(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0016164
(43) 공개일자 2022년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08F 110/06* (2006.01) *C08F 210/06* (2006.01)
*C08F 4/649* (2006.01) *C08F 4/659* (2006.01)
*C08F 4/6592* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C08F 110/06* (2013.01)
*C08F 210/06* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7042787
(22) 출원일자(국제) 2020년05월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년12월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/064194
(87) 국제공개번호 WO 2020/239602
국제공개일자 2020년12월03일
(30) 우선권주장
19177308.4 2019년05월29일
유럽특허청(EPO)(EP)
19177307.6 2019년05월29일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
**보레알리스 아게**
오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라쎄 17-19 아이지디 타워
(72) 발명자
**레스코니 루이지 마리아 크리스토포로**
오스트리아 4021 린츠 상크트-페터-스트라쎄 25 보레알리스 폴리올레피네 게엠베하
**튈취 빌프리트**
오스트리아 4021 린츠 상크트-페터-스트라쎄 25 보레알리스 폴리올레피네 게엠베하
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**제일특허법인(유)**

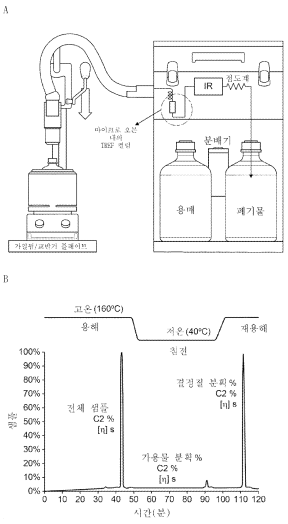
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **촉매 시스템**

## (57) 요 약

본 발명은 특정 부류의 메탈로센 착물을 붕소 함유 조촉매 및 알루미녹산 조촉매와의 조합으로 포함하는 향상된 실리카 지지된 촉매 시스템, 및 바람직하게는 기체 상 중합 단계를 포함하는 다단계 방법에서, 프로필렌 동종중합체, 특히 에틸렌에 의한 프로필렌 공중합체, 및 헤테로상 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***C08F 4/6492*** (2013.01)
***C08F 4/65908*** (2013.01)
***C08F 4/65912*** (2013.01)
***C08F 4/65916*** (2013.01)
***C08F 4/65927*** (2013.01)
*C08F 2500/03* (2021.01)
*C08F 2500/12* (2013.01)
*C08F 2500/34* (2021.01)

(72) 발명자
**비르쿠넨 빌레**
핀란드 06101 포르부 피오 박스 330 보레알리스 폴리머스오위
**칼리오 칼레**
핀란드 06101 포르부 피오 박스 330 보레알리스 폴리머스오위
**루스티그 소일레**
핀란드 06101 포르부 피오 박스 330 보레알리스 폴리머스오위
**아젤랄 누레딘**
핀란드 06101 포르부 피오 박스 330 보레알리스 폴리머스오위
**무스토넨 마르자**
핀란드 06101 포르부 피오 박스 330 보레알리스 폴리머스오위
**레즈니첸코 알렉산더**
핀란드 06101 포르부 피오 박스 330 보레알리스 폴리머스오위

# 명 세 서

## 청구범위

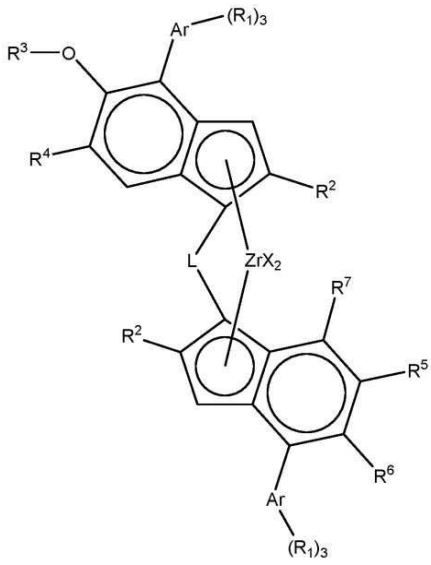
### 청구항 1

(i) 하기 화학식 (I)의 메탈로센 착물;

(ii) 붕소 함유 조촉매 및 알루미녹산 조촉매를 포함하는 조촉매 시스템; 및

(ii) 무기 다공성 지지체, 예컨대 실리카 지지체

를 포함하는 지지된 촉매 시스템:




(I)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

L은 1 또는 2개의 골격 원자가 리간드를 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교이고;

각각의 Ar은 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합하는 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있고;

각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CHR^{8'}$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기, $C_6$-$C_{10}$-아릴 기, 또는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 헤테로아릴 기이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고, $R^{8'}$은 H 또는 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^5$는 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로

원자를 임의적으로 함유하고,

$R^6$은 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하거나,

$R^5$ 및 $R^6$은 함께 n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환된 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고, n은 0 내지 4이고;

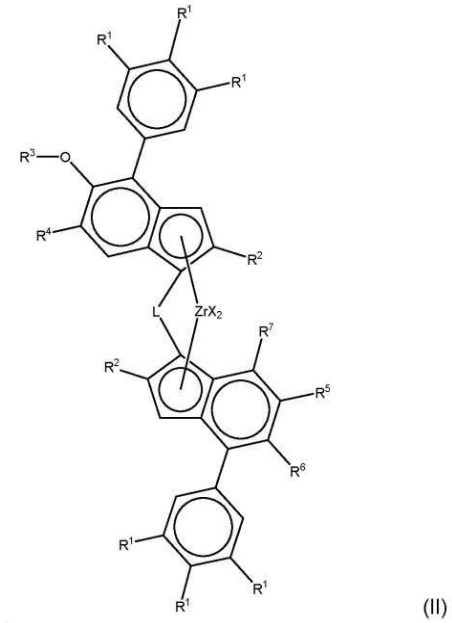
각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이하고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고;

$R^7$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, 또는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이다.

**청구항 2**

메탈로센 착물이 하기 화학식 (II)의 메탈로센 착물인, 지지된 촉매 시스템:




(II)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

L은 -R'$_2$C-, -R'$_2$C-CR'$_2$-, -R'$_2$Si-, -R'$_2$Si-SiR'$_2$- 및 -R'$_2$Ge-로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 수소 원자, 또는 주기율표의 14 내지 16족의 하나 이상의 헤테로원자 또는 불소 원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이거나, 임의적으로, 2개의 R' 기는 함께 고리를 형성할 수 있고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합되는 페닐 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있고;

각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CH_2$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기,

$C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기 또는 $C_6$-$C_{10}$-아릴 기이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^5$는 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하고,

$R^6$은 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하거나,

$R^5$ 및 $R^6$은 함께 n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환된 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고, n은 0 내지 4이고;

각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이하고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고;

$R^7$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이다.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

(i) 화학식 (I)의 메탈로센 착물에서,

각각의 X가 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 수소 원자, 할로겐 원자, 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형 $C_1$-$C_{20}$-알킬 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-알콕시 기, $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기이되, 주기율표의 14 내지 16족의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하고;

보다 바람직하게는, 각각의 X가 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기 또는 $C_1$-$C_6$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L이 바람직하게는 -R'$_2$Si-, 에틸렌 또는 메틸렌이고, 화학식 -R'$_2$Si-에서, 각각의 R'은 바람직하게는 독립적으로 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이고;

각각의 $R^1$이 바람직하게는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, 예컨대 메틸 또는 tert-부틸이고;

바람직하게는 $R^2$ 둘 다가 동일하고, $CH_2$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기, 보다 바람직하게는, $R^2$ 둘 다는 동일하고, $CH_2$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_3$-알킬 기이고;

$R^3$이 바람직하게는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 보다 바람직하게는 선형 $C_1$-$C_4$-알킬 기이고;

$R^4$가 $C(R^9)_3$ 기이되, 각각의 $R^9$는 동일하거나 상이하고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기, 바람직하게는 $R^9$는 동일하고, $C_1$-$C_2$-알킬 기이고;

$R^5$ 및 $R^6$이 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 또는 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기, 예컨대 알콕시 기, 예컨대 $C_1$-$C_{10}$-알콕시 기이거나,

$R^5$ 및 $R^6$이 함께 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있되, n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환되고, n은 0 내지 4, 바람직하게는 0 또는 2, 보다 바람직하게는 0이고;

각각의 $R^{10}$이 동일하거나 상이할 수 있고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고, 바람직하게는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^7$이 H, 또는 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기이고, 보다 바람직하게는 $R^7$이 H, 또는 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이되, 각각의 $R^{11}$이 독립적으로 동일하거나 상이하고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기 또는 OY 기이고;

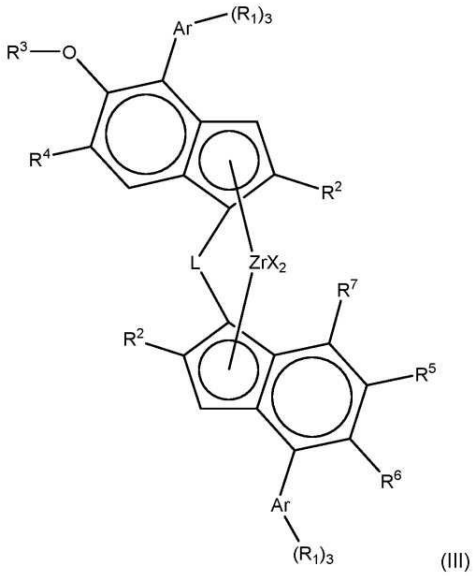
Y는 $C_1$-$C_4$-하이드로카빌 기인,

지지된 촉매 시스템.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

메탈로센 착물이 하기 화학식 (III)의 메탈로센 착물인, 지지된 촉매 시스템:




(III)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

L은 1 또는 2개의 골격 원자가 리간드를 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교이고;

각각의 Ar은 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합되는 페닐 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있고;

각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CHR^{8'}-R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기, $C_6$-$C_{10}$-아릴 기, 또는 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 헤테로아릴 기이고, $R^{8'}$은 H 또는 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^5$는 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하고,

$R^6$은 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하거나,

$R^5$ 및 $R^6$은 함께 n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환된 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고, n은 0 내지 4이고;

각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이하고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고;

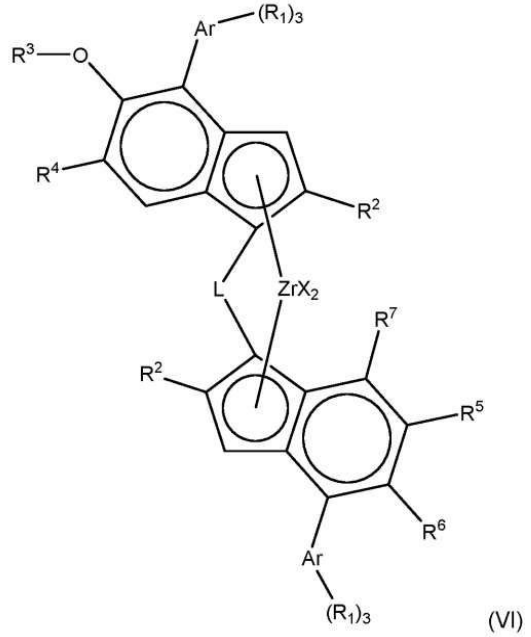
$R^7$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, 또는 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이다.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

메탈로센 착물이 하기 화학식 (VI)의 메탈로센 착물인, 지지된 촉매 시스템:




(VI)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

L은 $-R'_2C-$ 및 $-R'_2Si-$로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1-C_6$-알킬 기, $C_5-C_6$-사이클로알킬 기, $C_1-C_{10}$-알킬-O-$C_1-C_{10}$-알킬 기 또는 $C_6$-아릴 기이고;

각각의 Ar은 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기이고;

각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CHR^{8'}-R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기이고, $R^{8'}$은 H 또는 $C_1-C_6$-알킬 기이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기, $C_7-C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7-C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6-C_{20}$-아릴 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기이고;

$R^5$는 H이고,

$R^6$은 H이거나,

$R^5$ 및 $R^6$은 함께 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고;

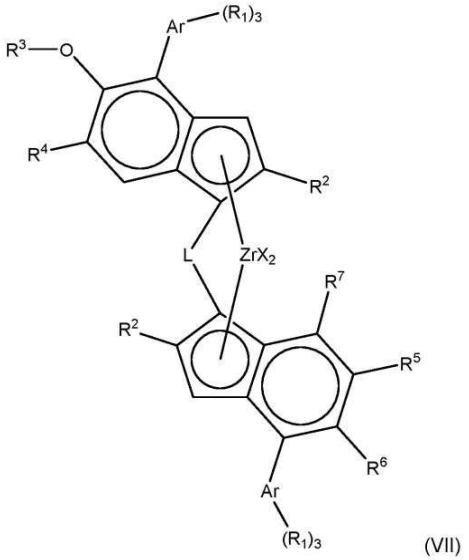
$R^7$은 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기, 또는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기이다.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

메탈로센 착물이 하기 화학식 (VII)의 메탈로센 착물인, 지지된 촉매 시스템:




(VII)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

L은 -R'$_2$C- 및 -R'$_2$Si-로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬 기, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 기 또는 $C_6$-아릴 기이고;

각각의 Ar은 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CHR^{8'}$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고, $R^{8'}$은 H 또는 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^5$ 및 $R^6$은 함께 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고;

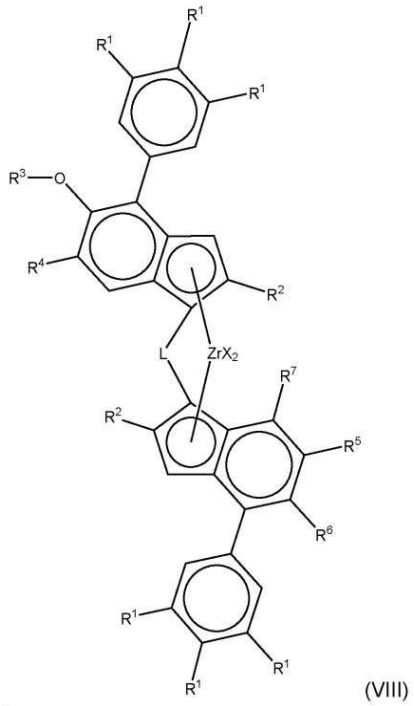
$R^7$은 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

메탈로센 착물이 하기 화학식 (VIII)의 메탈로센 착물인, 지지된 촉매 시스템:




(VIII)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드, 예컨대 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기 또는 $C_1$-$C_4$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 -R'$_2$C- 및 -R'$_2$Si-로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_5$-$C_6$-사이클로알

킬 기, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 기 또는 $C_6$-아릴 기이고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CH_2$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^5$는 H이고,

$R^6$은 H이거나,

$R^5$ 및 $R^6$은 함께 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고;

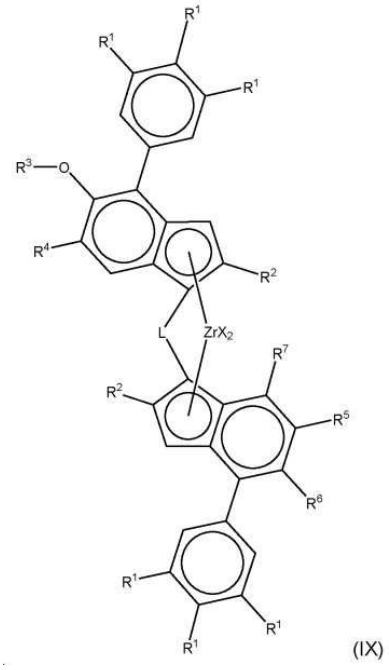
$R^7$은 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

메탈로센 착물이 하기 화학식 (IX)의 메탈로센 착물인, 지지된 촉매 시스템:




(IX)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드, 예컨대 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기 또는 $C_1$-$C_4$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 -R'$_2$Si-이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬 기, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 기 또는 $C_6$-아릴 기이고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

각각의 $R^2$는 메틸이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^5$는 H이고,

$R^6$은 H이거나,

$R^5$ 및 $R^6$은 함께 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고;

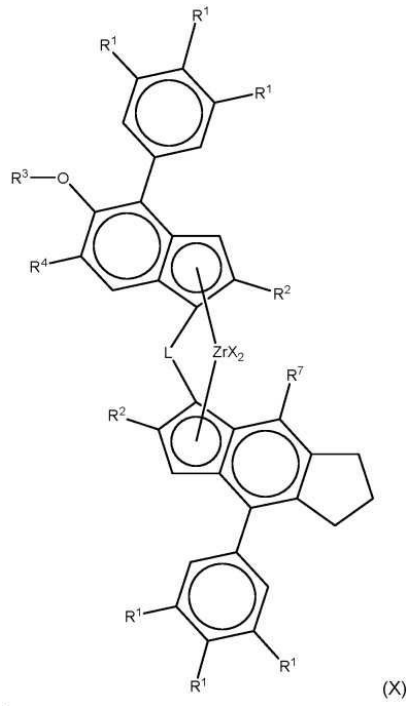
$R^7$은 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

메탈로센 착물이 하기 화학식 (X)의 메탈로센 착물인, 지지된 촉매 시스템:




(X)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드, 예컨대 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기 또는 $C_1$-$C_4$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 -R'$_2$Si-이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬 기, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 기 또는 $C_6$-아릴 기이고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CH_2$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

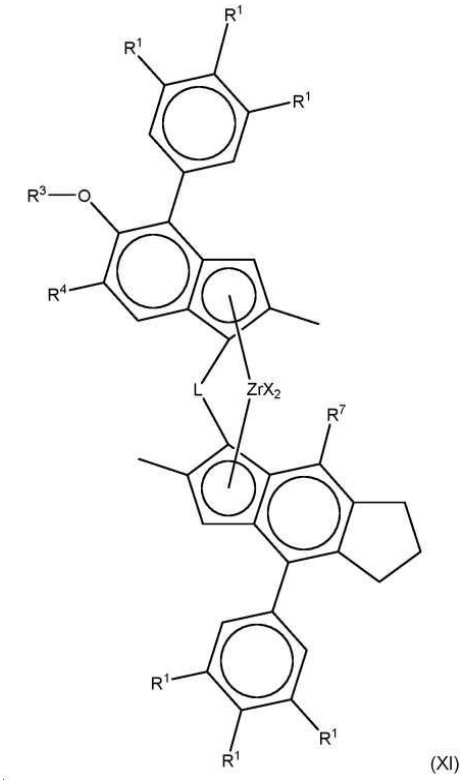
$R^7$은 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

메탈로센 착물이 하기 화학식 (XI)의 메탈로센 착물인, 지지된 촉매 시스템:




(XI)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드, 예컨대 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기 또는 $C_1$-$C_4$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 -$R'_2Si$-이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬 기, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 기 또는 $C_6$-아릴 기이고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

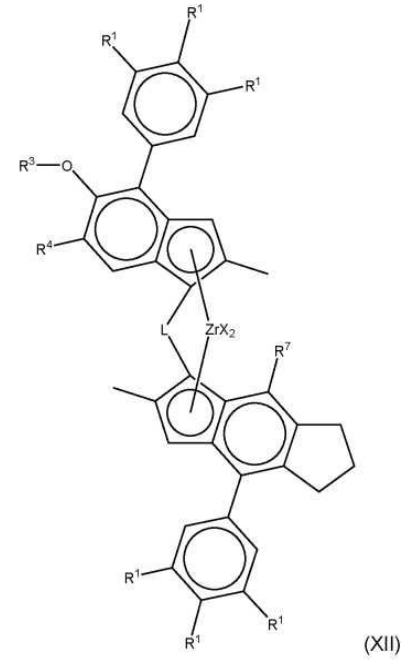
$R^7$은 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

메탈로센 착물이 하기 화학식 (XII)의 메탈로센 착물인, 지지된 촉매 시스템:




(XII)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드, 예컨대 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기 또는 $C_1$-$C_4$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

L은 -$Me_2Si$-이고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^7$은 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

메탈로센 착물 (i)이

rac-다이메틸실란다이일-비스[2-메틸-4-(3'5'-tert-부틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드;

rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)-인덴-1-일][2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)-5-메톡시

-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드;

rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)-인덴-1-일][2-메틸-4-페닐-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드;

rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4-(3',5'-tert-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-다이메틸-페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드;

rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4,8-비스-(4'-tert-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-다이메틸-페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드;

rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4,8-비스-(3',5'-다이메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-다이메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드; 및

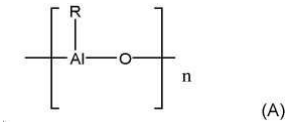
rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4,8-비스-(3',5'-다이메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-다이-tert-부틸-페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드

로부터 선택되는, 지지된 촉매 시스템.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

알루미녹산 조촉매가 하기 화학식 (A)의 화합물인, 지지된 촉매 시스템:




(A)

상기 식에서,

n은 6 내지 20이고;

R은 $C_1$-$C_{10}$-알킬 기, 바람직하게는 $C_1$-$C_5$-알킬 기, 또는 $C_3$-$C_{10}$-사이클로알킬 기, $C_7$-$C_{12}$-아릴알킬 기 또는 $C_7$-$C_{12}$-알킬아릴 기 및/또는 페닐 또는 나프틸 기, 바람직하게는 메틸알루미녹산(MAO)일 수 있다.

**청구항 14**

붕소 함유 조촉매가 하기 화학식 (B)의 화합물; 또는

하기 화학식 (C)의 보레이트를 함유하는 음이온

인, 지지된 촉매 시스템:

$BY_3$ (B)

$(Z)_4B^-$ (C)

상기 식에서,

Y는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자, 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 약 15개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 또는 각각 알킬 라디칼에서 1 내지 10개의 탄소 원자 및 아릴 라디칼에서 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴 기, 아릴알킬 기, 할로알킬 기 또는 할로아릴 기이고;

Z는 할로-$C_1$-$C_6$-알킬 기 또는 할로 기인 치환기로 임의적으로 치환된 페닐 유도체, 상대이온으로서 양성자화된 아민 또는 아닐린 유도체, 예컨대 메틸암모늄, 아닐리늄, 다이메틸암모늄, 다이에틸암모늄, N-메틸아닐리늄, 다이페닐암모늄, N,N-다이메틸아닐리늄, 트라이메틸암모늄, 트라이에틸암모늄, 트라이-n-부틸암모늄, 메틸다이페닐암모늄, 피리디늄, p-브로모-N,N-다이메틸아닐리늄 또는 p-니트로-N,N-다이메틸아닐리늄 또는 트라이페닐카베늄 이온이다.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

붕소 함유 조촉매가

트라이페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트;

N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트;

N,N-다이메틸사이클로헥실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트; 또는

N,N-다이메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 보다 바람직하게는 트라이페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트

인, 지지된 촉매 시스템.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

붕소 함유 조촉매 중에 붕소 : 화학식 (I)의 착물 중에 지르코늄의 공급량의 몰비가 0.1:1 내지 10:1 mol/mol, 바람직하게는 0.3:1 내지 7:1 mol/mol, 특히 0.3:1 내지 5:1 mol/mol이고;

알루미녹산 조촉매 중에 알루미늄 : 화학식 (I)의 착물 중에 지르코늄의 몰비가 1:1 내지 2000:1 mol/mol, 바람직하게는 10:1 내지 1000:1 mol/mol, 보다 바람직하게는 50:1 내지 600:1 mol/mol인,

지지된 촉매 시스템.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

지지체, 예컨대 실리카 지지체의 평균 입자 크기가 10 내지 100 μm, 바람직하게는 15 내지 80 μm인, 지지된 촉매 시스템.

**청구항 18**

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

지지체, 예컨대 실리카 지지체의 평균 세공 크기가 10 내지 100 nm일 수 있고; 세공 부피가 1 내지 3 mL/g일 수 있는, 지지된 촉매 시스템.

**청구항 19**

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

지지체, 예컨대 실리카 지지체 1 g당 10 내지 100 μmol의 지르코늄, 및 지지체, 예컨대 실리카 지지체 1 g당 5 내지 10 mmol의 Al을 포함하는 지지된 촉매 시스템.

**청구항 20**

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

메탈로센 착물 (i), MAO 및 보레이트 조촉매와 지지체, 예컨대 실리카 지지체를 포함하고;

하기 수학식 I의 부등식에 따라, 보레이트 조촉매가 없는 동일한 촉매 시스템보다 프로필렌 및 에틸렌의 중합에서 더 높은 생산성을 나타내는 지지된 촉매 시스템:

[수학식 I]

$$\Delta 생산성[kg_{PP}/g_{촉매}] > 10 \times C2[중량\%]$$

상기 식에서,

Δ생산성은 프로필렌-에틸렌 공중합에서 단량체 공급물 중 소정 메틸렌 농도에서 메탈로센-MAO-보레이트 촉매의 생산성과 메탈로센-MAO 촉매의 생산성의 차이이다.

**청구항 21**

(a) 지지체, 예컨대 실리카 지지체를 적합한 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔 중에서 알루미녹산 조촉매와 반응시킨 후, 임의적으로 건조시켜 알루미녹산 조촉매 처리된 지지체를 수득하는 단계;

(b) 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 정의된 메탈로센 착물을 적합한 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔 중에서 알루미녹산 조촉매와 반응시키는 단계;

(c) 보레이트 조촉매를 상기 단계 (b)에서 수득된 용액에 첨가하여 화학식 (I)의 메탈로센 착물, 보레이트 조촉매 및 알루미녹산 조촉매의 용액을 수득하는 단계로서, 붕소/지르코늄의 공급량의 몰비가 0.1:1 내지 10:1에 도달하는 양으로 상기 보레이트 조촉매가 첨가되는, 단계;

(d) 상기 단계 (c)에서 수득된 용액을 상기 단계 (a)에서 수득된 알루미녹산 조촉매 처리된 지지체에 첨가하는 단계로서, 상기 단계 (a)에서 첨가되는 알루미녹산 조촉매의 양이 알루미녹산 조촉매의 총량의 75.0 내지 97.0 중량%이고, 상기 단계 (b)에서 첨가되는 알루미녹산 조촉매의 양이 알루미녹산 조촉매의 총량의 3.0 내지 25.0 중량%인, 단계; 및

(e) 상기 수득된 지지된 촉매 시스템을 건조시키는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 지지된 촉매 시스템의 제조 방법.

**청구항 22**

프로필렌 동종중합체, 프로필렌 랜덤(random) 공중합체 및 헤테로상 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 지지된 촉매 시스템의 용도.

**청구항 23**

(I) 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 지지된 촉매 시스템의 존재하에 벌크(bulk)로 프로필렌을 중합하여 폴리프로필렌 동종중합체 매트릭스를 생성하는 단계; 및

(II) 상기 매트릭스 및 상기 촉매 시스템의 존재하에, 기체 상으로, 프로필렌과 에틸렌을 중합하여 동종중합체 매트릭스 및 에틸렌 프로필렌 고무를 포함하는 헤테로상(heterophasic) 폴리프로필렌 공중합체를 생성하는 단계

를 포함하는, 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체의 제조 방법.

**청구항 24**

(I) 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 지지된 촉매 시스템의 존재하에 벌크로 프로필렌을 중합하여 폴리프로필렌 동종중합체를 생성하는 단계;

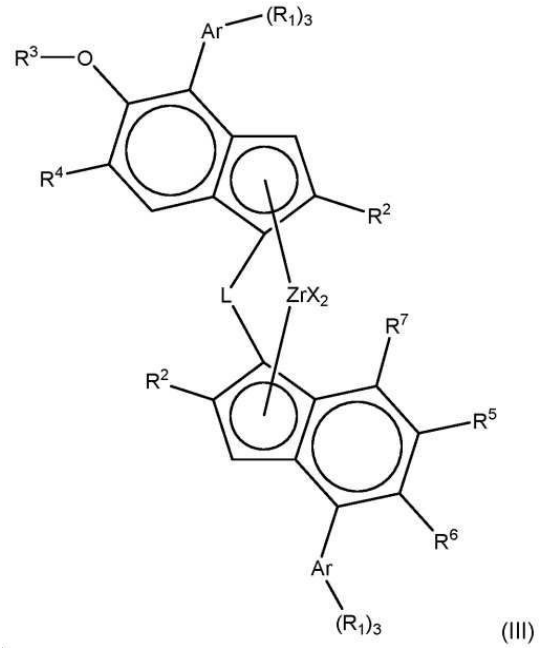
(II) 상기 동종중합체 및 상기 촉매 시스템의 존재하에, 기체 상으로 프로필렌을 중합하여 폴리프로필렌 동종중합체 매트릭스를 생성하는 단계; 및

(III) 상기 매트릭스 및 상기 촉매 시스템의 존재하에, 기체 상으로, 프로필렌과 에틸렌을 중합하여 동종중합체 매트릭스 및 에틸렌 프로필렌 고무(EPR)를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체를 생성하는 단계

를 포함하는, 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체의 제조 방법.

**청구항 25**

하기 화학식 (III)의 메탈로센 착물:




(III)

상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

L은 1 또는 2개의 골격 원자가 리간드를 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교이고;

각각의 Ar은 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합하는 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있고;

각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CR^{8'}$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기, $C_6$-$C_{10}$-아릴 기, 또는 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 헤테로아릴 기이고, $R^{8'}$은 H 또는 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이고;

$R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

$R^5$는 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하고,

$R^6$은 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하거나,

$R^5$ 및 $R^6$은 함께 n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환된 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고, n은 0 내지 4이고;

각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이하고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고;

$R^7$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬, 또는 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이다.

**청구항 26**

제25항에 있어서,

제4항 내지 제12항 중 어느 한 항에 정의된 화학식 (VI) 내지 (XII) 중 어느 하나의 화학식의 메탈로센 착물.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 특정한 부류의 메탈로센 착물을 붕소 함유 조촉매 및 알루미녹산 조촉매와의 조합으로 포함하는 신규한 향상된 실리카 지지된 촉매 시스템에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 바람직하게는 기체 상 중합 단계를 포함하는 다단계 공정에서, 프로필렌 동종중합체, 특히 에틸렌과의 프로필렌 공중합체, 및 헤테로상(heterophasic) 프로필렌 공중합체를 생성하는 신규한 향상된 촉매 시스템의 용도에 관한 것이다. 상기 촉매 시스템은 이러한 중합에서 현저한 촉매 활성을 나타내기에 프로필렌 에틸렌 공중합체의 제조에 특히 유용하다.

### *배 경 기 술*

[0002] 메탈로센 촉매는 폴리올레핀 제조에 다년간 사용되어 왔다. 무수한 학술 및 특허 공개에는 올레핀 중합에서 상기 촉매의 용도가 기재되어 있다. 현재, 메탈로센은 산업적으로 사용되고 있고, 통상적으로, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 특히 상이한 치환 패턴을 갖는 촉매 시스템을 기반으로 하여 사이클로펜타다이엔일을 사용하여 제조된다.

[0003] 메탈로센 촉매는 특정한 중합 특성을 성취하기 위해 프로필렌 중합에서 사용된다.

[0004] 그러나, 특히 다단계 중합 구조에서, 산업적 규모로 메탈로센 촉매를 사용함에는 일부 문제가 존재한다.

[0005] 따라서, 공정을 향상시키고 상기 공정에 대한 촉매 거동을 향상시킬 여지가 있다. 일부 다단계 중합은 제1 반응기(전형적으로는 고리형(loop) 반응기)가 액체 단량체 슬러리에서 조작되고(벌크(bulk) 중합으로도 지칭됨), 제2 및 후속 반응기들이 기체 상으로 조작되는 2개 이상의 연속되는 반응기들을 이용한다. 일반적으로, 중합 촉매 및 특히 메탈로센-기반 촉매의 가능한 제한사항들 중 하나는 촉매가 액체 단량체 반응기(벌크 단계)에서 높은 활성을 가질 때, 기체 상 반응기에서의 활성이 생성되는 물질의 목적하는 벌크:기체 상 비(이른바 벌크/GP 스플릿(split))를, 특히 상기 비가 2 미만이 되어야 할 때, 성취하기에는 지나치게 낮다는 점이다.

[0006] 산업적 폴리프로필렌 제조에 상응하기 위해, 메탈로센 촉매는 모든 중합 조건하에, 특히 중합 온도가 60℃ 이상인 조건에서, 액체(이상적으로는 벌크 슬러리) 및 기체 상 반응기 모두를 비롯한 다단계 공정의 모든 실질적인 중합 반응기에서 우수한 성능을 가져야 한다.

[0007] 프로필렌 및 공단량체, 예컨대 에틸렌의 공중합 중 하나의 문제는, 프로필렌 동종중합에 비해 더 빠른 촉매 쇠락 및 MFR 증가가 일어난다는 점이다.

[0008] 특히 3-단계 중합으로의 헤테로상 공중합체의 산업적 제조에서, 촉매는 특히 고무 상이 생성되는 제3 반응기에서 여전히 허용가능한 활성을 갖도록 충분히 긴 수명을 가져야 한다. 여기서 하나의 문제는, 제1 기체 상 반응기(GPR1)에서 촉매가 벌크로 고 활성을 가질 때, 제2 기체 상 반응기(GPR2)에서의 활성이 빈번하게 낮아 생성되는 물질의 높은 GPR2:벌크+GPR1 비(이른바 고무 스플릿)의 달성을 허용하지 않는다는 점이다. 이는 벌크 단계에서 강한 (초기) 활성이 더 빠른 촉매 불활성화를 야기하여, 결과적으로 제2 기체 상 반응기에서 저조한 활성의 촉매를 야기할 수 있음을 의미한다.

[0009] 따라서, 특히 프로필렌과 4 내지 8개의 탄소 원자의 α-올레핀 및/또는 에틸렌 사이의 공중합으로 프로필렌 공중합체가 생성되는 경우에, 높고 안정한 활성을 제공하는 촉매 시스템을 탐색할 필요가 있다. 안정한 촉매 활성은 높은 기체 상 활성을 확보하기 위해, 반응기에서 체류 시간에 걸친 촉매 활성의 쇠락이 제한되어야 함을 의미한다. 다양한 선행기술 참조들은 이러한 특징들 중 하나 이상을 목적으로 한다.

[0010] C2-대칭 메탈로센은 예컨대 WO 2007/116034에 개시되어 있다. 상기 문서에는 특히, 메탈로센 rac-$Me_2Si$(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd)$_2ZrCl_2$의 합성과 특성규명, 및 용액 중합에서 프로필렌의 동종중합, 및 프로필렌과 에틸렌 및 더 고급의 알파-올레핀의 공중합을 위한 메틸알루미녹산(MAO)에 의한 활성화 후, 중합 촉매로서의 이의 용도가 보고되어 있다.

[0011] WO 02/02576 및 WO 2014/096171에는 특히 rac-$Me_2Si$[2-Me-4-(3,5-$Me_2$Ph)Ind]$_2ZrCl_2$ 및 고 $M_w$ 및 고 융점 폴리프로필렌의 제조에서 이의 용도가 개시되어 있다.

[0012] MAO 또는 보레이트에 의해 활성화된 WO 02/02576의 메탈로센 촉매는 실리카 담체 상에 지지된다. 60℃ 또는 70℃의 중합 온도에서, 이는 156℃ 내지 159℃의 $T_m$에 의해 i-PP를 제공하지만, 촉매 활성이 매우 저조하다.

[0013] WO 2014/096171의 메탈로센 촉매는 상기 촉매의 후속의 오프-라인(off-line) 예비중합에 의한 유화/응고 기술에 의해 제조되는데, 이는 WO 02/02576의 메탈로센 촉매에 비해 더 높은 $T_m$과 동시에 더 높은 활성을 갖는 i-PP의 제조를 가능하게 한다.

[0014] WO 06/097497에는 특히 실리카 상에 지지된 rac-$Me_2Si$(2-Me-4-Ph-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일)$_2ZrCl_2$ 및 동종중합 및 프로필렌과 에틸렌의 공중합에서의 이의 용도가 기재되어 있다.

[0015] WO 2013/007650에는 고리, 예컨대 다이메틸실릴렌(6-tert-부틸-5-메톡시-2-메틸-4-페닐-1H-인덴-1-일)-(6-tert-부틸-2-메틸-4-페닐-1H-인덴-1-일)지르코늄 다이클로라이드의 하나의 5-위치에서 알콕시 기를 포함하는 특정한 비대칭형 촉매가 기재되어 있다. 이의 우수한 성능에도, 상기 참조를 기반으로 하는 촉매는 폴리프로필렌 동종중합체의 융점 및 낮은 MFR에서의 생산성에 있어서 제한이 있다. 또한, 상기 촉매의 전반적인 생산성은 여전히 향상될 필요가 있다.

[0016] WO 2015/158790에는 특히 착물 [다이메틸실란다이일 [6-tert-부틸-4-(3,5-다이-tert-부틸페닐)-5-메톡시-2-메틸인덴-1-일]-[4-(3,5-다이-tert-부틸페닐)-2-메틸-5,6,7-트라이하이드로-s-인다센-1-일]지르코늄 다이클로라이드] 및 용액 공정에서 에틸렌/1-옥텐 공중합체의 형성에서의 상기 착물의 용도가 개시되어 있다.

[0017] WO 2018/122134에는 특히 착물 rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4-(3',5'-다이메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-다이메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드가 기재되어 있고, 이는 MAO에 의해 활성화되고 실리카 상에 지지된다.

[0018] 메탈로센 촉매의 분야에서 많은 성과가 있었지만, 특히 저 용융 지수(melt index, MI)(즉 높은 분자량, $M_w$)의 중합체가 제조될 때, 생산성 또는 활성이 상대적으로 낮은 것으로 밝혀졌음에 기인하여, 특히, 다단계 중합 공정에서, 촉매의 생산성 또는 활성과 주로 관련된 일부 문제가 여전히 존재한다.

[0019] 본 발명자들은 당업계에 공지된 시스템에 비해 프로필렌 동종중합체, 프로필렌 랜덤(random) 공중합체 및 헤테로상 프로필렌 공중합체의 제조에서 향상된 중합 거동, 더 높은 촉매 생산성 및 향상된 성능을 가짐으로써 높은 $M_w$의 프로필렌-에틸렌 공중합체의 제조를 가능하게 하여 프로필렌 랜덤 공중합체, 특히 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체, 및 적절하게는 헤테로상 프로필렌 공중합체의 제조에 이상적인 붕소 함유 조촉매 및 알루미녹산 조촉매와의 조합으로 특정 부류의 메탈로센 촉매로 구성된 지지된 촉매 시스템을 확인하였다. 상기 특정 촉매 시스템은 선행기술의 촉매 시스템보다 프로필렌 중합체의 설계에 있어서 더 높은 융통성/자유도를 제공한다.

## *발명의 내용*

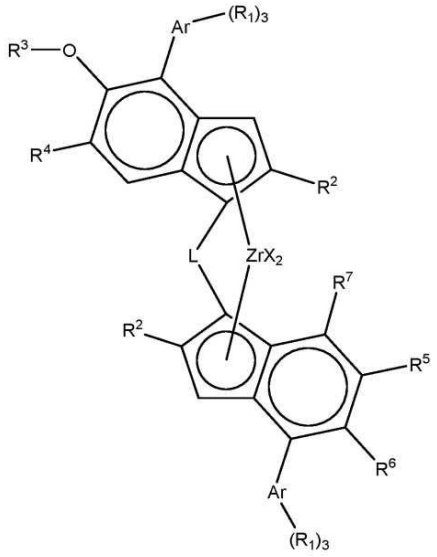
[0020] 하나의 양상에서, 본 발명은

[0021] (i) 하기 화학식 (I)의 메탈로센 착물;

[0022] (ii) 붕소 함유 조촉매 및 알루미녹산 조촉매를 포함하는 조촉매 시스템; 및

[0023] (iii) 다공성 무기 지지체

[0024] 를 포함하는 지지된 촉매 시스템을 제시한다:



(I)

[0025]

[0026] 상기 식에서,

[0027] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0028] L은 1 또는 2개의 골격 원자가 리간드를 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교이고;

[0029] 각각의 Ar은 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 기이고;

[0030] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합하는 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있고;

[0031] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CHR^{8'}$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기, $C_6$-$C_{10}$-아릴 기, 또는 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 헤테로아릴 기이고, $R^{8'}$은 H 또는 $C_1$-$C_6$-알킬이고;

[0032] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이고;

[0033] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0034] $R^5$는 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하고,

[0035] $R^6$은 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하거나,

[0036] $R^5$ 및 $R^6$은 함께 n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환된 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고, n은 0 내지 4이고;

[0037] 각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이하고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고;

[0038] $R^7$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, 또는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되,

1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 기이고;

[0039] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이다.

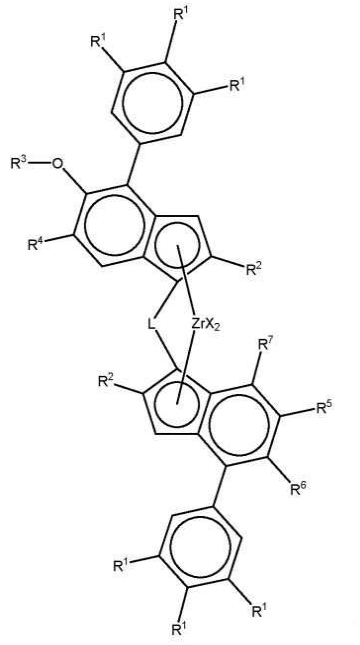
[0040] 하나의 양상에서, 본 발명은

[0041] (i) 하기 화학식 (II)의 메탈로센 착물;

[0042] (ii) 붕소 함유 조촉매 및 알루미녹산 조촉매를 포함하는 조촉매 시스템; 및

[0043] (iii) 실리카 지지체

[0044] 를 포함하는 지지된 촉매 시스템을 제시한다:




(II)

[0045]

[0046] 상기 식에서,

[0047] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0048] L은 -R'$_2$C-, -R'$_2$C-CR'$_2$-, -R'$_2$Si-, -R'$_2$Si-SiR'$_2$- 및 -R'$_2$Ge-로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 수소 원자, 또는 주기율표의 14 내지 16족의 하나 이상의 헤테로원자 또는 불소 원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이거나, 임의적으로, 2개의 R' 기는 함께 고리를 형성할 수 있고;

[0049] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합되는 페닐 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있고;

[0050] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CH_2$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기 또는 $C_6$-$C_{10}$-아릴 기이고;

[0051] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이고;

[0052] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0053] $R^5$는 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로

원자를 임의적으로 함유하고,

[0054] $R^6$은 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하거나,

[0055] $R^5$ 및 $R^6$은 함께 n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환된 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고, n은 0 내지 4이고;

[0056] 각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이하고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고;

[0057] $R^7$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고;

[0058] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이다.

[0059] 추가 양상에서, 본 발명은 상기 정의된 특정한 촉매 시스템을 사용한 프로필렌 동종중합체, 프로필렌 랜덤 공중합체 또는 헤테로상 프로필렌 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0060] 본 발명에 따른 촉매 시스템은 하나 이상의 기체 상 중합 단계를 포함하는 시리즈로 연통된 2개 이상의 반응기를 포함하는 다단계 공정에 특히 적합하다.

[0061] 또다른 양상에서, 본 발명은 상기 매트릭스(M) 중에 분산된 매트릭스 폴리프로필렌 동종중합체 및 무정형 프로필렌 공중합체(A)를 포함하는 프로필렌 동종중합체, 프로필렌 랜덤 공중합체 또는 헤테로상 프로필렌 공중합체의 생성을 위한 상기 정의된 촉매 시스템의 올레핀 중합에서의 용도를 제공한다.

[0062] 본 발명의 촉매 시스템을 사용함으로써, 매우 고 활성이, 예컨대 다단계 중합 공정, 특히 기체 상 중합 단계 및 심지어 제2 기체 상 중합 단계가 존재하는 경우, 여기에서 상이한 치환 패턴을 갖는 상이한 촉매의 활성보다 훨씬 더 높게 수득될 수 있다. 제1 및 임의적인 제2 기체 상의 고 활성을 갖는 것의 장점은 공정의 전반적인 생산성뿐만 아니라, 예컨대 더 높은 기체 상 스플릿이 더 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리프로필렌의 제조를 가능하게 하는 중합체 특정의 성취가능한 범위에도 있다. 헤테로상 프로필렌 공중합체의 맥락에서, 기체 상 스플릿의 제어는 중합체의 자일렌 가용물 함량, 즉 이의 물리적 및 기계적 특성의 조절을 허용한다.

[0063] 또한, 특히 MAO 및 보레이트를 조촉매로서 갖는 본 발명의 촉매 시스템은 붕소 함유 조촉매가 없는 촉매 시스템에 비해, 특히 에틸렌과의 폴리프로필렌 공중합체의 제조에서 더 높은 생산성을 나타낸다. 놀랍게도, 이러한 효과는 첨가되는 에틸렌의 양에 의해 증가되고 하기 수학식 I에 의해 표현될 수 있다:

[0064] [수학식 I]

[0065] $\Delta$ 생산성[$kg_{PP}/g_{촉매}$] > 10 x $C_2$[중량%]

[0066] 상기 식에서, $\Delta$ 생산성은 엄격한 비교 조건하에 수행되는 프로필렌-에틸렌 공중합에서의 단량체 공급물 중 소정 에틸렌 농도로 메탈로센-MAO-보레이트 촉매의 생산성과 메탈로센-MAO 촉매의 생산성의 차이이다.

[0067] **정의**

[0068] 본원 전체에서, 하기 정의가 사용된다.

[0069] 용어 "$C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기"는 $C_1$-$C_{20}$-알킬, $C_2$-$C_{20}$-알켄일, $C_2$-$C_{20}$-알킨일, $C_3$-$C_{20}$-사이클로알킬, $C_3$-$C_{20}$-사이클로알켄일, $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, 또는 상기 기들의 혼합물, 예컨대 알킬로 치환된 사이클로알킬을 포함한다. 선형 및 분지형 하이드로카빌 기는 환형 단위를 함유할 수 없다. 지방족 하이드로카빌 기는 아릴 고리를 함유할 수 없다.

[0070] 달리 언급이 없는 한, 바람직한 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기는 $C_1$-$C_{20}$-알킬, $C_4$-$C_{20}$-사이클로알킬, $C_5$-$C_{20}$-사이클로알킬-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 특히 $C_1$-$C_{10}$-알킬 기, $C_6$-$C_{10}$-아릴 기, 또

는 $C_7$-$C_{12}$-아릴알킬 기, 예컨대 $C_1$-$C_8$-알킬 기이다. 가장 특히 바람직한 하이드로카빌 기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸, 이소부틸, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬, 사이클로헥실메틸, 페닐 또는 벤질이다.

[0071] 용어 "할로"는 착물 정의와 관련될 때, 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도 기, 특히 클로로 또는 플루오로 기를 포함한다.

[0072] "원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자"를 비롯한 임의의 기는 바람직하게는 O, S 또는 N을 의미한다. N 기는 -NH- 또는 -NR"-으로서 존재할 수 있되, R"은 $C_1$-$C_{10}$-알킬이다. 이는 예컨대 1 내지 4개의 헤테로원자일 수 있다. 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 기는 알콕시 기, 예컨대 $C_1$-$C_{10}$-알콕시 기일 수도 있다.

[0073] 금속 이온의 산화 상태는 대상 금속 이온의 성질 및 각각의 금속 이온의 개별 산화 상태의 안정성에 의해 주로 결정된다. 본 발명의 착물에서, 금속 이온 M이 상기 금속 이온의 원자가가 충족되고 이의 이용가능한 배위 자리를 채우도록 리간드 X에 의해 배위될 수 있음이 이해될 것이다. 이러한 σ-리간드의 성질은 크게 변할 수 있다.

[0074] 용어 "헤테로아릴"은 하나 이상의 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 헤테로원자가 고리 중 하나 이상에 존재하는 방향족 일환형 또는 다환형 기를 정의한다. 이러한 기는 3 내지 20개의 탄소 원자, 및 O, S 및 N으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다.

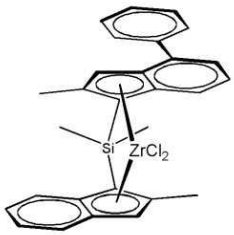
[0075] 촉매 활성은 시간당 촉매 g당 생성되는 중합체의 양인 것으로 본원에서 정의된다. 메탈로센 촉매 활성은 시간당 메탈로센 g당 생성되는 중합체의 양인 것으로 본원에서 정의된다. 용어 "생산성"은 촉매 활성을 나타내는 데 종종 사용되지만, 본원에서는 촉매의 단위 중량당 생성되는 중합체의 양을 표시한다.

[0076] 용어 "분자량"은 본원에서 달리 언급이 없는 한 중량 평균 분자량 $M_w$를 지칭하는 것으로 사용된다.

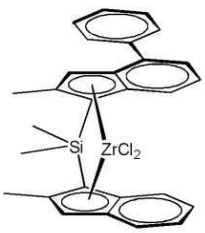
[0077] **본 발명의 상세한 설명**

[0078] 본 발명은 붕소 함유 조촉매 및 알루미녹산 조촉매와의 조합으로 특정 부류의 메탈로센 착물을 포함하고 이에 따라 프로필렌의 중합에 이상적인 촉매 시스템인 신규한 향상된 지지된 촉매 시스템에 관한 것이다. 본 발명의 메탈로센 촉매 착물은 대칭형 또는 비대칭형이다. 비대칭형은 단순히 메탈로센의 전이 금속 중심에 배위된 2개의 인덴일 리간드가 상이함, 즉 각각의 리간드가 화학적으로 상이한 치환기의 세트를 보유함을 의미한다. 이러한 맥락에서, 인덴일 리간드의 정의는 인다센일도 포함한다.

[0079] 본 발명의 메탈로센 촉매 착물은 키랄, 이의 anti-배열의 라세미 가교된 비스인덴일 메탈로센일 수 있다. 본 발명의 메탈로센은 $C_2$-대칭 또는 $C_1$-대칭일 수 있다. 이는 금속 중심의 근위에서 $C_2$-대칭으로 유지됨에 기인하여 여전히 위(pseudo)-$C_2$-대칭으로 유지되지만, 리간드 말단부에서는 아니다. 이의 화학의 성질에 의해, 메소 형태 및 라세미 거울상 이성질체 쌍($C_2$-대칭 착물의 경우) 또는 anti 및 syn 거울상 이성질체 쌍($C_1$-대칭 착물의 경우) 모두는 착물의 합성 동안 형성된다. 본 발명의 목적에 있어서, 라세미-anti는 2개의 인덴일 리간드가 사이클로펜타다이엔일-금속-사이클로펜타다이엔일 평면에 대해 반대 방향으로 배향됨을 의미하고, 라세미-syn은 2개의 인덴일 리간드가 사이클로펜타다이엔일-금속-사이클로펜타다이엔일 평면에 대해 동일한 방향으로 배향됨을 의미하고, 이는 하기에 제시된다.



라세미-anti



라세미-syn

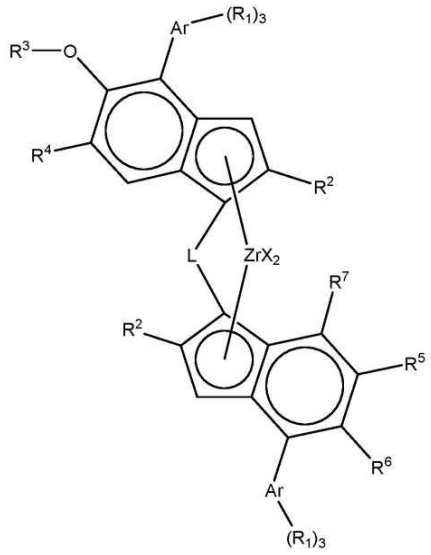
[0080]

[0081] 화학식 I, 및 이의 임의의 하위 화학식은 syn- 및 anti-배열 둘 다를 포괄하도록 의도된 것이다. 바람직한 메탈로센 촉매 착물은 anti-배열이다.

[0082] 본 발명의 메탈로센 촉매 착물은 라세미-anti 이성질체로서 사용될 수 있다. 이상적으로는, 따라서, 메탈로센

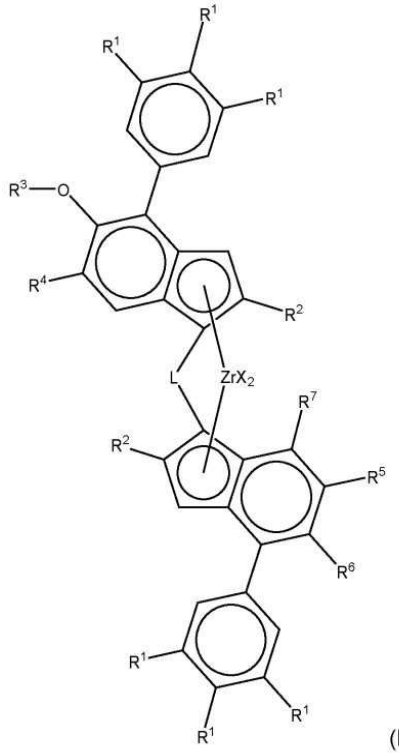
촉매 착물의 95 mol%, 예컨대 98 mol% 이상, 특히 99 mol% 이상이 라세미-anti 이성질체 형태이다.

[0083] 본 발명의 메탈로센 촉매 착물에서, 하기 바람직함이 적용된다. 본 발명에 따른 메탈로센 촉매 착물은 하기 화학식 (I)의 화합물, 바람직하게는 하기 화학식 (II)의 화합물이다:




(I)

[0084]




(II).

[0085]

[0086] 본 발명의 임의의 화학식에서, 하기 바람직한 특징이 적용된다.

[0087] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이다. 따라서, 각각의 X는 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 수소 원자, 할로겐 원자, 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형 $C_1$-$C_{20}$-알킬 또는 $C_1$-$C_{20}$-알콕시 기, $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기이되, 주기율표의 14 내지 16족의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유한다.

[0088] 용어 "할로겐"은 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도 기, 바람직하게는 클로로 기를 포함한다. 용어 "주기율표의 14 내지 16족에 속하는 헤테로원자"는 예컨대 Si, N, O 또는 S를 포함한다.

[0089] 보다 바람직하게는, 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 또는 $C_1$-

$C_6$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이다.

[0090] 보다 더 바람직하게는, 각각의 X는 독립적으로 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 또는 $C_1$-$C_4$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이다.

[0091] 가장 바람직하게는, 각각의 X는 독립적으로 염소, 벤질 또는 메틸 기이다.

[0092] 바람직하게는, X 기 둘 다는 동일하다.

[0093] X 기 둘 다에 대한 가장 바람직한 옵션은 2개의 클로라이드, 2개의 메틸 또는 2개의 벤질 기이다.

[0094] L은 탄소, 규소 또는 게르마늄을 기반으로 하는 2가 가교이다. 원자를 연결하는 1 또는 2개의 골격, 예컨대 골격, 예컨대 리간드-C-리간드(1개의 골격 원자) 또는 리간드-Si-Si-리간드(2개의 골격 원자)가 2개의 리간드 사이에 존재한다.

[0095] 가교 원자는 다른 기를 보유할 수 있다. 예컨대 적합한 가교 리간드 L은 $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$ 및 $-R'_2Ge-$로부터 선택되고, 각각의 R'은 독립적으로 수소 원자, 또는 주기율표의 14 내지 16족의 하나 이상의 헤테로원자 또는 불소 원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이거나, 임의적으로, 2개의 R' 기는 함께 고리를 형성할 수 있다. 하나의 양태에서, R'은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알콕시로 치환된 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬일 수 있다.

[0096] 용어 "주기율표의 14 내지 16족에 속하는 헤테로원자"는 예컨대 Si, N, O 또는 S를 포함한다.

[0097] 바람직하게는 L은 $-R'_2Si-$, 에틸렌 또는 메틸렌이다.

[0098] 화학식 $-R'_2Si-$에서, 각각의 R'은 바람직하게는 독립적으로 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이다. 용어 "$C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기"는 따라서 $C_1$-$C_{20}$-알킬, $C_2$-$C_{20}$-알케닐, $C_2$-$C_{20}$-알킨일, $C_3$-$C_{20}$-사이클로알킬, $C_3$-$C_{20}$-사이클로알케닐, $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기, 또는 당연하게 상기 기들의 혼합물, 예컨대 알킬로 치환된 사이클로알킬을 포함한다. 달리 언급이 없는 한, 바람직한 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기는 $C_1$-$C_{20}$-알킬, $C_4$-$C_{20}$-사이클로알킬, $C_5$-$C_{20}$-사이클로알킬-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이다.

[0099] 하나의 양태에서, 화학식 $-R'_2Si-$는 실라사이클로알칸다이일, 예컨대 실라사이클로부탄, 실라사이클로펜탄 또는 9-실라플루오렌을 나타낸다.

[0100] 바람직하게는, R' 기 둘 다는 동일하다. R'은 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 또는 $C_6$-$C_{10}$-아릴 기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸, 이소부틸, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬, 사이클로헥실메틸, 페닐 또는 벤질이고, 보다 바람직하게는 R' 둘 다는 $C_1$-$C_6$-알킬, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬 또는 $C_6$-아릴 기이고, 가장 바람직하게는 R' 둘 다가 메틸이거나, 하나가 메틸이고 다른 하나는 사이클로헥실인 경우가 바람직하다. 가장 바람직하게는, 가교는 $-Si(CH_3)_2-$이다.

[0101] Ar은 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이다. Ar은 바람직하게는 페닐 기 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리, 예컨대 퓨란일, 티오페닐 또는 피리딜 고리이다. 그러나, Ar 기가 페닐 기인 경우가 바람직하다.

[0102] Ar 기가 페닐 기일 때, $R_1$ 치환기는 고리의 3,4,5-위치(1-위치가 인덴일 고리에 부착됨)에 존재함이 바람직하다.

[0103] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합되는 페닐 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있다.

[0104] 바람직하게는, 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, 예컨대 메틸 또는 tert-부틸이다.

[0105] 예를 들어, Ar 고리, 예컨대 페닐 고리가 비치환되거나(즉 모든 3개의 $R^1$이 수소임), 파라 위치에서만 치환되거나(예컨대 4'-tert-부틸 페닐), 3' 및 5' 위치에서 2치환될 수 있다(예컨대 3',5'-다이메틸페닐 또는 3',5'-다이-tert-부틸페닐).

[0106] 또한, 페닐 고리 둘 다가 동일한 치환 패턴을 갖거나 2개의 페닐 고리가 상이한 치환 패턴을 가질 수 있다.

[0107] 따라서, 1 또는 2개의 $R^1$ 기가 H인 경우가 바람직하다. 2개의 $R^1$ 기가 H인 경우, 나머지 $R^1$ 기는 바람직하게는 파라 위치에 있다. 1개의 $R^1$ 기가 H인 경우, 나머지 $R^1$ 기는 바람직하게는 메타 위치에 있다.

[0108] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CHR^{8'}-R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기, $C_6$-$C_{10}$-아릴 기, 또는 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 헤테로아릴 기이고, $R^{8'}$은 H 또는 $C_1$-$C_6$-알킬이다.

[0109] 바람직하게는 $R^{8'}$은 H 또는 메틸, 특히 H이다.

[0110] 바람직하게는 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CH_2-R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기 또는 $C_6$-$C_{10}$-아릴 기이다.

[0111] 바람직하게는, $R^2$ 둘 다는 동일하고, $CH_2-R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기, 보다 바람직하게는, $R^2$ 둘 다는 동일하고, $CH_2-R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_3$-알킬 기이다. 가장 바람직하게는, $R^2$ 둘 다는 메틸이다.

[0112] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이다.

[0113] $R^3$은 바람직하게는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸, 바람직하게는 선형 $C_1$-$C_4$-알킬 기, 보다 바람직하게는 $C_1$-$C_2$-알킬 기, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0114] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

[0115] 바람직하게는 각각의 $R^9$는 동일하거나 상이하되, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기, 보다 바람직하게는 $R^9$는 동일하고, $C_1$-$C_2$-알킬 기이다. 가장 바람직하게는, $R^4$는 tert-부틸 기이고, 따라서 $R^9$ 기는 메틸이다.

[0116] 본 발명의 하나의 양태에서, $R^5$ 및 $R^6$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 또는 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기, 예를 들어 알콕시 기, 예컨대 $C_1$-$C_{10}$-알콕시 기이다.

[0117] 바람직하게는, $R^5$ 및 $R^6$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기 또는 $C_1$-$C_6$-알콕시 기이다.

[0118] 보다 바람직하게는, $R^5$ 및 $R^6$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기 또는 $C_1$-$C_4$-알콕시 기이다.

[0119] 또다른 양태에서, $R^5$ 및 $R^6$은 함께 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있되, n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환되고, n은 0 내지 4, 바람직하게는 0 또는 2, 보다 바람직하게는 0이고;

[0120] 각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이할 수 있고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임

의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼, 바람직하게는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

[0121] $R^7$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기 또는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된다.

[0122] 바람직하게는, $R^7$은 H, 또는 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기이고, 보다 바람직하게는 $R^7$은 H 또는 페닐이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된다.

[0123] $R^7$이 임의적으로 치환된 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 예컨대 페닐인 경우, 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이다. $R^7$이 H가 아닌 경우가 가장 바람직하다.

[0124] $R^7$이 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고, 보다 바람직하게는 $R^7$은 1 또는 2개의 $R^{11}$ 기로 치환된 페닐 기인 경우가 가장 바람직하다.

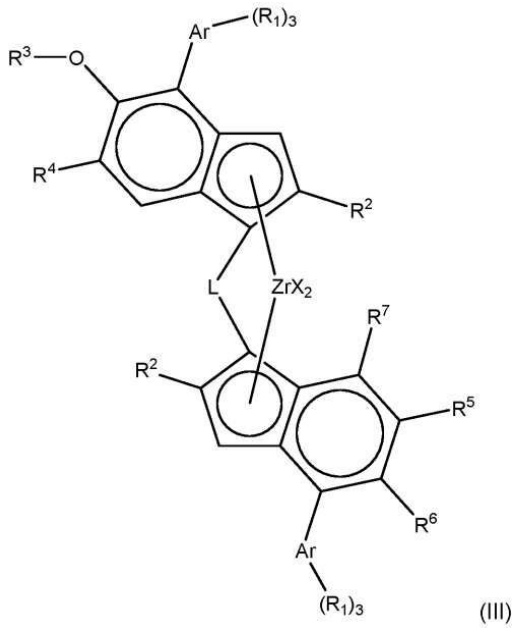
[0125] $R^7$이 H가 아니고, 특히 $R^7$이 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기인 경우, 메탈로센 착물은 신규하고, 그 자체로 본 발명의 추가적인 양상을 형성한다.

[0126] 바람직하게는, 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_4$-하이드로카빌 기이다. 보다 바람직하게는, 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 기 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_4$-하이드로카빌 기이다. 보다 더 바람직하게는, 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸 또는 메톡시, 특히 H, 메틸 또는 tert-부틸이다. 보다 더 바람직하게는, 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸 또는 메톡시, 특히, 메틸 또는 tert-부틸이다.

[0127] 아릴 기, 예컨대 페닐 기가 치환되는 경우, 이는 바람직하게는 1 또는 2개의 $R^{11}$ 기, 예컨대 H가 아닌 $R^{11}$ 기로 치환된다.

[0128] 상기 리간드에서 4-위치의 기와 상기 리간드에서 $R^7$ 기가 동일한 경우가 가장 바람직하다. 이에 따라, $R^7$이 3,5-다이메틸페닐 기인 경우, 상기 리간드의 4-위치에서의 상기 기는 3,5-다이메틸페닐 기이어야 한다. 이는 특히 고리가 인다센일 고리일 때의 경우이다.

[0129] 보다 바람직한 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (III)의 화합물일 수 있다:

[0130] 

(III)

[0131] 상기 식에서,

[0132] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0133] L은 1 또는 2개의 골격 원자가 리간드를 연결하는 탄소, 규소 또는 게르마늄 기반 2가 가교이고;

[0134] 각각의 Ar은 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

[0135] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합하는 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있고;

[0136] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CHR^{8'}$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기, $C_6$-$C_{10}$-아릴 기, 또는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 헤테로아릴 기이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고, $R^{8'}$은 H 또는 $C_1$-$C_6$-알킬이고;

[0137] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이고;

[0138] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0139] $R^5$는 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하고,

[0140] $R^6$은 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하거나,

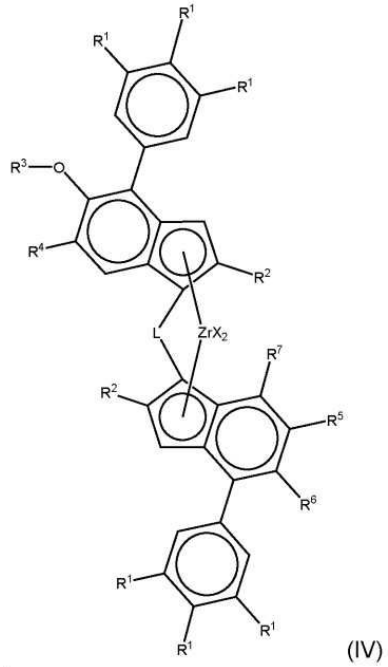
[0141] $R^5$ 및 $R^6$은 함께 n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환된 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고, n은 0 내지 4이고;

[0142] 각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이하고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고;

[0143] $R^7$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, 또는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고, 예컨대 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

[0144] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이다.

[0145] 보다 바람직한 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (IV)의 화합물일 수 있다:



(IV)

[0146]

[0147] 상기 식에서,

[0148] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0149] L은 -R'$_2$C-, -R'$_2$C-CR'$_2$-, -R'$_2$Si-, -R'$_2$Si-SiR'$_2$- 및 -R'$_2$Ge-로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 수소 원자, 또는 주기율표의 14 내지 16족의 하나 이상의 헤테로원자 또는 불소 원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이거나, 임의적으로, 2개의 R' 기는 함께 고리를 형성할 수 있고;

[0150] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합되는 페닐 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있고;

[0151] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CH_2$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기 또는 $C_6$-$C_{10}$-아릴 기이고;

[0152] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이고;

[0153] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0154] $R^5$는 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있고,

[0155] $R^6$은 H 또는 지방족 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이되, 원소 주기율표의 14 내지 16족으로부터의 하나 이상의 헤테로

원자를 임의적으로 함유하거나,

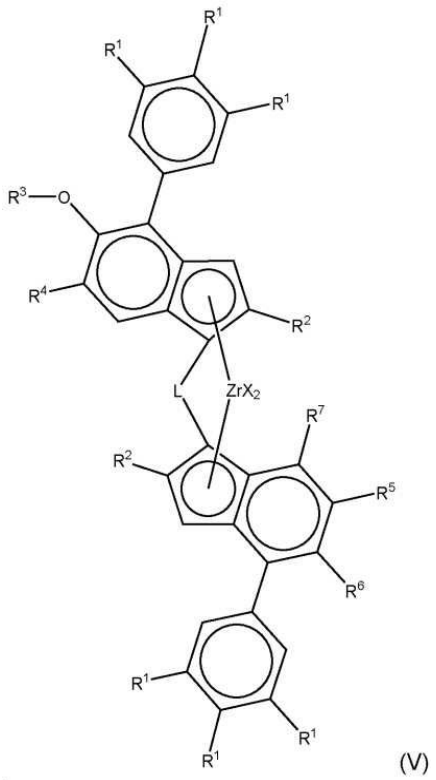
[0156] $R^5$ 및 $R^6$은 함께 n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환된 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고, n은 0 내지 4이고;

[0157] 각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이하고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고;

[0158] $R^7$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고;

[0159] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이다.

[0160] 보다 바람직한 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (V)의 화합물일 수 있다:




(V)

[0161]

[0162] 상기 식에서,

[0163] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0164] L은 -R'$_2$C- 및 -R'$_2$Si-로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 수소 원자, 또는 주기율표의 14 내지 16족의 하나 이상의 헤테로원자 또는 불소 원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기이거나, 임의적으로, 2개의 R' 기는 함께 고리를 형성할 수 있고;

[0165] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합되는 페닐 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있고;

[0166] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CH_2$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_3$-$C_8$-사이클로알킬 기 또는 $C_6$-$C_{10}$-아릴 기이고;

[0167] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이고;

[0168] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0169] $R^5$는 H이고,

[0170] $R^6$은 H이거나,

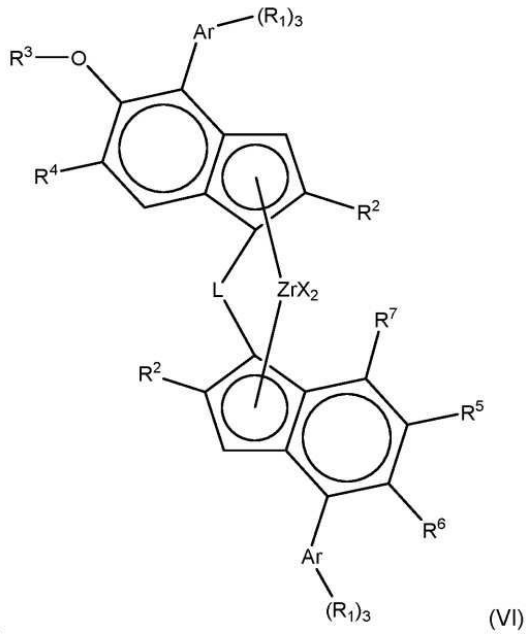
[0171] $R^5$ 및 $R^6$은 함께 n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환된 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고, n은 0 내지 4이고;

[0172] 각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이하고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1$-$C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고;

[0173] $R^7$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기 또는 아릴이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고;

[0174] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1$-$C_{10}$-하이드로카빌 기이다.

[0175] 보다 바람직한 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (VI)의 화합물일 수 있다:




(VI)

[0176]

[0177] 상기 식에서,

[0178] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0179] L은 $-R'_2C-$ 및 $-R'_2Si-$로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 또는 $C_6$-아릴 기이고;

[0180] 각각의 Ar은 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

[0181] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0182] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CHR^{8'}-R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고, $R^{8'}$은 H 또는 $C_1$-$C_6$-알킬이고;

[0183] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기, $C_7$-$C_{20}$-아릴알킬, $C_7$-$C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6$-$C_{20}$-아릴 기이고;

[0184] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0185] $R^5$는 H이고,

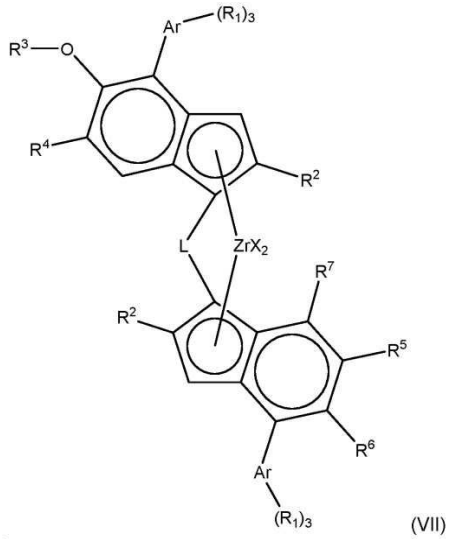
[0186] $R^6$은 H이거나,

[0187] $R^5$ 및 $R^6$은 함께 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고;

[0188] $R^7$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬, 또는 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

[0189] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

[0190] 보다 바람직한 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (VII)의 화합물일 수 있다:




[0191] (VII)

[0192] 상기 식에서,

[0193] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0194] L은 $-R'_2C-$ 및 $-R'_2Si-$로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 또는 $C_6$-아릴 기이고;

[0195] 각각의 Ar은 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이고;

[0196] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0197] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CHR^{8'}-R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고, $R^{8'}$은 H 또는 $C_1$-$C_6$-알킬이고;

[0198] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

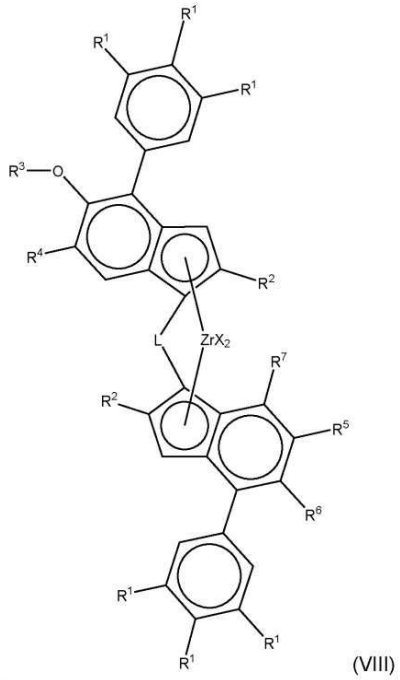
[0199] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0200] $R^5$ 및 $R^6$은 함께 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고;

[0201] $R^7$은 페닐 고리 또는 5 또는 6원 헤테로아릴 고리이되, 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환되고;

[0202] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

[0203] 보다 바람직한 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (VIII)의 화합물일 수 있다:




(VIII)

[0204]

[0205] 상기 식에서,

[0206] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0207] L은 $-R'_2C-$ 및 $-R'_2Si-$로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 또는 $C_6$-아릴 기이고;

[0208] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0209] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CH_2$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0210] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0211] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0212] $R^5$는 H이고,

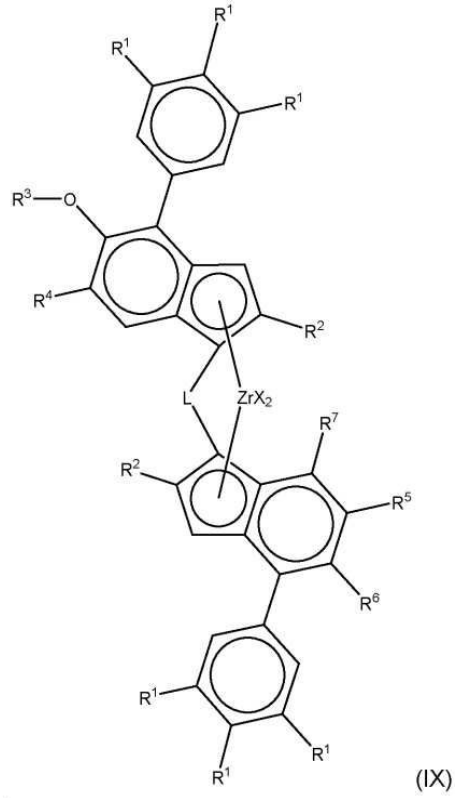
[0213] $R^6$은 H이거나,

[0214] $R^5$ 및 $R^6$은 함께 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고;

[0215] $R^7$은 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고;

[0216] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

[0217] 보다 바람직한 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (IX)의 화합물일 수 있다:

[0218] 

(IX)

[0219] 상기 식에서,

[0220] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0221] L은 $-R'_2Si-$이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 또는 $C_6$-아릴 기이고;

[0222] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0223] 각각의 $R^2$는 메틸이고;

[0224] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0225] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0226] $R^5$는 H이고,

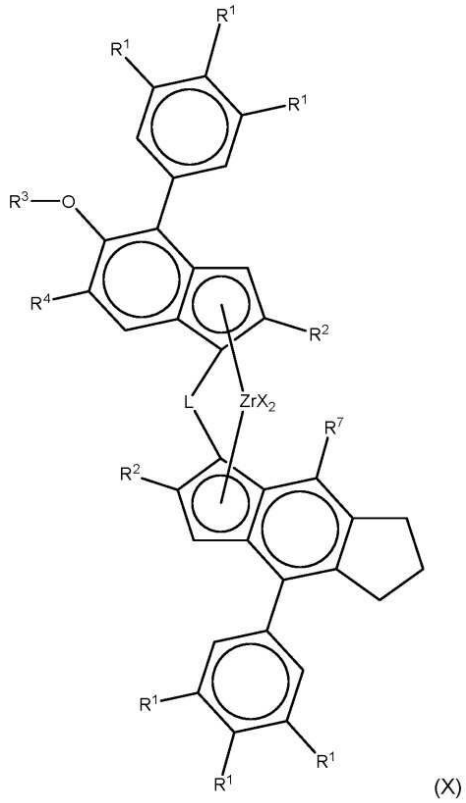
[0227] $R^6$은 H이거나,

[0228] $R^5$ 및 $R^6$은 함께 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고;

[0229] $R^7$은 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고;

[0230] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

[0231] 보다 바람직한 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (X)의 화합물일 수 있다:



(X)

[0232]

[0233] 상기 식에서,

[0234] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0235] L은 -R'$_2$Si-이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 또는 $C_6$-아릴 기이고;

[0236] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0237] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CH_2$-$R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

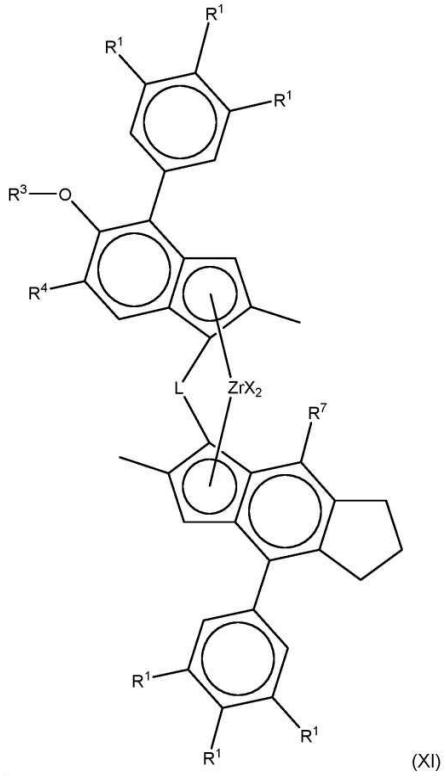
[0238] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0239] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0240] $R^7$은 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고;

[0241] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

[0242] 보다 바람직한 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (XI)의 화합물일 수 있다:

[0243] 
(XI)

[0244] 상기 식에서,

[0245] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드, 예컨대 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 또는 $C_1$-$C_4$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0246] L은 -R'$_2$Si-이고, 각각의 R'은 독립적으로 $C_1$-$C_6$-알킬, $C_5$-$C_6$-사이클로알킬, $C_1$-$C_{10}$-알킬-O-$C_1$-$C_{10}$-알킬 또는 $C_6$-아릴 기이고;

[0247] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

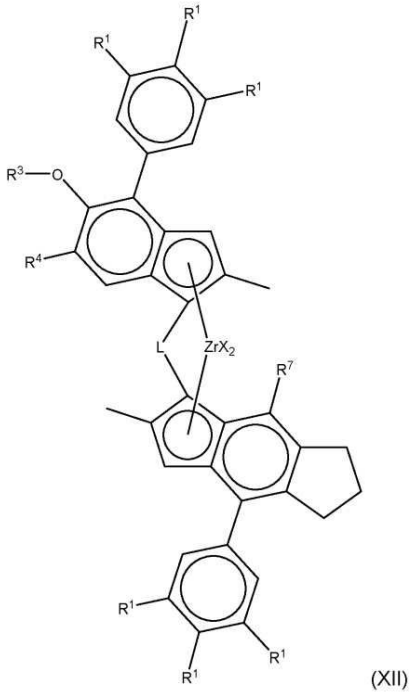
[0248] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0249] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0250] $R^7$은 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고;

[0251] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

[0252] 보다 바람직한 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (XII)의 화합물일 수 있다:

[0253] 

(XII)

[0254] 상기 식에서,

[0255] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드, 예컨대 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_4$-알킬 또는 $C_1$-$C_4$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0256] L은 -$Me_2$Si-이고;

[0257] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

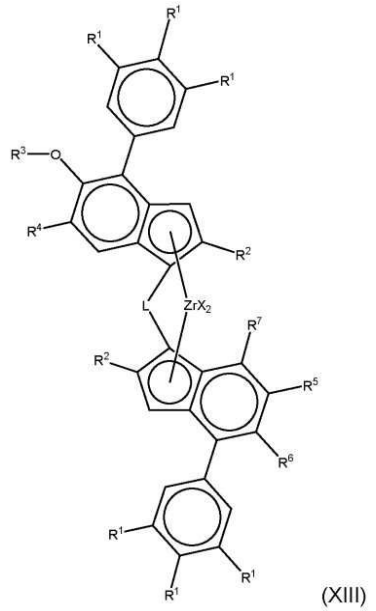
[0258] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0259] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0260] $R^7$은 1 내지 3개의 $R^{11}$ 기로 임의적으로 치환된 페닐 기이고;

[0261] 각각의 $R^{11}$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이다.

[0262] 하나의 양태에서, 메탈로센 착물은 하기 화학식 (XIII)의 화합물일 수 있다:

[0263] 

(XIII)

[0264] 상기 식에서,

[0265] 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드이고;

[0266] L은 $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$ 및 $-R'_2Ge-$로부터 선택되는 2가 가교이고, 각각의 R'은 독립적으로 H 원자, 또는 주기율표의 14 내지 16족의 하나 이상의 헤테로원자 또는 불소 원자를 임의적으로 함유하는 $C_1-C_{20}$-하이드로카빌 기이거나, 임의적으로, 2개의 R' 기는 함께 고리를 형성할 수 있고;

[0267] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기, $C_7-C_{20}$-아릴알킬, $C_7-C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6-C_{20}$-아릴 기, 또는 OY 기이고, Y는 $C_1-C_{10}$-하이드로카빌 기이고, 임의적으로, 2개의 인접한 $R^1$ 기는 이들이 결합되는 페닐 탄소를 포함하는 고리의 일부일 수 있고;

[0268] 각각의 $R^2$는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, $CH_2-R^8$ 기이고, $R^8$은 H, 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기, $C_3-C_8$-사이클로알킬 기 또는 $C_6-C_{10}$-아릴 기이고;

[0269] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기, $C_7-C_{20}$-아릴알킬, $C_7-C_{20}$-알킬아릴 기 또는 $C_6-C_{20}$-아릴 기이고;

[0270] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기이고;

[0271] $R^5$ 및 $R^6$은 함께 n개의 $R^{10}$ 기로 임의적으로 치환된 5원 포화된 탄소 고리를 형성할 수 있고, n은 0 내지 4이고;

[0272] 각각의 $R^{10}$은 동일하거나 상이하고, 원소 주기율표의 14 내지 16족에 속하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 $C_1-C_{20}$-하이드로카빌 기 또는 $C_1-C_{20}$-하이드로카빌 라디칼일 수 있고;

[0273] $R^7$은 H이고;

[0274] 특히 여기서, 각각의 X는 독립적으로 시그마-공여 리간드, 예컨대 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 $C_1-C_4$-알킬 또는 $C_1-C_4$-알콕시 기, 페닐 또는 벤질 기이고;

[0275] L은 $-Me_2Si-$이고;

[0276] 각각의 $R^1$은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 선형 또는 분지형 $C_1-C_6$-알킬 기이고;

[0277] $R^3$은 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0278] $R^4$는 $C(R^9)_3$ 기이고, $R^9$는 선형 또는 분지형 $C_1$-$C_6$-알킬 기이고;

[0279] $R^7$은 H이다.

[0280] 특히, 본 발명의 착물은 하기를 포함한다:

[0281] rac-다이메틸실란다이일비스[2-메틸-4-(3',5'-다이메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드,

[0282] rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)-인덴-1-일][2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드,

[0283] rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4-(4'-tert-부틸페닐)-인덴-1-일][2-메틸-4-페닐-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드,

[0284] rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4-(3',5'-tert-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-다이메틸-페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드,

[0285] rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4,8-비스-(4'-tert-부틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-다이메틸-페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드,

[0286] rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4,8-비스-(3',5'-다이메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-다이메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드, 및

[0287] rac-anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4,8-비스-(3',5'-다이메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3',5'-다이-tert-부틸-페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드.

[0288] 의심을 피하기 위해, 상기 제시된 치환기의 임의의 더 좁은 정의는 임의의 다른 치환기의 임의의 다른 넓거나 좁은 정의와 조합될 수 있다.

[0289] 본원의 상기 전반에서, 치환기의 더 좁은 정의가 제시되는 경우, 상기 더 좁은 정의는 본원에서 다른 치환기의 모든 더 넓고 더 좁은 정의와 결부되어 개시되는 것으로 간주된다.

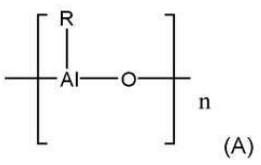
[0290] 본 발명의 착물 및 이에 따른 촉매를 생성하는데 요하는 리간드는 임의의 방법에 의해 합성될 수 있고, 숙련된 유기 화학자는 필요한 리간드 물질의 제조에 대한 다양한 합성 프로토콜을 고안할 수 있을 것이다. 예컨대 WO 2007/116034에는 필요한 화학이 개시되어 있다. 또한, 합성 프로토콜은 일반적으로 WO 2002/02576, WO 2011/135004, WO 2012/084961, WO 2012/001052, WO 2011/076780, WO 2015/158790 및 WO 2018/122134에서 찾을 수 있다. 실시예 부분도 당업자에 충분한 지침을 제공한다.

[0291] *조촉매*

[0292] 활성 촉매 종을 제조하기 위해, 통상적으로, 당업계에 주지되어 있는 조촉매를 사용할 필요가 있다.

[0293] 본 발명에 따라, 붕소 함유 조촉매 및 알루미녹산 조촉매를 포함하는 조촉매 시스템은 상기 정의된 메탈로센 촉매 착물과 조합으로 사용된다.

[0294] 알루미녹산 조촉매는 하기 화학식 (A)의 화합물일 수 있다:

[0295] 

(A)

[0296] 상기 식에서, n은 6 내지 20이고, R은 하기 의미를 가진다.

[0297] 알루미녹산은 유기알루미늄 화합물, 예컨대 화학식 $AlR_3$, $AlR_2Y$ 및 $Al_2R_3Y_3$(여기서 R은 예컨대 $C_1$-$C_{10}$-알킬, 바람직하게는 $C_1$-$C_5$-알킬 또는 $C_3$-$C_{10}$-사이클로알킬, $C_7$-$C_{12}$-아릴알킬 또는 $C_7$-$C_{12}$-알킬아릴 및/또는 페닐 또는 나프틸

일 수 있고, Y는 H, 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬, 또는 $C_1$-$C_{10}$-알콕시, 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시일 수 있음)의 화합물의 부분 가수분해에서 생성된다. 생성된 산소-함유 알루미녹산은 일반적으로 순수한 화합물이 아니고, 화학식 (II)의 올리고머의 혼합물이다.

[0298] 바람직한 알루미녹산은 메틸알루미녹산(MAO)이다. 본 발명에 따라 조촉매로서 사용되는 알루미녹산은 이의 제조 방식에 기인하여, 순수한 화합물이 아니고, 이후로 알루미녹산 용액의 몰 농도는 이의 알루미늄 함량을 기준으로 한다.

[0299] 본 발명에 따라, 붕소 함유 조촉매도 알루미녹산 조촉매와의 조합으로 사용된다.

[0300] 대상이 되는 붕소 함유 조촉매는 하기 화학식 (B)의 화합물이다:

[0301] $BY_3$ (B)

[0302] 상기 식에서, Y는 동일하거나 상이하고, 수소 원자, 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 약 15개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기, 또는 각각 알킬 라디칼에서 1 내지 10개의 탄소 원자 및 아릴 라디칼에서 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴, 아릴알킬, 할로알킬 또는 할로아릴, 또는 불소이다. Y에 대한 바람직한 예는 불소, 트라이플루오로메틸, 방향족 불화 기, 예컨대 p-플루오로페닐, 3,5-다이플루오로페닐, 펜타플루오로페닐, 3,4,5-트라이플루오로페닐 및 3,5- 다이(트라이플루오로메틸)페닐이다. $BY_3$에 대한 바람직한 옵션은 트라이플루오로보란, 트리스(4-플루오로페닐)보란, 트리스(3,5-다이플루오로페닐)보란, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보란, 트리스(2,4,6-트라이플루오로페닐)보란, 트리스(펜타-플루오로페닐)보란, 트리스(3,5-다이플루오로페닐)보란, 트리스(3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐)보란 및/또는 트리스(3,4,5-트라이플루오로페닐)보란이다.

[0303] 트리스(펜타플루오로페닐)보란이 특히 바람직하다.

[0304] 그러나, 보레이트가 사용됨이 바람직하다. 일반적으로, 상기 화합물은 하기 화학식 (C)의 음이온을 함유한다:

[0305] $(Z)_4B^-$ (C)

[0306] 상기 식에서, Z는 임의적으로 치환된 페닐 유도체이고, 상기 치환기는 할로-$C_1$-$C_6$-알킬 또는 할로 기이다. 바람직한 옵션은 플루오로 또는 트라이플루오로메틸이다. 가장 바람직하게는, 페닐 기는 과불화된다.

[0307] 이러한 이온성 조촉매는 바람직하게는 약하게 배위하는 음이온, 예컨대 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 또는 테트라키스(3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐) 보레이트를 함유한다.

[0308] 적합한 양이온성 상대이온은 트라이페닐카베늄 및 양성자화된 아민 또는 아닐린 유도체, 예컨대 메틸암모늄, 아닐리늄, 다이메틸암모늄, 다이에틸암모늄, N-메틸아닐리늄, 다이페닐암모늄, N,N-다이메틸아닐리늄, 트라이메틸암모늄, 트라이에틸암모늄, 트라이-n-부틸암모늄, 메틸다이페닐암모늄, 피리디늄, p-브로모-N,N-다이메틸아닐리늄 또는 p-니트로-N,N-다이메틸아닐리늄을 포함한다.

[0309] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 바람직한 이온성 화합물은 하기를 포함한다:

[0310] 트라이부틸암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

[0311] 트라이부틸암모늄테트라키스(트라이플루오로메틸페닐) 보레이트,

[0312] 트라이부틸암모늄테트라키스(4-플루오로페닐) 보레이트,

[0313] N,N-다이메틸사이클로헥실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

[0314] N,N-다이메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

[0315] N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

[0316] N,N-다이(프로필)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

[0317] 다이(사이클로헥실)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

[0318] 트라이페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 또는

[0319] 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트.

[0320] 트라이페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

[0321] N,N-다이메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

[0322] N,N-다이메틸사이클로헥실암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 또는

[0323] N,N-다이메틸벤질암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트

[0324] 가 바람직하다.

[0325] 놀랍게도, 특정 붕소 함유 조촉매가 특히 바람직한 것으로 밝혀졌다. 본 발명에서 사용되는 바람직한 보레이트는 이에 따라 트라이틸, 즉 트라이페닐카베늄 이온을 포함한다. 따라서, $Ph_3CB(PhF_5)_4$ 및 이의 유사체의 사용이 이에 따라 특히 바람직하다.

[0326] 적합한 조촉매의 양은 당업자에게 주지되어 있을 것이다.

[0327] 붕소 : 메탈로센의 지르코늄 이온의 공급량의 몰비는 0.1:1 내지 10:1 mol/mol, 바람직하게는 0.3:1 내지 7:1 mol/mol, 특히 0.3:1 내지 5:1 mol/mol일 수 있다.

[0328] 보다 더 바람직하게는, 붕소 : 메탈로센의 지르코늄 이온의 공급량의 몰비 B/Zr은 0.3:1 내지 3:1이다.

[0329] 촉매는 실리카/지지체의 g당 10 내지 100 μmol의 지르코늄, 및 실리카/지지체의 g당 5 내지 10 mmol의 Al을 함유할 수 있다.

[0330] 알루미녹산 중 Al : 메탈로센의 지르코늄 이온의 몰비는 1:1 내지 2000:1 mol/mol, 바람직하게는 10:1 내지 1000:1 mol/mol, 보다 바람직하게는 50:1 내지 600:1 mol/mol일 수 있다.

[0331] *촉매 시스템*

[0332] 전술한 메탈로센 착물은 촉매로서 전술한 적합한 조촉매 조합과 조합으로 사용된다.

[0333] 본 발명의 촉매 시스템은 지지된 형태로 사용된다. 사용되는 미립자 지지체 물질은 다공성 무기 지지체, 예컨대 실리카, 알루미나 또는 혼합된 옥사이드 예컨대 실리카-알루미나, 특히 실리카이다.

[0334] 실리카 지지체의 사용이 바람직하다. 당업자는 메탈로센 촉매를 지지하는데 요하는 절차를 알고 있다.

[0335] 특히 바람직하게는 지지체는 상기 지지체의 세공으로 착물이 로딩(loading)될 수 있도록 다공성 물질이고, 예컨대 WO 94/14856, WO 95/12622, WO 2006/097497 및 EP 1828266에 기재된 것과 유사한 방법을 사용한다.

[0336] 지지체, 예컨대 실리카 지지체의 평균 입자 크기는 전형적으로 10 내지 100 μm일 수 있다. 그러나, 지지체가 15 내지 80 μm, 바람직하게는 18 내지 50 μm의 평균 입자 크기를 갖는 경우에 특별한 장점들을 얻을 수 있음이 밝혀졌다.

[0337] 지지체, 예컨대 실리카 지지체의 평균 세공 크기는 10 내지 100 nm이고 세공 부피는 1 내지 3 mL/g일 수 있다.

[0338] 적합한 지지체 물질의 예는, 예를 들어 PQ 코포레이션(PQ Corporation)에 의해 제조 및 판매되는 ES757, 그레이스(Grace)에 의해 제조 및 판매되는 실로폴(Sylopol) 948 또는 AGC 시-테크 컴퍼니(AGC Si-Tech Co.)에 의해 제조되는 선스페라(SUNSPERA) DM-L-303 실리카이다.

[0339] 지지체는 최적의 실란올 기 함량에 도달하기 위해 촉매 제조에 사용하기 전에 임의적으로 하소될 수 있다. 상기 지지체의 사용은 당업계에서 통상적이다.

[0340] **촉매 시스템의 제조**

[0341] 본 발명에 따른 촉매 시스템을 제조하는 몇 가지 방법이 존재한다.

[0342] 하나의 양태에서, 본 발명에 따른 촉매 시스템의 제조는 하기 단계들을 포함한다:

[0343] (a) 지지체, 예컨대 실리카 지지체를 적합한 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔 중에서 알루미녹산 조촉매와 반응시킨 후, 임의적으로 건조시켜 알루미녹산 조촉매 처리된 지지체를 수득하는 단계;

[0344] (b) 화학식 (I)의 메탈로센 착물을 적합한 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔 중에서 알루미녹산 조촉매와 반응시키는 단계;

[0345] (c) 보레이트 조촉매를 상기 단계 (b)에서 수득된 용액에 첨가하여 화학식 (I)의 메탈로센 착물, 보레이트 조촉

매 및 알루미녹산 조촉매의 용액을 수득하는 단계(여기서, 붕소/지르코늄의 공급량의 몰비가 0.1:1 내지 10:1에 도달하는 양으로 상기 보레이트 조촉매가 첨가됨);

[0346] (d) 상기 단계 (c)에서 수득된 용액을 상기 단계 (a)에서 수득된 알루미녹산 조촉매 처리된 지지체에 첨가하는 단계(여기서, 상기 단계 (a)에서 첨가되는 알루미녹산 조촉매의 양은 알루미녹산 조촉매의 총량의 75.0 내지 97.0 중량%이고, 상기 단계 (b)에서 첨가되는 알루미녹산 조촉매의 양이 알루미녹산 조촉매의 총량의 3.0 내지 25.0 중량%임); 및

[0347] (e) 상기 수득된 지지된 촉매 시스템을 건조시키는 단계.

[0348] **중합**

[0349] 추가 양상에서, 본 발명은 상기 정의된 특정한 촉매 시스템을 사용한 프로필렌 동종중합체, 프로필렌 랜덤 공중합체 또는 헤테로상 프로필렌 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0350] 프로필렌 동종중합체 및 프로필렌 랜덤 공중합체의 제조 방법은 예컨대 벌크로 예컨대 고리형(loop) 반응기에서 1개 단계 중합 방법일 수 있다. 프로필렌 동종중합체, 프로필렌 랜덤 공중합체 또는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 다단계 중합 방법으로 추가로 제조될 수 있다. 바람직하게는, 특히 헤테로상 프로필렌 공중합체의 경우, 상기 방법은 기체 상 중합 단계를 포함하는 다단계 중합 방법이다.

[0351] 본 발명의 방법의 중합은 바람직하게는 하나 이상, 또는 2개 이상, 예컨대 2, 3 또는 4개의 액체 슬러리 반응기에서 수행될 수 있고, 상기 하나 이상의 반응기 중 중합 반응기는 기체 상 반응기이다. 또한, 상기 방법은 예비중합 단계를 포함할 수 있다. 이러한 예비중합 단계는 중합체 합성에 통상적으로 사용되는 통상적인 단계이다.

[0352] 하나의 양태에서, 프로필렌 동종중합체 또는 프로필렌 랜덤 공중합체의 제조를 위한 중합 방법은 예비중합 반응기와 조합된 하나의 액체 슬러리 반응기를 사용한다.

[0353] 또다른 양태에서, 특히 헤테로상 프로필렌 공중합체 및 프로필렌 랜덤 공중합체의 제조를 위해, 본 발명의 방법은 바람직하게는 2 또는 3개의 주 반응기를 사용하되, 하나 이상의 반응기는 기체 상 반응기이다. 이상적으로는, 본 발명의 다단계 방법은 액체 슬러리에서 가동되는 제1 반응기 및 기체 상 반응기인 제2 및 임의적인 제3 반응기를 포함한다. 또한, 상기 방법은 예비중합 단계를 이용할 수 있다. 액체 슬러리 반응은 고리형 반응기에서 수행될 수 있다.

[0354] 본 발명의 촉매 시스템을 사용한 방법은 이상적으로는 프로필렌 동종중합체, 프로필렌 랜덤 공중합체 또는 헤테로상 프로필렌 공중합체의 제조에 적합하고, 하기 더 자세히 정의될 것이다. 헤테로상 프로필렌 공중합체에서, 동종중합체 또는 랜덤 공중합체 매트릭스(M)는 공중합체성 무정형 분획, 즉 무정형 프로필렌-에틸렌 공중합체(A)와 조합되어 본 발명의 헤테로상 공중합체가 생성된다.

[0355] 본 발명에 따라, 무정형 프로필렌-에틸렌 공중합체(A)는 기체 상 반응기에서 생성된다. 본 발명의 목적에 있어서, 무정형 프로필렌-에틸렌 공중합체(A)는 에틸렌-프로필렌 고무 또는 EPR로도 지칭된다.

[0356] 2개의 기체 상 반응기가 사용되는 경우, 제1 기체 상 반응기가 동종중합체 또는 공중합체 성분, 이상적으로는 동종중합체 성분을 제조할 수 있고, 이에 의해 이러한 제1 기체 상 반응기로부터 상기 중합체 성분은 중합체의 매트릭스(M)의 일부를 생성한다.

[0357] 액체 슬러리 및 기체 상 공중합 반응의 경우, 사용되는 반응 온도는 일반적으로 60 내지 115℃(예컨대 70 내지 90℃)일 것이고, 반응기 압력은 일반적으로 기체 상 반응에 대해 10 내지 25 bar이고, 액체 슬러리 중합은 더 높은 압력, 예컨대 30 내지 60 bar로 가동된다. 체류 시간은 일반적으로 0.25 내지 8시간(예컨대 0.5 내지 4시간)일 것이다. 사용되는 기체는 임의적으로 비-반응성 기체, 예컨대 질소 또는 프로판과의 혼합물로서의 단량체일 것이다. 중합이 60℃ 이상의 온도에서 수행됨은 본 발명의 특정한 특징이다. 본 발명의 목적에 있어서, 액체 단량체의 슬러리 중합은 벌크 단계로도 지칭된다.

[0358] 일반적으로, 사용되는 촉매의 양은 촉매의 성질, 반응기 유형 및 조건, 및 중합체 생성물에 목적하는 특성에 종속될 것이다. 당업자에게 주지되어 있는 바와 같이, 수소가 중합체의 분자량을 제어하는데 사용될 수 있다.

[0359] 다양한 반응기 사이의 제조 분할은 다양할 수 있다. 2개의 반응기가 사용될 때, 분할은 벌크:기체 상으로 일반적으로 30 내지 70 중량% : 70 내지 30 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량% : 60 내지 40 중량%이다. 3개의 반응기가 사용되는 경우, 각각의 반응기가 20 중량% 이상, 예컨대 25 중량% 이상의 중합체를 생성함이 바람직하다. 기체 상 반응기에서 생성되는 중합체의 총량은 바람직하게는 벌크 단계에서 생성되는 양을 초과하여야

한다. 값은 벌크에서 30 내지 45% 및 기체 상 반응기에서 70 내지 55 중량%일 수 있다.

[0360] 본 발명의 메탈로센 촉매 시스템은 탁월한 촉매 활성 및 우수한 공단량체 반응을 보유한다.

[0361] 또한, 상기 촉매 시스템은 평균 분자량 $M_w$의 중합체를 제공할 수 있다.

[0362] 또한, 본 발명의 촉매 시스템, 특히 MAO 및 보레이트 조촉매를 함유하는 촉매 시스템은 특히 에틸렌에 의한 폴리프로필렌 공중합체의 제조에서 보레이트 조촉매가 없는 촉매 시스템에 비해 더 높은 생산성을 나타낸다. 놀랍게도, 이러한 효과는 첨가되는 에틸렌의 양에 따라 증가하고 하기 부등식(수학식 I)에 의해 표시될 수 있다:

[0363] [수학식 I]

[0364] $\Delta$생산성[$kg_{PP}/g_{촉매}$] > 10 x C2[중량%].

[0365] $\Delta$생산성은 엄밀하게 필적하는, 즉 동일한 조건하에 수행되는 프로필렌-에틸렌 공중합에서 단량체 공급물 중 소정 에틸렌 농도에서 메탈로센-MAO-보레이트 촉매의 생산성과 메탈로센-MAO 촉매의 생산성의 차이이다. C2 중량%는 중합체 중 에틸렌의 양이다.

[0366] 본 발명의 촉매 시스템이 헤테로상 PP/EPR 배합물의 제조에 사용되는 경우도 바람직하다. 이러한 반응기 배합물은 2개 단계(벌크의 동종폴리프로필렌(hPP) + 기체 상의 에틸렌-프로필렌 고무) 또는 3개 단계(벌크의 hPP + 기체 상의 hPP + 기체 상의 EPR)로 제조될 수 있다.

[0367] 따라서, 이러한 양상에서, 본 발명은 하기를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체의 제조 방법을 제시한다:

[0368] (I) 본원에 정의된 촉매 시스템의 존재하에 벌크로 프로필렌을 중합하여 폴리프로필렌 동종중합체 매트릭스를 생성하는 단계; 및

[0369] (II) 상기 매트릭스 및 상기 촉매 시스템의 존재하에, 기체 상으로, 프로필렌과 에틸렌을 중합하여 동종중합체 매트릭스 및 에틸렌 프로필렌 고무를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체, 및 무정형 프로필렌 공중합체(A)를 생성하는 단계.

[0370] 또다른 양상에서, 본 발명은 하기를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체의 제조 방법을 제시한다:

[0371] (I) 본원에 정의된 촉매 시스템의 존재하에 벌크로 프로필렌을 중합하여 폴리프로필렌 동종중합체를 생성하는 단계;

[0372] (II) 상기 동종중합체 및 상기 촉매 시스템의 존재하에, 기체 상으로 프로필렌을 중합하여 폴리프로필렌 동종중합체 매트릭스를 생성하는 단계; 및

[0373] (III) 상기 매트릭스 및 상기 촉매 시스템의 존재하에, 기체 상으로, 프로필렌과 에틸렌을 중합하여 동종중합체 매트릭스 및 에틸렌 프로필렌 고무(EPR)를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체 또는 무정형 프로필렌 공중합체(A)를 생성하는 단계.

[0374] **중합체**

[0375] 청구되는 촉매 시스템이 더 높은 생산성으로 프로필렌 랜덤 공중합체를 생성함을 가능하게 하는 것은 본 발명의 특징이다.

[0376] 본 발명의 촉매를 사용하여 제조된 랜덤 중합체의 $M_w$는 200,000 초과, 바람직하게는 220,000 이상, 예컨대 240,000 이상일 수 있다. 320,000 초과의 값도 성취된 바 있다. 단일 반응기에서 제조되는 공중합체의 $M_w/M_n$ 값은 일반적으로 낮고, 예컨대 4 미만, 예컨대 3.5 미만 또는 심지어 3.3 미만이다.

[0377] 본 발명의 촉매 시스템에 의해 제조되는 프로필렌 랜덤 공중합체는 공단량체의 양 및/또는 MFR 조절제로서 사용되는 수소의 사용 및 양에 따라 0.1 내지 100 g/10분의 $MFR_2$ 값을 갖도록 제조될 수 있다($MFR_2$는 ISO1133에 따라, 230℃/2.16 kg 로드(load)로 측정됨). 본 발명의 촉매의 매우 높은 분자량 능력에 기인하여, 공중합체의 $MFR_2$, $M_w$ 및 $M_w/M_n$ 값은 다수의 반응기를 사용함으로써 필요에 따라 넓어질 수 있고, 여기서 온도, 압력 및 $H_2$ 농도는 공정 윈도우(window) 내에서 달라질 수 있다.

[0378] 청구되는 촉매 시스템이 고 분자량을 갖는 고무 상을 갖는 헤테로상 공중합체를 생성함을 가능하게 하는 것은

본 발명의 추가적인 특징이다.

[0379] 따라서, 또다른 양상에서, 본 발명은 매트릭스 폴리프로필렌 동종중합체 및 무정형 프로필렌 공중합체(A), 또는 상기 매트릭스(M) 중 분산된 에틸렌-프로필렌 고무를 포함하는 헤테로상 프로필렌 공중합체의 생성을 위한 본원에 상기에 정의된 촉매 시스템의 올레핀 중합에서의 용도를 제시하고,

[0380] 여기서, 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체는

[0381] (a1) 30.0 내지 85.0 중량%의 결정질 분획(CF); 및

[0382] (a2) 15.0 내지 80.0 중량%의 에틸렌 함량 및 2.0 내지 5.0 dl/g의 고유 점도(데칼린 중 135℃에서)를 갖는 15.0 내지 70.0 중량%의 가용물 분획(SF)

[0383] 을 특징으로 하고, 상기 결정질 분획(CF) 및 가용물 분획(SF)은 1,2,4-트라이클로로벤젠 중 40℃에서 측정된다.

[0384] 이러한 헤테로상 프로필렌 공중합체(HECOs)는 반결정질 중합체 매트릭스(M)(프로필렌 동종중합체(hPP) 또는 반결정질 랜덤 프로필렌-에틸렌 또는 프로필렌-부텐 공중합체(rPP), 또는 상기 2개의 조합임)를 포함하고, 여기서 대체로 무정형 공중합체(A), 예컨대 프로필렌-에틸렌 공중합체(EP)는 분산된다(고무 상 또는 EPR).

[0385] 따라서, 폴리프로필렌 매트릭스(M)는 매트릭스의 일부가 아닌 (미세) 분산된 포함물을 함유하고, 상기 포함물은 무정형 공중합체(A)를 함유한다.

[0386] 본원에 사용된 용어 "헤테로상 폴리프로필렌 공중합체"는 하기 더 자세히 정의된 매트릭스 수지(폴리프로필렌 동종중합체 또는 프로필렌 공중합체임) 및 상기 매트릭스 수지 중 분산된 주로 무정형인 공중합체(A)로 이루어진 공중합체이다.

[0387] 본 발명에서, 용어 "매트릭스"는 통상적으로 인식되는 의미로 이해되는데, 즉 이는 단리된 또는 개별 입자, 예컨대 고무 입자가 분산될 수 있는 연속 상(본 발명의 연속 중합체 상)을 지칭한다. 프로필렌 중합체는 매트릭스로서 작용할 수 있는 연속 상을 형성하도록 하는 양으로 존재한다.

[0388] 또한 용어 "무정형 공중합체", "분산된 상", "주로 무정형인 공중합체" 및 "고무 상"은 동일한 것을 나타내는데, 즉 본 발명에서 상호간 대체가능하다. 무정형은 (자일렌 추출에 의한 매트릭스로부터 추출된 후) 순수한 성분으로서 DSC에 의해 분석될 때 공중합체가 20 J/g 미만의 융합열을 가짐을 의미한다.

[0389] *매트릭스(M):*

[0390] 특정 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체의 매트릭스(M)는 프로필렌 동종중합체, 또는 반결정질 프로필렌-에틸렌 또는 프로필렌-부텐 공중합체, 또는 상기 2개의 조합이다. 용어 "반결정질"은 공중합체가 잘-한정된 융점 및 50 J/g 초과의 융합열을 가짐을 지시한다.

[0391] 본 발명에서 사용되는 표현 "공중합체"는 실질적, 즉 97.0 중량% 이상, 바람직하게는 98.0 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.0 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 99.8 중량% 이상의 프로필렌 단위로 이루어진 폴리프로필렌에 관한 것이다. 바람직한 양태에서, 프로필렌 동종중합체에서 프로필렌 단위만이 검출가능하다.

[0392] 하나의 양태에서, 매트릭스(M)는 상기 또는 하기 정의된 프로필렌의 동종중합체를 포함하고, 바람직하게는 상기 또는 하기 정의된 프로필렌의 동종중합체로 이루어진다.

[0393] 폴리프로필렌 동종중합체는 단일 폴리프로필렌 동종중합체 분획(= 1정점성)을 포함하거나 이로 이루어질 수 있지만, 상이한 폴리프로필렌 동종중합체 분획을 포함할 수도 있다.

[0394] 폴리프로필렌 동종중합체가 상이한 분획을 포함하는 경우, 폴리프로필렌 동종중합체는 2정점성 또는 다정점성인 것으로 이해된다.

[0395] 상기 분획은 상이한 평균 분자량 또는 상이한 분자량 분포를 가질 수 있다.

[0396] 분자량 또는 분자량 분포에 있어서, 폴리프로필렌 동종중합체가 2정점성 또는 다정점성일 수 있음이 바람직하다.

[0397] 평균 분자량 및/또는 분자량 분포에 있어서, 폴리프로필렌 동종중합체가 1정점성일 수 있음도 바람직하다.

[0398] 따라서, 본 발명의 하나의 양태에서, 매트릭스(M)는 1정점성이고, 또다른 양태에서 매트릭스(M)는 2정점성이고 2개의 프로필렌 동종중합체 분획 hPP-1 및 hPP-2로 이루어진다.

[0399] 추가 양태에서, 매트릭스(M)는 2정점성이고 하나의 동종중합체 분획 및 하나의 반결정질 공중합체 분획으로 이루어진다.

[0400] *무정형 프로필렌 공중합체(A):*

[0401] 특정한 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체의 제2 성분은 프로필렌 공중합체(A)이고, 이는 프로필렌과 에틸렌의 무정형 공중합체이다.

[0402] 따라서, 제2 성분은 상기 매트릭스(M) 중 분산된(즉 분산된 상) 탄성체성(elastomeric) 공중합체이다.

[0403] 상기 언급한 용어 "무정형 (프로필렌-에틸렌) 공중합체", "분산된 상" 및 "고무 상"은 동일한 것을 나타내는데, 즉 본 발명에 있어서 상호간 대체가능하다. 무정형 프로필렌-에틸렌 공중합체(A)는 실온에서 자일렌에 완전 가용성이다.

[0404] 프로필렌 중합체 매트릭스와 같이, 분산된 상은 1정점성 또는 다정점성, 예컨대 2정점성일 수 있다.

[0405] 하나의 양태에서, 분산된 상은 1정점성일 수 있다. 보다 특히, 분산된 상은 고유 점도 및/또는 공단량체 분포에 대해 바람직하게는 1정점성이다.

[0406] 1정점성 및 다정점성, 예컨대 2정점성의 정의에 관하여는, 상기 정의를 참조로 한다.

[0407] 바람직하게는, 1정점성 분산된 상이 하나의 반응 단계에서 제조되고, 보다 바람직하게는 기체 상 반응기에서는 하나의 프로필렌-에틸렌 공중합체 분획을 포함하거나 이로 이루어진다.

[0408] *최종 헤테로상 프로필렌 공중합체*

[0409] 전술한 본 발명에 따른 헤테로상 프로필렌 공중합체는 순차적 중합에 의해 제조되고, 여기서, 하나 이상의 단계에서, 프로필렌 동종중합체 매트릭스가 생성되고, 후속 단계에서, 무정형 프로필렌-에틸렌 공중합체(A)가 프로필렌필렌 동종중합체의 존재하에 생성된다.

[0410] 헤테로상 프로필렌 공중합체의 매트릭스 상 및 무정형 상을 특성규명하기 위한 몇몇 방법이 공지되어 있다.

[0411] 하나의 방법은 자일렌 냉 가용물(XCS) 분획의 추출, 따라서 자일렌 냉 비가용물(XCI) 분획으로부터 자일렌 냉 가용물(XCS) 분획을 분리하는 것이다. 헤테로상 프로필렌 공중합체의 자일렌 냉 가용물(XCS) 분획이 무정형 상에 크게 상응하는 것으로 공지되어 있다. 그러나, 이는 적은 부의 매트릭스 상을 예컨대 약 1.0 중량%로 함유할 수 있다. 자일렌 추출은 고도로 결정질인 매트릭스 상, 예컨대 프로필렌 동종중합체 매트릭스 상을 갖는 헤테로상 폴리프로필렌 조성물에 특히 적합하다.

[0412] 헤테로상 프로필렌 공중합체는 15.0 내지 70.0 중량%, 바람직하게는 20.0 내지 60.0 중량%의 총 자일렌 가용물(XCS) 분획(ISO 16152에 따라 25℃에서 측정됨)을 가진다.

[0413] 또다른 방법은 용매로서 1,2,4-트라이클로로벤젠(TCB)을 사용하는 크리스텍스 QC(CRYSTEX QC) 방법에 의한 결정질 분획과 가용물 분획의 분리이다. 상기 방법은 측정 방법 부분에 후술되어 있다. 상기 방법에서, 결정질 분획(CF) 및 가용물 분획(SF)은 서로 분리된다. 결정질 분획(CF)은 매트릭스 상에 크게 상응하고, 단지 적은 부의 탄성체성 상을 함유하고, 가용물 분획(SF)은 탄성체성 상에 크게 상응하고 단지 적은 부의 매트릭스 상을 함유한다.

[0414] 자일렌 및 1,2,4-트라이클로로벤젠에 의한 추출을 사용한 분리 방법에서의 차이에 기인하여, 한편으로 XCS/XCI 분획 및 다른 한편으로 가용물/결정질(SF/CF) 분획의 특성은 완전히 동일하지는 않지만 유사하다.

[0415] 상기 지시된 바와 같이, 본 발명에 따른 헤테로상 프로필렌 공중합체는 1,2,4-트라이클로로벤젠 중 40℃에서 측정된 헤테로상 프로필렌 공중합체의 총 중량을 기준으로 15.0 내지 70.0 중량%의 가용물 분획(SF)을 특징으로 하고, 가용물 분획(SF)은 15.0 내지 80.0 중량%의 에틸렌 함량 C2(SF) 및 2.0 내지 5.0 dl/g의 고유 점도를 가진다.

[0416] 바람직하게는, 헤테로상 프로필렌 공중합체의 가용물 분획(SF)의 양은 20.0 중량% 내지 50.0중량%이다.

[0417] 바람직하게는, 가용물 분획(SF)은 18.0 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 20.0 내지 50 중량%의 에틸렌 함량 C2(SF)를 가진다.

[0418] 바람직하게는, 가용물 분획(SF)은 2.0 내지 4.0 dl/g의 고유 점도를 가진다.

[0419] 헤테로상 폴리프로필렌 조성물은 바람직하게는 0.2 내지 100 g/10분, 보다 바람직하게는 1 내지 40 g/10분의 용융 유속 $MFR_2$를 가진다.

[0420] 본 발명에 따른 프로필렌필렌 동종중합체, 프로필렌필렌 랜덤 공중합체 또는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 통상적인 첨가제를 포함할 수 있고, 이는 최종 적용의 필요사항을 기반으로 선택되고 당업계에 주지되어 있다.

[0421] 본 발명의 촉매에 의해 제조된 프로필렌필렌 동종중합체, 프로필렌필렌 랜덤 공중합체 또는 헤테로상 프로필렌 공중합체는 모든 종류의 마감(end) 물품, 예컨대 파이프, 필름(주조된, 취입된 또는 BOPP 필름), 섬유, 성형된 물품(예컨대 사출 성형된, 취입 성형된 또는 회전 성형된 물품), 및 압출 코팅 등에 유용하다.

[0422] 이후로, 본 발명은 하기 비제한적인 실시예 및 도면을 참조로 하여 설명될 것이다.

## 도면의 간단한 설명

[0423] 도 1의 A는 크리스텍스 QC 계기의 계략도를 도시한 것이다. 도 1의 B는 TREF 컬럼(불활성 물질, 예컨대 유리 비드(bead)로 충전된 컬럼)에서 예시적인 에틸렌-프로필렌 공중합체 샘플 및 수득된 가용물 및 결정질 분획의 용리 다이어그램을 도시한 것이다.

도 2는 예컨대 본원에서의 IV 분획의 XCS 대 기체 상에서의 생산성을 도시한 것이다.

도 3은 예컨대 본 발명의 실시예에 대한 XCS 분획의 에틸렌 함량 대 XCS 분획의 IV를 도시한 것이다.

도 4는 예컨대 본 발명의 실시예에 대한 XCS 분획의 에틸렌 함량 대 XCS 분획의 IV를 도시한 것이다.

도 5는 예컨대 본 발명의 실시예에 대한 중합체의 에틸렌 함량 대 생산성을 도시한 것이다.

도 6은 예컨대 본 발명의 실시예에 대한 중합체의 에틸렌 함량 대 Δ생산성을 도시한 것이다.

도 7은 예컨대 본 발명의 실시예에 대한 중합체의 에틸렌 함량 대 MFR을 도시한 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0424] **측정 방법**

[0425] ***(a) 용융 유속(MFR)***

[0426] 용융 유속은 폴리프로필렌에 대해 (230℃, 2.16 kg 로드로) ISO 1133 15에 따라 $MFR_2$로서 측정된다. MFR은 중합체의 유동성, 및 이에 따른 가공성의 지표이고, 중합체 $M_w$의 척도이기도 하다. 용융 유속이 높을수록, 중합체, 및 이에 따른 이의 분자량의 점도가 더 낮다.

[0427] ***(b) 수 평균 분자량($M_n$), 중량 평균 분자량($M_w$) 및 다분산도($M_w/M_n$)***

[0428] 분자량 평균($M_z$, $M_w$ 및 $M_n$), 분자량 분포(MWD) 및 이의 너비(다분산도 지수, PDI= $M_w/M_n$에 의해 설명됨)(여기서 $M_n$은 수 평균 분자량이고, $M_w$는 중량 평균 분자량임)는 하기 수학식 (1), (2) 및 (3)을 사용하여 ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 및 ASTM D 6474-12에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된다:

[0429]
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{N} A_i}{\sum_{i=1}^{N} (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{N} (A_i x\, M_i)}{\sum_{i=1}^{N} A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{N} (A_i\, x\, M_i^2)}{\sum_{i=1}^{N} (A_i x M_i)} \quad (3)$$

[0430] 일정한 용리 부피 간격 $\Delta V_i$의 경우, $A_i$는 크로마토그래피 피크 슬라이스(peak slice) 면적이고, $M_i$는 폴리올레핀 분자량($M_w$)이고, 각각 용리 부피 $V_i$와 연관되고, N은 적분 한계치 사이의 크로마토그램으로부터 수득된 데이터 점의 개수이다.

[0431] 적외선(IR) 검출기(폴리머차(PolymerChar)(스페인 발렌시아)로부터의 IR4 또는 IR5)가 장착되고, 3 x 애질런트-PL겔 올렉시스(Agilent-PLgel Olexis) 및 1 x 애질런트-PL겔 올렉시스 가드(Guard) 컬럼이 장착된 고온 GPC 계기를 사용하였다. 용매 및 이동상으로서 250 mg/L의 2,6-다이 tert-부틸-4-메틸-페놀로 안정화된 1,2,4-트라이클로로벤젠(TCB)을 사용하였다. 크로마토그래피 시스템을 160℃에서 1 mL/분의 일정 유속으로 가동하였다. 200 μL의 샘플 용액을 분석마다 주입하였다. 데이터 수집은 애질런트 시러스(Agilent Cirrus) 소프트웨어 버전 3.3 또는 폴리머차 GP 제어 소프트웨어를 사용하여 수행하였다.

[0432] 컬럼 세트는 19개의 좁은 MWD 폴리스티렌(PS) 표준 0.5 kg/mol 내지 11.500 kg/mol에 의한 통용 보정을 사용하여 (ISO 16014-2:2003에 따라) 보정하였다. PS 표준을 실온에서 몇시간에 걸쳐 용해시켰다. 폴리스티렌 피크 분자량의 폴리올레핀 분자량으로의 전환은 마크 하윙크(Mark Houwink) 등식 및 하기 마크 하윙크 상수를 사용하여 성취하였다:

[0433] $K_{PS} = 19 \times 10^{-3}$ mL/g, $\alpha_{PS} = 0.655$

[0434] $K_{PE} = 39 \times 10^{-3}$ mL/g, $\alpha_{PE} = 0.725$

[0435] $K_{PP} = 19 \times 10^{-3}$ mL/g, $\alpha_{PP} = 0.725$

[0436] 3차 다항식 핏(fit)을 사용하여 보정 데이터를 피팅하였다.

[0437] 모든 샘플은 0.5 내지 1 mg/mL의 농도로 제조되었고, 연속적인 온화환 진탕하에 160℃에서 PP에 대해 2.5시간 동안, PE에 대해 3시간 동안 용해되었다.

[0438] ***(c) DSC 분석, 피크 용융 온도($T_m$), 용융열($H_m$), 및 피크 결정화 온도($T_c$)***

[0439] DSC 분석은 메틀러 TA(Mettler TA) 계기 Q2000 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 5 내지 7 mg 샘플에서 측정하였다. DSC를 ISO 11357/파트(part) 3/방법 C2에 따라 가열/냉각/가열 사이클로 -30 내지 +225℃에서 10℃/분의 스캔 속도로 수행하였다. 결정화 온도($T_c$)는 냉각 단계로부터 측정하고, 피크 용융 온도($T_m$) 및 용융열($H_m$)은 제2 가열 단계로부터 측정하였다.

[0440] ***(d) 고유 점도***

[0441] 고유 점도(IV)는 (데칼린 중 135℃에서) 1999년 10월의 DIN ISO 1628/1에 따라 측정하였다.

[0442] ***(e) 자일렌 냉 가용물 분획***

[0443] 자일렌 냉 가용물(XCS, 중량%)은 25℃에서 ISO 16152; 2005에 따라 측정하였다.

[0444] ***(f) Al 및 Zr 측정(ICP-방법)***

[0445] 촉매의 원소 분석은 드라이 아이스로 냉각하여 질량물(M)의 고체 샘플을 취함으로써 수행하였다. 샘플을 기지의 부피(V)까지 질산($HNO_3$, 65%, 5%의 V) 및 새로 탈이온된 물(탈이온수, DI)(5%의 V)에 용해시킴으로써 희석하였다. 이어서, 용액을 불화수소산(HF, 40%, 3%의 V)에 첨가하고, 최종 부피 V까지 탈이온수에 의해 희석하고 2시간 동안 방치하여 안정화시켰다.

[0446] 분석은 써모 엘레멘탈 iCAP 6300 인덕티블리 커플드 플라즈마 - 옵티컬 이미션 스펙트로미터(Thermo Elemental iCAP 6300 Inductively Coupled Plasma - Optical Emmision Spectrometer, ICP-OES)(미처리물(blank)(탈이온수 중 5% $HNO_3$, 3% HF 용액), 및 탈이온 수 중 5% $HNO_3$, 3% HF 용액 중 0.5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm 및 300 ppm의 Al, 및 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm 및 100 ppm의 Hf 및 Zr의 6개의 표준을 사용하여 보정됨)를 사용하여 실온에서 수행하였다.

[0447] 분석 직전, 미처리물 및 100 ppm Al, 50 ppm Hf, Zr 표준을 사용하여 보정을 재기울기화(resloping)하고, 품질 대조군 샘플(탈이온수 중 5% $HNO_3$, 3% HF 용액 중 20 ppm Al, 5 ppm Hf, Zr)을 수행하여 재기울기화를 확인하였

다. QC 샘플도 매 5번째 샘플 후마다, 및 계획된 분석 세트의 종료시에 수행하였다.

[0448] 하프늄의 함량을 282.022 nm 및 339.980 nm 라인을 사용하여 모니터링하고 지르코늄의 함량은 339.198 nm 라인을 사용하여 모니터링하였다. 알루미늄의 함량은 167.079 nm 라인을 통해 모니터링하였는데, 이때 ICP 샘플 중 Al 농도는 0 내지10 ppm(100 ppm으로만 보정됨)이었고, 396.152 nm 라인을 통한 Al 농도는 10 ppm 초과였다.

[0449] 보고되는 값은 동일 샘플로부터 취한 3개의 연속적인 분취의 평균이고 샘플의 원래 질량 및 희석 부피를 소프트웨어에 입력함으로써 원래 촉매에 대해 역관련된다.

[0450] ***(g) 크리텍스 분석***

[0451] 결정질 및 가용물 분획 방법

[0452] 폴리프로필렌(PP) 조성물의 결정질 분획(CF) 및 가용물 분획(SF) 및 각각의 분획의 공단량체 함량 및 고유 점도를 크리텍스 QC(폴리머차(스페인 발렌시아))에 의해 분석하였다.

[0453] 크리텍스 QC 계기의 계략도는 도 1의 A에 도시되어 있다. 결정질 분획 및 무정형 분획을 160℃에서의 용해, 40℃에서의 결정화 및 160℃에서 1,2,4-트라이클로로벤젠(1,2,4-TCB) 중 재용해의 온도 사이클을 통해 분리하였다(도 1의 B에 도시됨). 에틸렌 함량(C2)의 SF 및 CF의 정량분석은 적외선 검출기(IR4), 및 고유 점도(IV)의 측정에 사용되는 온라인 2-모세관 점도계에 의해 성취하였다.

[0454] IR4 검출기는 에틸렌-프로필렌 공중합체 중 에틸렌 농도 및 함량의 측정을 위해 2개의 상이한 대역($CH_3$ 및 $CH_2$)에서 IR 흡수를 검출하는 검출기이다. IR4 검출기를 보정에 사용되는 EP 공중합체에 각각 사용하기 위해 2 중량% 내지 69 중량%(13C-NMR에 의해 측정됨)의 기지의 에틸렌 함량 및 2 내지 13 mg/mL의 다양한 농도를 갖는 8개의 EP 공중합체의 시리즈에 의해 보정하였다.

[0455] 가용물 분획(SF) 및 결정질 분획(CF)의 양을 ISO 16152에 따른 표준 중량측정 방법에 따라 측정된 "자일렌 냉 가용물"(XCS) 양 및 각각의 자일렌 냉 비가용물(XCI) 분획에 대한 XCS 보정을 통해 상관관계화하였다. XCS 보정은 2 내지 31 중량%의 XCS 함량을 갖는 다양한 EP 공중합체를 시험함으로써 성취하였다.

[0456] 모 EP 공중합체 및 이의 가용물 및 결정질 분획의 고유 점도(IV)를 온라인 2-모세관 점도계를 사용하여 측정하고 ISO 1628에 따라 데칼린 중 표준 방법에 의해 측정된 상응하는 IV에 대해 상관관계화하였다. 보정은 2 내지 4 dL/g의 IV를 갖는 다양한 EP 및 PP 중합체에 의해 성취하였다.

[0457] 분석되는 PP 조성물의 샘플을 10 내지 20 mg/mL의 농도에서 칭량하였다. 항산화제로서 250 mg/L의 2,6-tert-부틸-4-메틸-페놀(BHT)을 함유하는 1,2,4-TCB로 바이알을 자동으로 채운 후, 완전 용해가 성취될 때까지 샘플을 160℃에서 800 rpm의 일정한 교반으로 통상적으로 60분 동안 용해시켰다.

[0458] 도 1의 A 및 B에 도시된 바와 같이, 샘플 용액의 한정된 부피를 샘플의 결정화 및 결정질 부분으로부터 가용물 분획의 분리가 일어나는 불활성 지지체로 채운 컬럼에 주입하였다. 상기 과정을 2회 반복하였다. 제1 주입 동안, 전체 샘플을 고온에서 측정하여 PP 조성물의 IV[dL/g] 및 PP 조성물의 C2[중량%]를 결정하였다. 제2 주입 동안, 결정화 사이클에 의한 가용물 분획(저온에서) 및 결정질 분획(고온에서)을 측정하였다(중량% SF, 중량% C2, IV).

[0459] EP는 에틸렌 프로필렌 공중합체를 의미한다.

[0460] PP는 폴리프로필렌을 의미한다.

[0461] 도 1의 A는 크리텍스 QC 계기의 계략도를 도시한 것이다.

[0462] 도 1의 B는 TREF 컬럼(불활성 물질, 예컨대 유리 비드로 채운 컬럼)에서 예시적인 에틸렌-프로필렌 공중합체 샘플 및 수득된 가용물 및 결정질 분획의 용리 다이어그램을 도시한 것이다(문헌[Del Hierro, P.; Ortin, A.; Monrabal, B.; 'Soluble Fraction Analysis in Polypropylene, The Column Advanstar Publications, February 2014. Pages 18-23] 참고).

[0463] ***(h) NMR 분광학에 의한 미세구조의 정량분석***

[0464] 정량적 핵자기 공명(NMR) 분광학을 추가로 사용하여 중합체의 공단량체 함량 및 공단량체 서열 분포를 정량분석하였다. 정량적 $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR 스펙트럼을 $^{1}H$ 및 $^{13}C$ 각각에 대해 400.15 및 100.62 MHz로 가동되는 브루커 어밴스(Bruker Advance) III 400 NMR 분광계를 사용하여 용액-상태에서 기록하였다. 모든 스펙트럼을 모든 공기 역학

에 대해 질소 기체를 사용하여 125℃에서 $^{13}C$ 최적화된 10 mm 연장된 온도 프로브헤드(probehead)를 사용하여 기록하였다. 대략 200 mg의 물질을 3 mL의 *1,2*-테트라클로로에탄-$d_2$(TCE-$d_2$)에 크로뮴(III)-아세틸아세토네이트($Cr(acac)_3$)와 함께 용해시켜 용매 중 휴지제(relaxation agent)의 65 mM 용액을 생성하였다(문헌[Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475]). 균질한 용액을 확보하기 위해, 가열 블록에서 초기 샘플을 제조한 후, NMR 관을 회전식 오븐에서 1시간 이상 동안 추가로 가열하였다. 자석 내로 삽입 후, 관을 10 Hz로 회전시켰다. 상기 설정은 본질적으로 고 해상력에 대해 선택된 것이고 정확한 에틸렌 함량 정량 분석에 정량적으로 필요하였다. 최적화된 팁 각도(tip angle), 1초 재사이클 지연 및 2-레벨 WALTZ16 탈커플링 방법을 사용하여, 표준 단일-펄스 여기를 NOE 없이 사용하였다(문헌[Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225]; 및 [Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128]). 스펙트럼당 총 6144(6k) 전이체를 얻었다.

[0465] 정량적 $^{13}C\{^1H\}$ NMR 스펙트럼을 처리하고 적분하고 관련된 정량 특성을 자사 전용 컴퓨터 프로그램을 사용하여 적분값으로부터 결정하였다. 모든 화학적 이동은 용매의 화학적 이동을 사용한 30.00 ppm에서의 에틸렌 블록(EEE)의 중심 메틸렌 기를 간접적으로 참조하였다. 상기 접근법은 상기 구조적 단위가 존재하지 않는 경우에도 필적하는 참조를 허용하였다. 에틸렌의 혼입에 상응하는 특징적 신호를 관찰하였다(문헌[Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950]).

[0466] 2,1-에리트로 영역 결점에 상응하는 특징적 신호가 관찰되어(문헌[L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253], 문헌[Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950], 및 [W-J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157]에 기재됨), 결정된 특성에 대한 영역 결점의 효과에 대한 보정이 필요하였다. 다른 유형의 영역 결점에 상응하는 특징적 신호는 관찰되지 않았다.

[0467] 공단량체 분획을 문헌[Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157]의 방법을 사용하여, $^{13}C\{^1H\}$ 스펙트럼에서 전체 스펙트럼 영역에 걸친 다중 신호의 적분을 통해 정량분석하였다. 상기 방법은 필요시 영역 결함의 존재를 설명하는 이의 강력한 성질 및 능력에 대해 선택된 것이었다. 적분 영역을 약간 조정하여 대상이 된 공단량체 함량의 전체 범위에 걸친 적용성을 증가시켰다.

[0468] PPPEP 서열에서 단리된 에틸렌만이 관찰되는 시스템의 경우, 상기 문헌[Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157]의 방법을 변형하여 존재하지 않는 것으로 공지된 위치의 0이 아닌 적분값의 영향을 감소시켰다. 상기 접근법은 상기 시스템에 대한 에틸렌 함량의 과대평가를 감소시켰고, 절대 에틸렌 함량을 측정하는데 사용되는 위치의 개수를 하기와 같이 감소시킴으로써 성취하였다:

[0469] $E = 0.5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$.

[0470] 위치의 상기 세트의 사용을 통해, 상응하는 적분 공식은 왕(Wang) 등의 문헌(문헌[Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157])에 사용된 동일한 표기를 사용하여 하기와 같이 도출된다:

[0471] $E = 0.5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D))$.

[0472] 절대 프로필렌 함량에 사용된 공식은 변형하지 않았다.

[0473] mol% 공단량체 혼입을 하기와 같이 몰 분획으로부터 계산하였다:

[0474] E [mol%] = 100 * fE.

[0475] 중량% 공단량체 혼입을 하기와 같이 몰 분획으로부터 계산하였다:

[0476] E [중량%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1-fE) * 42.08)).

[0477] **IR 분광학에 의한 공단량체 함량**

[0478] 정량적 적외선(IR) 분광학을 사용하여 원래 방법에 대한 보정을 통해 공중합체의 에틸렌 함량을 정량분석하였다.

[0479] 정량적 $^{13}C$ 용액-상태 NMR 분광학에 의해 측정된 공지된 에틸렌 함량의 사내 비시판용 보정 표준의 세트의 사용을 통해 보정을 용이하게 하였다. 보정 절차를 문헌에 잘 문서화된 통상적인 방식으로 수행하였다. 보정 세트는

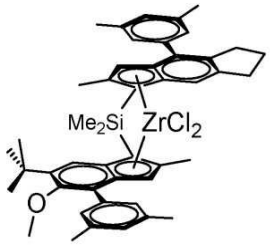
다양한 조건하에 소규모(pilot) 또는 완전 규모로 제조된 0.2 내지 75.0 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 38개의 보정 표준으로 구성되었다. 보정 세트를 선택하여 최종 정량적 IR 분광학 방법에 의해 대상이 되는 전형적인 다양한 공중합체를 반영하였다.

[0480] 정량적 IR 스펙트럼을 브루커 버텍스(Bruker Vertex) 70 FTIR 분광계를 사용하여 고체-상태에서 기록하였다. 스펙트럼을 180 내지 210℃ 및 4 내지 6 mPa에서 압축 성형에 의해 제조된 300 μm 두께의 25 x 25 mm 정사각형 필름에 기록하였다. 매우 높은 에틸렌 함량(50 mol% 초과)을 갖는 샘플의 경우, 100 μm 두께의 필름을 사용하였다. 500 내지 5000 $cm^{-1}$의 스펙트럼 범위, 6 mm의 틈, 2 $cm^{-1}$의 스펙트럼 해상력, 16개의 배경 스캔, 16개의 스펙트럼 스캔, 64의 인터페로그램 0 충전 인자(interferogram zero filling factor) 및 블랙만-해리스 3-원 아포디제이션(Blackmann-Harris 3-term apodisation)을 사용하여, 표준 투과 FTIR 분광학을 사용하였다.

[0481] 정량 분석은 $(CH_2)_{>2}$ 구조적 단위(적분 방법 G, 한계값 762 및 694 $cm^{-1}$)에 상응하는 730 및 720 $cm^{-1}$($A_Q$)에서의 $CH_2$ 라킹(rocking) 변형의 총 면적을 사용하여 수행하였다. 정량 대역을 CH 구조적 단위(적분 방법 G, 한계값 4650 및 4007 $cm^{-1}$)에 상응하는 4323 $cm^{-1}$($A_R$)에서의 CH 대역의 면적에 대해 정규화하였다. 이어서, 2차 보정 곡선(quadratic calibration curve)을 사용하여 정규화된 흡수($A_Q/A_R$)로부터 중량% 단위로 에틸렌 함량을 예측하였다. 정규화된 흡수 및 원래 공단량체 함량의 최소 제곱법(ordinary least squares, OLS) 회귀에 의해 앞서 구축된 보정 곡선을 상기 보정 세트에서 측정하였다.

[0482] 이후로 본 발명은 실시예에 의해 설명될 것이다.

[0483] 하기 제시된 착물 C1을 비교 실시예(CE1 내지 CE4) 및 본 발명의 실시예(IE1 내지 IE4)에 대한 촉매를 제조하는 데 사용하였다.

[0484] 


[0485] C1(rac-anti-다이메틸실란다이일(2-메틸-4-(3',5'-다이메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일)(2-메틸-4-(3',5'-다이메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸 인덴-1-일) 지르코늄 다이클로라이드)을 WO 2019/007655(pp 49ff)에 기재된 절차에 따라 합성하였다.

[0486] **MAO-실리카 지지체의 제조**

[0487] 기계적 교반기가 장착된 유리 반응기에 600℃에서 사전 하소된 AGC 시-테크 컴퍼니의 실리카 등급 DM-L-303을 채웠다(10.0 g). 이어서, 건조 톨루엔(50 mL)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 35℃로 가열하고 35℃(40 rpm)에서 15분 동안 교반하였다. 다음으로 랑제스(Lanxess)의 톨루엔(25 mL) 중 MAO의 30중량% 용액을 캐뉼러를 통해 25분에 걸쳐 첨가한 후, 35℃에서 2시간 더 교반하였다. 고체를 침전시키고 모액을 사이펀으로 빼내어 버렸다. 톨루엔(50 mL)을 첨가하고 혼합물을 80℃로 가열하고 이 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 고체를 가라앉히고 액체를 사이펀으로 제거하고 버렸다. 톨루엔 세척을 2회 더 반복한 후 60℃에서 헵탄(50 mL) 세척을 수행하였다. 이어서, 케이크를 진공하에 60℃에서 몇 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 지지체 13.7 g을 수득하였다.

[0488] **ICS 1(본 발명의 촉매 시스템 1): 촉매 제조**

[0489] 질소 충전 글로브박스에서 건조 톨루엔(2 mL) 중 MAO 0.5 mL(톨루엔 중 30 중량%, 액시온(AXION) 1330 CA 랑제스)의 용액을 메탈로센 C1(63.0 mg, 78 μmol)의 분취량에 첨가하였다. 실온에서 60분 동안 교반한 후, 72.0 mg의 트라이틸 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트를 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 60분 동안 교반하였다. 다음으로, 상기와 같이 제조된 MAO 처리된 실리카 2.0 g을 유리 바이알에 넣었다. 톨루엔 중 메탈로센, MAO 및 보레이트의 용액을 부드럽게 혼합하면서 10분에 걸쳐 지지체에 천천히 첨가하였다. 생성된 혼합물을 잘 흔들고 밤새도록 두었다. 이어서, 건조 톨루엔(10 mL)을 첨가하고, 슬러리를 60℃에서 30분 동안 잘 혼합하였다. 고체를 침전시키고 액체를 사이펀으로 제거하고 버렸다. 세척을 실온에서 10 mL 톨루엔으로 2회 및 10 mL

헵탄으로 1회 반복하였다. 생성된 케이크를 Ar 유동에서 60℃에서 3시간 동안 건조하여 촉매 2.3 g의 분홍색 자유 유동성 분말을 생성하였다.

[0490] **ICS 2(본 발명의 촉매 시스템 2): 촉매 제조**

[0491] 질소 충전 글로브박스에서 건조 톨루엔(2 mL) 중 MAO 0.5 mL(톨루엔 중 30 중량%, 액시온 1330 CA 랑제스)의 용액을 메탈로센 C1(63.0 mg, 78 μmol)의 분취량에 첨가하였다. 실온에서 60분 동안 교반한 후, 36.0 mg의 트라이틸 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트를 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 60분 동안 교반하였다. 다음으로, 상기와 같이 제조된 MAO 처리된 실리카(지지체 B) 2.0 g을 유리 바이알에 넣었다. 톨루엔 중 메탈로센, MAO 및 보레이트의 용액을 부드럽게 혼합하면서 10분에 걸쳐 지지체에 천천히 첨가하였다. 생성된 혼합물을 잘 흔들고 밤새도록 두었다. 이어서, 건조 톨루엔(10 mL)을 첨가하고, 슬러리를 60℃에서 30분 동안 잘 혼합하였다. 고체를 침전시키고 액체를 사이펀으로 제거하고 버렸다. 세척을 실온에서 10 mL 톨루엔으로 2회 및 10 mL 헵탄으로 1회 반복하였다. 생성된 케이크를 Ar 유동에서 60℃에서 3시간 동안 건조하여 촉매 2.2 g의 분홍색 자유 유동성 분말을 생성하였다.

[0492] **CCS 1(비교 촉매 시스템 1): 촉매 제조**

[0493] 질소 충전 글로브박스에서 건조 톨루엔(1 mL) 중 MAO 0.25 mL(톨루엔 중 30 중량%, 액시온 1330 CA 랑제스)의 용액을 메탈로센 C1(31.5 mg, 38 μmol)의 분취량에 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 60분 동안 교반하였다. 다음으로, 상기와 같이 제조된 MAO 처리된 실리카(지지체 B) 1.0 g을 유리 바이알에 넣었다. 이어서, 톨루엔 중 메탈로센 및 MAO의 용액을 부드럽게 혼합하면서 5분에 걸쳐 지지체에 천천히 첨가하였다. 생성된 혼합물을 잘 흔들고 밤새도록 두었다. 이어서, 건조 톨루엔(5 mL)을 첨가하고, 슬러리를 60℃에서 30분 동안 잘 혼합하였다. 고체를 침전시키고 액체를 사이펀으로 제거하고 버렸다. 세척을 실온에서 5 mL 톨루엔으로 2회 및 5 mL 헵탄으로 1회 반복하였다. 생성된 케이크를 Ar 유동에서 60℃에서 3시간 동안 건조하여 분홍색 자유 유동성 분말로서 촉매 1.0 g을 수득하였다.

[0494] **CCS 2(비교 촉매 시스템 2): 촉매 제조**

[0495] 글로브박스 내부에서 86.8 mg의 건조 및 탈기된 계면활성제 S2를 격막 병에서 2 mL의 MAO와 혼합하고 밤새 반응하도록 두었다. 다음 날, 다른 격막 병에 41.1 mg의 C1(0.051 mmol, 1당량)을 4 mL의 MAO 용액과 함께 용해시키고 글로브박스 내부에서 교반되도록 두었다.

[0496] 60분 후 -10℃에서 40 mL의 PFC(퍼플루오로-1,3-다이메틸사이클로헥산)가 들어있고 오버헤드 교반기(교반 속도 = 600 rpm)가 장착된 50 mL 유화 유리 반응기에 계면활성제 용액 1 mL와 MAO-메탈로센 용액 4 mL를 차례로 첨가하였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었고 -10℃/600 rpm에서 15분 동안 교반하였다. 이어서, 유화액을 2/4 테플론 관을 통해 90℃에서 뜨거운 PFC 100 mL로 옮기고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반한 후, 속도를 300 rpm으로 줄였다. 15분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고 교반기를 껐다. 촉매는 PFC의 상부에 가라앉도록 두고 35분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 나머지 적색 촉매는 아르곤 유동을 통해 50℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 적색 자유 유동성 분말 0.54 g을 수득하였다(Al 36.9 중량%, Zr 0.26 중량% Al/Zr(몰) 480).

[0497] S2: 1H,1H-퍼플루오로(2-메틸-3-옥사헥산-1-올)(CAS 26537-88-2)을 유니마텍(Unimatec)에서 구입하고, 활성화된 분자체 상에서 건조하고(2회), 사용 전에 아르곤 발포에 의해 탈기하였다.

[0498] 촉매의 예비중합 단계(오프라인 예비중합)는 가스 공급 라인 및 오버헤드 교반기가 장착된 125 mL 압력 반응기에서 수행하였다. 건조 및 탈기된 퍼플루오로-1.3-다이메틸사이클로헥산(15 $cm^3$) 및 예비중합될 촉매의 원하는 양을 글로브박스 내부의 반응기에 로딩하고 반응기를 밀봉하였다. 이어서, 반응기를 글로브박스에서 꺼내어 25℃로 유지되는 수냉식 욕에 넣었다. 오버헤드 교반기와 공급 라인을 연결하고 교반 속도를 450 rpm으로 설정하였다. 실험은 반응기에 프로필렌 공급물을 열어서 시작하였다. 반응기의 총 압력은 약 5 barg로 상승하였고 목표 중합도에 도달할 때까지 질량 유동 제어기를 통한 프로필렌 공급에 의해 일정하게 유지하였다. 휘발성 성분을 플래싱(flashing)하여 반응을 중단시켰다. 글로브박스 내부에서 반응기를 열고 내용물을 유리 용기에 부었다. 퍼플루오로-1,3-다이메틸사이클로헥산을 일정한 중량이 얻어질 때까지 증발시켜 예비중합된 촉매를 수득하였다.

[0499] **CC3(비교 촉매 시스템 3): 촉매 제조**

[0500] CC2와 동일한 촉매 착물이 사용되었지만 MAO 외에 보레이트 조촉매도 추가하였다.

[0501] 글로브박스 내부에서 234.3 mg의 건조 및 탈기된 계면활성제 S2(0.2 mL 톨루엔 중)를 5 mL의 MAO에 적가하였다. 용액을 30분 동안 교반하에 두었다. 이어서, 95.6 mg의 C1을 MAO/계면활성제 용액에 첨가하였다. 60분 동안 교반한 후, 104.9 mg의 트라이틸 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트를 첨가하였다.

[0502] 60분 동안 교반한 후, -10℃에서 40 mL의 PFC를 함유하고 오버헤드 교반기(교반 속도 = 600 rpm)가 장착된 50 mL 유화 유리 반응기에 계면활성제-MAO-메탈로센-보레이트 용액 5 mL를 연속적으로 첨가하였다. 적색 유화액이 즉시 형성되었고 -10℃/600 rpm에서 15분 동안 교반하였다. 이어서, 유화액을 2/4 테플론 관을 통해 90℃에서 뜨거운 PFC 100 mL로 옮기고, 전달이 완료될 때까지 600 rpm으로 교반한 후, 속도를 300 rpm으로 줄였다. 15분 동안 교반한 후, 오일 욕을 제거하고 교반기를 껐다. 촉매는 PFC의 상부에 가라앉도록 두고 35분 후에 용매를 사이펀으로 제거하였다. 나머지 촉매는 아르곤 유동하에 50℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 적색 자유 유동성 분말 0.70 g을 수득하였다(Al 31.9 중량%, Zr 0.56 중량% Al/Zr(몰) 193, B/Zr(몰) 0.98).

[0503] 촉매는 CC2에 대해 상기 기재된 바와 같이 예비중합하였다.

[0504] [표 1]

[0505] 촉매[(*)]

[0506]

| 촉매 시스템 | 예비중합도 | Al | Zr | Al/Zr | B/Zr | MC 함량 (Zr 중량% 기준) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | g(PP)/g(촉매) | 중량% | 중량% | 몰 | 몰 | 중량% |
| CCS2 | 3.2 | 36.9 | 0.26 | 480 | 0 | 2.83 |
| CCS3 | 5.5 | 31.9 | 0.56 | 193 | 1 | 6.77 |
| ICS1 | n.a. | 12.30 | 0.13 | 320 | 1 | 1.16 |
| ICS2 | n.a. | 12 시 | 0.15 | 280 | 0.5 | 1.30 |
| * 분석 데이터는 순수한(비-예비중합) 촉매를 지칭한다.<br>n.a.는 해당 없음이다. | | | | | | |

[0507] **중합:**

[0508] **2-단계 벌크(C3 호모) + 기체 상(C2/C3) 중합**

[0509] *단계 1: 예비중합 및 벌크 단독중합*

[0510] 0.4 barg 프로필렌을 함유하는 오토클레이브를 약 4400 g 프로필렌으로 채웠다. 트리에틸알루미늄(헵탄 중 0.62 mol/L 용액 0.80 mL)을 추가 x g 프로필렌에 의해 반응기에 주입하였다. 용액을 20℃ 및 250 rpm에서 20분 이상 동안 교반하였다. 상기 제조된 촉매 시스템은 후술한 바와 같이 주입하였다. 원하는 양의 고체 촉매를 글로브박스 내부의 5 mL 스테인리스 강 바이알에 넣은 후, 4 mL n-헵탄을 함유하고 7 bar의 질소로 가압된 제2의 5 mL 바이알을 그 위에 추가하였다. 상기 이중 공급기 시스템은 오토클레이브 뚜껑의 포트에 장착하였다. 질량 유량 제어기를 통해 원하는 양의 $H_2$를 바로 투입하였다. 그 후, 2개의 바이알 사이의 밸브를 열고 고체 촉매를 질소 압력하에 2초 동안 헵탄과 접촉시킨 다음 x g 프로필렌으로 반응기로 플러싱(flushing)하였다. 예비중합은 10분 동안 실행하였다. 예비중합 단계가 끝나면 온도를 75℃로 올리고 중합 내내 일정하게 유지하였다. 중합 시간은 내부 반응기 온도가 설정된 중합 온도보다 2℃ 낮은 온도에 도달했을 때 시작하여 측정하였다.

[0511] *단계 2: 기체 상 C3C2 공중합*

[0512] 벌크 단계가 완료된 후, 교반기 속도를 50 rpm으로 감소시키고 압력을 단량체를 배출시켜 0.3 barg로 감소시켰다. 교반기 속도는 180 rpm으로 설정되었고 반응기 온도는 70℃로 설정하였다. 이어서, 정의된 C3/C2 가스 혼합물을 공급하여 반응기 압력을 설정 값으로 증가시켰다(표 참조). 압력 및 온도는 이 단계의 설정 시간이 만료될 때까지 표적 중합체 조성에 상응하는 조성의 C3/C2 기체 혼합물을 질량 유동 제어기를 통해 공급함 및 온도 조절기에 의해 일정하게 유지하였다.

[0513] 이어서, 반응기를 (약 30℃로) 냉각하고 휘발성 성분을 플래싱 아웃(flashing out)시켰다. 반응기를 $N_2$ 및 1개의 진공/$N_2$ 사이클로 3회 퍼징(purging)한 후, 생성물을 꺼내고 흄 후드(fume hood)에서 밤새 건조시켰다. 100 g의 중합체에 0.5 중량%의 이르가녹스 B225(아세톤 중 용액)를 첨가하고 후드에서 밤새 건조시킨 후 60℃의 진공 건조 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.

[0514] [표 2]

[0515] 중합 절차

| 실시예 | 촉매 시스템 | 촉매량 | 촉매 공급 전에 공급된 $H_2$ | 20℃에서 10 분 동안 예비중합 | 액체 슬러리 단계 | | | 기체 상 EP 로의 전환 | | | | | 기체 상 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | T 램프 후에 공급되는 $H_2$ | T | 시간 | 플래싱된 압력 | GP2 로 시간 전환 | 전환 동안 공급된 C2 (MFC) | 전환 동안 공급된 C3 (MFC) | 전환 중 공급 C2/C3 | 전체 압력 평균 | GP 에 $H_2$ 추가 | 온도 | 시간 | GP2(MFC)에서 공급된 C2 | GP2(MFC)에서 공급된 C3 | 공급 C2/C3 |
| | | mg | NL | | NL | ℃ | 분 | barg | 분 | g | g | 중량/중량 | barg | NL | ℃ | 분 | g | G | 중량/중량 |
| IE1 | ICS1 | 61.0 | 0.31 | | 1.7 | 75 | 40 | 0.3 | 15 | 238 | 344 | 0.692 | 20 | 0 | 70 | 90 | 196 | 599 | 0.3 |
| IE2 | ICS1 | 67.0 | 2.00 | | 0.0 | 75 | 40 | 0.3 | 15 | 182 | 262 | 0.695 | 16 | 0 | 70 | 90 | 113 | 347 | 0.3 |
| IE3 | ICS2 | 65.0 | 2.01 | | 0.0 | 75 | 40 | 0.3 | 14 | 237 | 333 | 0.712 | 20 | 0 | 70 | 90 | 188 | 570 | 0.3 |
| IE4 | ICS2 | 63.0 | 2.01 | | 0.0 | 75 | 40 | 0.3 | 15 | 181 | 261 | 0.693 | 16 | 0 | 70 | 90 | 82 | 250 | 0.3 |
| CE1 | CCS1 | 90.0 | 2.01 | | 0.0 | 75 | 40 | 0.3 | 16 | 234 | 339 | 0.690 | 20 | 0 | 70 | 90 | 80 | 250 | 0.3 |
| CE2 | CCS2 | 38.6 | 0.00 | | 2.0 | 80 | 40 | 0.3 | 19 | 213 | 378 | 0.563 | 20 | 0 | 70 | 90 | 47 | 187 | 0.3 |
| CE3 | CCS3 | 15.3 | 2.01 | | 0.0 | 75 | 40 | 0.3 | 17 | 236 | 337 | 0.700 | 20 | 0 | 70 | 90 | 256 | 775 | 0.3 |
| CE4 | CCS3 | 13.6 | 2.01 | | 0.0 | 75 | 40 | 0.3 | 15 | 184 | 267 | 0.689 | 16 | 0 | 70 | 90 | 104 | 316 | 0.3 |
| MFC 질량 유량 계어기 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

[0516]

[0517] 하기 표 3a 및 3b는 중합 결과를 나타낸다.

[0518] [표 3a]

[0519] 전체 중합체

| 실시예 | 촉매 시스템 | 총 수율 | 전반적인 생산성 | 전반적인 메탈로센 생산성 | $MFR_2$ 분말 | XCS | SF 크리스텍스 | $T_m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | G | kg/g 촉매 | kg/$g_{MC}$ | g/10 분 | 중량% | 중량% | ℃ |
| IE1 | ICS1 | 1406 | 23 | 1987 | 0.6 | 53 | 51 | 155 |
| IE2 | ICS1 | 1582 | 24 | 2036 | 1.1 | 29 | 30 | 157 |
| IE3 | ICS2 | 195 | 30 | 2311 | 0.6 | 39 | 41 | 157 |
| IE4 | ICS2 | 1430 | 23 | 1746 | 1.4 | 24 | 23 | 157 |
| CE1 | CCS1 | 1273 | 14 | n.d. | 0.6 | 25 | 25 | 153 |
| CE2 | CCS2 | 866 | 22 | 732 | 13.6 | n.d. | 29 | 151 |
| CE3 | CCS3 | 2020 | 132 | 1852 | 1.1 | 51 | 53 | 157 |
| CE4 | CCS3 | 1335 | 98 | 1377 | 1.8 | 34 | 33 | 157 |

[0520]

[0521] [표 3b]

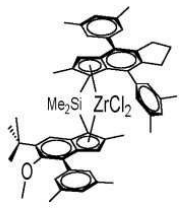
[0522] 가용물 분획

| 실시예 | 촉매 시스템 | IV(SF) (크리스텍스) | IR(XCS)로부터의 C2(XCS) | $M_w$ | $M_w/M_n$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | dL/g | % | g/mol | |
| IE1 | ICS1 | 2.7 | 25.3 | 250500 | 3.0 |
| IE2 | ICS1 | 2.3 | 24.3 | 249000 | 2.6 |
| IE3 | ICS2 | 2.9 | 25.4 | n.d. | n.d. |
| IE4 | ICS2 | 2.5 | 24.5 | n.d. | n.d. |
| CE1 | CCS1 | 3.6 | 22.5 | 401500 | 2.6 |
| CE2 | CCS2 | 2.3 | 22.1 | 263000 | 2.9 |
| CE3 | CCS3 | 2.3 | 25.6 | 251500 | 3.2 |
| CE4 | CCS3 | 2.1 | 24.7 | 228000 | 2.8 |

[0523]

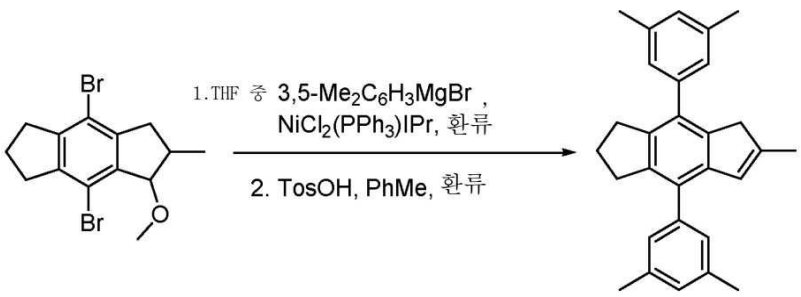
[0524] 도 2 내지 4로부터 실리카/MAO/메탈로센 촉매에 보레이트를 첨가함으로써 더 높은 기체 상 활성을 갖는 촉매 시스템이 수득되고(도 2), 또한, 자체 지지된 촉매로 생산된(보레알리스 시리우스(Borealis Sirius) 촉매 기술에 따라 제조된) 헤테로상 프로필렌 공중합체보다 높은 분자량을 갖는 헤테로상 프로필렌 공중합체를 생성한다는 것을 분명히 알 수 있다(도 3 및 4).

[0525] 비교 실시예(CE5 내지 CE9) 및 본 발명의 실시예(IE5 내지 IE9)를 위한 촉매를 제조하기 위해 하기 나타낸 바와 같은 하기 착물 C2를 사용하였다.




[0526]

[0527] **4,8-다이(3,5-다이메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센**




[0528]

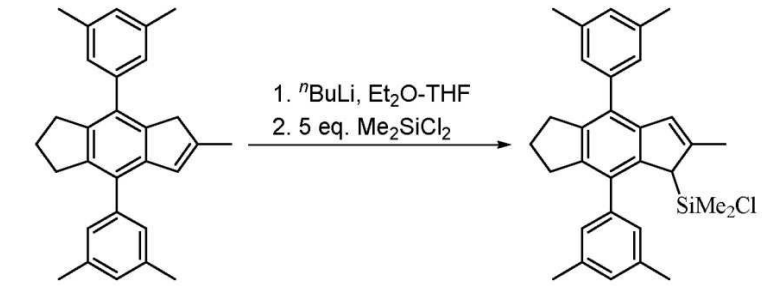
[0529] 2.0 g(2.56 mmol)의 $NiCl_2(PPh_3)IPr$ 및 36.3 g(100.8 mmol)의 4,8-다이브로모-1-메톡시-2-메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센 혼합물에 THF 중 0.5 M 3,5-다이메틸페닐마그네슘 브로마이드(250 mmol, 2.5 당량) 500 mL를 (약 15분 동안) 부드러운 환류를 유지하는 속도로 첨가하였다. 생성된 용액을 추가로 1시

간 동안 환류시킨 후, 실온으로 냉각하고, 0.5 M HCl 1200 mL 및 다이클로로메탄 500 mL를 첨가하였다. 유기층을 분리하고, $K_2CO_3$으로 건조시키고, 실리카 겔 60의 짧은 패드(40 내지 63 μm, 약 30 mL)를 통과시킨 후, 증발 건조시켜 4,8-다이(3,5-다이메틸페닐)-1-메톡시-2-메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로-s-인다센의 부분입체 이성질체의 미정제 혼합물을 갈색의 오일로서 수득하였다. 계속해서, 톨루엔 420 mL 중 조 생성물의 용액에 315 mg의 TsOH를 첨가하고, 생성된 혼합물을 딘-스타크(Dean-Stark) 헤드를 사용하여 10분 동안 환류시켰다. 이어서, 220 mg의 TsOH를 1개 이상의 분할로 첨가하고, 수득된 혼합물을 10분 동안 환류시켰다. 최종적으로, 50 mg의 TsOH로 마지막 조작을 반복하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 200 mL의 10% $K_2CO_3$으로 세척하였다.

유기층을 분리하고 물 층을 200 mL의 다이클로로메탄으로 추가 추출하였다. 합친 유기 추출물을 무수 $K_2CO_3$으로 건조시키고(유기층이 이 단계에서 진홍색이 됨), 실리카 겔 60의 짧은 패드(40 내지 63 μm, 30 mL)를 통과시켰고, 생성된 연황색 용액을 약 30 mL까지 증발시켜 상당량의 백색 침전물이 있는 용액을 수득하였다. 상기 혼합물에 300 mL의 n-헥산을 첨가하였다. 침전된 고체를 여과하고(G3), n-헥산으로 세척하고, 진공에서 건조시켰다. 상기 절차로 29.33 g(77.48 mmol, 76.9%)의 4,8-다이(3,5-다이메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센을 백색 미세 결정질 고체로서 수득하였다. 모액을 증발 건조시켜 황색 고체 덩어리를 수득하였다. 이 덩어리를 따뜻한 n-헥산 40 mL로 마쇄하고 실온으로 냉각하고 여과해 냈다(G3). 수득된 고체를 n-헥산으로 세척하고 진공 건조시켰다. 상기 절차로 추가적으로 4.55 g(12.02 mmol, 11.9%)의 4,8-다이(3,5-다이메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센을 백색 분말로서 수득하였다. 따라서, 표제 생성물의 총 수율은 33.88 g(89.5 mmol, 88.8%)이었다.

[0530] $^1$H NMR ($CDCl_3$): $\delta$ 7.04 (s, 2H), 7.03 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.43 (m, 1H), 3.23 (s, 2H), 2.89 (t, $J$ = 7.3 Hz, 2H), 2.83 (t, $J$ = 7.3 Hz, 2H), 2.38 (s, 6H), 2.37 (s, 6H), 2.04 (s, 3H), 1.99 (quint, $J$ = 7.3 Hz, 2H). $^{13}$C{$^1$H} NMR ($CDCl_3$): $\delta$ 145.38, 142.84, 140.85, 140.43, 140.21, 139.80, 138.37, 137.55, 137.39, 133.44, 129.64, 128.39, 128.19, 127.31, 126.61, 126.34, 42.49, 32.76, 32.51, 26.08, 21.43, 16.81

[0531] **[4,8-비스(3,5-다이메틸페닐)-2-메틸-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]클로로다이메틸실란**

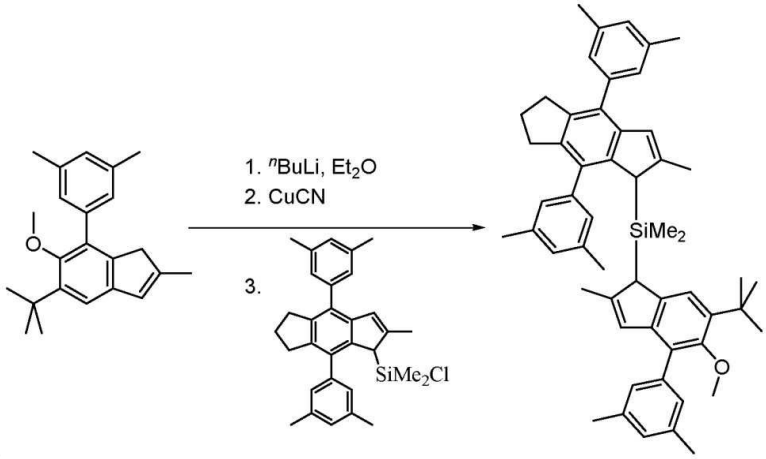
[0532] 


[0533] 250 mL의 에터 및 40 mL의 THF의 혼합물 중 11.96 g(31.59 mmol)의 4,8-다이(3,5-다이메틸페닐)-6-메틸-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센 중 -30℃로 냉각된 현탁액에 헥산 중 13.0 mL(31.59 mmol)의 2.43M $^n$BuLi를 한번에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 이에 따라 수득된 주황색 침전물이 다량으로 함유된 연주황색 용액을 -50℃로 냉각하고, 19.0 mL(20.33 g, 157.5 mmol, 4.99 당량)의 다이클로로다이메틸실란을 한번에 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 유리 프릿(frit)(G3)을 통해 여과하고, 플라스크 및 필터 케이크를 50 mL의 톨루엔으로 헹구었다. 여액을 증발 건조시켜 14.9 g(약 100%)의 표제 화합물을 백색 고체 덩어리로서 수득하고, 이를 추가 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0534] $^1$H NMR ($CDCl_3$): $\delta$ 7.09 (s, 2H), 7.02-6.94 (m, 4H), 6.51 (m, 1H), 4.07 (s, 1H), 3.26-3.14 (m, 1H), 2.95-2.79 (m, 2H), 2.60 (ddd, $J$ = 12.4 Hz, $J$ = 8.4 Hz, $J$ = 4.1 Hz, 1H), 2.38 및 2.37 (2s, sum 12H), 2.24 (s, 3H), 2.12-1.99 (m, 1H), 1.95-1.80 (m, 1H), -0.16 (s, 3H), -0.20 (s, 3H). $^{13}$C{$^1$H} NMR ($CDCl_3$): $\delta$ 146.19, 143.17, 140.68, 140.29, 139.94, 139.92, 138.37, 137.59, 137.42, 132.60, 129.86, 128.52, 128.24, 127.85, 127.28, 126.32, 49.67, 33.33, 32.73, 26.15, 21.45, 21.42, 18.10, 3.92, -1.45.

[0535] **[4,8-비스(3,5-다이메틸페닐)-2-메틸-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][6-tert-부틸-4-(3,5-다이메틸페**

닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일]다이메틸실란

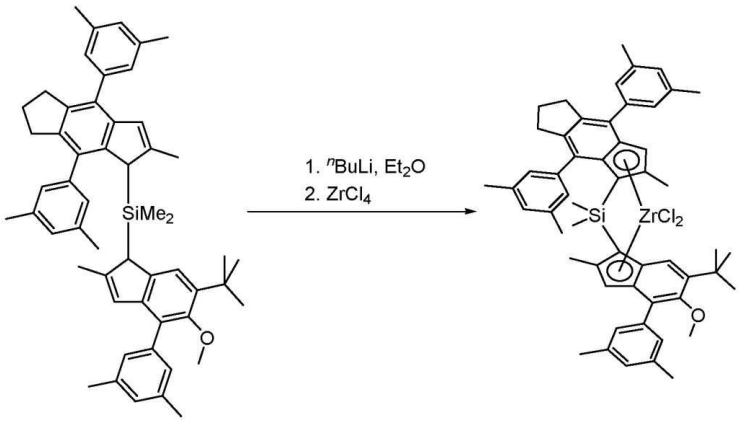



[0536]

[0537] 250 mL의 에터 중 10.13 g(31.59 mmol)의 5-tert-부틸-7-(3,5-다이메틸페닐)-6-메톡시-2-메틸-1H-인덴(MC-1에 대해 전술한 바와 같이 제조됨)의 -30℃로 냉각된 용액에 헥산 중 13.0 mL(31.59 mmol)의 2.43M $^{n}$BuLi를 한번에 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후 생성된 소량의 침전물이 있는 연주황색 용액을 -45℃로 냉각하고 200 mg의 CuCN을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 -25℃에서 0.5시간 동안 교반한 후, 200 mL의 THF 중 14.9 g(31.59 mmol)의 [4,8-비스(3,5-다이메틸페닐)-2-메틸-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일]클로로다이메틸실란(상기 제조됨)의 용액을 한번에 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 실리카 겔 60(40 내지 63 μm) 패드를 통해 여과하고, 2 x 50 mL의 다이클로로메탄으로 추가로 세척하였다. 합친 유기 용리액을 증발 건조시키고, 잔류물을 진공하에 고온에서 건조시켜 24.0 g(약 90% 순도 중 약 100%)의 표제 생성물(입체 이성질체의 약 55:45 혼합물)을 약간 황색빛의 고체 발포체로서 수득하고, 추가 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0538] $^{1}$H NMR ($CDCl_3$): $\delta$ 7.27 및 7.25 (2s, sum 2H), 7.04 (s, 4H), 6.98, 6.95 및 6.93 (3s, sum 3H), 6.90 및 6.85 (2s, sum 1H), 6.46 (s, 1H), 6.23 및 6.20 (2s, sum 1H), 4.41 및 4.16 (2s, sum 1H), 3.30-2.62 (m, 1H), 3.22 및 3.20 (2s, sum 3H), 3.04-2.79 (m, 2H), 2.68-2.56 (m, 1H), 2.39 (s, 6H), 2.35 (s, 9H), 2.32 (s, 3H), 2.18-1.80 (6s 및 2m, sum 9H), 1.44 및 1.38 (2s, sum 9H), -0.52, -0.58, -0.62 및 -0.73 (4s, sum 6H).

[0539] **anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4,8-다이(3,5-다이메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-다이메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드**




[0540]

[0541] 250 mL의 에터 중 23.06 g(30.54 mmol)의 [4,8-비스(3,5-다이메틸페닐)-2-메틸-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][6-tert-부틸-4-(3,5-다이메틸-페닐)-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일]-다이메틸의 -30℃로 냉각된 약간 흐린 황색빛 용액에 헥산 중 25.1 mL(60.99 mmol)의 2.43 M $^{n}$BuLi를 한번에 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 5.5시간 동안 교반한 후, 생성된 적색 용액을 -50℃로 냉각하고, 7.12 g(30.55 mmol)의 $ZrCl_4$를 첨가하였

다. 반응 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반하여 LiCl이 침전된 암적색 용액을 수득하였다. NMR 분광학의 입증에 따라, 상기 용액은 일부 다른 불순물로 오염된 약 85/15의 anti- 및 syn-지르코노센 다이클로라이드의 혼합물을 포함하였다. 상기 혼합물을 (적색 발포체 상태까지) 증발 건조시키고, 잔류물을 100 mL의 따뜻한 톨루엔으로 처리하였다. 수득된 현탁액을 유리 프릿(G4)을 통해 여과하고, 필터 케이크를 2 x 50 mL의 따뜻한 톨루엔으로 처리하였다. 여액을 증발 건조시키고, 잔류물을 뜨거운 n-헥산 70 mL에 용해시켰다. 실온에서 밤새 상기 용액에서 가라앉은 연주황색 침전물을 채집하고 진공에서 건조시켰다. 상기 절차로 착물의 몰당 약 1.0 mol의 n-헥산을 함유하는 7.8 g의 anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4,8-다이(3,5-다이메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-다이메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드를 수득하여, 단리된 anti-착물의 조정된 순 중량은 7.13 g(26%)이었다. 모액을 약 60 mL까지 증발시켰다. 상기 용액으로부터 -25℃에서 밤새 침전된 연주황색 분말을 채집하고 진공에서 건조시켰다. 상기 절차로 착물의 몰당 약 0.75 mol의 n-헥산(또는 8.6 g의 생성물 중 0.57 g의 n-헥산)을 함유하는 8.6 g의 anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4,8-다이(3,5-다이메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-다이메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드를 수득하여, 단리된 anti-착물의 조정된 순 중량은 8.03 g(29%)이었다.

[0542] anti-다이메틸실란다이일[2-메틸-4,8-다이(3,5-다이메틸페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센-1-일][2-메틸-4-(3,5-다이메틸페닐)-5-메톡시-6-tert-부틸인덴-1-일]지르코늄 다이클로라이드 x 1.0 $^{n}$헥산.

[0543] $C_{54}H_{60}Cl_2OSiZr$ x $C_6H_{14}$에 대한 분석 계산치: C, 71.96; H, 7.45. 실측치: C, 72.30; H, 7.69.

[0544] $^{1}$H NMR ($CDCl_3$): $\delta$ 7.55-6.90 (very br.s., 4H), 7.39 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 3.41 (s, 3H), 3.15-3.01 (m, 2H), 2.93 (ddd, $J$ = 16.0 Hz, 8.1 Hz, 3.3 Hz, 1H), 2.51-2.41 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.34 (s, 12H), 2.30 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.07-1.95 (m, 1H), 1.85-1.68 (m, 1H), 1.35 (s, 9H), 1.14 (s, 3H), -0.13 (s, 3H). $^{13}$C{$^{1}$H} NMR ($CDCl_3$): $\delta$ 159.87, 144.73, 144.10, 143.25, 141.39, 138.39, 138.08, 137.81, 137.47, 136.90, 134.61, 134.39, 134.26, 132.05, 131.96, 131.74, 131.11, 128.96, 128.91, 128.82, 128.74, 127.74, 127.44, 127.01 (br.s), 126.76, 123.42, 123.12, 121.60, 121.08, 82.55, 81.91, 62.67, 35.68, 33.87, 32.39, 30.39, 26.04, 21.53, 21.47, 21.41, 21.24, 19.78, 18.60, 3.62, 1.70.

[0545] **MAO-실리카 지지체의 제조**

[0546] 기계적 교반기 및 필터망이 장착된 강철 반응기를 질소로 플러싱하고 반응기 온도를 20℃로 설정하였다. 이어서, 600℃(5.0 kg)에서 사전 하소된 AGC 시-테크 컴퍼니의 실리카 등급 DM-L-303을 공급 드럼으로부터 첨가한 후, 수동 밸브를 사용하여 질소로 조심스럽게 가압 및 감압하였다. 이어서, 톨루엔(22 kg)을 첨가하였다. 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 다음으로 랑제스의 톨루엔(9.0 kg) 중 MAO의 30중량% 용액을 반응기 상단의 공급 라인을 통해 70분 이내에 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 90℃까지 가열하고 90℃에서 추가로 2시간 동안 교반하였다. 슬러리를 침전시키고 모액을 여과하였다. 촉매를 90℃에서 톨루엔(22 kg)으로 2회 세척한 후 침전 및 여과하였다. 반응기를 60℃로 냉각하고, 고체를 헵탄(22.2 kg)으로 세척하였다. 최종적으로, MAO 처리된 $SiO_2$를 질소 유동하에 60℃에서 2시간 동안 건조시킨 후, 교반하면서 진공(-0.5 barg)하에 5시간 동안 건조시켰다. MAO 처리된 지지체를 12.2 중량%의 Al을 함유하는 것으로 밝혀진 자유 유동성 백색 분말로 채집하였다.

[0547] **본 발명의 촉매 시스템 3(ICS3) 촉매 제조**

[0548] 톨루엔(0.7 kg) 중 30 중량% MAO를 20℃에서 뷰렛을 통해 강철 질소 블랭킹(blanking)된 반응기에 첨가하였다. 이어서, 톨루엔(5.4 kg)을 교반하에 첨가하였다. 메탈로센 C2(93 g)를 금속 실린더에서 첨가한 후, 1 kg 톨루엔으로 플러싱하였다. 혼합물을 20℃에서 60분 동안 교반하였다. 이어서, 금속 실린더로부터 트라이틸 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트(91 g)를 첨가한 후, 1 kg의 톨루엔으로 플러싱하였다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 생성된 희석액을 1시간에 걸쳐 상기 기재된 바와 같이 제조된 MAO-실리카 지지체의 교반된 케이크에 첨가하였다. 케이크를 12시간 동안 방치한 후, 교반하에 60℃에서 2시간 동안 및 추가로 5시간 동안 진공(약 0.5 barg)하에 $N_2$ 유동하에 건조시켰다.

[0549] 건조된 촉매는 13.9% Al 및 0.11% Zr을 포함하는 분홍색 자유 유동성 분말 형태로 샘플링하였다.

[0550] **비교 촉매 시스템 4(CCS4)**

[0551] 톨루엔(0.7 kg) 중 30 중량% MAO를 20℃에서 뷰렛을 통해 강철 질소 블랭킹 반응기에 첨가하였다. 이어서, 톨루엔(6.4 kg)을 교반하에 첨가하였다. 금속 실린더로부터 메탈로센 C2(93 g)를 첨가한 후, 1 kg 톨루엔으로 플러싱하였다. 혼합물을 20℃에서 60분 동안 교반하였다. 생성된 희석액을 1시간에 걸쳐 상기 기재된 바와 같이 제조된 MAO-실리카 지지체의 교반된 케이크에 첨가하였다. 케이크를 12시간 동안 방치한 후, 교반하에 60℃에서 2시간 동안 및 추가로 5시간 동안 진공(약 0.5 barg)하에 $N_2$ 유동하에 건조시켰다.

[0552] 건조된 촉매는 12.8% Al 및 0.084% Zr을 포함하는 분홍색 자유 유동성 분말 형태로 샘플링하였다.

[0553] **중합:**

[0554] 예비중합 및 벌크중합

[0555] 0.4 barg 프로필렌을 함유하는 21.2 L 오토클레이브를 3950 g 프로필렌으로 채웠다. 트리에틸알루미늄(헵탄 중 0.62 mol/L 용액 0.80 mL)을 추가의 240 g 프로필렌에 의해 반응기에 주입하였다. 용액을 20℃ 및 250 rpm에서 20분 이상 동안 교반하였다. 원하는 양의 $H_2$를 질량 유량 제어기를 통해 반응기에 공급하였다. 촉매는 하기과 같이 주입하였다. 원하는 양의 고체 촉매를 글로브박스 내부의 5 mL 스테인리스 강 바이알에 넣은 후, 4 mL n-헵탄을 함유하고 7 bar의 질소로 가압된 제2의 5 mL 바이알을 그 위에 추가하였다. 상기 이중 공급기 시스템은 오토클레이브 뚜껑의 포트에 장착하였다. 그 후, 두 개의 바이알 사이의 밸브를 열고 고체 촉매를 질소 압력하에 2초 동안 헵탄과 접촉시킨 후, 240 g 프로필렌으로 반응기로 플러싱하였다. 예비중합은 10분 동안 실행하였다. 예비중합 단계가 끝나면 온도를 75℃로 올리고 중합 내내 일정하게 유지하였다. 에틸렌-프로필렌 공중합 실험의 경우 55℃에서 출발하여 에틸렌을 첨가하였다. 양 및 공급 속도는 하기 표 4에서 찾을 수 있다. 중합 시간은 내부 반응기 온도가 설정 중합 온도보다 2℃ 낮은 온도에 도달했을 때부터 측정하였다. 원하는 중합 시간이 경과한 후 반응기에 5 mL의 ETOH를 투입하여 중합을 정지시켰다. 이어서, 반응기를 약 30℃로 냉각하고 휘발성 성분을 플래싱 아웃하였다. 반응기를 $N_2$ 및 1회의 진공/$N_2$ 사이클로 3회 퍼징한 후, 생성물을 꺼내고 흄 후드에서 밤새 건조시켰다. 100 g의 중합체에 0.5 중량%의 이르가녹스 B225(아세톤 중 용액)를 첨가하고 후드에서 밤새 건조시킨 후 60℃의 진공 건조 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.

[0556] 촉매 $H_2$ 및 C2의 정확한 양은 하기 표 4에서 볼 수 있다.

[0557] [표 4]

[0558]

| 실시예 | 촉매 | 촉매량 | 준비되지 않은 촉매의 MC 함량 | MC 양 | 프로필렌 | 수소 | | 예비중합 체로부터 벌크로의 시간 전환 | 에틸렌 | 에틸렌 공급 속도 | 에틸렌 첨가 온도 | 벌크의 평균 온도 | 시간 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg | 중량% | mg | g | NL | | 분 | g | g/분 | ℃ | ℃ | 분 |
| IE5 | ICS3 | 48.0 | 1.10 | 0.53 | 4463 | 2.01 | 20℃에서 10분 동안 예비중합 | 17 | | | | 75 | 40 |
| IE6 | ICS3 | 24.0 | 1.10 | 0.26 | 4460 | 2.01 | | 18 | 20 | 5 | 55 | 75 | 40 |
| IE7 | ICS3 | 19.0 | 1.10 | 0.21 | 4460 | 2.01 | | 18 | 50 | 10 | 55 | 75 | 40 |
| IE8 | ICS3 | 20.0 | 1.10 | 0.22 | 4479 | 2.00 | | 18 | 109 | 25 | 55 | 75 | 40 |
| IE9 | ICS3 | 18.0 | 1.10 | 0.20 | 4460 | 2.01 | | 17 | 168 | 35 | 56 | 75 | 40 |
| CE5 | CCS4 | 50.0 | 0.86 | 0.43 | 4455 | 2.00 | | 16 | | | | 75 | 40 |
| CE6 | CCS4 | 34.0 | 0.86 | 0.29 | 4463 | 2.00 | | 17 | 20 | 5 | 55 | 75 | 40 |
| CE7 | CCS4 | 31.0 | 0.86 | 0.27 | 4463 | 2.00 | | 17 | 50 | 10 | 55 | 75 | 40 |
| CE8 | CCS4 | 28.0 | 0.86 | 0.24 | 4480 | 2.00 | | 17 | 109 | 25 | 55 | 75 | 40 |
| CE9 | CCS4 | 24.0 | 0.86 | 0.21 | 4480 | 2.00 | | 17 | 168 | 35 | 55 | 75 | 40 |

[0559] 하기 표 5는 중합 결과를 나타낸다.

[0560] [표 5]

| 실시예 | 촉매 | 촉매 생산성 | 메탈로센 생산성 | $MFR_2$ 분말 | $T_m$ | $M_w$ | $M_w/M_n$ | 중합체 중 에틸렌(NMR) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | kg/g 촉매 | kg/gMC | g/10 분 | ℃ | g/mol | | 중량% |
| IE5 | ICS3 | 24.7 | 2242 | 4.7 | 156 | 278000 | 3.1 | 0.00 |
| IE6 | ICS3 | 32.5 | 2955 | 6.0 | 152 | 247000 | 3.0 | 0.3 |
| IE7 | ICS3 | 44.7 | 4062 | 5.7 | 146 | 246000 | 3.1 | 0.9 |
| IE8 | ICS3 | 52.5 | 4768 | 3.4 | 137 | 286500 | 2.9 | 2.2 |
| IE9 | ICS3 | 65.9 | 5995 | 1.2 | 127 | 344000 | 2.9 | 3.5 |
| CE5 | CCS4 | 13.7 | 1593 | 5.0 | 151 | 254000 | 3.2 | 0.0 |
| CE6 | CCS4 | 16.8 | 1949 | 7.0 | 148 | 254500 | 3.1 | 0.4 |
| CE7 | CCS4 | 18.3 | 2131 | 8.3 | 143 | 252000 | 3.1 | 0.9 |
| CE8 | CCS4 | 15.4 | 1786 | 5.0 | 135 | 284500 | 3.1 | 2.4 |
| CE9 | CCS4 | 11.9 | 1386 | 2.2 | 125 | 315500 | 3.4 | 3.6 |

[0561]

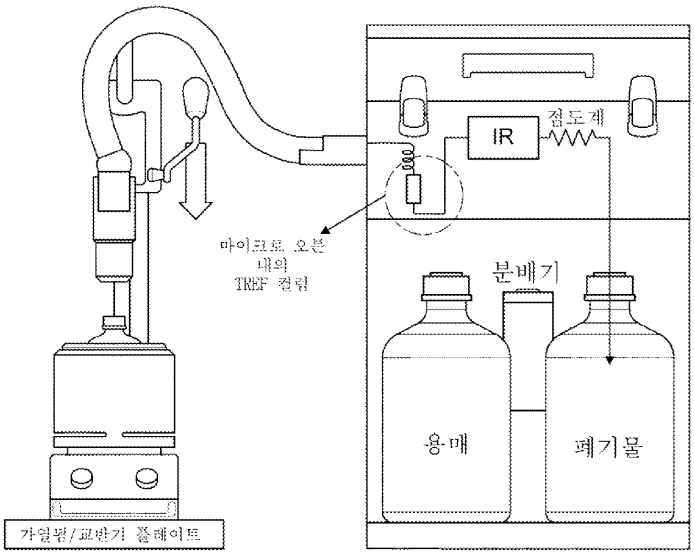
[0562] 도 5 및 6으로부터 에틸렌이 더 많이 첨가될수록 붕소 함유 조촉매가 없는 촉매 시스템과 비교하여 본 발명에 따른 촉매 시스템을 사용하는 생산성의 차이가 더 크다는 것을 쉽게 알 수 있다.

[0563] 트라이틸보레이트 보조 활성화제를 함유하는 실리카-MAO 촉매는 또한 비-보레이트 촉매에 비해 임의의 소정 C2 함량에서 약간 더 우수한 MFR 제어(동일한 $H_2$ 농도에서 더 낮은 MFR)를 가진다. 이 효과는 도 7에 도시되어 있다.

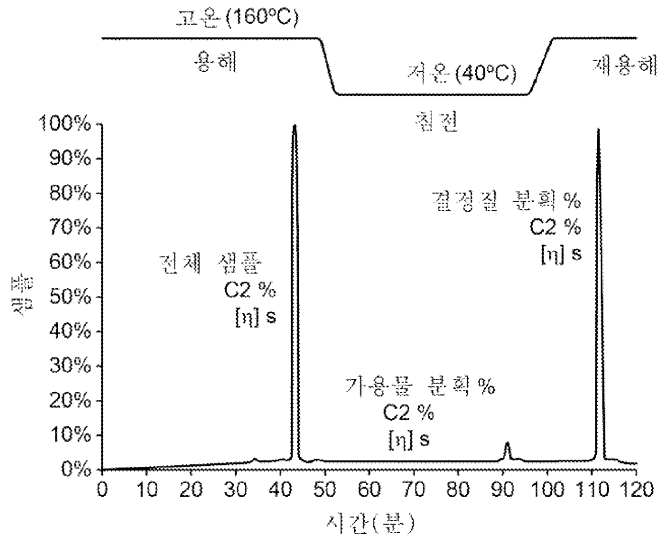
## 도면

### 도면1

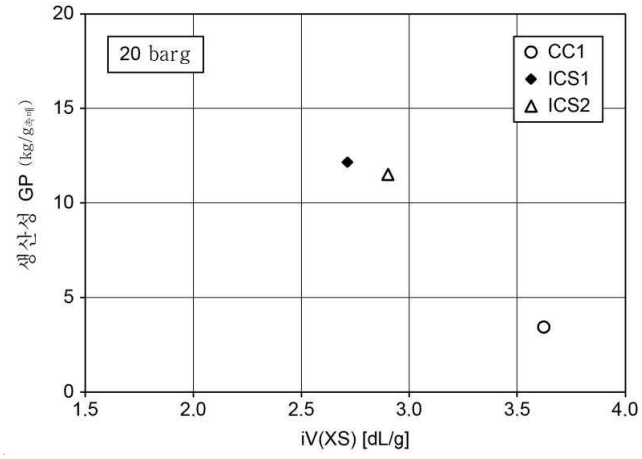
A


IR
점도계
마이크로 오븐
내의
TREF 컬럼
분배기
용매
폐기물
가열됨/교반기 플레이트

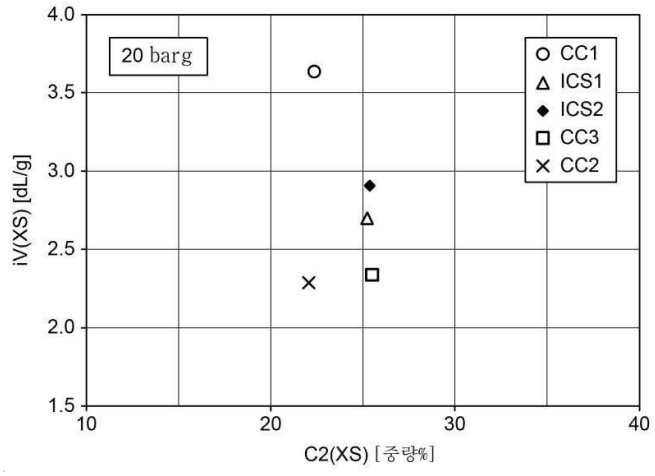
B


고온(160°C)
용해
저온(40°C)
재용해
침전
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
중량%
전체 샘플
C2 %
[η] s
결정질 분획 %
C2 %
[η] s
가용물 분획 %
C2 %
[η] s
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120
시간(분)

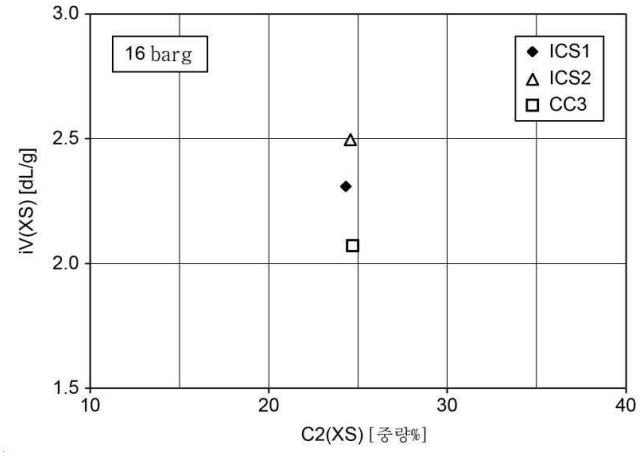
도면2


20 barg
CC1
ICS1
ICS2
생산성 GP (kg/g촉매)
iV(XS) [dL/g]

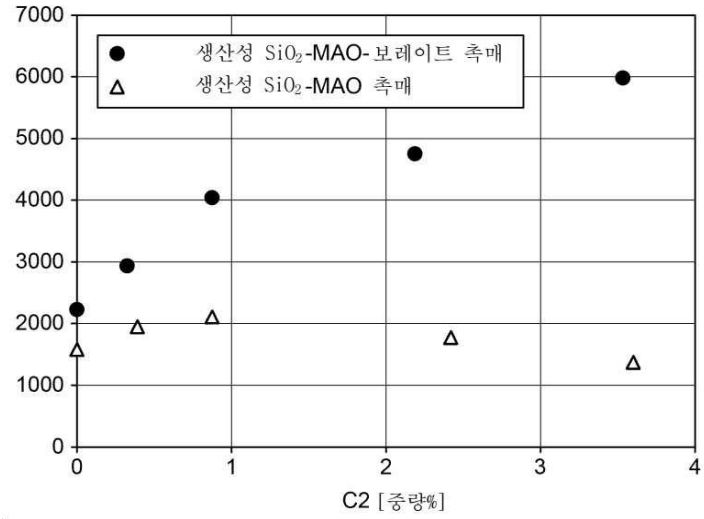
도면3


20 barg
CC1
ICS1
ICS2
CC3
CC2
iV(XS) [dL/g]
C2(XS) [중량%]

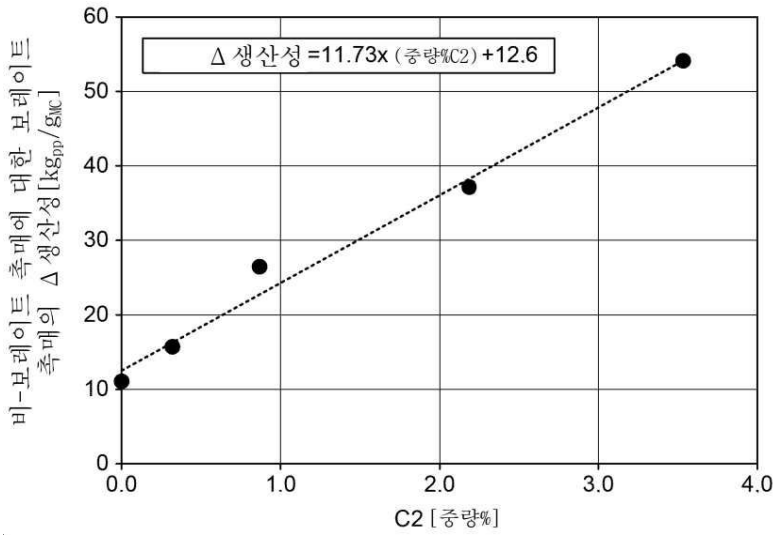
도면4


16 barg
ICS1
ICS2
CC3
iV(XS) [dL/g]
C2(XS) [중량%]

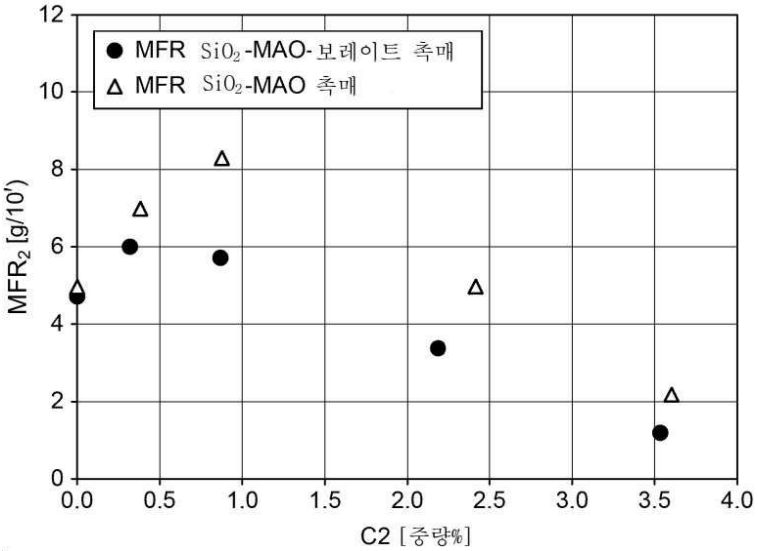
도면5


생산성 SiO2-MAO-보레이트 촉매
생산성 SiO2-MAO 촉매
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
1
2
3
4
C2 [중량%]

도면6


Δ 생산성 =11.73x (중량%C2) +12.6
비-보레이트 촉매에 대한 보레이트 촉매의 Δ 생산성 [kgPP/gMC]
60
50
40
30
20
10
0
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
C2 [중량%]

도면7


MFR SiO2-MAO-보레이트 촉매
MFR SiO2-MAO 촉매
MFR2 [g/10']
12
10
8
6
4
2
0
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
C2 [중량%]