정의가 적용될 수 있다. 참고문헌으로 본원에 포함되는 임의 문헌들에서 제공되는 정의 또는 용법과 본원에서 제공되는 정의 또는 용법과 상충되는 경우 본원에서 제공되는 정의 또는 용법이 우선한다.

[0012] 조성물 및 방법들이 다양한 요소들 또는 단계들을 “포함하는” 것으로 기술되더라도, 달리 지시되지 않는 한, 본 조성물 및 방법들이 다양한 요소들 또는 단계들로 “실질적으로 이루어지거나” 또는 “이루어지는” 것도 가능하다.

[0013] 용어 “a,” “an,” 및 “the” 는 복수 형태, 예를들면, 최소한 하나를 포함할 의도이다. 예시로, “활성화제-지지체,” “고체 메탈로센 화합물,” 기타 등이라고 개시하는 것은, 달리 특정되지 않는 한, 하나 또는 이를 초과하는 활성화제-지지체, 고체 메탈로센 화합물, 기타 등의 또는 혼합물 또는 조합물을 포괄하는 것이다.

[0014] 본원에 개시된 임의의 특정 화합물 또는 기 (group)에 대하여, 제시된 임의의 명명 또는 구조식 (일반 또는 특정)은 치환체들의 특정 배치에 의해 발생할 수 있는 모든 구조 이성질체, 형태 이성질체, 입체 이성질체, 및 이들 혼합물을 포괄할 의도이다. 명명 또는 구조식 (일반 또는 특정)은 또한 달리 특정되지 않는 한, 당업자에 의해 인지 가능한 모든 거울상 이성질체, 부분입체 이성질체, 및 기타 광학 이성질체 (존재한다면) 즉 거울상 또는 라세미 형태 뿐 아니라 입체 이성질체의 혼합물을 포괄한다. 예를들면, 펜탄을 포괄적으로 언급하면, n-펜탄, 2-메틸-부탄, 및 2,2-디메틸프로판을 포함하는 것이고; 부틸기를 포괄적으로 언급하는 것은 n-부틸기, sec-부틸기, 이소-부틸기, 및 t-부틸기를 포함하는 것이다.

[0015] 또한, 달리 특정되지 않는 한, 탄소원자들의 개수가 특정되지 않는 임의의 탄소-함유기 또는 화합물은 1, 2, 3,

4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 또는 20개의 탄소원자들, 또는 이들 수치 사이의 임의의 범위 또는 범위의 조합을 가질 수 있다. 예를들면, 달리 특정되지 않는 한, 임의의 탄소-함유기 또는 화합물은 1 내지 20개의 탄소원자들, 1 내지 18 탄소원자들, 1 내지 12개의 탄소원자들, 1 내지 8개의 탄소원자들, 2 내지 20개의 탄소원자들, 2 내지 12개의 탄소원자들, 2 내지 8개의 탄소원자들, 또는 2 내지 6개의 탄소원자들, 및 기타 등을 가질 수 있다. 또한, 기타 식별자 또는 정량적 용어들이 사용되어 특정 치환체, 특정 위치화학 및/또는 입체화학의 유무, 또는 분지형 구조 또는 주사슬 유무를 표시할 수 있다. 임의의 특정 탄소-함유기는 당업자에 의해 이해되는 바와 같이 특정 기의 화학적 및 구조적 요건에 따라 제한된다.

[0016] 기타 수치 범위들이 본원에 개시된다. 출원인이 임의 유형의 범위를 개시하거나 청구할 때, 출원인 의도는 달리 특정되지 않는 한, 이러한 범위가 합리적으로 임의의 부-범위 및 이에 속하는 부-범위의 조합 및 범위의 종점들을 포함하고 개별적으로 각각의 가능한 수치를 개시하고 청구하는 것이다. 대표 실시예로서, 소정의 양태들에서 출원인은 제2 메탈로센 화합물에 대한 제1 메탈로센 화합물의 중량비는 약 1:10 내지 약 10:1의 범위라고 개시한다. 중량비 범위가 약 1:10 내지 약 10:1라고 개시함으로써, 출원인은 중량비가 범위 내의 임의의 중량비, 예를들면, 약 1:10, 약 1:9, 약 1:8, 약 1:7, 약 1:6, 약 1:5, 약 1:4, 약 1:3, 약 1:2, 약 1:1, 약 2:1, 약 3:1, 약 4:1, 약 5:1, 약 6:1, 약 7:1, 약 8:1, 약 9:1, 또는 약 10:1일 수 있다는 것을 의도하는 것이다. 또한, 중량비는 약 1:10 내지 약 10:1의 임의의 범위 내일 수 있고 (예를들면, 중량비는 약 1:2 내지 약 2:1일 수 있고), 이는 또한 약 1:10 및 10:1 사이의 임의의 범위 조합을 포함한다. 유사하게, 본원에 개시된 모든 기타 범위는 이러한 실시예들과 유사한 방식으로 해석되어야 한다.

[0017] 출원인은 임의의 이러한 군의 임의의 개별적 멤버, 군 내 임의 부-범위 또는 부-범위의 조합을 단서로 제외하거나 배제할 권리를 보유하는 것이며, 어떠한 이유로 예를들면, 출원인이 본원 출원시에 인지하지 못하였던 참고문헌으로 인하여 출원인은 개시된 완전한 표시보다 작은 범위로 또는 임의의 유사한 방식으로 청구할 수 있다. 또한, 출원인은 임의의 개별적 치환체들, 유사체들, 화합물들, 리간드들, 구조들, 또는 이들의 기, 또는 청구된 군의 임의의 멤버들을 단서로 제외하거나 배제할 권리를 보유하는 것이며, 어떠한 이유로 예를들면, 출원인이 본원 출원시에 인지하지 못하였던 참고문헌으로 인하여 출원인은 개시된 완전한 표시보다 작게 청구할 수 있다.

[0018] 용어 “중합체”는 본원에서 포괄적으로 올레핀 동중중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 및 기타 등을 포함하는 것으로 사용된다. 공중합체는 올레핀 단량체 및 하나의 올레핀 공단량체에서 유도되고, 삼원공중합체는 올레핀 단량체 및 두 개의 올레핀 공단량체에서 유도된다. 따라서, “중합체”는 본원에 개시된 임의의 올레핀 단량체 및 공단량체(들)에서 유도되는 공중합체, 삼원공중합체, 기타 등을 포괄한다. 유사하게, 에틸렌 중합체는 에틸렌 동중중합체, 에틸렌 공중합체, 에틸렌 삼원공중합체, 및 기타 등을 포함할 수 있다. 예시로서, 올레핀 공중합체, 에컨대 에틸렌 공중합체는, 에틸렌 및 공단량체, 에컨대 1-부텐, 1-헥센, 또는 1-옥텐에서 유도될 수 있다. 단량체 및 공단량체가 각각 에틸렌 및 1-헥센인 경우, 획득되는 중합체는 에틸렌/1-헥센 공중합체로 구분된다. 용어 “중합체”는 또한 모든 분자량의 중합체를 포함할 의도이고, 낮은 분자량 중합체 또는 올리고머를 포함한다. 출원인은 용어 “중합체”에 있어서 본원에 개시된 임의의 올레핀 단량체 (및 올레핀 단량체 및 하나의 올레핀 공단량체, 올레핀 단량체 및 2개의 올레핀 공단량체, 및 기타 등)에서 유도되는 올리고머를 포괄할 의도이다.

[0019] 유사한 방식으로, 용어 “중합” 범위에는 동중중합, 공중합, 삼원공중합, 기타 등, 및 또한 올리고머화 공정으로 칭하는 공정이 포함된다. 따라서, 공중합 공정은 올레핀 공중합체를 제조하기 위하여 올레핀 단량체 (예를들면, 에틸렌) 및 올레핀 공단량체 (예를들면, 1-헥센)의 접촉 단계를 포함한다.

[0020] 용어 “촉매 조성물,” “촉매 혼합물,” “촉매 시스템,” 및 기타 등은, 개시된 또는 청구된 촉매 조성물/혼합물/시스템의 초기 성분들의 접촉 또는 반응에 따른 실제 생성물 또는 조성물, 활성 촉매 부위의 성질, 또는 유기알루미늄 화합물, 메탈로센 화합물, 또는 활성화제-지지체의 조합 후 운명에 따라 달라지지 않는다. 따라서, 용어 “촉매 조성물,” “촉매 혼합물,” “촉매 시스템,” 및 기타 등은, 조성물의 초기 출발 성분들, 및 초기 출발 성분들 접촉으로 인한 어떠한 생성물(들)을 포괄하는 것이며, 이는 불균일 및 균일 촉매 시스템 또는 조성물 모두를 포함한다. 용어 “촉매 조성물,” “촉매 혼합물,” “촉매 시스템,” 및 기타 등은 본 개시 전반에 걸쳐 상호 교환적으로 사용될 수 있다.

[0021] 용어 “접촉생성물,” “접촉” 및 기타 등은, 달리 특정되지 않는 한, 본원에서 성분들이 임의의 순서로, 임의의 방식으로, 및 임의의 시간 경과 동안 함께 조합되고 접촉되는 방법 및 조성물을 기술하기 위하여 사용된다. 예를들면, 성분들은 혼련 또는 혼합에 의해 접촉된다. 또한, 달리 특정되지 않는 한, 임의의 성분의 접촉은 본원에 기술되는 방법 및 조성물의 임의의 기타 성분의 존재 또는 부재에서 진행될 수 있다. 추가 재료들 또는 성

분들의 접촉은 임의의 적합한 방법으로 수행될 수 있다. 이러한 용어는 혼합물, 블렌드, 용액, 슬러리, 반응 생성물, 및 기타 등, 및 이들 조합을 포괄한다.

- [0022] “사전접촉 혼합물”은 다른 촉매 성분들과 접촉되기 전에 시구간 동안 조합 또는 접촉되는 촉매 성분들의 혼합물을 기술하는 것이다. 이러한 기재에 따라, 사전접촉 혼합물의 성분들은, 일단 접촉되면, 반응하여 사전접촉 혼합물 제조에 이용되는 구분된 초기 화합물 또는 성분들과는 상이한 적어도 하나의 화학적 화합물, 제제 (formulation), 종 (species), 또는 구조를 형성할 수 있다.
- [0023] 본원에 기술되는 것과 유사하거나 균등한 임의의 방법 및 재료들이 실무 또는 발명의 시험에 적용될 수 있지만, 전형적인 방법 및 재료들이 본원에 기술된다.
- [0024] 본원에 언급된 모든 공개문헌들 및 특허들은 설명 및 개시를 위해, 예를들면, 문헌들에 기재된 구성들 및 방법들의 설명 및 개시를 위해 참고문헌으로 첨부되며, 이들은 본원에 기재된 발명과 결합하여 사용될 수 있다. 본원 전반에 걸쳐 논의된 문헌들은 오직 본원의 출원일 이전의 개시를 위하여만 제공된다. 이러한 개시물들은 발명자가 선행 발명으로서 선행됨을 인정하는 것으로서 해석되어서는 안된다.
- [0025] 상세한 설명
- [0026] 본원에 고체 메탈로센 화합물 및 활성화제-지지체를 포함하는 메탈로센-기반 촉매 조성물 제조 방법이 개시된다. 이러한 촉매 조성물을 적용하는 중합 공정이 또한 개시된다.
- [0027] 촉매 조성물 제조 방법
- [0028] (하나 이상의) 메탈로센 화합물, 활성화제-지지체, 및 유기알루미늄 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 다양한 제조 공정이 개시되고 기술된다. 이러한 촉매 조성물 생산 공정의 하나는:
- [0029] (i) 사전접촉 혼합물을 형성하기 위하여 제1 시구간 동안 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물을 접촉하는 단계; 및
- [0030] (ii) 촉매 조성물을 생성하기 위하여 제2 시구간 동안 사전접촉 혼합물을 유기알루미늄 화합물과 접촉하는 단계를 포함한다 (또는 실질적으로 이루어지거나 이루어진다).
- [0031] 일반적으로, 본원에 개시된 임의의 공정의 특징부들 (무엇보다도 예를들면, 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 고체 메탈로센 화합물, 제1 시구간, 제2 시구간)은 본원에서 독립적으로 기술되고, 이들 특징부는 임의의 조합으로 통합되어 개시된 공정을 더욱 기술한다. 또한, 달리 지시되지 않는 한, 개시된 공정에 나열된 임의의 단계들 이전, 과정, 및/또는 이후에 기타 공정 단계들이 수행될 수 있다. 또한, 개시된 공정에 따라 제조되는 촉매 조성물은 본 개시 내용의 범위에 속하고 본원에 포괄된다.
- [0032] 공정의 단계 (i)은 때로 사전접촉 단계로 칭하고, 사전접촉 단계에서, 활성화제-지지체는 고체 메탈로센 화합물과 제1 시구간 동안 조합되어 사전접촉 혼합물을 형성한다. 사전접촉 단계는 다양한 온도 및 시구간에서 수행될 수 있다. 예시로, 사전접촉 단계는 약 0 °C 내지 약 100 °C; 대안으로, 약 0 °C 내지 약 75 °C; 대안으로, 약 10 °C 내지 약 75 °C; 대안으로, 약 20 °C 내지 약 60 °C; 대안으로, 약 20 °C 내지 약 50 °C; 대안으로, 약 15 °C 내지 약 45 °C; 또는 대안으로, 약 20 °C 내지 약 40 °C의 사전접촉 온도 범위에서 수행될 수 있다. 이들 및 다른 양태들에서, 또한 이러한 온도 범위는 사전접촉 단계가 단일 고정 온도가 아닌 각자의 범위 내에 있는 일련의 상이한 온도에서 수행되는 환경을 포괄하는 것이다.
- [0033] 사전접촉 단계 지속시간 (제1 시구간)은 임의의 특정 시구간으로 한정되지 않는다. 따라서, 제1 시구간은, 예를들면, 짧은 1-10 초 내지 긴 24-48 시간, 또는 이상의 시구간 범위일 수 있다. 적당한 제1 시구간은 다른 변수들 가운데에서도, 예를들면, 사전접촉 온도, 사전접촉 혼합물 중 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물의 함량, 사전접촉 단계에서 희석제 (diluent) 존재, 및 혼합 정도에 따라 달라진다. 일반적으로, 그러나, 제1 시구간은 적어도 약 5 sec, 적어도 약 10 sec, 적어도 약 30 sec, 적어도 약 1 min, 적어도 약 5 min, 적어도 약 10 min, 및 기타 등일 수 있다. 전형적인 제1 시구간 범위는, 제한되지는 않지만, 약 1 sec 내지 약 48 hr, 약 10 sec 내지 약 48 hr, 약 30 sec 내지 약 24 hr, 약 30 sec 내지 약 6 hr, 약 1 min 내지 약 12 hr, 약 5 min 내지 약 24 hr, 또는 10 min 내지 약 8 hr, 및 기타 등을 포함한다.
- [0034] 때로, 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물 중 하나 또는 모두는 슬러리로 존재한다. 일부 양태들에서, 활성화제-지지체는 제1 희석제에서 활성화제-지지체 슬러리로 존재할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 고체 메탈로센 화합물은 제2 희석제에서 고체 메탈로센 화합물 슬러리로 존재할 수 있다. 본 발명의 양태들에서

일관되게, 제1 희석제 및/또는 제2 희석제는 고체 메탈로센 화합물을 용해하지 않는 탄화수소를 포함하고, 또한, 제1 희석제 및 제2 희석제는 동일하거나 상이할 수 있다. 예시로, 제1 희석제 및/또는 제2 희석제는 임의의 적합한 비-극성 탄화수소를 포함하고, 제1 희석제 및 제2 희석제는 동일하거나 상이할 수 있다. 희석제의 예시적 및 비-제한적 실시예들은, 제한되지는 않지만, 프로판, 시클로hex산, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, n-헥산, 및 기타 등, 또는 이들 조합; 또는 대안으로, 이소부탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 또는 이들 조합을 포함한다.

[0035] 따라서, 일 양태에서, 사전접촉 단계는 제1 희석제 중 활성화제-지지체 슬러리와 동일한 또는 상이한 희석제 (제2 희석제) 중 고체 메탈로센 화합물 슬러리를 조합하고, 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 수행될 수 있다. 또 다른 양태에서, 사전접촉 단계는 고체 메탈로센 화합물 (건식)과 희석제 중 활성화제-지지체 슬러리를 조합하고, 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 수행될 수 있다. 또 다른 양태에서, 사전접촉 단계는 활성화제-지지체 (건식)와 희석제 중 고체 메탈로센 화합물 슬러리를 조합하고, 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 수행될 수 있다. 또 다른 양태에서, 사전접촉 단계는 건식 활성화제-지지체와 건식 고체 메탈로센 화합물을 조합하고, 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 수행될 수 있다. 따라서, 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물의 접촉 또는 조합을 위한 당업자에게 알려진 임의의 적합한 절차가 적용될 수 있다.

[0036] 공정의 단계 (ii)에서, 사전접촉 혼합물 (때로, 슬러리)은 유기알루미늄 화합물과 제2 시구간 동안 접촉하여 촉매 조성을 형성한다. 단계 (ii)는, 유사하게, 다양한 온도 및 시구간에서 수행될 수 있다. 예시로, 단계 (ii)는 약 0 °C 내지 약 100 °C; 대안으로, 약 10 °C 내지 약 75 °C; 대안으로, 약 20 °C 내지 약 60 °C; 대안으로, 약 15 °C 내지 약 45 °C; 또는 대안으로, 약 20 °C 내지 약 40 °C의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 이들 및 다른 양태들에서, 또한 이러한 온도 범위는 단계 (ii)가 단일 고정 온도가 아닌 각자의 범위 내에 있는 일련의 상이한 온도에서 수행되는 환경을 포괄하는 것이다. 예시으로써, 사전접촉 혼합물 및 유기알루미늄 화합물은 상응 온도에서 접촉되고, 이어 완성된 촉매 조성물의 더욱 장기간 보관을 위하여 더욱 낮은 온도로 냉각된다.

[0037] 제2 시구간은 임의의 특정 시구간으로 한정되지 않는다. 따라서, 제2 시구간은, 예를들면, 짧은 1-10 초 내지 긴 24-48 시간, 또는 이상의 범위일 수 있다. 적당한 제2 시구간은 기타 변수들 가운데에서도, 예를들면, 온도, 사전접촉 혼합물 및 유기알루미늄 화합물의 함량, 단계 (ii)에서 희석제의 존재, 혼합 정도, 및 장기간 보관 여부 등에 따라 달라진다. 일반적으로, 그러나, 제2 시구간은 적어도 약 5 sec, 적어도 약 10 sec, 적어도 약 30 sec, 적어도 약 1 min, 적어도 약 5 min, 적어도 약 10 min, 및 기타 등일 수 있다. 촉매 조성물이 수일 또는 수주 경과되고 장기간 보관되지 않는다면, 전형적인 제2 시구간 범위는, 제한되지는 않지만, 약 1 sec 내지 약 48 hr, 약 10 sec 내지 약 48 hr, 약 30 sec 내지 약 24 hr, 약 30 sec 내지 약 6 hr, 약 1 min 내지 약 6 hr, 약 5 min 내지 약 24 hr, 또는 약 10 min 내지 약 8 hr을 포함한다.

[0038] 때로, 단계 (ii)는 사전접촉 혼합물 (예를들면, 건식 믹스, 슬러리)과 사전접촉 혼합물에 존재하는 것과 동일한 또는 상이한 희석제 중 유기알루미늄 화합물 용액을 조합하고, 유기알루미늄 화합물 및 사전접촉 혼합물 (예를들면, 이미 고체 메탈로센 화합물과 조합된 활성화제-지지체)과의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 수행될 수 있다. 그러나, 본원에서 기술되는 바와 같이, 유기알루미늄 화합물과 기타 촉매 시스템 성분들의 완전한 접촉 또는 조합을 위하여 당업자에게 알려진 임의의 적합한 절차가 적용될 수 있다. 일부 양태들에서, 유기알루미늄 화합물은 비-제한적 예시들로서 시클로hex산, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 헥산, 헵탄, 및 기타 등, 및 이들 조합을 포함하는 임의의 적합한 탄화수소 용매에서 용액으로 존재할 수 있다.

[0039] 본 발명에 일치하는 특정 양태에서, 촉매 조성물 생산 공정은 (i) 사전접촉 혼합물을 형성하기 위하여 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물을 제1 시구간 동안 접촉하는 단계; 및 (ii) 촉매 조성물을 생성하기 위하여 사전접촉 혼합물과 유기알루미늄 화합물을 제2 시구간 동안 접촉하는 단계를 포함하고 (또는 실질적으로 이루어지거나 이루어지고); 고체 메탈로센 화합물은 촉매 제조 공정에서 용액으로 용해되지 않는다.

[0040] 관련 양태에서, 본 발명에 일치하는 촉매 조성물은 (i) 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물을 포함하는 사전접촉 혼합물; 및 (ii) 유기알루미늄 화합물을 포함한다.

[0041] 예기치 못하게, 이들 촉매 조성물 및 제조 방법은 촉매 활성 개선을 보인다. 예시로, 촉매 조성물 활성은 동일한 중합 조건에서 비교할 때 고체 메탈로센 화합물과 아닌 메탈로센 화합물 용액 (예를들면, 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔 중)을 사용하여 얻은 촉매 시스템보다 더욱 높다 (예를들면, 적어도 약 1%, 적어도 약 5%, 적어도 약 10%, 적어도 약 25%, 적어도 약 35%, 기타 등). 동일한 중합 조건이란, 희석제로서 이소부탄을

사용하고, 중합 온도가 90℃이고 반응기 압력이 420 psig인 슬러리 중합 조건을 지칭하는 것이다. 또한, 촉매 시스템 제조에 사용되는 모든 성분들은 일정하게 유지되고 (예를들면, 동일한 함량/유형의 메탈로센 화합물, 동일한 함량/유형의 유기알루미늄, 동일한 함량/유형의 활성화제-지지체, 예컨대 불소화 실리카-코팅된 알루미늄이나 또는 황산화 알루미늄, 기타 등), 모든 중합 조건은 일정하게 유지된다 (예를들면, 동일한 중합 온도, 동일한 압력, 기타 등). 따라서, 유일한 차이는 촉매 시스템 제조에 있어서 메탈로센 화합물 용액 대신 고체 메탈로센 화합물을 사용하는 것, 즉, 고체 성분 대 액상 성분으로서의 메탈로센 화합물이다.

[0042] 또 다른 양태에서, 촉매 조성물 활성은 고체 메탈로센 화합물가 아닌 메탈로센 화합물 용액을 사용하여 얻은 촉매 시스템보다 약 1% 내지 약 200% 더 높고, 약 1% 내지 약 100% 더 높고, 약 5% 내지 약 150% 더 높고, 약 5% 내지 약 75% 더 높고, 또는 약 5% 내지 약 50%, 기타 등 더 높다. 재차, 이러한 비교는 동일한 중합 조건에서 이루어진 것이고, 따라서 유일한 차이는 촉매 시스템 제조에 있어서 메탈로센 화합물 용액 대신 고체 메탈로센 화합물을 사용하는 것, 즉, 고체 성분 대 액상 성분으로서의 메탈로센 화합물이다.

[0043] 본 발명의 다른 양태들에서, 메탈로센 화합물, 활성화제-지지체, 및 유기알루미늄 화합물을 포함하는 촉매 조성물 제조 공정은, 촉매 조성물을 생성하기 위하여 임의의 순서로:

[0044] (a) 활성화제-지지체;

[0045] (b) 고체 메탈로센 화합물; 및

[0046] (c) 유기알루미늄 화합물; 을 접촉하는 단계를 포함한다 (또는 실질적으로 이루어지거나 이루어진다).

[0047] 일반적으로, 본 공정의 특징부들 (무엇보다도 예를들면, 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 고체 메탈로센 화합물, 접촉 순서)는 본원에서 독립적으로 기술되고, 이들 특징부는 임의 조합으로 통합되어 개시된 공정을 더욱 기술한다. 또한, 달리 지시되지 않는 한, 본 공정에 나열된 임의의 단계들 이전, 과정, 및/또는 이후에 기타 공정 단계들이 수행될 수 있다. 또한, 본 공정에 따라 제조되는 촉매 조성물은 본 개시 내용의 범위에 속하고 본원에 포괄된다.

[0048] 본 공정에서, 활성화제-지지체, 고체 메탈로센 화합물, 및 유기알루미늄 화합물은 임의의 순서로, 및 임의의 적합한 조건에서 접촉 또는 조합되어, 촉매 조성물을 형성한다. 따라서, 다양한 온도 및 시구간이 적용될 수 있다. 예시로, 촉매 성분들은 약 0 °C 내지 약 100 °C; 대안으로, 약 0 °C 내지 약 75 °C; 대안으로, 약 10 °C 내지 약 75 °C; 대안으로, 약 20 °C 내지 약 60 °C; 대안으로, 약 20 °C 내지 약 50 °C; 대안으로, 약 15 °C 내지 약 45 °C; 또는 대안으로, 약 20 °C 내지 약 40 °C의 온도 범위에서 접촉 가능하다. 이들 및 다른 양태들에서, 또한 이러한 온도 범위는 단일 고정 온도가 아닌 각자의 범위 내에 있는 일련의 상이한 온도에서 성분들이 접촉되는 환경을 포괄하는 것이다. 예시으로써, 촉매 시스템 성분들의 초기 접촉은 상온 온도에서 수행될 수 있고, 이어 완성된 촉매 조성물의 더욱 장기간 보관을 위하여 더욱 낮은 온도로 냉각될 수 있다.

[0049] 촉매 조성물 형성을 위한 성분들의 접촉 지속시간은 임의의 특정 시구간에 한정되지 않는다. 따라서, 이러한 시구간은, 예를들면, 짧은 1-10 초 내지 긴 24-48 시간, 또는 이상의 시구간 범위일 수 있다. 적당한 시구간은 다른 변수들 중, 예를들면, 접촉 온도, 접촉되거나 또는 조합되는 활성화제-지지체, 고체 메탈로센, 및 유기알루미늄 화합물의 각자의 함량, 희석제 존재, 혼합 정도, 및 장기간 보관 여부에 의존한다. 일반적으로, 그러나, 접촉 시구간은 적어도 약 5 sec, 적어도 약 10 sec, 적어도 약 30 sec, 적어도 약 1 min, 적어도 약 5 min, 적어도 약 10 min, 및 기타 동일 수 있다. 촉매 조성물이 수일 또는 수주 경과되고 장기간 보관되지 않는다면, 전형적인 접촉 시간 범위는, 제한되지는 않지만, 약 1 sec 내지 약 48 hr, 약 10 sec 내지 약 48 hr, 약 30 sec 내지 약 24 hr, 약 30 sec 내지 약 6 hr, 약 1 min 내지 약 6 hr, 약 5 min 내지 약 24 hr, 또는 약 10 min 내지 약 8 hr을 포함한다.

[0050] 때로, 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물 중 하나 또는 모두는 슬러리로 존재한다. 일부 양태들에서, 활성화제-지지체는 제1 희석제에서 활성화제-지지체 슬러리로 존재할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 고체 메탈로센 화합물은 제2 희석제에서 고체 메탈로센 화합물 슬러리로 존재할 수 있다. 본 발명의 양태들에서 일관되게, 제1 희석제 및/또는 제2 희석제는 고체 메탈로센 화합물을 용해하지 않는 탄화수소를 포함하고, 또한, 제1 희석제 및 제2 희석제는 동일하거나 상이할 수 있다. 예시로, 제1 희석제 및/또는 제2 희석제는 임의의 적합한 비-극성 탄화수소를 포함하고, 제1 희석제 및 제2 희석제는 동일하거나 상이할 수 있다. 희석제의 예시적 및 비-제한적 실시예들은, 제한되지는 않지만, 프로판, 시클로헥산, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, n-헥산, 및 기타 등, 또는 이들 조합; 또는 대안으로, 이소부탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 또는 이들 조합을 포함한다. 때로, 유기알루미늄 화합물은 비-제한적 예시로서 시클로헥산, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소

펜탄, 네오펜탄, 헥산, 헵탄, 및 기타 등, 및 이들 조합; 또는 대안으로, 이소부탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 또는 이들 조합을 포함하는 임의의 적합한 탄화수소 용매에서 용액으로 존재할 수 있다.

[0051] 일 양태에서, 촉매 조성물은 유기알루미늄 화합물 및 활성화제-지지체의 제1 접촉, 및 이후 고체 메탈로센 화합물의 조합, 및 모든 성분들의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 제조된다. 또 다른 양태에서, 촉매 조성물은 유기알루미늄 화합물 및 고체 메탈로센 화합물의 제1 접촉, 및 이후 활성화제-지지체의 조합, 및 모든 성분들의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 제조된다. 또 다른 양태에서, 촉매 조성물은 유기알루미늄 화합물, 활성화제-지지체, 및 고체 메탈로센 화합물을 실질적으로 동시에 조합, 및 모든 성분들의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 제조된다. 각각의 이러한 첨가 순서에 있어서, 활성화제-지지체는 제1 회석제 중 슬러리로 존재하거나, 대안으로, 활성화제-지지체는 건식 고체로 존재할 수 있다. 유사하게, 고체 메탈로센 화합물은 (제1 회석제와 동일하거나 상이한) 제2 회석제 중 슬러리로 존재하거나, 대안으로, 고체 메탈로센 화합물은 건식 고체로 존재할 수 있다. 이들 및 다른 양태들에서, 유기알루미늄 화합물은 적합한 탄화수소 용매에서 용액으로 존재할 수 있다.

[0052] 따라서, 일 양태에서, 촉매 조성물은 제1 회석제 중 활성화제-지지체 슬러리, 제2 회석제 중 고체 메탈로센 화합물 슬러리, 및 유기알루미늄 화합물 용액의 조합, 및 모든 성분들의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 제조된다. 또 다른 양태에서, 촉매 조성물은 고체 메탈로센 화합물 (건식), 제1 회석제 중 활성화제-지지체 슬러리, 및 유기알루미늄 화합물 용액의 조합, 및 모든 성분들의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 제조된다. 또 다른 양태에서, 촉매 조성물은 활성화제-지지체 (건식), 제2 회석제 중 고체 메탈로센 화합물 슬러리, 및 유기알루미늄 화합물 용액의 조합, 및 모든 성분들의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 제조된다. 또 다른 양태에서, 촉매 조성물은 건식 활성화제-지지체, 건식 고체 메탈로센 화합물, 및 유기알루미늄 화합물 용액의 조합, 및 모든 성분들의 충분한 접촉이 보장되도록 혼합하여 제조된다. 본원에서 논의되는 바와 같이, 활성화제-지지체, 유기알루미늄 화합물, 및 고체 메탈로센 화합물은 임의의 순서로 접촉 또는 조합될 수 있다.

[0053] 본 발명과 일치되는 특정 양태에서, 촉매 조성물 생산 공정은 촉매 조성물을 생성하기 위하여, 임의의 순서로, (a) 활성화제-지지체, (b) 고체 메탈로센 화합물, 및 (c) 유기알루미늄 화합물을 접촉하는 단계를 포함하고 (또는 실질적으로 이루어지거나 이루어지고); 고체 메탈로센 화합물은 촉매 제조 공정 과정에서 용액으로 용해되지 않는다.

[0054] 관련 양태에서, 본 발명과 부합되는 촉매 조성물은 (a) 활성화제-지지체, (b) 고체 메탈로센 화합물, 및 (c) 유기알루미늄 화합물을 포함한다.

[0055] 예기치 못하게, 이들 촉매 조성물 및 제조 방법은 촉매 활성 개선을 보인다. 예시로, 촉매 조성물 활성은 동일한 중합 조건에서 비교할 때 고체 메탈로센 화합물과 아닌 메탈로센 화합물 용액 (예를들면, 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔 중)을 사용하여 얻은 촉매 시스템보다 더욱 높다 (예를들면, 적어도 약 1%, 적어도 약 5%, 적어도 약 10%, 적어도 약 25%, 적어도 약 35%, 기타 등). 동일한 중합 조건이란, 회석제로서 이소부탄을 사용하고, 중합 온도가 90 °C이고 반응기 압력이 420 psig인 슬러리 중합 조건을 지칭하는 것이다. 또한, 촉매 시스템 제조에 사용되는 모든 성분들은 일정하게 유지되고 (예를들면, 동일한 함량/유형의 메탈로센 화합물, 동일한 함량/유형의 유기알루미늄, 동일한 함량/유형의 활성화제-지지체, 예컨대 불소화 실리카-코팅된 알루미늄 또는 황산화 알루미늄, 기타 등), 모든 중합 조건은 일정하게 유지된다 (예를들면, 동일한 중합 온도, 동일한 압력, 기타 등). 따라서, 유일한 차이는 촉매 시스템 제조에 있어서 메탈로센 화합물 용액 대신 고체 메탈로센 화합물을 사용하는 것, 즉, 고체 성분 대 액상 성분으로서의 메탈로센 화합물이다.

[0056] 또 다른 양태에서, 촉매 조성물 활성은 고체 메탈로센 화합물과 아닌 메탈로센 화합물 용액을 사용하여 얻은 촉매 시스템보다 약 1% 내지 약 200% 더 높고, 약 1% 내지 약 100% 더 높고, 약 5% 내지 약 150% 더 높고, 약 5% 내지 약 75% 더 높고, 또는 약 5% 내지 약 50%, 기타 등 더 높다. 재차, 이러한 비교는 동일한 중합 조건에서 이루어진 것이고, 따라서 유일한 차이는 촉매 시스템 제조에 있어서 메탈로센 화합물 용액 대신 고체 메탈로센 화합물을 사용하는 것, 즉, 고체 성분 대 액상 성분으로서의 메탈로센 화합물이다.

[0057] 본 발명의 소정의 양태들에 의하면, 촉매 조성물 및 촉매 조성물 제조방법은 하나를 초과하는 메탈로센 화합물들을 포함한다. 이러한 경우에, 제2 메탈로센 화합물에 대한 제1 메탈로센 화합물의 중량비 범위는 약 1:100 내지 약 100:1, 약 1:50 내지 약 50:1, 약 1:25 내지 약 25:1, 약 1:10 내지 약 10:1, 또는 약 1:5 내지 약 5:1 이다. 따라서, 제2 메탈로센 화합물에 대한 제1 메탈로센 화합물의 적합한 중량비 범위는, 제한되지는 않지만, 약 1:15 내지 약 15:1, 약 1:10 내지 약 10:1, 약 1:8 내지 약 8:1, 약 1:5 내지 약 5:1, 약 1:4 내지 약 4:1, 약 1:3 내지 약 3:1, 약 1:2 내지 약 2:1, 약 1:1.8 내지 약 1.8:1, 약 1:1.5 내지 약 1.5:1, 약 1:1.3 내지

약 1.3:1, 약 1:1.25 내지 약 1.25:1, 약 1:1.2 내지 약 1.2:1, 약 1:1.15 내지 약 1.15:1, 약 1:1.1 내지 약 1.1:1, 또는 약 1:1.05 내지 약 1.05:1, 및 기타 등을 포함한다.

[0058] 일반적으로, 본원에 개시된 촉매 조성물 및 제조 방법에 있어서, 유기알루미늄 화합물(들)에 대한 활성화제-지지체(들)의 중량비 범위는 약 1:10 내지 약 1000:1, 또는 약 1:5 내지 약 1000:1이다. 하나를 초과하는 유기알루미늄 화합물 및/또는 하나를 초과하는 활성화제-지지체가 이용되면, 이러한 비율은 각자의 성분 각각의 총중량에 기초한다. 이러한 양태에서, 유기알루미늄 화합물에 대한 활성화제-지지체의 중량비 범위는 약 1:1 내지 약 500:1, 약 1:3 내지 약 200:1, 또는 약 1:1 내지 약 100:1이다.

[0059] 유사하게, 활성화제-지지체(들)에 대한 메탈로센 화합물(들)의 중량비 범위는 약 1:1 내지 약 1:1,000,000, 또는 약 1:5 내지 약 1:250,000이다. 하나를 초과하는 메탈로센 화합물 및/또는 하나를 초과하는 활성화제-지지체가 이용되면, 이러한 비율은 각자의 성분 각각의 총중량에 기초한다. 이러한 양태에서, 활성화제-지지체에 대한 메탈로센 화합물의 중량비 범위는 약 1:10 내지 약 1:10,000, 또는 약 1:20 내지 약 1:1000이다.

[0060] 일부 양태들에서, 촉매 조성물 및 제조 방법은 알루미늄산 화합물, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온성 화합물, 및/또는 기타 유사 물질들이 실질적으로 부재하고; 대안으로, 알루미늄산이 실질적으로 부재하고; 대안으로, 또는 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물이 실질적으로 부재하고; 또는 대안으로, 이온화 이온성 화합물이 실질적으로 부재한다. 이들 양태에서, 촉매 조성물은 이러한 추가 물질들의 부재에서, 본원에서 논의되는 바와 같이, 촉매 활성을 가진다. 예를들면, 본 발명의 촉매 조성물은 실질적으로 고체 메탈로센 화합물, 활성화제-지지체, 및 유기알루미늄 화합물로 이루어지고, 상기 물질들 부재에서의 촉매 조성물의 촉매 활성보다 약 10% 이상 촉매 조성물 활성을 증가/감소시킬 수 있는 다른 물질들이 촉매 조성물에 존재하지 않는다.

[0061] 메탈로센 화합물

[0062] 본 발명과 부합되는 메탈로센-기반 촉매 조성물은 다리결합된 메탈로센 화합물 또는 다리결합되지 않은 메탈로센 화합물을 포함한다. 메탈로센 화합물은, 예를들면, 원소주기율표 IIIB-VIIIB 족의 전이금속 (하나 이상)을 포함한다. 일 양태에서, 메탈로센 화합물은 III, IV, V, 또는 VI 족의 전이금속, 또는 2 이상의 전이금속 조합을 포함한다. 메탈로센 화합물은 크롬, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 또는 이들 조합을 포함하고, 또는 기타 양태들에서 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 또는 이들 조합을 포함한다. 따라서, 메탈로센 화합물은 티타늄, 또는 지르코늄, 또는 하프늄을, 단일 또는 조합으로 포함한다.

[0063] 본 발명의 일부 양태들에서, 메탈로센 화합물은 티타늄, 지르코늄, 또는 하프늄으로 다리결합된 메탈로센 화합물, 예를들면, 예컨대 다리결합기에 플루오렌일기를 가지고, 아릴기를 가지지 않는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물, 또는 다리결합기에 시클로펜타디엔일기 및 플루오렌일기를 가지고, 아릴기를 가지지 않는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함한다. 이러한 다리결합된 메탈로센은, 일부 양태들에서, 다리결합기 및/또는 시클로펜타디엔일-타입 기 (예를들면, 시클로펜타디엔일기, 플루오렌일기, 기타 등)에 알켄일 치환체 (예를들면, 말단 알켄일)를 함유한다. 또 다른 양태에서, 메탈로센 화합물은 다리결합기에 플루오렌일기, 및 아릴기를 가지는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물; 대안으로, 다리결합기에 시클로펜타디엔일기 및 플루오렌일기, 및 아릴기를 가지는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물; 대안으로, 다리결합기에 플루오렌일기, 및 아릴기를 가지는 다리결합된 지르코늄 기반 메탈로센 화합물; 또는 대안으로, 다리결합기에 플루오렌일기, 및 아릴기를 가지는 다리결합된 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함한다. 이들 및 다른 양태들에서, 다리결합기에 있는 아릴기는 페닐기일 수 있다. 선택적으로, 이들 다리결합된 메탈로센은 다리결합기 및/또는 시클로펜타디엔일-타입 기에 알켄일 치환체 (예를들면, 말단 알켄일)를 함유할 수 있다.

[0064] 일부 양태들에서, 메탈로센 화합물은 2개의 인텐일기를 가지는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물 (예를들면, 비스-인텐일 메탈로센 화합물)을 포함한다. 따라서, 메탈로센 화합물은 2개의 인텐일기를 가지는 다리결합된 지르코늄 기반 메탈로센 화합물, 또는 대안으로, 2개의 인텐일기를 가지는 다리결합된 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함한다. 일부 양태들에서, 아릴기가 다리결합기에 존재하지만, 다른 양태들에서, 아릴기는 다리결합기에 존재하지 않는다. 선택적으로, 이들 다리결합된 인텐일 메탈로센은 다리결합기 및/또는 인텐일기 (하나 또는 모두의 인텐일기)에 알켄일 치환체 (예를들면, 말단 알켄일)를 함유한다. 다리결합기의 다리결합 원자는, 예시로, 탄소원자 또는 규소 원자일 수 있고; 대안으로, 다리는 2개의 탄소원자들의 사슬, 2개의 규소 원자들의 사슬, 및 기타 등을 함유할 수 있다.

[0065] 본 발명의 양태들과 일치하는 촉매 시스템에 적용될 수 있는 (예를들면, 지르코늄 또는 하프늄을 가지는) 다리

결합된 메탈로센 화합물의 예시적 및 비-제한적 실시예들은 미국특허번호 7,026,494, 7,041,617, 7,226,886, 7,312,283, 7,517,939, 및 7,619,047에 기재되고, 이들 개시 내용은 본원에 전체가 참고로서 통합된다.

[0066] 본 발명의 일부 양태들에서, 메탈로센 화합물은 다리결합되지 않은 메탈로센; 대안으로, 다리결합되지 않은 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물 및/또는 다리결합되지 않은 지르코늄 및/또는 하프늄 기반 이핵 메탈로센 화합물; 대안으로, 2개의 시클로펜타디엔일기, 2개의 인텐일기, 또는 시클로펜타디엔일 및 인텐일기를 함유하는 다리결합되지 않은 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물; 대안으로, 2개의 시클로펜타디엔일기, 2개의 인텐일기, 또는 시클로펜타디엔일 및 인텐일기를 함유하는 다리결합되지 않은 지르코늄 기반 메탈로센 화합물을 포함한다. 본 발명의 양태들과 일치하는 촉매 시스템에 적용될 수 있는 (예를들면, 지르코늄 또는 하프늄을 가지는) 다리결합되지 않은 메탈로센 화합물의 예시적 및 비-제한적 실시예들은 미국특허번호 7,199,073, 7,226,886, 7,312,283, 및 7,619,047에 기재되고, 이들 개시 내용은 본원에 전체가 참고로서 통합된다.

[0067] 또한, 메탈로센 화합물은 다리결합되지 않은 이핵 메탈로센 예컨대 미국특허번호 7,919,639 및 8,080,681에 기술된 것들을 포함하고, 이들 개시 내용은 본원에 전체가 참고로서 통합된다. 메탈로센 화합물은 다리결합되지 않은 지르코늄 및/또는 하프늄 기반 이핵 메탈로센 화합물을 포함한다. 예를들면, 메탈로센 화합물은 다리결합되지 않은 지르코늄 기반 동종이핵 메탈로센 화합물, 또는 다리결합되지 않은 하프늄 기반 동종이핵 메탈로센 화합물, 또는 다리결합되지 않은 지르코늄 및/또는 하프늄 기반 이종이핵 메탈로센 화합물 (즉, 2개의 하프늄, 또는 2개의 지르코늄, 또는 하나의 지르코늄 및 하나의 하프늄을 가지는 이핵 화합물)을 포함한다.

[0068] 본 발명의 양태들은 또한 2 이상의 메탈로센 화합물이 적용되는 촉매 조성물 및 촉매 조성물 제조방법, 예를들면, 이중 메탈로센 촉매 조성물에 관한 것이다. 독립적으로, 각자의 메탈로센 화합물 각각은 본원에 개시된 임의의 다리결합된 메탈로센 화합물 또는 본원에 개시된 임의의 다리결합되지 않은 메탈로센 화합물일 수 있다.

[0069] 활성화제-지지체

[0070] 본 발명은 활성화제-지지체를 함유하는 다양한 촉매 조성물, 및 활성화제-지지체를 이용하는 다양한 촉매 조성물 제조방법을 포괄한다. 일 양태에서, 활성화제-지지체는 전자-끌기 음이온으로 처리된 고체 산화물을 포함한다. 대안으로, 또 다른 양태에서, 활성화제-지지체는 전자-끌기 음이온으로 처리된 고체 산화물을 포함하고, 고체 산화물은 루이스-산성 금속이온을 함유한다. 적합한 활성화제-지지체의 비-제한적 실시예들은, 예로써, 미국특허번호 7,294,599, 7,601,665, 7,884,163, 및 8,309,485에 개시되고, 이들은 전체가 본원에 참고로 통합된다.

[0071] 고체 산화물은 산화물들 예컨대 알루미늄, 이의 “혼합 산화물” 예컨대 실리카-알루미늄, 하나의 산화물에 또 다른 산화물의 코팅물, 및 이들 조합 및 혼합물을 포함한다. 혼합 산화물 예컨대 실리카-알루미늄은 고체 산화물을 형성하기 위하여 하나를 초과하는 금속이 산소와 결합되는 단일 또는 다중 화학 상 (chemical phase)일 수 있다. 활성화제-지지체를 형성하기 위하여 단일 또는 조합으로 사용되는 혼합 산화물의 예시로는, 제한되지는 않지만, 실리카-알루미늄, 실리카-티타니아, 실리카-지르코니아, 알루미늄-티타니아, 알루미늄-지르코니아, 아연-알루미늄산염, 알루미늄-보리아, 실리카-보리아, 알루미늄노인산염-실리카, 티타니아-지르코니아, 및 기타 등을 포함한다. 본원에서 이용되는 고체 산화물은 또한 미국특허번호 7,884,163에 기술되는 산화물들 예컨대 실리카-코팅된 알루미늄을 포함할 수 있다.

[0072] 따라서, 일 양태에서, 고체 산화물은 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카-코팅된 알루미늄, 알루미늄인산염, 알루미늄노인산염, 헤테로폴리링스텐산염, 티타니아, 실리카-티타니아, 지르코니아, 실리카-지르코니아, 마그네시아, 보리아, 산화아연, 임의의 이들 혼합 산화물, 또는 임의의 이들 조합을 포함한다. 또 다른 양태에서, 고체 산화물은 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카-코팅된 알루미늄, 알루미늄인산염, 알루미늄노인산염, 헤테로폴리링스텐산염, 티타니아, 실리카-티타니아, 지르코니아, 실리카-지르코니아, 마그네시아, 보리아, 또는 산화아연, 및 임의의 이들 혼합 산화물, 또는 임의의 이들 혼합물을 포함한다. 또 다른 양태에서, 고체 산화물은 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 산화아연, 임의의 이들 혼합 산화물, 또는 임의의 이들 조합을 포함한다. 또 다른 양태에서, 고체 산화물은 실리카-알루미늄, 실리카-코팅된 알루미늄, 실리카-티타니아, 실리카-지르코니아, 알루미늄-보리아, 또는 임의의 이들 조합을 포함한다. 또 다른 양태에서, 고체 산화물은 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카-코팅된 알루미늄, 또는 임의의 이들 혼합물; 대안으로, 알루미늄; 대안으로, 실리카-알루미늄; 또는 대안으로, 실리카-코팅된 알루미늄을 포함한다.

[0073] 사용 가능한 실리카-알루미늄 또는 실리카-코팅된 알루미늄 고체 산화물들에서 실리카 함량은 약 5 내지 약 95 중량%이다. 일 양태에서, 이들 고체 산화물의 실리카 함량은 중량 기준으로 약 10 내지 약 80%, 또는 약 20% 내

지 약 70%의 실리카일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 물질들의 실리카 함량은 중량기준으로 약 15% 내지 약 60%, 또는 약 25% 내지 약 50% 실리카일 수 있다. 본원에서 고려되는 고체 산화물은 당업자가 이해할 수 있는 임의의 적합한 표면적, 공극 부피, 및 입자 크기를 가질 수 있다.

[0074] 고체 산화물 처리에 사용되는 전자-끌기 성분은 (적어도 하나의 전자-끌기 음이온으로 처리되지 않은 고체산화물에 비하여) 처리시 고체산화물의 루이스 또는 브뢴스테드 산성도를 증가시키는 어떠한 성분이라도 될 수 있다. 하나의 양태에 따르면, 전자-끌기 성분은 음이온을 위한 공급원 또는 전구물질로서 기능할 수 있는 염, 산, 또는 기타 화합물, 예컨대 휘발성 유기 화합물로부터 유도된 전자-끌기 음이온일 수 있다. 전자-끌기 음이온의 예시로는, 제한되지는 않지만, 황산염, 중황산염, 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 불화황산염, 불화붕산염, 인산염, 불화인산염, 삼불화아세트산염, 트리플레이트, 불화지르콘산염, 불화티탄산염, 인-텅스텐산염, 텅스텐산염, 몰리브덴산염, 및 기타 등, 및 이들 혼합물 및 조합을 포함한다. 추가로, 이들 전자-끌기 음이온을 위한 공급원으로 기능하는 기타 이온성 또는 비-이온성 화합물 또한 사용 가능하다. 본원에서 제공되는 일부 양태들에서 전자-끌기 음이온은, 불화물, 염화물, 브롬화물, 인산염, 트리플레이트, 중황산염, 또는 황산염, 및 기타 등, 또는 임의의 이들 조합이거나 포함할 수 있다. 기타 양태들에서, 전자-끌기 음이온은 황산염, 중황산염, 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 불화황산염, 불화붕산염, 인산염, 불화인산염, 삼불화아세트산염, 트리플레이트, 불화지르콘산염, 불화티탄산염, 및 기타 등, 또는 이들 조합을 포함한다. 또한, 다른 양태들에서, 전자-끌기 음이온은 불화물 및/또는 황산염을 포함한다.

[0075] 황산화제-지지체는 대략 황산화제-지지체 중량 기준으로 약 1 내지 약 25 wt. %의 전자-끌기 음이온을 포함한다. 본원에서 제공되는 특정 양태들에서, 황산화제-지지체는 황산화제-지지체 총 중량 기준으로 약 1 내지 약 20 wt. %, 약 2 내지 약 20 wt. %, 약 3 내지 약 20 wt. %, 약 2 내지 약 15 wt. %, 약 3 내지 약 15 wt. %, 약 3 내지 약 12 wt. %, 또는 약 4 내지 약 10 wt. %의 전자-끌기 음이온을 함유한다.

[0076] 이러한 양태에서, 황산화제-지지체는 불소화 알루미늄, 염소화 알루미늄, 브롬화 알루미늄, 황산화 알루미늄, 인산화 알루미늄, 불소화 실리카-알루미늄, 염소화 실리카-알루미늄, 브롬화 실리카-알루미늄, 황산화 실리카-알루미늄, 인산화 실리카-알루미늄, 불소화 실리카-지르코니아, 염소화 실리카-지르코니아, 브롬화 실리카-지르코니아, 황산화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-티타니아, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄, 황산화 실리카-코팅된 알루미늄, 인산화 실리카-코팅된 알루미늄, 및 기타 등, 및 임의의 혼합물 또는 이들 조합을 포함한다. 또 다른 양태에서, 본원에 기술되는 공정 및 촉매 시스템에서 사용되는 황산화제-지지체는 불소화 고체 산화물 및/또는 황산화 고체 산화물 및/또는 인산화 고체 산화물이거나 이를 포함하고, 이들의 비-제한적 실시예들은 불소화 알루미늄, 황산화 알루미늄, 인산화 알루미늄, 불소화 실리카-알루미늄, 황산화 실리카-알루미늄, 인산화 실리카-알루미늄, 불소화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄, 황산화 실리카-코팅된 알루미늄, 인산화 실리카-코팅된 알루미늄, 및 기타 등, 및 이들 조합을 포함한다. 또 다른 양태에서, 황산화제-지지체는 불소화 알루미늄; 대안으로, 염소화 알루미늄; 대안으로, 황산화 알루미늄; 대안으로, 인산화 알루미늄; 대안으로, 불소화 실리카-알루미늄; 대안으로, 황산화 실리카-알루미늄; 대안으로, 인산화 실리카-알루미늄; 대안으로, 불소화 실리카-지르코니아; 대안으로, 염소화 실리카-지르코니아; 대안으로, 황산화 실리카-코팅된 알루미늄; 대안으로, 인산화 실리카-코팅된 알루미늄; 또는 대안으로, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄을 포함한다.

[0077] 본 발명에서 유용한 황산화제-지지체를 형성하기 위하여 다양한 공정이 적용될 수 있다. 고체 산화물과 전자-끌기 성분, 적합한 전자 끌기 성분들 및 추가 성분들의 접촉, 금속 또는 금속이온과의 함침 방법 (예를들면, 아연, 니켈, 바나듐, 티타늄, 은, 구리, 갈륨, 주석, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 및 기타 등, 또는 이들 조합), 및 다양한 하소 절차 및 조건은, 예를들면, 미국특허번호 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274, 6,750,302, 7,294,599, 7,601,665, 7,884,163, 및 8,309,485에 개시되고, 이들은 전체가 본원에 참고로 통합된다. 황산화제-지지체 (예를들면, 불소화 고체 산화물, 황산화 고체 산화물, 인산화 고체 산화물, 기타 등) 제조를 위한 기타 적합한 공정 및 절차는 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0078] 유기알루미늄 화합물

[0079] 본 발명은 유기알루미늄 화합물을 함유한 다양한 촉매 조성물, 및 유기알루미늄 화합물을 이용한 다양한 촉매 조성물 제조방법을 포괄한다. 하나를 초과하는 유기알루미늄 화합물이 사용될 수 있다. 예시로, 2개의 적합한 유기알루미늄 화합물의 혼합물 또는 조합물이 본원에 개시된 공정 및 촉매 시스템에서 사용될 수 있다.

[0080] 일부 양태들에서, 적합한 유기알루미늄 화합물은 식, $(R^Z)_3Al$ 을 가지고, 식 중 각각의 R^Z 은 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자들을 가지는 지방족기일 수 있다. 예를들면, 각각의 R^Z 은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 또는 이소부틸일 수 있다. 기타 양태들에서, 적합한 유기알루미늄 화합물은 식, $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$ 를 가질 수 있고, 식 중 각각의 X^7 는 독립적으로 히드로카르빌일 수 있고; 각각의 X^8 는 독립적으로 알콕시드 또는 아릴옥시드, 할라이드, 또는 수소화물이고; m 은 1 내지 3일 수 있다. 히드로카르빌은 본원에서 탄화수소 라디칼기를 특정하기 위하여 이용되고, 예시로, 아릴, 알킬, 시클로알킬, 알켄일, 시클로알켄일, 시클로알카디엔일, 알키닐, 아르알킬, 아르알켄일, 및 아르알키닐 기들을 포함한다. 일 양태에서, 각각의 X^7 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소원자들, 또는 1 내지 8개의 탄소원자들을 가지는 임의의 히드로카르빌, 또는 1 내지 10개의 탄소원자들을 가지는 알킬일 수 있다. 본 발명의 소정의 양태들에서 예를들면, 각각의 X^7 는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, n -부틸, sec -부틸, 이소부틸, 또는 헥실, 및 기타 등일 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에 의하면, 각각의 X^8 는 독립적으로 1 내지 18개의 탄소원자들을 가지는 알콕시드 또는 아릴옥시드, 할라이드, 또는 수소화물일 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 각각의 X^8 는 독립적으로 불소 및 염소에서 선택될 수 있다. 식, $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$ 에서, m 은 1 내지 3 (포함)의 수이고 전형적으로는, m 은 3이다. m 수치는 정수에 한정되지 않고; 따라서, 이러한 식은 세스키할라이드 화합물 또는 기타 유기알루미늄 클러스터 화합물을 포함할 수 있다.

[0081] 본 발명에 의해 사용에 적합한 유기알루미늄 화합물의 예시로는, 제한되지는 않지만, 트리알킬알루미늄 화합물, 디알킬알루미늄 할라이드 화합물, 디알킬알루미늄 알콕시드 화합물, 디알킬알루미늄 수소화물 화합물, 및 이들 조합을 포함할 수 있다. 적합한 유기알루미늄 화합물의 특정한 비-제한적 실시예들로는 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리에틸알루미늄 (TEA), 트리- n -프로필알루미늄 (TNPA), 트리- n -부틸알루미늄 (TNBA), 트리아이소부틸알루미늄 (TIBA), 트리- n -헥실알루미늄, 트리- n -옥틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 수소화물, 디에틸알루미늄 에톡시드, 디에틸알루미늄 염화물, 및 기타 등, 또는 이들 조합을 포함할 수 있다. 일 양태에서, 본원에 개시된 공정 및 촉매 시스템에서 사용되는 유기알루미늄 화합물은 트리에틸알루미늄 (TEA) 포함하고 (또는 실질적으로 이루어지거나 이루어지고), 또 다른 양태에서는, 본원에 개시된 공정 및 촉매 시스템에서 적용되는 유기알루미늄 화합물은 트리아이소부틸알루미늄 (TIBA)을 포함한다 (또는 실질적으로 이루어지거나 이루어진다). 그리고, 또 다른 양태에서, TEA 및 TIBA 혼합물은 본원에 개시된 공정에서 유기알루미늄 성분 (또는 본원에 개시된 촉매 시스템에서 유기알루미늄 성분)으로 사용될 수 있다.

[0082] 올레핀 단량체 및 올레핀 중합체

[0083] 본원에서 고려되는 올레핀 단량체는 전형적으로는 분자 당 2 내지 30개의 탄소원자들을 가지고 적어도 하나의 올레핀성 이중결합을 가지는 올레핀 화합물을 포함한다. 단일 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 헥센, 옥텐, 및 기타 등을 이용하는 동중합 공정, 및 올레핀 단량체와 적어도 하나의 상이한 올레핀 화합물을 이용하는 공중합, 삼중합, 기타 등의 반응이 포괄된다. 예를들면, 얻어진 에틸렌 공중합체, 삼원공중합체, 기타 등은 일반적으로 에틸렌을 다량 (>50 몰%) 및 공단량체를 소량 (<50 몰%)으로 함유하지만, 필수적이지는 않다. 에틸렌과 공중합되는 공단량체는 때로 분자 사슬에서 3 내지 20개의 탄소원자들, 또는 3 내지 10개의 탄소원자들을 가질 수 있다.

[0084] 비환형, 환형, 다환형, 말단 (α), 내부, 선형, 가지형, 치환된, 치환되지 않은, 관능성, 및 비-관능성 올레핀이 적용될 수 있다. 예를들면, 올레핀 중합체를 생성하기 위하여 중합 가능한 전형적인 미치환된 화합물은, 제한되지는 않지만, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 3-메틸-1-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 4가지 노르말 옥텐 (예를들면, 1-옥텐), 4가지 노르말 노넨, 5가지 노르말 데센, 및 기타 등, 또는 2 이상의 이들 화합물의 혼합물을 포함한다. 제한되지는 않지만, 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보닐렌, 노르보나디엔, 및 기타 등을 포함하는 환형 및 이환형 올레핀은, 또한 본원에서 기술되는 바와 같이 중합될 수 있다. 또한 스티렌은 단량체 또는 공단량체로서 사용될 수 있다. 이러한 양태에서, 올레핀 단량체는 C_2 - C_{20} 올레핀; 대안으로, C_2 - C_{20} α -올레핀; 대안으로, C_2 - C_{12} 올레핀; 대안으로, C_2 - C_{10} α -올레핀; 대안으로, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 또는 1-옥텐; 대안으로, 에틸렌 또는 프로필렌; 대안으로, 에틸렌; 또는 대안으로, 프로필렌을 포함한다.

[0085] 공중합체 (또는 대안으로, 삼원공중합체)가 요구되는 경우, 올레핀 단량체는, 예를들면, 에틸렌 또는 프로필렌

일 수 있고, 이들은 적어도 하나의 공단량체 (예를들면, C_2-C_{20} α -올레핀, C_3-C_{20} α -올레핀, 기타 등)와 공중합될 수 있다. 하나의 양태에 따르면, 중합 공정에서 올레핀 단량체는 에틸렌이다. 이러한 양태에서, 적합한 올레핀 공단량체의 예시로는, 제한되지는 않지만, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 3-메틸-1-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 스티렌, 및 기타 등, 또는 이들 조합을 포함한다. 또 다른 양태에 의하면, 공단량체는 α -올레핀 (예를들면, C_3-C_{10} α -올레핀)을 포함하고, 또 다른 양태에서, 공단량체는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 스티렌, 또는 임의의 이들 조합을 포함한다. 예를들면, 공단량체는 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 이들 조합을 포함한다.

[0086] 일반적으로, 공중합체를 생성하기 위하여 중합 반응기에 도입되는 공단량체 함량은 단량체 및 공단량체 총 중량 기준으로 약 0.01 내지 약 50 중량%의 공단량체일 수 있다. 또 다른 양태에 의하면, 중합 반응기에 도입되는 공단량체 함량은 단량체 및 공단량체 총 중량 기준으로 약 0.01 내지 약 40 중량%의 공단량체이다. 또 다른 양태에서, 중합 반응기에 도입되는 공단량체 함량은 단량체 및 공단량체 총 중량 기준으로 약 0.1 내지 약 35 중량% 공단량체이다. 그리고, 또 다른 양태에서, 중합 반응기에 도입되는 공단량체 함량은 단량체 및 공단량체 총 중량 기준으로 약 0.5 내지 약 20 중량% 공단량체일 수 있다.

[0087] 가지형, 치환된, 또는 관능성 올레핀이 반응물로 적용되는 경우 이론에 국한되지 않을 의도로, 입체 장애는 중합 반응을 방해 및/또는 느리게 할 수도 있는 것으로 판단된다. 따라서, 탄소-탄소 이중 결합으로부터 어느정도 떨어진 올레핀의 가지형 및/또는 환형 부분(들)은, 탄소-탄소 이중 결합에 더욱 가까이 배치된 동일한 올레핀 치환체들이 반응을 저해하는 바와 같이 반응을 저해하는 것으로 예상되지는 않을 것이다.

[0088] 하나의 양태에 따르면, 적어도 하나의 단량체/반응물은 에틸렌 (또는 프로필렌)이므로, 중합 반응은 에틸렌 (또는 프로필렌)만이 관여하는 동중중합, 또는 상이한 비환형, 환형, 말단, 내부, 선형, 가지형, 치환된, 또는 치환되지 않은 올레핀과의 공중합일 수 있다. 추가로, 본원에 개시된 방법은 올레핀으로서, 제한되지는 않지만, 1,3-부티디엔, 이소프렌, 1,4-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 및 기타 등을 포함하는 디올레핀 화합물을 더욱 포함할 의도이다.

[0089] 본원에 포괄되는 올레핀 중합체는 본원에 기술되는 임의의 올레핀 단량체 (및 선택적 공단량체(들))에서 생성되는 임의의 중합체 (또는 올리고머)를 포함한다. 예를들면, 올레핀 중합체는 에틸렌 동중중합체, 프로필렌 동중중합체, 에틸렌 공중합체 (예를들면, 에틸렌/ α -올레핀, 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐, 기타 등), 프로필렌 공중합체, 에틸렌 삼원공중합체, 프로필렌 삼원공중합체, 및 기타 등, 및 이들 조합을 포함한다. 일 양태에서, 올레핀 중합체는 에틸렌 동중중합체, 에틸렌/1-부텐 공중합체, 에틸렌/1-헥센 공중합체, 또는 에틸렌/1-옥텐 공중합체; 또는 대안으로, 에틸렌/1-헥센 공중합체일 수 있다 (또는 포함할 수 있다). 또 다른 양태에서, 올레핀 중합체는 폴리프로필렌 동중중합체 또는 프로필렌-기반 공중합체 일 수 있다 (또는 포함할 수 있다). 일부 양태들에서, 올레핀 중합체는 쌍봉 분자량 분포를 가질 수 있고, 기타 양태들에서, 올레핀 중합체는 다봉 (multimodal) 분자량 분포를 가질 수 있다. 그리고, 또 다른 기타 양태들에서, 올레핀 중합체는 단봉 분자량 분포를 가질 수 있다.

[0090] 중합 반응기 시스템 및 공정

[0091] 개시된 촉매 시스템 및 제조 방법은 다양한 유형의 중합 반응기, 중합 반응기 시스템, 및 중합 반응 조건을 이용한 임의의 올레핀 중합 공정을 위한 것이다. 본원에서 사용되는 바와 같이, “중합 반응기”는 동중중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 및 기타 등을 생산하기 위하여 올레핀 단량체 및 공단량체 (하나 이상의 공단량체) 중합을 가능하게 하는 임의의 중합 반응기를 포함한다. 다양한 유형의 중합 반응기는 회분 (batch) 반응기, 슬러리 반응기, 기상 (gas-phase) 반응기, 용액 반응기, 고압 반응기, 관형 반응기, 오토클레이브 반응기로 칭하는 것, 및 기타 등, 또는 이들 조합을 포함한다. 다양한 반응기 타입에 적합한 중합 조건이 적용된다. 기상 반응기는 유동층 반응기 또는 단 수평 반응기를 포함한다. 슬러리 반응기는 수직 또는 수평 루프를 포함한다. 고압 반응기는 오토클레이브 또는 관형 반응기를 포함한다. 반응기 유형은 회분식 또는 연속식 공정을 포함한다. 연속 공정은 간헐적 또는 연속적 생성물 배출이 가능하다. 또한 중합 반응기 시스템 및 공정은 미반응 단량체, 미반응 공단량체, 및/또는 회석제의 일부 또는 완전한 직접 재순환을 포함할 수 있다.

[0092] 중합 반응기 시스템은 단일 반응기 또는 동일한 또는 상이한 유형의 다중 반응기 (2개의 반응기들, 둘을 초과하는 반응기들, 기타 등)를 포함한다. 예시로, 중합 반응기 시스템은 슬러리 반응기, 기상 반응기, 용액 반응기, 또는 2 이상의 이들 반응기 조합을 포함한다. 다중 반응기에서 중합체의 제조는, 제1중합반응기로부터 생성된

중합체를 제2반응기로 수송하는 것을 가능하게 하는 수송 장치로 연결된, 적어도 둘의 개별적인 중합 반응기에 서의 여러 단계를 포함할 수 있다. 반응기 중의 하나에서 바람직한 중합 조건은 다른 반응기의 운전 조건과 다를 수 있다. 대안으로, 다중 반응기에서의 중합은 연속 중합을 위하여 한 반응기로부터 뒤이은 반응기로의 중합체의 수동 수송을 포함할 수 있다. 다중 반응기 시스템은, 제한되지는 않지만, 다중 루프 반응기, 다중 기상 반응기, 루프 및 기상 반응기의 조합, 다중 고압 반응기, 또는 고압과 루프 및/또는 기상 반응기의 조합을 포함하는 임의의 조합을 포함한다. 다중 반응기는 직렬로, 병렬로, 또는 양자 모두로 운전 가능하다.

[0093] 하나의 양태에 따르면, 중합 반응기 시스템은 수직 또는 수평의 루프를 포함한 적어도 하나의 루프 슬러리 반응기를 포함할 수 있다. 단량체, 희석제, 촉매 및 공단량체는 중합이 일어나는 루프 반응기로 연속적으로 공급될 수 있다. 일반적으로, 연속 공정은 중합 반응기로 단량체/공단량체, 촉매, 및 희석제의 연속적인 도입과 중합체 입자 및 희석제를 포함하는 현탁액의 이러한 반응기로부터의 연속적인 제거를 포함할 수 있다. 반응기 유출물은 희석제, 단량체 및/또는 공단량체를 포함하는 액체로부터 고체 중합체를 제거하기 위하여 플래쉬(flash)될 수 있다. 이러한 분리 단계를 위하여, 가열 및 감압; 사이클론 또는 하이드로사이클론에서 사이클론 작용에 의한 분리; 또는 원심분리에 의한 분리의 임의의 조합을 포함할 수 있는 플래쉬를 포함하지만 이것으로 한정되지는 않는, 다양한 기술이 사용될 수 있다.

[0094] 전형적인 슬러리 중합 공정 (또는 입자 형성 공정으로 공지됨)이, 예를들면, 미국특허번호 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191, 및 6,833,415 에 개시되었고, 이들 각각은 참고문헌으로 본원에 통합된다.

[0095] 슬러리 중합에 사용되는 적절한 희석제는 중합되는 단량체 및 반응조건에서 액체인 탄화수소를 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 적절한 희석제의 예시로는 프로판, 시클로헥산, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄 및 n-헥산과 같은 탄화수소를 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 일부의 루프 중합반응은 희석제가 사용되지 않는 벌크 조건 하에서 일어날 수 있다. 예시로는 본원에 참고문헌으로 첨부되는 미국특허번호 5,455,314에 개시된 것과 같은 프로필렌 단량체의 중합이다.

[0096] 또 다른 양태에 따라, 중합 반응기는 적어도 하나의 기상 반응기 (예를들면, 유동층 반응기)를 포함할 수 있다. 이러한 시스템은, 중합 조건 하에 촉매의 존재에서 연속적으로 유동층을 통하여 순환하는 하나 이상의 단량체를 포함하는 연속적인 재순환 흐름을 사용할 수 있다. 재순환 흐름은 유동층으로부터 반응기로 되돌려 재순환될 수 있다. 동시에, 중합체 생성물은 반응기로부터 회수될 수 있고, 새로운 또는 신품 단량체가 첨가되어 중합된 단량체를 대체할 수 있다. 이러한 기상 반응기는 올레핀의 다단계 기상 중합을 위한 공정을 포함할 수 있고, 여기서 올레핀은 제1중합 영역에서 형성된 촉매-함유 중합체를 제2중합 영역으로 공급하는 동안, 적어도 둘의 독립적인 기상 중합 영역들의 기상에서 중합된다. 기상 반응기의 한 유형이 미국특허번호들 5,352,749, 4588,790 및 5,436,304에 개시되어 있고, 이들 각각은 본원에 참고문헌으로 포함된다.

[0097] 또 다른 양태에 따라, 고압 중합 반응기는 관형 반응기 또는 오토클레이브 반응기를 포함할 수 있다. 관형 반응기는 신품 단량체, 개시제 또는 촉매가 첨가되는 여러 영역들을 가질 수 있다. 단량체는 비활성 기체 흐름에 동반되어 반응기의 한 영역으로 도입될 수 있다. 개시제, 촉매 및/또는 촉매 성분들은 기체 흐름에 동반되어 반응기의 다른 영역으로 도입될 수 있다. 기체 흐름은 중합을 위하여 혼합될 수 있다. 열과 압력이 최적의 중합반응 조건을 얻기 위하여 적절하게 적용될 수 있다.

[0098] 또 다른 양태에 따라, 중합 반응기는 용액 중합 반응기를 포함할 수 있고, 여기서 단량체/공단량체는 적절한 교반 또는 다른 수단에 의하여 촉매조성물과 접촉된다. 비활성 유기 희석제 또는 과량의 단량체를 포함하는 운반체(carrier)가 사용될 수 있다. 필요한 경우, 단량체/공단량체는 액체 물질의 존재 또는 부재에서, 증기상에서 촉매 반응 생성물과 접촉을 일으킬 수 있다. 중합 영역은 반응 매질(medium)에서의 중합체 용액의 형성을 야기하는 온도 및 압력에서 유지된다. 더 나은 온도 조절을 얻고 중합 영역 전체에서 균일한 중합 혼합물을 유지하기 위하여 교반이 적용될 수 있다. 적당한 수단이 발열반응의 중합열을 소산시키기 위하여 사용된다.

[0099] 중합 반응기 시스템은 적어도 하나의 원료 물질 공급 시스템, 적어도 하나의 촉매 또는 촉매 성분들 공급 시스템, 및/또는 적어도 하나의 중합체 회수 시스템의 임의의 조합을 더욱 포함한다. 적합한 반응기 시스템은 적절한 반응기 장치는 공급원료 정제, 촉매 보관 및 제조, 압출, 반응기 냉각, 중합체 회수, 분획(fractionation), 재순환, 보관, 출하, 실험실 분석, 및 공정 조절을 위한 시스템을 더욱 포함할 수 있다. 올레핀 중합체의 바람직한 특성에 따라, 수소가 필요한 대로 중합 반응기에 첨가될 수 있다 (예를들면, 연속적, 펄스화, 기타 등).

[0100] 중합 효율 제어 및 바람직한 중합체 특성 제공을 위한 조건들은 온도, 압력 및 다양한 반응물의 농도를 포함한

다. 중합 온도는 촉매 생산성, 중합체 분자량 및 분자량 분포에 영향을 미칠 수 있다. 적절한 중합온도는 깁스 자유 에너지 방정식(Gibbs Free energy equation)에 따른 해-중합(de-polymerization) 온도보다 낮은 임의의 온도일 수 있다. 이는 전형적으로 중합 반응기의 유형에 따라 약 60℃ 내지 약 280℃, 예를들면 약 60℃ 내지 약 120℃를 포함한다. 일부 반응기 시스템에서, 중합 온도는 일반적으로 약 70℃ 내지 약 110℃, 또는 약 75℃ 내지 약 95℃일 수 있다.

[0101] 또한 적절한 압력은 반응기 및 중합 유형에 따라 변할 것이다. 루프 반응기에서의 액상 중합에 대한 압력은 전형적으로 약 1000 psig 이하이다. 기상 중합에 대한 압력은 보통 약 200 내지 500 psig이다. 관형 또는 오토 클레이브 반응기에서의 고압 중합은 대체로 약 20,000 내지 약 75,000 psig에서 운전된다. 또한 중합 반응기는 일반적으로 고온 및 고압에서 발생하는 초임계 영역에서 운전될 수 있다. 압력/온도 선도의 임계점 위(초임계상)의 조작은 이점을 제공할 수 있다.

[0102] 또한 본원에 기술되는 임의의 촉매 조성물을 적용하는 올레핀 중합 공정이 본원에 포괄된다. 이러한 하나의 공정은 올레핀 중합체를 생산하기 위한 중합 조건 하에서 촉매 조성물과 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체를 중합 반응기 시스템에서 접촉하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 중합 공정은 본원에 개시된 임의의 올레핀 단량체 및 선택적 공단량체를 이용하고, 적용되는 촉매 조성물은, 예시로, 본원에 개시된 임의의 고체 메탈로센 화합물, 임의의 활성화제-지지체, 및 임의의 유기알루미늄 화합물을 이용한 단일 (또는 이중) 메탈로센 촉매 시스템일 수 있고, 촉매 시스템은 본원에 개시된 임의의 공정에 의해 제조된다.

[0103] 메탈로센-기반 촉매 조성물은, 일 양태에서, (i) 사전접촉 혼합물을 형성하기 위하여 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물을 제1 시구간 동안 접촉하는 단계, 및 (ii) 촉매 조성물을 생성하기 위하여 사전접촉 혼합물과 유기알루미늄 화합물을 제2 시구간 동안 접촉하는 단계를 포함하는 공정에 의해 생산된다. 메탈로센-기반 촉매 조성물은, 또 다른 양태에서, 촉매 조성물을 형성하기 위하여 임의의 순서로 (a) 활성화제-지지체, (b) 고체 메탈로센 화합물, 및 (c) 유기알루미늄 화합물을 접촉하는 단계를 포함하는 공정에 의해 생산된다.

[0104] 본 발명에 일치하는 중합 공정은 올레핀 중합체를 생성할 수 있는 중합 조건에서 이러한 (즉, 고체 메탈로센 화합물을 이용하여 제조된) 촉매 조성물과 올레핀 단량체 및 선택적으로 올레핀 공단량체를 중합 반응기 시스템에서 접촉하는 단계를 포함한다. 이러한 양태에서, 및 예기치 못하게, 이들 촉매 조성물의 촉매 활성은 동일한 중합 조건에서 고체 메탈로센 화합물 대신 메탈로센 화합물 용액으로 얻은 촉매 시스템의 것보다 더 높다 (본원에 개시된 임의의 정도까지, 예를들면, 적어도 약 1%, 적어도 약 10%, 적어도 약 25%, 기타 등). 동일한 중합 조건이란, 희석제로서 이소부탄을 사용하고, 중합 온도가 90 °C이고 반응기 압력이 420 psig인 슬러리 중합 조건을 지칭하는 것이다. 또한, 촉매 시스템 제조에 사용되는 모든 성분들은 일정하게 유지되고 (예를들면, 동일한 함량/유형의 메탈로센 화합물, 동일한 함량/유형의 유기알루미늄, 동일한 함량/유형의 활성화제-지지체, 예컨대 불소화 실리카-코팅된 알루미늄 또는 황산화 알루미늄, 기타 등), 모든 중합 조건은 일정하게 유지된다 (예를들면, 동일한 중합 온도, 동일한 압력, 기타 등). 따라서, 유일한 차이는 촉매 시스템 제조에 있어서 메탈로센 화합물 용액 대신 고체 메탈로센 화합물을 사용하는 것, 즉, 고체 성분 대 액상 성분으로서의 메탈로센 화합물이다.

[0105] 또한 본 발명은 본원에 개시된 임의의 중합 공정으로 생성되는 중합체에 관한 것이고 이를 포괄한다. 제조물은 본 발명의 중합체 (예를들면, 에틸렌 공중합체)로부터 형성되고 및/또는 포함하고, 따라서, 본원에 포괄된다. 예를들면, 발명의 중합체를 포함하는 제조 물품은, 제한되지는 않지만, 농업용 필름, 자동차 부품, 병, 드럼, 파이버 또는 섬유, 식품 포장 필름 또는 용기, 식품 서비스 물품, 연료 탱크, 지오멤브레인, 가정용 용기, 라이너, 성형 제품, 의료기구 또는 재료, 파이프, 시트 또는 테이프, 장난감, 및 기타 등을 포함한다. 이러한 물품 형성에 다양한 공정들이 적용될 수 있다. 이들 공정의 비-제한적 예시로는 사출성형, 취입성형, 회전성형, 필름 압출, 시트 압출, 형재 압출, 열성형, 및 기타 등을 포함한다. 또한, 첨가제 및 개질제를 때로 이들 중합체에 첨가하여 유리한 중합체 공정 또는 최종-용도 제품 특성을 제공한다. 이러한 공정 및 재료들은 *Modern Plastics Encyclopedia*, Mid-November 1995 Issue, Vol. 72, No. 12; 및 *Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties*, TAPPI Press, 1992;에 기술되며 이들 개시 내용은 본원에 전체가 참고로서 통합된다.

[0106] 또한 출원인은 본원에 개시된 임의의 중합 공정에 의해 생성되는 중합체를 포함하는 제조물 성형 또는 제조 방법을 고려한다. 예시로, 방법은 (i) 올레핀 중합체를 생성하는 중합 조건에서 본원에 개시된 임의의 촉매 조성물과 올레핀 단량체 및 선택적 올레핀 공단량체를 중합 반응기 시스템에서 접촉하는 단계 (촉매 조성물은 본원에 개시된 임의의 공정에 따라 제조 가능); 및 (ii) 올레핀 중합체를 포함하는 제조물 성형 단계를 포함한다. 성형 단계는 혼련, 용융 공정, 압출, 몰딩, 또는 열성형, 및 기타 등, 및 이들 조합을 포함한다.

[0107] 실시예들

[0108] 발명의 양태들 및 실시태양들은 본원에 기술되는 본 발명의 범위에 제한을 가하는 어떠한 방식으로도 해석될 수 없는 하기 실시예들에 의해 더욱 설명된다. 본원의 설명을 읽은 후 다양한 기타 양태들, 실시태양들, 변경들, 및 이들 균등론이, 본 발명의 사상 또는 청구범위를 이탈하지 않고 당업자에게 제한될 수 있을 것이다.

[0109] 황산화 알루미늄-활성화제-지지체를 다음과 같이 제조하였다. W.R. Grace & Company로부터 명칭 “알루미나 A” 이고 표면적이 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 및 공극 부피가 약 1.3 mL/g 인 보헤마이트를 입수하였다. 본 재료는 평균 입자 크기 약 100 미크론의 분말로서 입수되었다. 본 재료를 황산암모늄 수용액으로 함침하여 약 15% 황산염으로 초기 습식 처리하였다. 본 혼합물을 평탄한 팬에 놓고 대략 110°C 에서 약 16 시간 동안 진공 건조하였다. 생성된 분말화 혼합물을 하소하기 위하여, 약 550°C 의 건조공기 흐름에서 약 6 시간 동안 본 물질을 유동시켰다. 이후, 황산화 알루미늄 (“SA”)를 회수하고 무수 질소 하에 보관하고, 대기에 노출시키지 않고 사용하였다.

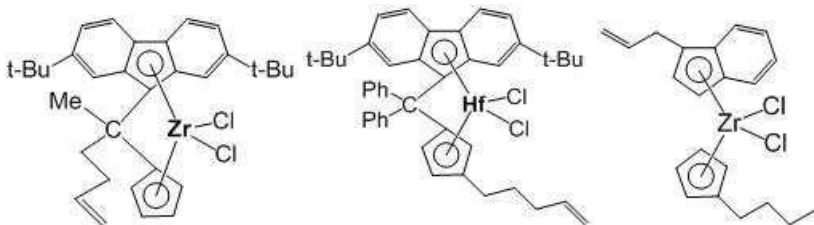
[0110] 불소화 실리카-코팅된 알루미늄-활성화제-지지체를 다음과 같이 제조하였다. W.R. Grace & Company로부터 명칭 “알루미나 A” 이고 표면적이 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 공극 부피가 약 1.3 mL/g , 및 평균 입자 크기가 약 100 미크론인 보헤마이트를 입수하였다. 알루미나를 먼저 약 600°C 의 건조공기에서 대략 6 시간 동안 하소하고, 주변 온도로 냉각한 후, 25 wt. % SiO_2 가 되도록 이소프로판올 중 테트라에틸오르토실리케이트로 접촉시켰다. 건조 후, 실리카-코팅된 알루미나를 600°C 에서 3 시간 동안 하소하였다. 하소된 실리카-코팅된 알루미나를 메탄올 중 중불화암모늄 용액으로 함침하고, 건조한 후, 600°C 의 건조공기에서 3 시간 동안 하소하여 불소화 실리카-코팅된 알루미늄 (7 wt. % F)를 제조하였다. 이후, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄 (“FSCA”)를 회수하고 무수 질소 하에 보관하고, 대기에 노출시키지 않고 사용하였다.

[0111] 실시예들 1-8

[0112] 촉매 제조 과정에서 메탈로센 화합물 용액 대신 고체 메탈로센 화합물 사용에 따른 촉매 활성 개선.

[0113] 1.8 L의 이소부탄으로 1-갤런 (3.8-L) 스테인리스 철재 반응기에서 실시예들 1-8의 중합 실험들을 수행하였다. 각자의 메탈로센을 톨루엔에 녹여서 명목상 2 mg/mL 의 MET-A, MET-B, 및 MET-C의 메탈로센 용액을 제조하였다. 메탈로센 화합물은 하기 구조식을 가진다:

[0114] MET-A: MET-B: MET-C:



[0115]

[0116] 중합 실험을 다음과 같이 구현하였다. “용액” 촉매 제조 절차에서, 0.6 mmol 의 트리아이소부틸알루미늄 (TIBA, 헵탄 중1M 용액 0.6 mL)을 반응기에 첨가한 후, 100 mg의 황산화제-지지체 (SA 또는 FSCA), 이어 각자 2 mg의 메탈로센 화합물을 함유한 메탈로센 용액을 넣고, 이소부탄 증기를 배출시킨다. 충전 포트를 닫고 1.8 L의 이소부탄을 첨가하였다. 반응기의 성분들을 교반하고 바람직한 중합 반응 온도 90°C 로 가열하고, 이어 에틸렌을 반응기에 도입하였다. 각각의 중합 실험 420 psig의 목표 압력을 30 분 동안 유지하기 위하여 필요한 만큼 에틸렌을 공급하였다. 실험이 진행되는 동안 자동 가열-냉각 시스템으로 반응기를 바람직한 반응 온도로 유지하였다.

[0117] “고체” 촉매 제조 절차에서, 100 mg의 황산화제-지지체 (SA 또는 FSCA) 및 각자 2 mg (건식 고체)의 메탈로센 화합물을 몇 분동안 혼합한 후 반응기에 충전하고 이소부탄 증기를 배출하였다. 이어, 0.6 mmol 의 트리아이소부틸알루미늄 (TIBA, 헵탄 중1M 용액 0.6 mL)을 반응기에 첨가하였다. 충전 포트를 닫고 1.8 L의 이소부탄을 첨가하였다. 반응기의 성분들을 교반하고 바람직한 중합 반응 온도 90°C 로 가열하고, 이어 에틸렌을 반응기에 도입하였다. 각각의 중합 실험에서 420 psig의 목표 압력을 30 분 동안 유지하기 위하여 필요한 만큼 에틸렌을 공급하였다. 실험이 진행되는 동안 자동 가열-냉각 시스템으로 반응기를 바람직한 반응 온도로 유지하였다.

[0118] 표 I은 소정의 촉매 성분들, 촉매 제조에서의 메탈로센 상, 및 실시예들 1-8에서 생성된 중합체 양을 요약한 것이다. 표 I의 마지막 란은 촉매 제조 과정에서 e 메탈로센 화합물 용액 대신 고체 메탈로센을 이용하여 달성되

는 촉매 활성 개선율을 나열한 것이다. 예기치 못하게, 고체 메탈로센 화합물을 이용하면 모든 메탈로센 화합물: MET-A, MET-B, 및 MET-C에 대하여 상당한 촉매 활성 개선을 얻을 수 있었다. 또한, 아주 놀랍게도, 고체 메탈로센 촉매 제조로 인하여 다리결합된 메탈로센 화합물 및 황산화 알루미늄 (SA)를 함유한 촉매 시스템에 있어서 현저한 촉매 활성 증가가 있었다: 활성 증가는 30-40%이었다 (실시예들 1-2 및 실시예들 5-6 참고).

표 I. 실시예들 1-8의 요약

표 1

실시예	활성화제-지지체	메탈로센 화합물	메탈로센 중량	메탈로센 상	PE 수율 (그램)	개선 (%)
1	SA	MET-A	2 mg	용액	254.2	37.8
2	SA	MET-A	2 mg	고체	350.2	
3	FSCA	MET-A	2 mg	용액	398.6	1.5
4	FSCA	MET-A	2 mg	고체	404.7	
5	SA	MET-B	2 mg	용액	45.6	32.2
6	SA	MET-B	2 mg	고체	60.3	
7	SA	MET-C	2 mg	용액	187.3	15.0
8	SA	MET-C	2 mg	고체	215.5	

본 발명은 여러 양태들 및 실시태양들, 및 특정 실시예들을 참조하여 설명된다. 상기 상세한 설명에 비추어 본 분야의 숙련가에게 많은 변형들이 제안된다. 모든 이러한 명백한 변형들은 첨부된 청구범위에 완전히 속한다. 기타 본 발명의 실시태양들은, 제한되지는 않지만, 다음 사항들을 포함한다 (실시태양들은 “포함하는” 으로 기술되지만, 대안으로, “실질적으로 이루어지거나” 또는 “이루어질 수 있다”):

실시태양 1. 촉매 조성물 제조 방법에 있어서, 촉매 조성물을 생성하기 위하여, 임의의 순서로:

(a) 활성화제-지지체;

(b) 고체 메탈로센 화합물; 및

(c) 유기알루미늄 화합물;을 접촉하는 단계를 포함하는, 촉매 조성물 제조 방법.

실시태양 2. 실시태양 1에 있어서, 활성화제-지지체, 고체 메탈로센 화합물, 및 유기알루미늄 화합물은 촉매 조성물 형성에 충분한 임의의 시구간 동안, 예를들면, 약 1 sec 내지 약 48 hr, 약 30 sec 내지 약 6 hr, 적어도 약 5 sec, 적어도 약 1 min, 기타 동안에 접촉되는, 방법.

실시태양 3. 실시태양 1 또는 2에 있어서, 활성화제-지지체는 제1 회석제 중에 활성화제-지지체 슬러리로 존재하는, 방법.

실시태양 4. 실시태양들 1-3 중 어느 하나에 있어서, 고체 메탈로센 화합물은 제2 회석제 중에 고체 메탈로센 화합물 슬러리로 존재하는, 방법.

실시태양 5. 실시태양 3 또는 4에 있어서, 제1 회석제 및/또는 제2 회석제는 고체 메탈로센 화합물을 용해하지 않는 탄화수소를 포함하는, 방법.

실시태양 6. 실시태양들 3-5 중 어느 하나에 있어서, 제1 회석제 및/또는 제2 회석제는 임의의 적합한 비-극성 탄화수소를 포함하고, 제1 회석제 및 제2 회석제는 동일하거나 또는 상이한, 방법.

실시태양 7. 실시태양들 3-6 중 어느 하나에 있어서, 제1 회석제 및/또는 제2 회석제는 프로판, 시클로헥산, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, n-헥산, 또는 이들 조합을 포함하는, 방법.

실시태양 8. 실시태양들 1-7 중 어느 하나에 있어서, 고체 메탈로센 화합물은 진행 중에 용액으로 용해되지 않는, 방법.

실시태양 9. 실시태양들 1-8 중 어느 하나에 있어서, 유기알루미늄 화합물은 임의의 적합한 탄화수소 용매에서 용액으로 존재하는, 방법.

실시태양 10. 실시태양 9에 있어서, 탄화수소 용매는 시클로헥산, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 헥산, 헵탄, 또는 이들 조합을 포함하는, 방법.

- [0135] 실시태양 11. 실시태양들 1-10 중 어느 하나에 있어서, 활성화제-지지체 및/또는 고체 메탈로센 화합물은 건식 고체로서 존재하는, 방법.
- [0136] 실시태양 12. 실시태양들 1-11 중 어느 하나에 의한 방법으로 제조되는 촉매 조성물.
- [0137] 실시태양 13. 촉매 조성물로서,
- [0138] (a) 활성화제-지지체;
- [0139] (b) 고체 메탈로센 화합물; 및
- [0140] (c) 유기알루미늄 화합물을 포함하는, 촉매 조성물.
- [0141] 실시태양 14. 실시태양들 1-13 중 어느 하나에 있어서, 동일한 중합 조건에서 촉매 조성물 활성은 고체 메탈로센 화합물 대신 메탈로센 화합물 용액으로 획득한 촉매 시스템보다 (본원에 개시된 임의의 정도만큼, 예를들면, 적어도 약 1%, 적어도 약 10%, 적어도 약 25%, 기타 등) 더 높은, 방법 또는 조성물.
- [0142] 실시태양 15. 실시태양들 1-14 중 어느 하나에 있어서, 동일한 중합 조건에서 촉매 조성물 활성은 고체 메탈로센 화합물 대신 메탈로센 화합물 용액으로 획득한 촉매 시스템보다 약 1% 내지 약 100% 더 높고, 또는 약 5% 내지 약 50% 더 높고, 기타 등인, 방법 또는 조성물.
- [0143] 실시태양 16. 촉매 조성물 제조 방법으로서,
- [0144] (i) 사전접촉 혼합물을 형성하기 위하여 활성화제-지지체 및 고체 메탈로센 화합물을 제1 시구간 동안 접촉하는 단계; 및
- [0145] (ii) 촉매 조성물을 생성하기 위하여 사전접촉 혼합물과 유기알루미늄 화합물을 제2 시구간 동안 접촉하는 단계를 포함하는, 촉매 조성물 제조 방법.
- [0146] 실시태양 17. 실시태양 16에 있어서, 제1 시구간은 사전접촉 혼합물 형성에 충분한 임의의 시구간, 예를들면, 약 10 sec 내지 약 48 hr, 약 30 sec 내지 약 6 hr, 적어도 약 5 sec, 적어도 약 1 min, 기타 등인, 방법.
- [0147] 실시태양 18. 실시태양 16 또는 17 에 있어서, 제2 시구간은 촉매 조성물 형성에 충분한 임의의 시구간, 예를들면, 약 1 sec 내지 약 48 hr, 약 1 min 내지 약 6 hr, 적어도 약 5 min, 적어도 약 10 min, 기타 등인, 방법.
- [0148] 실시태양 19. 실시태양들 16-18 중 어느 하나에 있어서, 활성화제-지지체는 제1 희석제 중에 활성화제-지지체 슬러리로 존재하는, 방법.
- [0149] 실시태양 20. 실시태양들 16-19 중 어느 하나에 있어서, 고체 메탈로센 화합물은 제2 희석제 중에 고체 메탈로센 화합물 슬러리로 존재하는, 방법.
- [0150] 실시태양 21. 실시태양 19 또는 20 에 있어서, 제1 희석제 및/또는 제2 희석제는 고체 메탈로센 화합물을 용해하지 않는 탄화수소를 포함하는, 방법.
- [0151] 실시태양 22. 실시태양들 19-21 중 어느 하나에 있어서, 제1 희석제 및/또는 제2 희석제는 임의의 적합한 비-극성 탄화수소를 포함하고, 제1 희석제 및 제2 희석제는 동일하거나 또는 상이한, 방법.
- [0152] 실시태양 23. 실시태양들 19-22 중 어느 하나에 있어서, 제1 희석제 및/또는 제2 희석제는 프로판, 시클로헥산, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, n-헥산, 또는 이들 조합을 포함하는, 방법.
- [0153] 실시태양 24. 실시태양들 16-23 중 어느 하나에 있어서, 고체 메탈로센 화합물은 진행 중에 용액으로 용해되지 않는, 방법.
- [0154] 실시태양 25. 실시태양들 16-24 중 어느 하나에 있어서, 유기알루미늄 화합물은 임의의 적합한 탄화수소 용매에서 용액으로 존재하는, 방법.
- [0155] 실시태양 26. 실시태양 25에 있어서, 탄화수소 용매는 시클로헥산, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 헥산, 헵탄, 또는 이들 조합을 포함하는, 방법.
- [0156] 실시태양 27. 실시태양들 16-26 중 어느 하나에 있어서, 활성화제-지지체 및/또는 고체 메탈로센 화합물은 건식 고체로서 존재하는, 방법.
- [0157] 실시태양 28. 실시태양들 16-27 중 어느 하나에 의한 방법으로 제조되는 촉매 조성물.

- [0158] 실시태양 29. 촉매 조성물로서,
- [0159] (i) 황성화제-지지체, 및 고체 메탈로센 화합물을 포함하는 사전접촉 혼합물; 및
- [0160] (ii) 유기알루미늄 화합물을 포함하는, 촉매 조성물.
- [0161] 실시태양 30. 실시태양들 16-29 중 어느 하나에 있어서, 동일한 중합 조건에서 촉매 조성물 활성은 고체 메탈로센 화합물 대신 메탈로센 화합물 용액으로 획득한 촉매 시스템보다 (본원에 개시된 임의의 정도만큼, 예를들면, 적어도 약 1%, 적어도 약 10%, 적어도 약 25%, 기타 등) 더 높은, 방법 또는 조성물.
- [0162] 실시태양 31. 실시태양들 16-30 중 어느 하나에 있어서, 동일한 중합 조건에서 촉매 조성물 활성은 고체 메탈로센 화합물 대신 메탈로센 화합물 용액으로 획득한 촉매 시스템보다 약 1% 내지 약 100% 더 높고, 또는 약 5% 내지 약 50% 더 높고, 기타 등인, 방법 또는 조성물.
- [0163] 실시태양 32. 실시태양들 1-31 중 어느 하나에 있어서, 황성화제-지지체는 전자-끌기 음이온으로 처리된 고체 산화물을 포함하고, 예를들면, 본원에 개시된 임의의 전자-끌기 음이온으로 처리된 임의의 고체 산화물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0164] 실시태양 33. 실시태양 32에 있어서, 고체 산화물은 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카-코팅된 알루미늄, 알루미늄 인산염, 알루미늄노인산염, 헤테로폴리 텅스텐산염, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 산화아연, 이들 혼합 산화물, 또는 임의의 이들 혼합물을 포함하고; 전자-끌기 음이온은 황산염, 중황산염, 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 불화황산염, 불화붕산염, 인산염, 불화인산염, 삼불화아세트산염, 트리플레이트, 불화지르콘산염, 불화티탄산염, 인-텅스텐산염, 또는 임의의 이들 조합을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0165] 실시태양 34. 실시태양들 1-32 중 어느 하나에 있어서, 황성화제-지지체는 불소화 고체 산화물, 황산화 고체 산화물, 인산화 고체 산화물, 또는 이들 조합을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0166] 실시태양 35. 실시태양들 1-32 중 어느 하나에 있어서, 황성화제-지지체는 불소화 알루미늄, 염소화 알루미늄, 브롬화 알루미늄, 황산화 알루미늄, 인산화 알루미늄, 불소화 실리카-알루미늄, 염소화 실리카-알루미늄, 브롬화 실리카-알루미늄, 황산화 실리카-알루미늄, 인산화 실리카-알루미늄, 불소화 실리카-지르코니아, 염소화 실리카-지르코니아, 브롬화 실리카-지르코니아, 황산화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-티타니아, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄, 황산화 실리카-코팅된 알루미늄, 인산화 실리카-코팅된 알루미늄, 또는 임의의 이들 조합을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0167] 실시태양 36. 실시태양들 1-32 중 어느 하나에 있어서, 황성화제-지지체는 불소화 알루미늄, 불소화 실리카-알루미늄, 불소화 실리카-지르코니아, 불소화 실리카-코팅된 알루미늄, 또는 임의의 이들 조합 (예를들면, 불소화 실리카-알루미늄 또는 불소화 실리카-코팅된 알루미늄)을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0168] 실시태양 37. 실시태양들 1-32 중 어느 하나에 있어서, 황성화제-지지체는 황산화 알루미늄, 황산화 실리카-알루미늄, 황산화 실리카-코팅된 알루미늄, 또는 임의의 이들 조합 (예를들면, 황산화 알루미늄)을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0169] 실시태양 38. 실시태양들 1-37 중 어느 하나에 있어서, 황성화제-지지체는 본원에 개시된 임의의 금속 또는 금속이온, 예를들면, 아연, 니켈, 바나듐, 티타늄, 은, 구리, 갈륨, 주석, 텅스텐, 폴리브덴, 지르코늄, 또는 임의의 이들 조합을 더욱 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0170] 실시태양 39. 실시태양들 1-38 중 어느 하나에 있어서, 유기알루미늄 화합물은 본원에 개시된 임의의 유기알루미늄 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0171] 실시태양 40. 실시태양들 1-39 중 어느 하나에 있어서, 유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 수소화물, 디에틸알루미늄 에톡시드, 디에틸알루미늄 염화물, 또는 임의의 이들 조합을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0172] 실시태양 41. 실시태양 39 또는 40에 있어서, 유기알루미늄 화합물은 트리에틸알루미늄을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0173] 실시태양 42. 실시태양 39 또는 40에 있어서, 유기알루미늄 화합물은 트리이소부틸알루미늄을 포함하는, 방법 또는 조성물.

- [0174] 실시태양 43. 실시태양들 1-42 중 어느 하나에 있어서, 촉매 조성물은 실질적으로 알루미늄 산 화합물, 유기붕소 또는 유기붕산염 화합물, 이온화 이온성 화합물, 또는 이들 조합이 부재하는, 방법 또는 조성물.
- [0175] 실시태양 44. 실시태양들 1-43 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합된 메탈로센 화합물, 예를들면, 본원에 개시된 임의의 다리결합된 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0176] 실시태양 45. 실시태양들 1-44 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합기에 플루오렌일기를 가지고, 아릴기를 가지지 않는 다리결합된 지르코늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0177] 실시태양 46. 실시태양들 1-44 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합기에 시클로펜타디엔일기 및 플루오렌일기를 가지고, 아릴기를 가지지 않는 다리결합된 지르코늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0178] 실시태양 47. 실시태양들 1-44 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합기에 플루오렌일기, 및 아릴기를 가지는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0179] 실시태양 48. 실시태양들 1-44 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합기에 시클로펜타디엔일기 및 플루오렌일기, 및 아릴기를 가지는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0180] 실시태양 49. 실시태양들 1-44 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합기에 플루오렌일기, 및 아릴기를 가지는 다리결합된 지르코늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0181] 실시태양 50. 실시태양들 1-44 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합기에 플루오렌일기, 및 아릴기를 가지는 다리결합된 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0182] 실시태양 51. 실시태양들 47-50 중 어느 하나에 있어서, 아릴기는 페닐기인, 방법 또는 조성물.
- [0183] 실시태양 52. 실시태양들 1-44 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 시클로펜타디엔일기 및 플루오렌일기, 및 알켄일 치환체를 가지는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0184] 실시태양 53. 실시태양들 1-44 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 2개의 인텐일기를 가지는 다리결합된 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0185] 실시태양 54. 실시태양들 1-44 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 2개의 인텐일기를 가지는 다리결합된 지르코늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0186] 실시태양 55. 실시태양들 53-54 중 어느 하나에 있어서, 다리결합기는 규소 원자를 함유하는, 방법 또는 조성물.
- [0187] 실시태양 56. 실시태양들 1-43 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합되지 않은 메탈로센 화합물, 예를들면, 본원에 개시된 임의의 다리결합되지 않은 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0188] 실시태양 57. 실시태양들 1-43 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 2개의 시클로펜타디엔일기, 2개의 인텐일기, 또는 시클로펜타디엔일 및 인텐일기를 함유하는 다리결합되지 않은 지르코늄 또는 하프늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0189] 실시태양 58. 실시태양들 1-43 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 2개의 시클로펜타디엔일기, 2개의 인텐일기, 또는 시클로펜타디엔일 및 인텐일기를 함유하는 다리결합되지 않은 지르코늄 기반 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0190] 실시태양 59. 실시태양들 1-43 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합되지 않은 지르코늄 기반 동종이핵 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0191] 실시태양 60. 실시태양들 1-43 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합되지 않은 하프늄 기반 동종이핵 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0192] 실시태양 61. 실시태양들 1-43 중 어느 하나에 있어서, 메탈로센 화합물은 다리결합되지 않은 이종이핵 메탈로센 화합물을 포함하는, 방법 또는 조성물.
- [0193] 실시태양 62. 실시태양들 1-61 중 어느 하나에 있어서, 활성화제-지지체에 대한 메탈로센 화합물의 중량비는 본

원에 개시된 임의의 중량비 범위, 예를들면, 약 1:1 내지 약 1:1,000,000, 약 1:10 내지 약 1:10,000, 약 1:20 내지 약 1:1000, 기타 등인, 방법 또는 조성물.

- [0194] 실시태양 63. 실시태양들 1-62 중 어느 하나에 있어서, 유기알루미늄 화합물에 대한 활성화제-지지체의 중량비는 본원에 개시된 임의의 중량비 범위, 예를들면, 약 1:5 내지 약 1000:1, 약 1:3 내지 약 200:1, 약 1:1 내지 약 100:1, 기타 등인, 방법 또는 조성물.
- [0195] 실시태양 64. 올레핀 중합 방법으로서, 올레핀 중합체 생산을 위한 중합 조건에서 실시태양들 1-63 중 하나에 의해 형성되는 촉매 조성물과 올레핀 단량체 및 선택적 올레핀 공단량체를 중합 반응기 시스템에서 접촉하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합 방법.
- [0196] 실시태양 65. 실시태양 64에 있어서, 올레핀 단량체는 본원에 개시된 임의의 올레핀 단량체, 예를들면, 임의의 C_2 - C_{20} 올레핀을 포함하는, 방법.
- [0197] 실시태양 66. 실시태양 64에 있어서, 올레핀 단량체 및 선택적 올레핀 공단량체는 독립적으로 C_2 - C_{20} 알파-올레핀을 포함하는, 방법.
- [0198] 실시태양 67. 실시태양들 64-66 중 어느 하나에 있어서, 올레핀 단량체는 에틸렌을 포함하는, 방법.
- [0199] 실시태양 68. 실시태양들 64-67 중 어느 하나에 있어서, 촉매 조성물은 에틸렌 및 C_3 - C_{10} 알파-올레핀을 포함하는 올레핀 공단량체와 접촉되는, 방법.
- [0200] 실시태양 69. 실시태양들 64-68 중 어느 하나에 있어서, 촉매 조성물은 에틸렌 및 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 이들 혼합물을 포함하는 올레핀 공단량체와 접촉되는, 방법.
- [0201] 실시태양 70. 실시태양들 64-66 중 어느 하나에 있어서, 올레핀 단량체는 프로필렌을 포함하는, 방법.
- [0202] 실시태양 71. 실시태양들 64-70 중 어느 하나에 있어서, 중합 반응기 시스템은 회분 반응기, 슬러리 반응기, 기상 반응기, 용액 반응기, 고압 반응기, 관형 반응기, 오토클레이브 반응기, 또는 이들 조합을 포함하는, 방법.
- [0203] 실시태양 72. 실시태양들 64-71 중 어느 하나에 있어서, 중합 반응기 시스템은 슬러리 반응기, 기상 반응기, 용액 반응기, 또는 이들 조합을 포함하는, 방법.
- [0204] 실시태양 73. 실시태양들 64-72 중 어느 하나에 있어서, 중합 반응기 시스템은 루프 슬러리 반응기를 포함하는, 방법.
- [0205] 실시태양 74. 실시태양들 64-73 중 어느 하나에 있어서, 중합 반응기 시스템은 단일 반응기를 포함하는, 방법.
- [0206] 실시태양 75. 실시태양들 64-73 중 어느 하나에 있어서, 중합 반응기 시스템은 2개의 반응기들을 포함하는, 방법.
- [0207] 실시태양 76. 실시태양들 64-73 중 어느 하나에 있어서, 중합 반응기 시스템은 2개를 초과하는 반응기들을 포함하는, 방법.
- [0208] 실시태양 77. 실시태양들 64-76 중 어느 하나에 있어서, 올레핀 중합체는 본원에 개시된 임의의 올레핀 중합체를 포함하는, 방법.
- [0209] 실시태양 78. 실시태양들 64-77 중 어느 하나에 있어서, 올레핀 중합체는 에틸렌 동중중합체, 에틸렌/1-부텐 공중합체, 에틸렌/1-헥센 공중합체, 또는 에틸렌/1-옥텐 공중합체인, 방법.
- [0210] 실시태양 79. 실시태양들 64-77 중 어느 하나에 있어서, 올레핀 중합체는 에틸렌/1-헥센 공중합체인, 방법.
- [0211] 실시태양 80. 실시태양들 64-77 중 어느 하나에 있어서, 올레핀 중합체는 폴리프로필렌 동중중합체 또는 프로필렌-기반 공중합체인, 방법.
- [0212] 실시태양 81. 실시태양들 64-80 중 어느 하나에 의한 올레핀 중합 방법으로 제조되는 올레핀 중합체.
- [0213] 실시태양 82. 실시태양 81에 의한 올레핀 중합체를 포함하는 제조물.
- [0214] 실시태양 83. 올레핀 중합체를 포함하는 제조물 형성 또는 제조 방법으로서, (i) 올레핀 중합체를 제조하기 위하여 실시태양들 64-80 중 하나에 의한 올레핀 중합 방법을 수행하는 단계, 및 (ii) 예를들면, 본원에 개시된 임의의 기술에 따라 올레핀 중합체를 포함한 제조물 형성 단계를 포함하는, 방법.

[0215] 실시태양 84. 실시태양 82 또는 83에 있어서, 제조물은 농업용 필름, 자동차 부품, 병, 드럼, 파이버 또는 섬유, 식품 포장 필름 또는 용기, 식품 서비스 제조물, 연료 탱크, 지오멤브레인, 가정용 용기, 라이너, 성형 제품, 의료기구 또는 재료, 파이프, 시트 또는 테이프, 또는 장난감인, 제조물.