(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08F 4/642 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월04일
(11) 등록번호 10-0713748
(24) 등록일자 2007년04월25일

(21) 출원번호 10-2004-7019815
(22) 출원일자 2004년12월06일
심사청구일자 2004년12월06일
번역문 제출일자 2004년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/017165
국제출원일자 2003년05월29일
(65) 공개번호 10-2005-0008796
(43) 공개일자 2005년01월21일
(87) 국제공개번호 WO 2004/003031
국제공개일자 2004년01월08일

(30) 우선권주장 10/186,361 2002년06월28일 미국(US)

(73) 특허권자 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자 홀트캠프,매튜,더블류.
미국 77336 텍사스주 허프만 캐롤 드라이브 26935

캐노,데이비드,에이.
미국 77388 텍사스주 스프링 캔들웨이 드라이브 3322

(74) 대리인 장수길
김영

(56) 선행기술조사문헌
wo200035973

심사관 : 허수준

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 중합 촉매 활성제, 그 제조 방법 및 중합 공정에서의 용도

(57) 요약

본 발명은 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있는 헤테로시클릭 화합물 및 알루미늄 알킬 또는 알루미녹산을 포함하는 신규 중합 촉매 활성제를 개시한다. 본 발명의 지지된 활성제는 알킬알루미늄 또는 알루미녹산과 혼합된 헤테로시클릭 화합물 및 지지 물질, 바람직하게는 실리카 지지 물질을 포함한다. 또한 이들 촉매 활성제를 제조하는 방법 및 이들 촉매 활성제를 이용하는 중합 공정을 개시한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

메탈로센 중합 촉매 및 활성제를 포함하며, 상기 활성제는 치환 또는 비치환될 수 있는 헤테로시클릭 화합물을 알루미늄 함유 화합물과 함께 포함하며, 이때 상기 알루미늄 함유 화합물이 알루목산 또는 각 R이 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기인 화학식 AlR_3으로 표현되는 알킬 알루미늄 화합물인 촉매 시스템.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 지지 물질을 추가로 포함하는 촉매 시스템.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 헤테로시클릭 화합물이 피롤, 이미다졸, 피라졸, 피롤린, 피롤리딘, 퓨린, 카르바졸, 인돌, 페닐 인돌, 2,5-디메틸 피롤, 3-펜타플루오로페닐 피롤, 4,5,6,7-테트라플루오로인돌, 3,4-디플루오로피롤 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 촉매 시스템.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 헤테로시클릭 화합물이 할로겐 원자 및 할로겐 원자 함유기로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되는 촉매 시스템.

청구항 6.

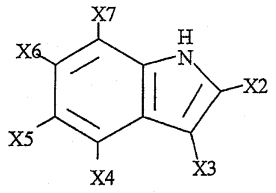
제 5항에 있어서, 상기 할로겐 원자 또는 할로겐 원자 함유기가 염소, 불소 또는 브롬을 포함하는 촉매 시스템.

청구항 7.

제 2항에 있어서, 상기 지지 물질을 알루목산 또는 알킬알루미늄 화합물로 처리하여 지지체가 그에 결합된 알루미늄 알킬기를 갖는 촉매 시스템.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 상기 헤테로시클릭 화합물이 하기식으로 표현되는 인돌인 촉매 시스템.



상기 식에서,

각각의 X2 내지 X7은 수소, 할로겐, 알킬기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 알킬기, 아릴기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 아릴기, 알콕시드기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 알콕시드기, 아릴옥시드기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 아릴옥시드기, 아릴 치환 알킬기, 및 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 아릴 치환 알킬기로 이루어지는 군에서 독립적으로 선택된다.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 상기 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 기가 염소 원자, 브롬 원자 또는 불소 원자를 포함하는 촉매 시스템.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 상기 활성제가 하기 화학식 (a) 내지 (c) 중 하나로 표현되는 촉매 시스템.

(a) $(R'_x M (JY)_y)_n$

(b) $[((JY)_yR'_x)_n M-O-M((R'_x(JY)_y)_n]_m$

(c) $(OMR'_x(JY)_y)_n$

상기 식에서,

M은 13족 원자이고,

(JY)는 M에 부착된 치환 또는 비치환된 헤테로시클릭기를 나타내며, 여기서 Y는 전체로 헤테로시클릭기를 나타내고 J는 Y기 내에 함유된 하나 이상의 헤테로원자를 나타내며,

화학식 (a)에서 n은 1 또는 2이고, 화학식 (b)에서 n은 2이며, 화학식 (c)에서 n은 1 내지 1000의 수이고,

m은 1 내지 10의 수이며,

화학식 (a)에서 x + y = M의 원자가이고, 화학식 (b)에서 x + y = M의 원자가-1이며, 화학식 (c)에서 x + y = M의 원자가-2이고,

각 R'은 독립적으로 M에 결합된 치환기이다.

청구항 11.

제 10항에 있어서, J가 M에 결합되고 (JY)가 과할로겐화되지 않은 촉매 시스템.

청구항 12.

제 10항에 있어서, M이 Al 또는 B이고 (JY)가 치환체가 수소, 할로겐, 알킬기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 알킬기, 및 아릴기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 아릴기, 아릴 치환 알킬기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 아릴 치환 알킬기에서 선택되는 치환 또는 비치환된 인돌릴기인 촉매 시스템.

청구항 13.

삭제

청구항 14.

제 12항에 있어서, R'이 지지 물질에 결합된 촉매 시스템,

청구항 15.

제 14항에 있어서, 상기 지지 물질이 실리카인 촉매 시스템.

청구항 16.

제1항, 제2항, 제4항 내지 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항의 촉매 시스템을 2 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 올레핀과 접촉시켜 중합체 생성물을 제조하는 것을 포함하는 중합 방법.

청구항 17.

제 16항에 있어서, 상기 방법이 기상 또는 슬러리상 공정인 방법.

청구항 18.

제1항, 제2항, 제4항 내지 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항의 촉매 시스템을 이용하여 생성되는 중합체.

청구항 19.

제 18항에 있어서, 상기 중합체가 에틸렌 기재 중합체인 중합체.

청구항 20.

제1항, 제2항, 제4항 내지 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지 물질이 그에 결합된 알루미늄 알킬기를 함유하도록 헤테로시클릭 화합물을 알루미녹산 또는 알킬알루미늄 화합물 및 지지 물질과 혼합하여 제조한 촉매 시스템.

명세서

기술분야

본 발명은 중합 촉매 활성제 화합물, 이들 활성제 화합물의 제조 방법, 이들 활성제 화합물을 함유하는 중합 촉매 시스템, 및 이들 활성제 화합물을 이용하는 중합 공정에 관한 것이다. 더 구체적으로는 본 발명의 활성제는 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있는 헤테로시클릭 화합물, 및 알루미늄 알킬 또는 알루미녹산을 포함한다. 본 발명의 지지되는 활성제는 알킬알루미늄 또는 알루미녹산과 혼합된 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있는 헤테로시클릭 화합물, 및 바람직하게는 실리카 지지 물질인 지지 물질을 포함한다.

배경기술

중합 촉매 화합물은 전형적으로 활성제 (또는 공촉매)와 혼합되어 올레핀을 배위, 삽입 및 중합하는 빈 배위 자리를 갖는 조성물을 생성한다. 메탈로센 중합 촉매는 대개는 -Al(R)-O- 소단위 (R은 알킬기)를 함유하는 올리고머 화합물인 알루미녹산으로 활성화된다. 가장 흔한 알루목산 활성제는 트리메틸알루미늄 (TMA)의 가수분해에 의해 생성되는 메틸알루목산 (MAO)이다. 그러나 MAO는 메탈로센에 비해 상당히 과량으로 존재해야 하고 TMA가 고가이기 때문에 이용하기에는 비싸다. 또한 MAO는 시간이 지나 용액에서 침전되면서 불안정해지는 경향이 있다.

더욱이, 공업적 슬러리상 또는 기상 공정에서 이용되는 메탈로센 중합 촉매 시스템은 담체 또는 지지체, 예컨대 실리카 또는 알루미나 상에서 대체로 고정화된다. 메탈로센은 형성되는 중합성 입자의 형태성을 향상시켜 반응 조작성 및 취급 용이성을 향상시키는 모양 및 밀도를 획득하도록 지지된다. 그러나 메탈로센 촉매는 상당하는 비지지 촉매 시스템에 비해 지지되는 경우 더 낮은 활성을 보인다.

메탈로센 및 기타 단일-자리 중합 촉매에 대한 다른 활성제들이 최근 발견되었다. 예를 들어, 하나의 음이온성 질소 함유기를 함유하는 퍼플루오로페닐 알루미늄과 보란 착물은 메탈로센을 활성화할 것이다. 예를 들어, 문헌 [R. E. LaPointe, G.R. Roof, K,A. Abboud, J Klosin, 122 J. AM. CHEM. Soc. 9560-9561 (2000)] 및 WO 01/23442 A1은 $(C_6F_5)_3Al$(이미다졸)$Al(C_6F_5)_3$][HNR'R"]의 합성을 보고한다. 또한 문헌 [G. Kehr, R. Froehlich, B. Wibbeling, G. Erker, 6(2) CHEM. EUR. J. 258-266 (2000)]는 (N-피롤릴)$B(C_6F_5)_2$의 합성을 보고한다.

미국 특허 제 6,147,173 및 6,211,105호는 촉매가 13 족 원소 및 하나 이상의 할로겐화된 질소-함유 방향족 리간드를 갖는 활성제 착물을 함유하는 중합 촉매 및 중합 공정을 개시한다.

MAO가 고가이고 안정성이 낮으며 메탈로센이 지지되는 경우 활성이 감소되는 관점에서, 당해 기술 분야에는 신규의 저렴하고 안정하며 지지가능한 중합 촉매 활성제 화합물에 대한 필요가 있다. 또한 당해 기술 분야에는 이들 활성제 화합물의 제조 방법, 이들 활성제 화합물을 포함하는 중합 촉매 시스템 및 이들 활성제 화합물을 이용하는 중합 공정에 대한 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

<발명의 요약>

본 발명의 활성제 화합물은 일 실시태양에서 치환 또는 치환되지 않을 수 있고, 알킬알루미늄 또는 알루미녹산과 함께 이용될 수 있는 헤테로시클릭 화합물 및 임의적으로 지지물질 (바람직하게는 실리카)을 포함한다.

또 다른 예에서, 본 발명의 활성제는 15족 또는 16족에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 헤테로시클릭 화합물을 포함하고, 바람직하게는 헤테로원자(들)가 질소, 산소 또는 황이다. 헤테로시클릭 화합물은 치환되지 않거나 또는 하나 이상의 위치가 치환될 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 헤테로시클릭 화합물의 하나 이상의 위치가 할로겐 원자 또는 할로겐 함유기로 치환되고, 이때 할로겐은 염소, 브롬 또는 불소이고, 바람직하게는 브롬 또는 불소이며, 가장 바람직하게는 불소이다.

다른 실시태양에서 본 발명은 이들 활성제 조성물을 제조하는 방법, 올레핀 중합 공정에서의 활성제의 이용, 그리고 이로부터 생성되는 중합체를 제시한다.

<발명의 상세한 설명>

본 발명의 중합 촉매 활성제는 치환되거나 치환되지 않을 수 있고, 알킬알루미늄 또는 알루미녹산과 함께 이용될 수 있는 헤테로시클릭 화합물 및 임의적인 지지 물질을 포함한다.

본원 특허 명세서의 목적에 비추어, "활성제"라는 용어는 "공촉매"라는 용어와 상호 교환되어 사용될 수 있고, "촉매"라는 용어는 활성제와 혼합되는 경우 올레핀을 중합시키는 금속 화합물을 말하며, "촉매 시스템"이라는 용어는 촉매, 활성제 및 임의적인 지지 물질의 혼합물을 말한다.

일 실시태양에서, 헤테로시클릭 화합물의 고리는 원소 주기율표의 15족 또는 16족에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유한다. 더 바람직하게는 헤테로시클릭 화합물의 고리는 하나 이상의 질소, 산소 및/또는 황 원자를 포함하고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 질소 원자를 포함한다. 바람직하게는, 헤테로시클릭 화합물은 4 개 이상의 고리 원자 및 더욱 바람직하게는 5 개 이상의 고리 원자를 포함한다.

헤테로시클릭 화합물은 치환되지 않거나 치환기 중 하나 또는 그 조합으로 치환될 수 있다. 적당한 치환체의 예는 수소, 할로겐, 알킬, 알케닐 또는 알키닐 라디칼, 시클로알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 아릴 치환 알킬 라디칼, 아실 라디칼, 아로일 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬티오 라디칼, 디알킬아미노 라디칼, 알콕시카르보닐 라디칼, 아릴옥시카르보닐 라디칼, 카르보모일 라디칼, 알킬- 또는 디알킬-카르바모일 라디칼, 아실옥시 라디칼, 아실아미노 라디칼, 아로일아미노 라디칼, 직쇄, 분지 또는 시클릭, 알킬렌 라디칼, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 치환기도 또한 할로겐, 특히 불소 또는 브롬 또는 헤테로원자 등으로 치환될 수 있다.

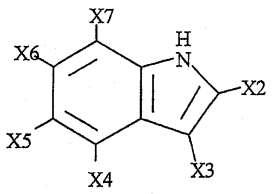
치환체의 비제한적 예는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 벤질 또는 페닐기 등을 포함하고, 예컨대 3급 부틸, 이소프로필 등과 같은 그들의 모든 이성질체를 포함한다. 치환체의 다른 예는 플루오로메틸, 플루오로에틸, 디플루오로에틸, 요오도프로필, 브로모헥실 또는 클로로벤질을 포함한다.

일 실시태양에서, 헤테로시클릭 화합물은 치환되지 않는다. 또 다른 실시태양에서 헤테로시클릭 화합물 상의 하나 이상의 위치가 할로겐 원자 또는 할로겐 원자 함유기 (예컨대 할로겐화 아릴기)로 치환된다. 바람직한 할로겐은 염소, 브롬 또는 불소이고, 더 바람직하게는 불소 또는 브롬이며 더욱 더 바람직하게는 불소이다.

본 발명의 활성제에서 이용되는 헤테로시클릭 화합물의 비제한적 예는 치환 및 비치환된 피롤, 이미다졸, 피라졸, 피롤린, 피롤리딘, 퓨린, 카르바졸, 및 인돌, 페닐 인돌, 2,5,디메틸 피롤, 3-펜타플루오로페닐 피롤, 4,5,6,7 테트라플루오로인돌 또는 3,4 디플루오로피롤을 포함한다.

바람직한 실시태양에서, 헤테로시클릭 화합물은 화학식 I에 의해 표현되는 인돌이다.

화학식 I



화학식 I에서 인돌은 치환기 X2-X7를 포함한다. 각 X2-X7는 수소, 할로겐 (바람직하게는 염소, 브롬 또는 불소, 더욱 바람직하게는 브롬 또는 불소, 가장 바람직하게는 불소), 알킬기, 아릴기, 알콕시드기, 아릴옥시드기 또는 알킬 치환 아릴기 (이 기들은 할로겐화되거나 또는 부분적으로 할로겐화될 수 있고, 바람직하게는 불소 원자 및/또는 브롬 원자를 함유함)로부터 독립적으로 선택된다. 일 실시태양에서 인돌은 과할로겐화되지 않는다. 바람직하게는, 각 X2-X7는 독립적으로 수소, 할로겐, 알킬기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 알킬기, 아릴기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 아릴기, 아릴 치환 알킬기 또는 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 아릴 치환 알킬기이다. 바람직하게는 할로겐은 염소, 브롬 또는 불소이고, 더욱 바람직하게는 브롬 또는 불소이며, 가장 바람직하게는 불소이다. 또 다른 실시태양에서 각 X2-X7은 독립적으로 수소 또는 할로겐, 바람직하게는 브롬 또는 불소, 가장 바람직하게는 불소이다. 또 다른 실시태양에서 각 X2-X7는 독립적으로 알킬기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 알킬기, 아릴기, 또는 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 아릴기이다.

일 실시태양에서, 상기 기술된 헤테로시클릭 화합물은 알킬 알루미늄 또는 알루목산과 혼합되어, 촉매 전구 화합물, 예컨대 메탈로센과 반응하면 활성 중합 촉매를 생성하는 활성제 화합물을 산출한다.

일 실시태양에서 상기 기술된 헤테로시클릭 화합물은 화학식 Ⅱ로 표현되는 알킬알루미늄과 혼합되어 이용된다.

화학식 Ⅱ

AlR_3

상기 식에서, R은 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기이고/이거나 치환 또는 비치환된 아릴기이다. 바람직하게는 R은 1 내지 30 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이다.

알킬알루미늄의 비제한적 예는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리-이소-옥틸알루미늄, 트리페닐알루미늄 및 이들의 혼합물을 포함한다.

또 다른 실시태양으로, 상기 기술된 헤테로시클릭 화합물은 일반적으로 -Al(R)-O- 또는 $-Al(R)_2-O-$ (R은 알킬기) 소단위를 함유하는 올리고머 화합물인 알루목산과 이용된다. 알루목산의 예에는 메틸알루목산 (MAO), 변형된 메틸알루목산 (MMAO), 에틸알루목산, 이소부틸알루목산, 테트라에틸디알루목산 및 디-이소부틸알루목산이 있다. 알루목산은 각각의 트리알킬알루미늄 화합물의 가수분해에 의해 생성될 수 있다. MMAO는 트리메틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄과 같은 고급 트리알킬알루미늄의 가수분해에 의해 생성될 수 있다. 미국 특허 제 4,665,208, 4,952,540, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,308,815, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031, 5,391,793, 5,391,529, 5,693,838, 5,731,253, 5,731,451, 5,744,656, 5,847,177, 5,854,166, 5,856,256 및 5,939,346호와 유럽 공개 EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 및 EP-B1-0 586 665호, 그리고 PCT 공개 WO 94/10180 및 WO 99/15534에 알루목산 및 변형된 알루목산을 제조하는 다양한 방법이 비제한적 예로 기술되어 있다.

일 실시태양으로 본 발명의 활성제는 화학식 IIIa, IIIb 또는 IIIc로 표현된다.

화학식 IIIa

$$(R'_x\ M\ (JY)_y)_n$$

화학식 IIIb

$$[((JY)_yR'_x)_n\ M-O-M((R'_x(JY)_y)_n]_m$$

화학식 IIIc

$$(OMR'_x(JY)_y)_n$$

화학식 IIIa, IIIb 및 IIIc에서, M은 13족 원자이고, 바람직하게는 붕소 또는 알루미늄이고 더 바람직하게는 알루미늄이다. (JY)는 M에 부착된 헤테로시클릭기를 나타낸다. (JY)에서 Y는 전체로 헤테로시클릭기를 나타내고 J는 Y기에 함유된 하나 이상의 헤테로원자를 나타낸다. M은 Y 내에 함유된 임의의 원자에 결합될 수 있으나 바람직하게는 헤테로원자 J에 결합된다.

바람직하게는 J는 원소 주기율표의 15족 또는 16족에서 선택된 원자이고 더 바람직하게는 J는 질소, 산소 또는 황이며, 가장 바람직하게는 질소이다.

(JY)의 비제한적 예는 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피롤리디닐, 퓨리닐, 카르바졸릴 및 인돌릴기를 포함한다.

헤테로시클릭기 (JY)는 치환되지 않거나 치환기 중 하나 또는 그 조합으로 치환될 수 있다. 적당한 치환체의 예에는 수소, 할로겐, 선형 또는 분지 알킬, 알케닐 또는 알키닐 라디칼, 시클로알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 아릴 치환 알킬 라디칼, 아실 라디칼, 아로일 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬티오 라디칼, 디알킬아미노 라디칼, 알콕시카르보닐 라디칼, 아릴옥시카르보닐 라디칼, 카르보모일 라디칼, 알킬- 또는 디알킬-카르바모일 라디칼, 아실옥시 라디칼, 아실아미노 라디칼, 아로일아미노 라디칼, 직쇄, 분지 또는 시클릭, 알킬렌 라디칼, 또는 이들의 조합이 있다. 치환기는 또한 할로겐 (특히 불소) 또는 헤테로원자 등으로 치환될 수 있다.

치환체의 비제한적 예는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 벤질 또는 페닐기 등을 포함하고 이들의 모든 이성질체, 예컨대 3급 부틸, 이소프로필 등을 포함한다. 치환체의 다른 예는 플루오로메틸, 플루오로에틸, 디플루오로에틸, 요오도프로필, 브로모헥실, 클로로벤질을 포함한다.

바람직하게는 헤테로시클릭기 (JY) 상의 하나 이상의 위치는 할로겐 원자 또는 할로겐 원자 함유기로 치환되고, 바람직하게는 할로겐은 염소, 브롬 또는 불소, 더 바람직하게는 브롬 또는 불소, 가장 바람직하게는 불소이다. 더욱 더 바람직하게는 치환체는 불소 원자 또는 불소화 페닐기 같은 불소화 아릴기일 수 있다.

화학식 Ⅲa에서, n은 1 또는 2이고, 화학식 Ⅲb에서 n은 2이다. 화학식 Ⅲc에서 n은 1 내지 1000, 바람직하게는 1 내지 100, 더 바람직하게는 5 내지 50, 그리고 훨씬 더 바람직하게는 5 내지 25의 수이다.

m은 1 내지 10의 수이다.

화학식 Ⅲa에서 x + y = M의 원자가이다. 화학식 Ⅲb에서 x + y = M의 원자가-1이고 화학식 Ⅲc에서 x + y = M의 원자가-2이다.

각 R'은 독립적으로 M에 결합되는 치환기이다. 치환기 R'기의 비제한적 예는 수소, 선형 또는 분지 알킬 또는 알케닐 라디칼, 알키닐 라디칼, 시클로알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 아실 라디칼, 아로일 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬티오 라디칼, 디알킬아미노 라디칼, 알콕시카르보닐 라디칼, 아릴옥시카르보닐 라디칼, 카르보모일 라디칼, 알킬- 또는 디알킬-카르바모일 라디칼, 아실옥시 라디칼, 아실아미노 라디칼, 아로일아미노 라디칼, 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬렌 라디칼, 또는 이들의 조합을 포함한다.

각 R'은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 벤질 또는 페닐기이고, 이들의 모든 이성질체, 예컨대 3급 부틸, 이소프로필 등을 포함한다. 다른 적당한 치환체 R'은 플루오로메틸, 플루오로에틸, 디플루오로에틸, 요오도프로필, 브로모헥실, 클로로벤질과 같은 히드로카르빌 라디칼; 트리메틸실릴, 트리메틸제르밀, 메틸디에틸실릴 등을 비롯한 히드로카르빌 치환 유기메탈로이드 라디칼; 트리스(트리플루오로메틸)-실릴, 메틸-비스(디플루오로메틸)실릴, 브로모메틸디메틸제르밀 등을 비롯한 할로카르빌-치환 유기메탈로이드 라디칼; 예컨대 디메틸붕소를 비롯한 2치환된 붕소 라디칼; 디메틸아민, 디메틸포스핀, 디페닐아민, 메틸페닐포스핀을 비롯한 2치환된 프닉토겐 라디칼; 그리고 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 페녹시, 메틸술파이드 및 에틸술파이드를 비롯한 칼코겐 라디칼을 포함한다.

다른 치환체 R'은 탄소, 규소, 붕소, 알루미늄, 질소, 인, 산소, 주석, 황 또는 게르마늄 등의 원자를 포함한다. 치환체 R'기는 또한 예컨대 부트-3-에닐, 프로프-2-에닐, 헥스-5-에닐 등의 비닐-종결 리간드를 비롯하여 올레핀형으로 불포화된 치환체와 같은 올레핀을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 또한, 2 개 이상의 R기, 바람직하게는 2 개의 인접한 R'기가 연결되어 탄소, 질소, 산소, 인, 규소, 게르마늄, 알루미늄, 붕소 또는 이들의 조합에서 선택된 3 내지 30 개의 원자를 갖는 고리 구조를 형성할 수 있다. 또한 1-부타닐과 같은 치환기 R'은 금속 M에 탄소 시그마 결합을 형성할 수 있다.

일 실시태양에서, 각 R'은 치환되거나 비치환된 알킬기 및/또는 치환되거나 비치환된 아릴기이고 각 R'은 바람직하게는 1 내지 30 개의 탄소 원자를 함유한 알킬기이다.

일 실시태양에서 화학식 Ⅲa, Ⅲb 또는 Ⅲc의 M은 Al 또는 B이고, 바람직하게는 Al이며, J는 헤테로시클릭기 Y에 함유된 질소 원자이고, 바람직하게는 (JY)는 치환 또는 비치환된 인돌릴기이며 여기서 치환체는 바람직하게는 수소, 할로겐, 알킬기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 알킬기, 및 아릴기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 아릴기, 아릴 치환 알킬기, 할로겐화 또는 부분적으로 할로겐화된 아릴 치환 알킬기 또는 이들의 조합이며, J는 바람직하게는 M에 결합되고, R'은 치환 또는 비치환된 알킬기이고/이거나 치환 또는 비치환된 아릴기, 바람직하게는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이다.

또 다른 실시태양에서 화학식 Ⅲa, Ⅲb 또는 Ⅲc의 M은 Al 또는 B, 바람직하게는 Al이고, J는 M에 결합되고 헤테로시클릭기 Y에 함유된 질소 원자이며 여기서 헤테로시클릭 리간드 (JY)는 비치환된 헤테로시클릭기이다. 또 다른 실시태양에서, 헤테로시클릭기 상의 하나 이상의 위치가 염소, 브롬 및/또는 불소 원자, 또는 염소, 브롬 및/또는 불소 원자 함유기, 더욱 바람직하게는 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환되고, R'은 치환 또는 비치환된 알킬기 및/또는 치환 또는 비치환된 아릴기, 바람직하게는 1 내지 30 개의 탄소 원자를 함유한 알킬기이다. 또 다른 실시태양에서 (JY)는 과할로겐화된 기가 아니다.

또 다른 실시태양에서 화학식 IIIa, IIIb 또는 IIIc의 M은 Al 또는 B, 바람직하게는 Al이고, J는 M에 결합되고 헤테로시클릭기 Y에 함유된 질소 원자이며 헤테로시클릭 리간드 (JY)는 비치환된 헤테로시클릭기이다. 또 다른 실시태양에서 헤테로시

클릭기 상의 하나 이상의 위치가 염소, 브롬 및/또는 불소 원자와 같은 할로겐 또는 할로겐 원자 (예컨대 염소, 브롬 및/또는 불소) 함유기로 치환된다. 더욱 바람직하게는 헤테로시클릭기가 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된다. 또 다른 실시태양에서 하나 이상의 R'이 지지 물질, 바람직하게는 실리카 지지 물질에 결합된다.

또 다른 실시태양에서 본 발명의 하나 이상의 활성제는 서로 혼합되거나 다른 활성제 또는 활성화 방법과 함께 사용될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 활성제는 알루미녹산, 변형된 알루미녹산, 트리 (n-부틸) 암모늄 테트라키스 (펜타플루오로페닐) 붕소, 트리스퍼플루오로페닐 붕소 메탈로이드 전구물질 또는 트리스퍼플루오로나프틸 붕소 메탈로이드 전구물질, 폴리할로겐화 헤테로보란 음이온, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리스(2,2',2"-노나-플루오로비페닐)플루오로알루미네이트, 과염소산염, 과요오드산염, 요오드산염 및 수화물, (2,2'-비스페닐-디트리메틸실리케이트)·4THF 및 유기-붕소-알루미늄 화합물, 실릴륨 염 및 디옥타데실메틸암모늄-비스(트리스(펜타플루오로페닐)보란)-벤즈이미다졸리드 또는 이들의 혼합물을 비롯한 다른 활성제와 함께 사용될 수 있다.

촉매 조성물

본 발명의 활성제는 임의의 적당한 중합 촉매 화합물 또는 올레핀을 중합하는 화합물과 함께 이용될 수 있다. 적당한 촉매 화합물의 예는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 조성물, 15족 원자 함유 금속 중합 촉매 조성물, 및 페녹시드 전이금속 촉매 조성물을 포함한다. 하기에 본 발명의 활성제와 이용할 수 있는 여러가지 중합 촉매를 비제한적으로 논한다.

벌키 리간드 메탈로센 촉매 조성물

본 발명의 활성제 착물은 벌키 리간드 메탈로센 촉매 조성물을 활성화하기 위해 이용될 수 있다. 일반적으로, 이들 촉매 화합물은 하나 이상의 금속 원자에 결합된 하나 이상의 벌키 리간드를 갖는 절반 및 완전 샌드위치 화합물을 포함한다. 전형적인 벌키 리간드 메탈로센 화합물은 하나 이상의 금속 원자에 결합된 하나 이상의 이탈기(들) 및 하나 이상의 벌키 리간드(들)를 함유하는 것으로 기술된다.

벌키 리간드는 개환, 비시클릭 (acyclic), 접합 고리 또는 고리계, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이들 벌키 리간드의 고리 또는 고리계는 일반적으로 원소 주기율표의 13족 내지 16족에서 선택된 원자로 이루어진다. 바람직하게는 이 원자들은 탄소, 질소, 산소, 규소, 황, 인, 게르마늄, 붕소 및 알루미늄 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. 가장 바람직한 고리 또는 고리계는 시클로펜타디에닐 리간드 또는 시클로펜타디에닐 타입 리간드 구조와 같은 (그러나 이에 한정되지는 않음) 탄소 원자들로 이루어진다. 벌키 리간드는 또한 펜타디엔, 시클로옥타테트라디에닐 또는 이미드 리간드와 같은 다른 유사한 기능 리간드 구조일 수 있다. 금속 원자는 바람직하게는 원소 주기율표의 3족 내지 15족 및 란탄족 또는 악티늄족 계열에서 선택된다. 바람직하게는 금속은 4족 내지 12족, 더 바람직하게는 4족, 5족 및 6족, 가장 바람직하게는 4족의 전이금속이고, 특히 Ti 또는 Zr 또는 Hf이다.

일 실시태양에서 본 발명의 활성제 착물과 이용될 수 있는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물은 화학식 Ⅳ로 표현될 수 있다.

화학식 Ⅳ

$$L^AL^BMQ_n$$

상기 식에서, M은 원소 주기율표의 금속 원자이고 원소 주기율표의 3족 내지 12족 또는 란탄족 또는 악티늄족 계열일 수 있으며, 바람직하게는 M은 4족, 5족 또는 6족 전이금속이고, 더 바람직하게는 M은 지르코늄, 하프늄 또는 티타늄이다. 벌키 리간드, L^A 및 L^B는 개환, 비시클릭 (acyclic) 또는 접합 고리 또는 고리계이고 치환되거나 비치환된, 시클로펜타디에닐 리간드 또는 시클로펜타디에닐-타입 리간드, 헤테로원자 치환 및/또는 헤테로원자 함유 시클로펜타디에닐-타입 리간드를 비롯한 임의의 보조적인 리간드 시스템이다. 벌키 리간드의 비제한적 예는 시클로펜타디에닐 리간드, 시클로펜타페난트레네일 리간드, 인데닐 리간드, 벤즈인데닐 리간드, 플루오레닐 리간드, 옥타히드로플루오레닐 리간드, 시클로옥타테트라엔디일 리간드, 시클로펜타시클로도데켄 리간드, 아제닐 리간드, 아줄렌 리간드, 펜타렌 리간드, 포스포일 리간드, 포스핀이민 (WO 99/40125), 피롤릴 리간드, 피라졸릴 리간드, 카르바졸릴 리간드, 보라벤젠 리간드 등을 포함하고, 예컨대 테트라히드로인데닐 리간드와 같은 이들의 수소화 형태를 포함한다. 또 다른 실시태양에서, L^A 및 L^B는 예컨대 탄소 원자들과 함께 하나 이상의 헤테로 원자 (예컨대, 질소, 규소, 붕소, 게르마늄, 황 및 인)를 포함하여 개환, 비시클릭, 또는 바람직하게는 접합된 고리 또는 고리계 (예컨대, 헤테로-시클로펜타디에닐 보조 리간드)를 형성할 수 있다. 다른 L^A 및 L^B 벌키 리간

드는 벌키 아미드, 포스파이드, 알콕시드, 아릴옥시드, 이미드, 카르보라이드, 보롤라이드, 포르피린, 프탈로시아닌, 코린 및 기타 폴리아조매크로사이클을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 독립적으로 각 L^A 및 L^B는 M에 결합된 동일하거나 상이한 유형의 벌키 리간드일 수 있다. 화학식 Ⅳ의 일 실시태양에서 L^A 또는 L^B 중 단지 하나만 존재한다.

독립적으로 각 L^A 및 L^B 은 비치환되거나 또는 치환기 R의 조합으로 치환될 수 있다. 치환기 R의 비제한적 예는 수소, 또는 선형, 분지 알킬 라디칼, 또는 알케닐 라디칼, 알키닐 라디칼, 시클로알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼, 아실 라디칼, 아로일 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬티오 라디칼, 디알킬아미노 라디칼, 알콕시카르보닐 라디칼, 아릴옥시카르보닐 라디칼, 카르보모일 라디칼, 알킬- 또는 디알킬- 카르바모일 라디칼, 아실옥시 라디칼, 아실아미노 라디칼, 아로일아미노 라디칼, 직쇄, 분지 또는 시클릭, 알킬렌 라디칼, 또는 이들의 조합에서 선택된 하나 이상의 기를 포함한다. 바람직한 실시태양에서 치환기 R은 할로겐 또는 헤테로원자 등으로 또한 치환될 수 있는 50 개 이하의 비-수소 원자, 바람직하게는 1 내지 30 개의 탄소를 갖는다. 알킬 치환체 R의 비제한적 예는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 벤질 또는 페닐기 등을 포함하고, 예컨대 3급 부틸, 이소프로필 등 이들의 모든 이성질체를 포함한다. 기타 히드로카르빌 라디칼은 플루오로메틸, 플루오로에틸, 디플루오로에틸, 요오도프로필, 브로모헥실, 클로로벤질 및 히드로카르빌로 치환된 트리메틸실릴, 트리메틸제르밀, 메틸디에틸실릴 등을 비롯한 유기메탈로이드 라디칼; 트리스(트리플루오로메틸)-실릴, 메틸-비스(디플루오로메틸)실릴, 브로모메틸디메틸제르밀 등을 비롯한 할로카르빌-치환 유기메탈로이드 라디칼; 예컨대 디메틸 붕소를 비롯한 2 치환된 붕소 라디칼; 디메틸아민, 디메틸포스핀, 디페닐아민, 메틸페닐포스핀을 비롯한 2 치환 프닉토겐 라디칼; 및 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 페녹시, 메틸술파이드 및 에틸술파이드를 비롯한 칼코겐 라디칼를 포함한다. 비-수소 치환기 R은 탄소, 규소, 붕소, 알루미늄, 질소, 인, 산소, 주석, 황, 게르마늄 등을 포함하고, 예컨대 부트-3-에닐, 프로프-2-에닐, 헥스-5-에닐 등의 비닐-종결 리간드를 비롯하여 올레핀형으로 비치환된 치환체와 같은 (그러나 이에 한정되지는 않음) 올레핀을 포함한다. 또한, 둘 이상의 R기, 바람직하게는 두 개의 인접한 R기가 연결되어 탄소, 질소, 산소, 인, 규소, 게르마늄, 알루미늄, 붕소 또는 이들의 조합에서 선택된 3 내지 30 개의 원자를 갖는 고리 구조를 형성한다. 또한 1-부타닐 같은 치환기 R기는 금속 M과 탄소 시그마 결합을 형성할 수 있다.

하나 이상의 이탈기 Q와 같이, 기타 리간드는 금속 M에 결합할 수 있다. 본 특허 명세서 및 첨부된 청구항의 목적에 비추어, "이탈기"라는 용어는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물로부터 이탈되어 하나 이상의 올레핀을 중합시킬 수 있는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 양이온을 형성할 수 있는 임의의 리간드이다. 일 실시태양에서 Q는 M에 시그마 결합된 일가 음이온을 형성할 수 있는 리간드이다. 금속의 산화 상태에 따라, n의 값이 0, 1, 또는 2이거나 상기 화학식 Ⅳ가 중성의 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물을 나타낸다.

Q 리간드의 비제한적 예는 아민, 포스핀, 에테르, 카르복실레이트, 디엔, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌 라디칼, 수소화물 또는 할로겐 등과 같은 약염기 또는 이들의 조합을 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 2 개 이상의 Q는 접합 고리 또는 고리계의 일부를 형성한다. 다른 예에서 Q 리간드는 상술된 R에 대한 치환체를 포함하고 시클로부틸, 시클로헥실, 헵틸, 톨릴, 트리플루오로메틸, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 메틸리덴, 메티옥시, 에티옥시, 프로폭시, 페녹시, 비스(N-메틸아닐리드), 디메틸아미드, 디메틸포스파이드 라디칼 등을 포함한다.

또 다른 실시태양에서, 본 발명의 활성제 착물을 하기 화학식 Ⅴ로 표현되는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물과 함께 이용한다.

화학식 Ⅴ

$$L^AAL^BMQ_n$$

상기 식에서, L^A 및 L^B는 하나 이상의 다리기 A에 의해 서로 다리 연결된다. 화학식 Ⅴ에 나타난 이들 다리 화합물은 다리 연결된 벌키 리간드 메탈로센 화합물로 알려져 있다. L^A, L^B, M, Q 및 n은 상기 정의한 바와 같다. 다리기 A의 비제한적 예는 종종 하나 이상의 탄소, 산소, 질소, 규소, 알루미늄, 붕소, 게르마늄 및 주석 원자 또는 이들의 조합과 같은 (그러나 이에 한정되지는 않음) 이가 잔기로 언급되는, 하나 이상의 13족 내지 16족 원자를 함유하는 다리기를 포함한다. 바람직하게는 다리기 A는 탄소, 규소 또는 게르마늄 원자를 함유하고, 가장 바람직하게는 A는 하나 이상의 규소 원자 또는 하나 이상의 탄소 원자를 함유한다. 다리기 A는 또한 할로겐 및 철을 포함한 상기 정의된 치환기 R을 함유할 수 있다. 다리기 A의 비제한적 예는 R'_2C, R'_2Si, $R'_2SiR'_2Si$, R'_2Ge, R'P로 나타낼 수 있고, 이때 R'은 독립적으로 수소화물, 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 할로카르빌, 치환된 할로카르빌, 히드로카르빌-치환 유기메탈로이드, 할로카르빌-치환 유기메탈로이드, 2

치환 붕소, 2치환 프닉토겐, 치환된 칼코겐, 또는 할로겐인 라디칼기이거나 둘 이상의 R'은 연결되어 고리 또는 고리계를 형성할 수 있다. 일 실시태양에서 화학식 V의 다리 연결된 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물은 두 개 이상의 다리기 A를 갖는다 (EP 664301 B1).

또 다른 실시태양에서 본 발명의 활성제 착물은 화학식 IV 및 V의 벌키 리간드 L^A 및 L^B 상의 R 치환체가 동일하거나 상이한 수의 각 벌키 리간드 상의 치환체로 치환된 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물과 이용될 수 있다. 또 다른 실시태양에서 화학식 IV 및 V의 벌키 리간드 L^A 및 L^B는 서로 상이하다.

또 다른 실시태양에서, 본 발명의 활성제 착물은 미국 특허 제 5,064,802, 5,145,819, 5,149,819, 5,243,001, 5,239,022, 5,276,208, 5,296,434, 5,321,106, 5,329,031, 5,304,614, 5,677,401, 5,723,398, 5,753,578, 5,854,363, 5,856,547 5,858,903, 5,859,158, 5,900,517 및 5,939,503호와 PCT 공개 WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 및 WO 99/14221, 그리고 유럽 공개 EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380, EP-A1-0 816 372, EP-A2-0 839 834, EP-B1-0 632 819, EP-B1-0 748 821 및 EP-B1-0 757 996에 기술된 것과 같은 기타 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물과 이용될 수 있다.

또 다른 실시태양에서, 본 발명의 활성제 착물은 다리 연결된 헤테로원자를 포함하는 벌키 리간드 메탈로센 촉매인 모노-벌키 리간드 메탈로센 화합물과 이용될 수 있다. 이들 유형의 촉매 및 촉매 시스템은 예를 들어 PCT 공개 WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, W0 96/00244, WO 97/15602 및 WO 99/20637, 미국 특허 제 5,057,475, 5,096,867, 5,055,438, 5,198,401, 5,227,440 및 5,264,405호 및 유럽 공개 EP-A-0 420 436에 기술된다.

이 실시태양에서 본 발명의 활성제 착물을 하기 화학식 VI에 의해 표현되는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물과 이용한다.

화학식 VI

$$L^cAJMQ_n$$

상기 식에서, M은 3족 내지 12족 금속 원자 또는 원소 주기율 표의 악티늄족 및 란탄족에서 선택된 금속이고, 바람직하게는 M은 4족 내지 12족 전이 금속이며, 더 바람직하게는 M은 4족, 5족 또는 6족 전이 금속이고, 가장 바람직하게는 M은 임의의 산화 상태에 있는 4족 전이 금속이며, 특히 Ti 또는 Zr 또는 Hf이다. L^c는 M에 결합한 치환 또는 비치환된 벌키 리간드이고, J는 M에 결합되며, A는 L^c 및 J에 결합하고, J는 헤테로원자 보조 리간드이며, A는 다리기이고, Q는 일가 음이온 리간드이며, n은 정수 0, 1 또는 2이다. 상기 화학식 VI에서 L^C, A 및 J는 접합 고리계를 형성한다. 일 실시태양으로 화학식 VI의 L^c는 상기에서 L^A에 정의된 대로이고, 화학식 VI의 A, M 및 Q는 상기 화학식 V에서 정의된 대로이다.

화학식 VI에서 J는 헤테로원자 함유 리간드인데, 여기서 J는 원소 주기율표의 15족의 배위수 3을 갖는 원소이거나 16족의 배위수 2를 갖는 원소이다. 바람직하게는 J는 질소, 인, 산소 또는 황 원자를 함유하고 질소가 가장 바람직하다.

또 다른 실시태양에서, 금속, 바람직하게는 전이금속, 벌키 리간드, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 파이-결합 리간드, 및 하나 이상의 헤테로알릴 잔기 (예컨대 미국 특허 제 5,527,752호 및 5,747,406호와 EP-B1-0 735 057에 기술됨)의 착물인 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물과 본 발명의 활성제 착물을 이용할 수 있다.

또 다른 실시태양에서 본 발명의 활성제 착물을 화학식 VII로 표현되는 리간드 메탈로센 촉매 화합물과 이용한다.

화학식 VII

$$L^DMQ_2(YZ)X_n$$

상기 식에서, M은 3족 내지 16족의 금속, 바람직하게는 4족 내지 12족의 전이 금속, 가장 바람직하게는 4족, 5족 또는 6족의 전이 금속이고, L^D는 M에 결합된 벌키 리간드이며, 각 Q는 독립적으로 M에 결합하고, $Q_2(YZ)$는 일하전된 여러자리 리간드를 형성하며, A 또는 Q는 M에 역시 결합하는 일가 음이온 리간드이고, n이 2인 경우 X는 일가 음이온기이거나 n이 1인 경우 X는 이가 음이온기이며, n은 1 또는 2이다.

화학식 Ⅶ에서, L 및 M은 상기 화학식 Ⅳ에서 정의된 대로이다. Q는 상기 화학식 Ⅳ에 대해 정의된 대로이고, Q는 바람직하게는 -O-, -NR-, $-CR_2-$ 및 -S-로 이루어진 군에서 선택되고, Y는 C 또는 S 중 하나이며, Z는 -OR, $-NR_2$, $-CR_3$, -SR, $-SiR_3$, $-PR_2$, -H 및 치환 또는 비치환된 아릴기로 이루어진 군에서 선택되고 단, Q가 -NR이면 Z는 -OR, $-NR_2$, -SR, $-SiR_3$, $-PR_2$ 및 -H로 이루어지는 군에서 선택되며, R은 탄소, 규소, 질소, 산소 및/또는 인을 함유하는 기에서 선택되고, 이때 R은 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기, 가장 바람직하게는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기이며, n은 1 내지 4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이고, X는 n이 2인 경우 일가 음이온기 또는 n이 1인 경우 이가 음이온기이며, X는 바람직하게는 카르바메이트, 카르복실레이트 또는 Q, Y 및 Z의 조합으로 기술되는 기타 헤테로알릴 잔기이다.

또 다른 실시태양에서 벌키 리간드, 고리 또는 고리계가 하나 이상의 헤테로원자 또는 이들의 조합을 포함하는 헤테로시클릭 리간드 착물을 포함하는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물과 함께 본 발명의 활성제 착물을 이용한다. 헤테로원자의 비제한적 예는 13족 내지 16족 원소, 바람직하게는 질소, 붕소, 황, 산소, 알루미늄, 규소, 인 및 주석을 포함한다. 이들 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물의 예는 WO 96/33202, WO 96/34021, WO 97/17379 및 WO 98/22486, EP-A1-0 874 005, 미국 특허 제 5,637,660, 5,539,124, 5,554,775, 5,756,611, 5,233,049, 5,744,417 및 5,856,258에 기술된다.

또 다른 실시태양에서, 피리딘 또는 퀴놀린 잔기를 함유한 두자리 리간드에 기초한 전이 금속 촉매로 알려진 착물 (예컨대 1998년 6월 23일 출원된 미국 출원 제 09/103,620에 기술됨)을 포함하는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물과 함께 본 발명의 활성제 착물을 이용할 수 있다. 또 다른 실시태양에서 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물은 PCT 공개 WO 99/01481 및 WO 98/42664에 기술된 것이다.

또 다른 실시태양에서, 본 발명의 활성제 착물을 화학식 Ⅷ에 의해 표현되는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물과 이용할 수 있다.

화학식 Ⅷ

$$((Z)XA_t(YJ))_qMQ_n$$

상기 식에서, M은 원소 주기율표의 3족 내지 13족 또는 란탄족 및 악티늄족 계열에서 선택되는 금속이고, Q는 M에 결합되고 각 Q는 일가, 이가 또는 삼가 음이온이며, X 및 Y는 M에 결합하고, 하나 이상의 X 및 Y는 헤테로원자, 바람직하게는 X 및 Y 모두 헤테로원자이며, Y는 헤테로시클릭 고리 J에 함유되고, 이때 J는 2 내지 50 개의 비수소 원자, 바람직하게는 2 내지 30 개의 탄소 원자를 포함하며, Z는 X에 결합하고, 이때 Z는 1 내지 50 개의 비수소 원자, 바람직하게는 1 내지 50 개의 탄소 원자를 포함하며, 바람직하게는 Z는 3 내지 50 개의 원자, 바람직하게는 3 내지 30 개의 탄소 원자를 함유하는 시클릭기이고, t는 0 또는 1이며, t가 1이면 A는 하나 이상의 X, Y 또는 J, 바람직하게는 X 및 J에 연결된 다리기이고, q는 1 또는 2이며, n은 M의 산화 상태에 따라 1 내지 4의 정수이다. 일 실시태양에서, X가 산소 또는 황이면 Z는 임의적이다. 또 다른 실시태양에서, X가 질소 또는 인이면 Z가 존재한다. 한 실시태양에서, Z는 바람직하게는 아릴기, 더 바람직하게는 치환된 아릴기이다.

일 실시태양에서 본 발명의 활성제 착물과 이용될 수 있는 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물이 문헌 [Johnson, et al., "New Pd(Ⅱ)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and a-Olefins", J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415] 및 [Johnson, et al., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267-268], 1996년 8월 1일에 공개된 WO 96/23010, WO 99/02472, 미국 특허 제 5,852,145, 5,866,663 및 5,880,241호에 기술된 Ni^{2+} 및 Pd^{2+}의 착물을 포함하는 것 역시 본 발명의 범위 내이다. 이들 착물은 아래 기술된 본 발명의 활성제에 의해 양이온 상태로 활성화될 수 있는 기술된 디할라이드 착물의 알킬화된 반응 생성물 또는 디알킬 에테르 첨가생성물 중 하나일 수 있다.

PCT 공개 WO 96/23010 및 WO 97/48735, 문헌 [Gibson, et al., Chem. Comm., pp. 849-850 (1998)]에 기술된 8 내지 10 족의 금속 화합물의 디이민계 리간드 역시 벌키 리간드 메탈로센 촉매에 포함된다.

본 발명의 활성제 착물과 이용될 수 있는 기타 벌키 리간드 메탈로센 촉매는 EP-A2-0 816 384 및 미국 특허 제 5,851,945호에 기술된 5족 및 6족 금속 이미도 착물이다. 또한, 다리연결된 비스(아미도) 촉매 화합물이 WO 96/27439에

기술되어 있다. 기타 벌키 리간드 메탈로센 촉매는 미국 특허 제 5,852,146호에서 비스(히드록시 방향족 질소 리간드)로 기술되어 있다. 하나 이상의 15족 원자를 함유하는 다른 메탈로센 촉매는 WO 98/46651에 기술된 것을 포함한다. 또 다른 메탈로센 벌키 리간드 메탈로센 촉매는 WO 99/20665에 기술된 다핵 벌키 리간드 메탈로센 촉매를 포함한다.

일 실시태양으로 상기 기술된 본 발명의 벌키 리간드 메탈로센 촉매가 그들의 구조 또는 광학 또는 거울상 이성질체 (메소 및 라세미 이성질체, 예컨대 미국 특허 제 5,852,143호 참조)를 포함하는 것도 고려할 수 있다.

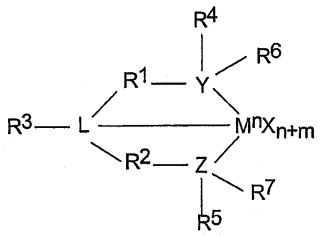
15족 원자 함유 중합 촉매

본 발명의 활성제 착물을 15족 원자 함유 중합 촉매 화합물과도 이용할 수 있다. 일반적으로, 이들 촉매는 하나 이상의 이탈기에 결합하고 또한 둘 이상의 15족 원자들에 결합하며 이들 중 적어도 하나는 또한 또 다른 기를 통해 15족 또는 16족 원자와 결합하는 3 내지 14족 금속 원자, 바람직하게는 3 내지 7족, 더 바람직하게는 4 내지 6족, 더욱 더 바람직하게는 4족 금속 원자를 포함한다.

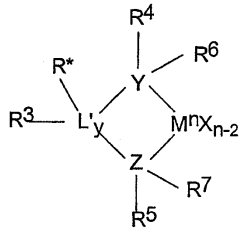
바람직하게는, 하나 이상의 15족 원자 역시 C_1 내지 C_{20} 탄화수소기, 헤테로원자 함유기, 규소, 게르마늄, 주석, 납 또는 인일 수 있는 또 다른 기를 통해 15족 또는 16족 원자에 결합되고, 이때 15족 또는 16족 원자는 결합되지 않거나 수소, 14족 원자 함유기, 할로겐 또는 헤테로원자 함유기에 결합할 수 있고, 여기서 각각의 두 15족 원자 역시 시클릭기에 결합하고 임의적으로 수소, 할로겐, 헤테로원자 또는 히드로카르빌기, 또는 헤테로원자 함유기에 결합될 수 있다.

15족 원자 함유 금속 중합 촉매 화합물을 화학식 IX 또는 X로 표현할 수 있다.

화학식 IX



화학식 X



상기 식에서, M은 전이 금속, 바람직하게는 3 내지 14족의 주족 금속, 바람직하게는 4족, 5족 또는 6족 금속, 더 바람직하게는 4족 금속, 가장 바람직하게는 지르코늄, 티타늄 또는 하프늄이고,

각 X는 독립적으로 이탈기, 바람직하게는 음이온성 이탈기, 더 바람직하게는 수소, 히드로카르빌기, 헤테로원자 또는 할로겐, 가장 바람직하게는 알킬 또는 아릴 치환 알킬이며,

y는 0 또는 1 (y가 0이면 L'기는 부재)이고,

n은 M의 산화 상태로서, 바람직하게는 +3, +4 또는 +5, 더 바람직하게는 +4이고,

m은 YZL 또는 YZL' 리간드의 형식 전하로서, 바람직하게는 0, -1, -2 또는 -3, 더 바람직하게는 -2이며,

L은 15족 또는 16족 원소, 바람직하게는 질소이고,

L'은 15족 또는 16족 원소 또는 14족 함유기, 바람직하게는 탄소, 규소 또는 게르마늄이며,

Y는 15족 원소, 바람직하게는 질소 또는 인, 더 바람직하게는 질소이고,

Z는 15족 원소, 바람직하게는 질소 또는 인, 더 바람직하게는 질소이며,

R^1 및 R^2는 독립적으로 C_1 내지 C_{20}의 탄화수소기, 20 개 이하의 탄소 원자, 규소, 게르마늄, 주석, 납 또는 인을 갖는 헤테로원자 함유기, 바람직하게는 C_2 내지 C_{20} 알킬, 아릴 또는 아랄킬기, 더 바람직하게는 선형, 분지 또는 시클릭 C_2 내지 C_{20} 알킬기, 가장 바람직하게는 C_2 내지 C_6 탄화수소기이고,

R^3은 부재, 탄화수소기, 수소, 할로겐, 헤테로원자 함유기, 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형, 시클릭 또는 분지 알킬기, 더 바람직하게는 R^3는 부재, 수소 또는 알킬기, 가장 바람직하게는 수소이며,

R^4 및 R^5는 독립적으로 알킬기, 아릴기, 치환된 아릴기, 시클릭 알킬기, 치환된 시클릭 알킬기, 시클릭 아릴알킬기, 치환된 시클릭 아릴알킬기 또는 다중 고리계이고, 바람직하게는 20개 이하의 탄소 원자, 더 바람직하게는 3 내지 10 개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 C_1 내지 C_{20}의 탄화수소기, C_1 내지 C_{20}의 아릴기 또는 C_1 내지 C_{20}의 아릴알킬기이거나 헤테로원자 함유기, 예컨대, R이 알킬기인 PR_3이며,

R^1 및 R^2는 상호 연결될 수 있고/있거나 R^4 및 R^5는 서로 연결될 수 있으며,

R^6 및 R^7은 독립적으로 부재, 또는 수소, 알킬기, 할로겐, 헤테로원자 또는 히드로카르빌기이고, 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형, 시클릭 또는 분지 알킬기, 더 바람직하게는 부재이며,

R^*는 부재, 또는 수소, 14족 원자 함유기, 할로겐, 헤테로원자 함유기이다.

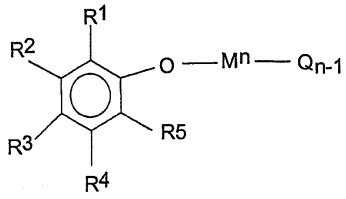
"YZL 또는 YZL' 리간드의 형식 전하"는 금속 및 이탈기 X가 없는 전체 리간드의 전하를 의미한다. "R^1 및 R^2 역시 상호 연결될 수 있다"는 R^1 및 R^2가 서로 직접 결합하거나 다른 기를 통해 서로 결합할 수 있음을 의미한다. "R^4 및 R^5 역시 상호 연결될 수 있다"는 R4 및 R5가 서로 직접 결합하거나 다른 기를 통해 서로 결합할 수 있음을 의미한다.

<u>페녹시드 전이 금속 촉매 조성물</u>

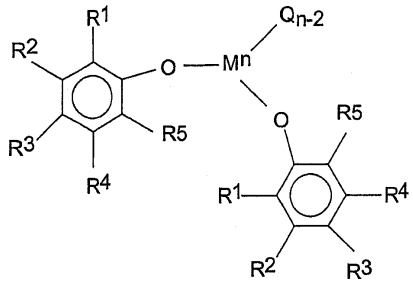
본 발명의 활성제 착물은 페녹시드 전이 금속 촉매 화합물과도 이용될 수 있다. 일반적으로, 이들 착물은 헤테로원자로 치환된 페녹시드가 붙은 3족 내지 10족 전이 금속 또는 란탄족 금속 화합물이고 상기 금속은 페녹시드기의 산소에 결합한다.

페녹시드 전이 금속 촉매 화합물은 하기 화학식 XI 또는 XII로 표현될 수 있다.

화학식 XI



화학식 XII



상기 식에서, R^1은 수소 또는 C_4 내지 C_{100}기, 바람직하게는 3급 알킬기, 바람직하게는 C_4 내지 C_{20} 알킬기, 바람직하게는 C_4 내지 C_{20} 3급 알킬기, 바람직하게는 중성 C_4 내지 C_{100}기이고 또한 M에 연결되거나 연결되지 않을 수 있으며,

R^2 내지 R^5 중 하나 이상은 헤테로원자 함유기이고, R^2 내지 R^5 중 나머지는 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_{100}기, 바람직하게는 C_4 내지 C_{20} 알킬기이며 이의 바람직한 예는 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 이소헥실, 옥틸, 이소옥틸, 데실, 노닐, 도데실을 포함하고 R^2 내지 R^5 중 어느 하나는 M에 결합하거나 결합하지 않을 수 있으며,

각 R^1 내지 R^5기는 독립적으로 헤테로원자 또는 헤테로원자 함유기를 비롯한 다른 원자들로 치환되거나 치환되지 않을 수 있고,

O는 산소이며,

M은 3족 내지 10족의 전이 금속 또는 란탄족 금속, 바람직하게는 4족 금속, 바람직하게는 M은 Ti, Zr 또는 Hf이고,

n은 금속 M의 원자가 상태로서 바람직하게는 2, 3, 4 또는 5이며,

Q는, 그리고 독립적으로 각 Q는 알킬, 할로겐, 벤질, 아미드, 카르복실레이트, 카르바메이트, 티올레이트, 수소화물 또는 알콕시드기이거나, R^1 내지 R^5 중 어느 하나일 수 있는 헤테로원자를 함유하는 R기에의 결합일 수 있다.

헤테로원자 함유기는 임의의 헤테로원자 또는 탄소, 규소 또는 또 다른 헤테로원자에 결합한 헤테로원자일 수 있다. 바람직한 헤테로원자는 붕소, 알루미늄, 규소, 질소, 인, 비소, 주석, 납, 안티몬, 산소, 셀레늄 및 텔루르를 포함한다. 특히 바람직한 헤테로원자는 질소, 산소, 인 및 황을 포함한다. 더욱 더 특히 바람직한 헤테로원자는 질소 및 산소를 포함한다. 헤테로원자 그 자체가 페녹시드 고리에 직접 결합하거나 또는 페녹시드 고리에 결합된 또 다른 원자 또는 원자들과 결합할 수 있다. 헤테로원자 함유기는 하나 이상의 동일 또는 상이한 헤테로원자를 함유할 수 있다. 바람직한 헤테로원자 함유기는 이민, 아민, 옥시드, 포스핀, 에테르, 케톤, 옥소아졸린 헤테로시클릭, 옥사졸린, 티오에테르 등을 포함한다. 특히 바람직한 헤테로원자 함유기는 이민을 포함한다. 임의의 두 개의 인접한 R기는 고리 구조, 바람직하게는 5 또는 6원 고리를 형성할 수 있다. 유사하게 R기들은 다중 고리 구조를 형성할 수 있다. 일 실시태양에서 임의의 둘 이상의 R기는 5원 고리를 형성하지 않는다.

바람직한 실시태양으로, 치환된 페녹시드 전이 금속 화합물은 이미노페녹시드 4족 전이 금속 화합물, 더 바람직하게는 이미노페녹시드지르코늄 화합물이다.

기타 벌키 리간드 메탈로센 촉매 화합물

기타 촉매는 EP-A2-0 816 384 및 미국 특허 제 5,851,945호에 기술된 5족 및 6족 금속 이미도 착물이다. 또한, 다른 착물은 문헌 [D.H. McConville, et al., in Organometallics 1195, 14, 5478-5480]에 기술된 다리연결된 비스(아릴아미도) 4족 화합물을 포함한다. 다리연결된 비스(아미도) 촉매 화합물은 WO 96/27439에 기술된다. 기타 적당한 촉매는 미국 특허 제 5,852,146호에서 비스(히드록시 방향족 질소 리간드)로 기술된다. 하나 이상의 15족 원자를 함유하는 다른 촉매는 WO 98/46651에 기술된 것을 포함한다. 또 다른 촉매는 WO 99/20665에 기술된 다핵 벌키 리간드 메탈로센 촉매를 포함한다.

일 실시태양에서, 본 발명의 활성제 착물이 구조 또는 광학 또는 거울상 이성질체 (메소 및 라세미 이성질체)를 비롯한 벌키 리간드 메탈로센 촉매 (미국 특허 제 5,852,143 참조)와 이용되는 것이 고려된다.

또 다른 실시태양에서, 상기 기술된 중합 촉매를 본 발명의 활성제(들)과 함께 사용할 수 있는 것을 추가적으로 고려한다.

일 실시태양에서, 본 발명의 활성제 성분의 금속 대 금속 성분의 몰 비는 바람직하게는 0.3:1 내지 3:1의 범위이다.

본 발명의 지지된 촉매 시스템

본 발명의 활성제 및/또는 중합 촉매 화합물은 당업계에 공지되거나 하기 기술된 지지 방법 중 하나를 이용하여 하나 이상의 지지 물질 또는 담체와 병용될 수 있다. 예를 들어, 일 실시태양에서 활성제는 지지된 형태인데, 예를 들어, 지지체 또는 담체에 증착, 접촉, 기화, 결합 또는 혼입되거나 흡착 또는 흡수된다. 또 다른 실시태양에서 활성제 및 촉매 화합물이 지지체 또는 담체에 증착, 접촉, 기화, 결합 또는 혼입되거나 흡착 또는 흡수될 수 있다.

"지지체" 또는 "담체"라는 용어는 본 특허 명세서의 목적에 비추어 상호 교환되어 사용되고 무기 또는 유기 지지 물질을 비롯한 임의의 지지 물질, 바람직하게는 다공성 지지 물질이다. 무기 지지 물질의 비제한적 예는 무기 산화물 및 무기 염화물을 포함한다. 기타 담체는 폴리스티렌과 같은 수지성 지지 물질, 폴리스티렌, 디비닐 벤젠, 폴리올레핀 또는 중합성 화합물과 같은 관능화 또는 가교 유기 지지체, 제올라이트, 활석, 점토 또는 임의의 다른 유기 또는 무기 지지 물질 등, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

일 실시태양에서 헤테로시클릭 화합물 및 상기 언급된 알루미늄 알킬 및/또는 알루목산을 하나 이상의 지지 물질 또는 담체와 혼합한다. 또 다른 실시태양에서 헤테로시클릭 화합물을 지지 물질, 바람직하게는 실리카와 혼합하고, 알킬알루미늄 또는 알루목산 화합물로 처리하여 알루미늄 알킬기가 지지체에 결합되게 한다. 본 발명의 지지된 촉매 시스템을 일반적으로 헤테로시클릭 화합물을 알루미늄 알킬 또는 알루미녹산과 반응시키고, 촉매 전구물질을 첨가하고, 이어서 실리카 또는 알루미나와 같은 지지 물질을 첨가하여 제조할 수 있다.

이용되는 지지 물질은 임의의 통상적인 지지 물질일 수 있다. 바람직하게는 지지되는 물질은 다공성 지지 물질, 예컨대 활석, 무기 산화물 및 무기 염화물이다. 다른 지지 물질은 폴리스티렌과 같은 수지성 지지 물질, 폴리스티렌 디비닐 벤젠 폴리올레핀 또는 중합성 화합물과 같은 관능화되거나 가교된 유기 지지체, 제올라이트, 점토 또는 임의의 기타 유기 또는 무기 지지 물질 등, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

바람직한 지지 물질은 2, 3, 4, 5, 13 또는 14족 금속 산화물을 비롯한 무기 산화물을 포함한다. 바람직한 지지체는 실리카, 발연 실리카, 알루미나 (WO 99/60033), 실리카-알루미나 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 유용한 지지체는 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 염화 마그네슘 (미국 특허 제 5,965,477호), 몬트모릴로나이트 (유럽 특허 EP-B1 0 511 665호), 필로실리케이트, 제올라이트, 활석, 점토 (미국 특허 제 6,034,187호) 등을 포함한다. 또한, 이들 지지 물질의 조합이 이용될 수 있는데, 예를 들어 실리카-크롬, 실리카-알루미나, 실리카-티타니아 등이다. 추가적인 지지 물질은 EP 0 767 184 B1에 기술된 다공성 아크릴 중합체를 포함할 수 있다. 다른 지지 물질은 PCT WO 99/47598에 기술된 나노복합물, WO 99/48605에 기술된 에어로겔, 미국 특허 제 5,972,510호에 기술된 구결정 및 WO 99/50311에 기술된 중합체 비드를 포함한다. 또 다른 지지체는 캐봇 코포레이션 (Cabot Corporation)에서 상표명 카보실^{TM} (Carbosil^{TM}) TS-610으로 입수가능한 발연 실리카이다. 발연 실리카는 보통은 디메틸실릴디클로라이드로 처리하여 대부분의 표면 히드록시기가 캡핑된 (capped) 7 내지 30 나노미터의 입자 크기를 갖는 실리카이다.

또 다른 실시태양에서 실리카, 탈수 처리 방법 후 히드록시기를 보유하는 지지 물질과 같은 임의의 통상적으로 알려진 무기 산화물이 본 발명에 적합할 것이다. 유용하기 때문에, 실리카 및 실리카 함유 금속 산화물계 지지체, 예컨대 실리카-알루미나가 모두 바람직하다. 실리카 입자, 겔 및 유리 비드가 가장 전형적이다.

이들 금속 산화물 조성물은 추가적으로 다른 금속의 산화물, 예컨대 Al, K, Mg, Na, Si, Ti 및 Zr의 산화물을 함유할 수 있고, 바람직하게는 열 및/또는 화학적 수단으로 처리하여 물 및 유리 산소를 제거해야 한다. 대체로 이러한 처리는 가열 오븐 내의 진공중에서 하거나, 가열된 유동층 중에서 또는 유기 실란, 실록산, 알킬알루미늄 화합물 등과 같은 탈수제로 한다. 처리 수준은 보유된 수분 및 산소가 가능한 많이 제거되지만 화학적으로 상당량의 히드록시 관능기가 유지되는 정도이다. 따라서, 지지 물질의 분해 전에 몇 시간 동안 800 ℃ 이하 또는 그 이상의 온도까지 하소하는 것이 가능하고, 만일 지지된 음이온성 활성제의 충전이 더 필요하면 더 적은 시간 동안의 더 낮은 하소 온도가 적당할 것이다. 금속 산화물이 실리카

인 경우, 0.1 mmol 미만 내지 3.0mmol 활성제/g SiO_2를 달성하기 위한 충전이 대개는 적당하고, 예를 들어, 200으로부터 800+ ℃로 하소 온도를 변동함으로써 달성할 수 있다. 하소 온도 및 시간 및 여러 표면적의 실리카의 히드록시 함량과의 상관 관계가 기술되어 있는 문헌 [Zhuralev, et al, Langmuir 1987, Vol. 3,316]을 참조하라.

본 발명에서 부착 부위로 이용되는 히드록시기의 처리는 화학양론적 양보다 적은 화학 탈수제로 사전 처리하여 또한 얻을 수 있다. 400 ℃ 미만의 하소 온도가 이용되면, 이관능화 커플링제 (예컨대, $(CH_3)_3SiCl_2$)가 덜 가혹한 하소 조건 하에서 존재하는 실란올기의 수소 결합된 쌍을 캡핑하기 위해 도입될 수 있다. 본 발명의 촉매 지지체 상의 실란올기의 변형에도 유효한 실리카 중합성 충진제에 대한 실란 커플링제의 효과를 논하기 위해서는, 예를 들어 문헌 ["Investigation of Quantitative SiOH Determination by the Silane Treatment of Disperse Silica", Gorski, et al, Journ. of Colloid and Interface Science, Vol. 126, No. 2, Dec. 1988]를 참조하라. 유사하게, 전이 금속 화합물과의 반응에 필요한 화학양론적으로 과량인 루이스 산의 이용은 촉매 제조 또는 후속적인 중합 반응에 대한 큰 악영향 없이 과량의 실란올기를 중화하는 역할을 할 것이다.

또 다른 실시태양에서, 지지체는 히드록시 관능기 함유 중합성 기재를 비롯한 중합성 지지체이지만, 관능기는 임의의 1급 알킬 아민, 2급 알킬 아민 등일 수 있고, 이때 이 기들은 구조적으로 중합성 사슬에 혼입되어 루이스 산과 산-염기 반응을 할 수 있어서 알루미늄의 한 배위 자리를 채우는 리간드가 양성자화 되고 중합체 혼입 관능기에 의해 치환될 수 있다. 예컨대 미국 특허 제 5,288,677호의 관능기 함유 중합체를 참조하라.

지지 물질, 가장 바람직하게는 무기 산화물이 약 10 내지 약 700 m^2/g 범위의 표면적, 약 0.1 내지 약 4.0 cc/g 범위의 공극 부피 및 약 5 내지 약 500 ㎛ 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 지지 물질의 표면적은 약 50 내지 약 500 m^2/g 범위, 0.5 내지 약 3.5 cc/g 범위의 공극 부피 및 약 10 내지 약 200 ㎛ 범위의 평균 입자 크기이다. 담체의 평균 공극 크기는 전형적으로 10 내지 1000 Å, 바람직하게는 50 내지 약 500 Å, 가장 바람직하게는 75 내지 약 350 Å이다.

지지 물질은 화학적으로, 예컨대 WO 00/12565에 기술된 불소화물 화합물로 처리될 수 있다. 기타 지지된 활성제는 예컨대 지지된 붕소 함유 고체산 착물에 대해 언급한 WO 00/13792에 기술된다.

일 실시태양에서, 알루미늄 함유 화합물을 지지 물질과 적당한 용매에서 혼합하여 알킬알루미늄 및/또는 알루목산 화합물이 결합된 지지 물질을 제조할 수 있다. 일 실시태양에서, 혼합은 불활성 대기 하에서 임의의 적당한 압력 및 온도로 수행한다. 바람직하게는 혼합은 질소 하에서 대기 압력, 주위 온도로 한다. 더욱 바람직하게는 혼합물을 약 200 ℃ 미만, 더 바람직하게는 150 ℃ 미만으로 가열한다. 반응물들은 적당한 시간, 예컨대 약 1 분 이상, 바람직하게는 약 1 분 내지 약 10 시간, 더 바람직하게는 약 1 분 내지 약 3 시간 동안 접촉된다.

본 발명의 활성제 및/또는 촉매 시스템을 지지하기 위해 이용될 수 있는, 벌키 리간드 메탈로센-타입 촉매 시스템을 지지하는 예는 미국 특허 제 4,701,432, 4,808,561, 4,912,075, 4,925,821, 4,937,217, 5,008,228, 5,238,892, 5,240,894, 5,332,706, 5,346,925, 5,422,325, 5,466,649, 5,466,766, 5,468,702, 5,529,965, 5,554,704, 5,629,253, 5,639,835, 5,625,015, 5,643,847, 5,665,665, 5,698,487, 5,714,424, 5,723,400, 5,723,402, 5,731,261, 5,759,940, 5,767,032, 5,770,664, 5,846,895 및 5,939,348호, 미국 출원 제 271,598 (1994년 7월 7일 출원), 788,736 (1997년 1월 23일 출원)호, PCT 공개 WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 및 WO 97/02297, 그리고 EP-B1-0 685 494에 기술된다.

또 다른 실시태양에서, 대전방지제 또는 표면 개질제 (PCT 공개 WO 96/11960에 기술된 바처럼 지지된 촉매 시스템의 제조에 이용됨)이 본 발명의 활성제 화합물을 포함하는 촉매 시스템과 이용될 수 있다. 본 발명의 촉매 시스템은 또한 올레핀, 예컨대 헥센-1의 존재 하에서 제조될 수 있다.

또 다른 실시태양에서, 본 발명의 활성제 및/또는 촉매 시스템은 미국 특허 제 6,300,436 및 6,306,984호에 기술된 것처럼 금속 에스테르의 카르복시산 염, 예컨대 알루미늄 모노, 디 및 트리 스테아레이트, 알루미늄 옥토에이트, 올레에이트 및 시클로헥실부티레이트와 같은 알루미늄 카르복실레이트와 혼합될 수 있다.

또 다른 실시태양에서, 하기 기술되는 본 발명의 활성제를 지지하는데 이용될 수 있고 미국 출원 제 265,533호 (1994년 6월 24일 출원) 및 265,532호 (1994년 6월 24일 출원), PCT 공개 WO 96/00245 및 WO 96/00243 (양자 모두 1996년 1월 4일 공개)호에 기술된, 지지된 벌키 리간드 메탈로센 촉매 시스템을 생산하는 방법이 있다. 이 방법에서 촉매 화합물은

액체에 슬러리화되어 촉매 용액 또는 에멀젼을 형성한다. 개별 용액이 활성제를 함유하게 형성된다. 액체는 촉매 화합물 및/또는 활성제와 용액 등을 형성할 수 있는 임의의 혼화가능 용매 또는 기타 액체일 수 있다. 가장 바람직한 실시 태양에서 액체는 시클릭 지환족 또는 방향족 탄화수소, 가장 바람직하게는 톨루엔이다. 촉매 화합물 및 활성제 용액을 함께 혼합하고 가열하고 가열된 다공성 지지체에 첨가하거나 가열된 다공성 지지체를 용액에 첨가하여 벌키 리간드 메탈로센-타입 촉매 화합물 용액 및 활성제 용액 또는 벌키 리간드 메탈로센-타입 촉매 화합물 및 활성제 용액의 총 부피가 다공성 지지체의 공극 부피의 4 배 미만, 더 바람직하게는 3 배 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 배 미만 (바람직하게는 1.1 배 내지 3.5 배 범위이고 가장 바람직하게는 1.2 내지 3 배 범위임)이도록 한다.

지지된 촉매 시스템을 형성하는 방법에 관한 일 실시태양에서, 본 발명의 활성제 및/또는 촉매 화합물이 존재하는 액체의 양은 지지 물질의 공극 부피의 4 배 미만, 더 바람직하게는 3 배 미만, 더욱 더 바람직하게는 2 배 미만의 양이고, 바람직한 범위는 1.1 배 내지 3.5 배 범위이고 가장 바람직하게는 1.2 내지 3 배 범위이다. 다른 실시태양에서, 활성제가 존재하는 액체의 양은 지지된 활성제를 형성하는데 이용하는 지지 물질의 공극 부피의 1 배 내지 1 배 미만이다.

다공성 지지체의 총 공극 부피를 측정하는 절차는 당업계에 잘 알려져 있다. 이들 절차 중 하나의 세부 사항이 문헌 [Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968)]의 1판 (특히 페이지 69-96 참조)에서 논해진다. 이 바람직한 절차는 질소 흡수를 위한 전통적인 BET 장치의 이용을 포함한다. 공지된 또 다른 방법이 문헌 [Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol. 28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (March, 1956)]에서 기술된다.

중합 공정

본 발명의 활성제, 촉매 시스템 및 상기 기술된 활성제를 이용하는 지지된 촉매 시스템은 광범위한 온도 및 압력 상에서의 임의의 중합 반응 및/또는 중합 공정에서의 용도로 적합하다. 온도는 -60 ℃ 내지 약 280 ℃, 바람직하게는 50 ℃ 내지 약 200 ℃의 범위일 수 있다. 또 다른 실시태양에서 중합 온도는 0 ℃ 이상, 50 ℃ 이상, 80 ℃ 이상, 100 ℃ 이상, 150 ℃ 이상, 또는 200 ℃ 이상이다. 일 실시태양에서 인가되는 압력은 1 기압 내지 약 500 기압 이상의 범위일 수 있다.

중합 공정은 용액, 기상, 슬러리상 및 고압 공정 또는 이들의 조합을 포함한다. 적어도 하나는 에틸렌 또는 프로필렌인 1 종 이상의 올레핀의 기상 또는 슬러리상 중합이 특히 바람직하다.

일 실시태양에서, 본 발명의 공정은 2 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 12 개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 2 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 1 종 이상의 올레핀 단량체의 용액, 고압, 슬러리 또는 기상 중합 공정에 관한 것이다. 본 발명은 특히 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 4-메틸-펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1 및 데켄-1 중 2 종 이상의 올레핀 단량체의 중합에 잘 부합한다.

본 발명의 공정에 유용한 다른 단량체는 에틸렌형으로 불포화된 단량체, 4 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 디올레핀, 공액 또는 비공액 디엔, 폴리엔, 비닐 단량체 및 시클릭 올레핀을 포함한다. 본 발명에 유용한 비제한적인 단량체에는 노르보르넨, 노르보르나디엔, 이소부틸렌, 이소프렌, 비닐벤조시클로부탄, 스티렌, 알킬 치환 스티렌, 에틸리덴 노르보르넨, 디시클로펜타디엔 및 시클로펜텐이 있다.

본 발명의 공정의 또 다른 실시태양에서 에틸렌의 공중합체가 생성되고, 이때 에틸렌과 4 내지 15 개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 12 개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 4 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알파-올레핀을 포함하는 공단량체가 기상 공정에서 중합된다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 에틸렌 또는 프로필렌이 2 종 이상의 상이한 공단량체 (임의적으로 그 중 하나는 디엔일 수 있음)와 중합하여 삼원 공중합체를 형성한다.

일 실시태양에서, 본 발명은 프로필렌 단독 또는 에틸렌을 비롯한 1 종 이상의 다른 단량체, 및/또는 4 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 다른 올레핀과 중합하기 위한 중합 공정, 특히 기상 또는 슬러리상 공정에 관한 것이다.

전형적으로 기상 중합 공정에서 반응기 시스템의 순환의 한 부분에서 순환 가스류 (아니면 재순환류 또는 유동 매질로 알려짐)가 중합 반응의 열에 의해 반응기 내에서 가열되는 연속 순환이 이용된다. 이 열은 순환의 또 다른 부분에서 반응기 외부의 냉각 시스템에 의해 재순환 조성물로부터 제거된다. 일반적으로, 중합체를 생산하기 위한 가스 유동층 공정에서, 1 종 이상의 단량체를 함유하는 기체류는 반응 조건 하의 촉매가 존재하는 가운데 유동층을 통해 연속적으로 순환된다. 기체

류는 유동층에서 빠져나와 다시 반응기 내로 재순환한다. 동시에, 중합체 생성물을 반응기에서 얻어내고 새로운 단량체를 첨가하여 중합된 단량체를 교체한다 (미국 특허 제 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,317,036, 5,352,749, 5,405,922, 5,436,304, 5,453,471, 5,462,999, 5,616,661 및 5,668,228호 참조).

기상 공정에서 반응기의 압력은 약 100 psig (690 kPa) 내지 약 500 psig (3448 kPa), 바람직하게는 약 200 psig (1379 kPa) 내지 약 400 psig (2759 kPa)의 범위, 더욱 바람직하게는 약 250 psig (1724 kPa) 내지 약 350 psig (2414 kPa)의 범위에서 변동될 수 있다.

기상 공정에서 반응기의 온도는 약 30 ℃ 내지 약 120 ℃, 바람직하게는 약 60 ℃ 내지 약 115 ℃, 더욱 바람직하게는 70 ℃ 내지 약 110 ℃의 범위, 가장 바람직하게는 약 70 ℃ 내지 약 95 ℃의 범위에서 변동될 수 있다. 또 다른 실시태양에서 기상 공정에서의 반응기 온도는 60 ℃를 넘는다.

본 발명의 다른 기상 공정으로 직렬 또는 다단계 중합 공정이 고려된다. 또한 미국 특허 제 5,627,242, 5,665,818 및 5,677,375호, 유럽 공개 EP-A-0 794 200 EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 및 EP-B-634 421에 기술된 것들도 본 발명에 의한 기상 공정에 고려된다.

또 다른 실시태양에서, 본 발명에 이용되는 반응기 및 본 발명의 공정은 시간당 500 lbs (227Kg/hr)을 초과하는 양 내지 약 200,000 lbs/hr (90,900 Kg/hr) 이상의 중합체, 바람직하게는 1000 lbs/hr (455 Kg/hr)를 넘는 양, 더욱 바람직하게는 10,000 lbs/hr (4540 Kg/hr)를 넘는 양, 더욱 더 바람직하게는 25,000 lbs/hr (11,300 Kg/hr)을 넘는 양, 훨씬 더 바람직하게는 35,000 lbs/hr (15,900 Kg/hr)를 넘는 양, 훨씬 더욱 더 바람직하게는 50,000 lbs/hr (22,700 Kg/hr)를 넘는 양,그리고 가장 바람직하게는 65,000 lbs/hr (29,000 Kg/hr)을 넘는 양 내지 100,000 lbs/hr (45,500 Kg/hr)을 넘는 양을 생산할 수 있다.

슬러리 중합 공정은 일반적으로 약 1 내지 약 50 기압 및 훨씬 더 큰 범위의 기압과 0 ℃ 내지 약 120 ℃ 범위의 온도를 이용한다. 또 다른 실시태양에서, 슬러리 공정의 온도는 100 ℃를 넘는다. 슬러리 중합에서 고형분의 현탁액, 즉 중합체 미립자는 에틸렌 및 공단량체, 그리고 종종 수소와 촉매가 첨가되는 액상 중합 희석 매질 중에 형성된다. 희석액을 포함하는 현탁액은 휘발 성분을 중합체에서 분리하여 임의적으로 증류 후에 반응기로 재순환하여 간헐적으로 또는 지속적으로 반응기에서 제거된다. 중합 매질에서 사용된 액상 희석액은 3 내지 7 개 탄소 원자를 갖는 알칸, 바람직하게는 분지 알칸이 전형적이다. 이용된 매질은 중합 조건하에서 액상이고 비교적 불활성이어야 한다. 프로판 매질이 사용되는 경우 공정은 반응 희석액 임계 온도 및 압력을 넘는 조건에서 수행되어야 한다. 바람직하게는 헥산 또는 이소부탄 매질이 이용된다.

또 다른 실시태양에서, 본 발명의 중합 기법은 입자 형태 중합, 또는 슬러리 공정이라 언급되고, 이때 온도는 중합체가 용액으로 되는 온도보다 낮게 유지된다. 그러한 기법은 당해 분야에 잘 알려져 있고, 예컨대 미국 특허 제 3,248,179에 기술되어 있다. 다른 슬러리 공정은 루프 반응기를 이용하는 것, 직렬, 병렬 또는 이들의 조합 형태의 다수의 교반 반응기를 이용하는 것을 포함한다. 슬러리 공정의 비제한적 예는 연속적인 루프 또는 교반 탱크 공정을 포함한다. 또한 슬러리 공정의 다른 예가 미국 특허 제 4,613,484호에 기술되어 있다.

또 다른 실시태양에서 본 발명의 슬러리 공정에 이용되는 반응기 및 본 발명의 공정은 시간 당 2000 lbs (907Kg/hr)를 넘는 중합체, 더 바람직하게는 5000 lbs/hr (2268 Kg/hr)를 넘는 양, 가장 바람직하게는 10,000 lbs/hr (4540 Kg/hr)를 넘는 양을 생산할 수 있다. 또 다른 실시태양에서 본 발명의 공정에 이용되는 슬러리 반응기는 시간 당 15,000 lbs (6804 Kg/hr)를 넘는 중합체, 바람직하게는 25,000 lbs/hr (11,340 Kg/hr)를 넘는 양 내지 약 100,000 lbs/hr (45,500 Kg/hr)의 양으로 생산한다.

용액 공정의 예가 미국 특허 제 4,271,060, 5,001,205, 5,236,998 및 5,589,555호, 및 PCT WO 99/32525에 기술되어 있다.

본 발명의 공정의 일 실시태양에서 바람직하게는 슬러리 또는 기상 공정이 본 발명의 촉매 시스템의 존재 하에서, 그리고 임의의 제거제, 예컨대 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리-이소부틸알루미늄 및 트리-n-헥실알루미늄 및 디에틸알루미늄 클로라이드, 디부틸 징크 등이 부재하거나 실질적으로 없는 상태에서 수행된다. 이들 공정은 PCT 공개 WO 96/08520 및 미국 특허 제 5,712,352 및 5,763,543호에 기술되어 있다.

또 다른 실시태양에서, 본 발명의 방법은 본 발명의 촉매 시스템을 반응기, 특히 기상 반응기에 주입하는 것을 제시한다. 일 실시태양에서 이 촉매 시스템은 비지지된 상태, 바람직하게는 미국 특허 제 5,317,036, 5,693,727호 및 유럽 공개 EP-A-0 593 083에서 기술된 액상 형태로 이용된다. 액상 형태의 중합 촉매는 반응기에 활성제, 및/또는 지지체, 및/또는 지

지된 활성제와 함께 또는 개별적으로 공급될 수 있다. PCT 공개 WO 97/46599에 기술된 주입 방법이 이용될 수 있다. 비지지된 촉매 시스템이 사용되는 경우 루이스 산 활성제 성분의 금속 대 페녹시드 전이 금속 촉매 화합물의 금속의 몰 비는 0.3:1 내지 10,000:1, 바람직하게는 100:1 내지 5000:1, 가장 바람직하게는 500:1 내지 2000:1이다.

중합체 생성물

본 발명의 공정에 의해 생산되는 중합체는 광범위한 제품 및 최종 용도로 이용될 수 있다. 생성되는 중합체는 선형 저밀도 폴리에틸렌, 엘라스토머, 플라스토머, 고밀도 폴리에틸렌, 중간밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리프로필렌 공중합체를 포함한다.

중합체, 대체로 에틸렌계 중합체는 0.86 g/cc 내지 0.97 g/cc의 범위, 바람직하게는 0.88 g/cc 내지 0.965 g/cc의 범위, 더 바람직하게는 0.900 g/cc 내지 0.96 g/cc의 범위, 더욱 더 바람직하게는 0.905 g/cc 내지 0.95 g/cc의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 0.910 g/cc 내지 0.940g/cc의 범위, 가장 바람직하게는 0.915 g/cc 보다 큰 범위, 바람직하게는 0.920 g/cc보다 큰 범위, 가장 바람직하게는 0.925 g/cc보다 큰 범위의 밀도를 갖는다. 밀도는 ASTM-D-1238에 따라 측정한다.

본 발명의 공정에 의해 생산되는 중합체는 전형적으로, 질량 평균 분자량 대 수 평균 분자량 (Mw/Mn)이 1.5 보다 큰 값 내지 약 15, 특히 2 보다 큰 값 내지 약 10, 더 바람직하게는 약 2.2 보다 큰 값 내지 약 8 미만, 가장 바람직하게는 2.5 내지 8의 분자량 분포를 갖는다.

또한 본 발명의 중합체는 대체로 조성 분포 너비 지수 (CDBI)에 의해 측정된 대로 좁은 조성 분포를 갖는다. 공중합체의 CDBI를 결정하는 더 자세한 사항은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 1993년 2월 18일에 공개된 PCT 특허 출원 WO 93/03093을 참조하라. 일 실시태양에서 본 발명의 중합체는 일반적으로 50%보다 큰 값 내지 100%, 바람직하게는 99%의 범위, 바람직하게는 55% 내지 85%의 범위, 더욱 바람직하게는 60% 내지 80%, 더욱 더 바람직하게는 60%를 넘는 값, 훨씬 더 바람직하게는 65%를 넘는 CDBI를 갖는다.

또 다른 실시태양에서, 본 발명의 촉매 시스템을 이용해 생성된 중합체는 50% 미만, 더 바람직하게는 40% 미만, 가장 바람직하게는 30% 미만의 CDBI를 갖는다.

일 실시태양에서 본 발명의 중합체는 ASTM-D-1238-E에 의해 측정된 측정 불가능한 흐름 내지 1000 dg/min, 더 바람직하게는 약 0.01 dg/min 내지 약 100 dg/min, 더욱 더 바람직하게는 약 0.1 dg/min 내지 약 50 dg/min, 가장 바람직하게는 약 0.1 dg/min 내지 약 10 dg/min의 용융 지수 (MI) 또는 (I_2)를 갖는다.

일 실시태양에서 본 발명의 중합체는 10 내지 25 미만, 더 바람직하게는 약 15 내지 25 미만의 용융 지수 비 (I_{21}/I_2) (I_{21}는 ASTM-D-1238-F에 의해 측정됨)를 갖는다.

바람직한 실시태양에서 본 발명의 중합체는 바람직하게는 25 보다 크고, 더 바람직하게는 30 보다 크고, 더욱 더 바람직하게는 40 보다 크고, 훨씬 더 바람직하게는 50 보다 크며 가장 바람직하게는 65 보다 큰 용융 지수 비 (I_{21}/I_2) (I_{21} 는 ASTM-D-1238-F에 의해 측정됨)를 갖는다. 일 실시태양에서 본 발명의 중합체는 좁은 분자량 분포 및 넓은 조성 분포를 갖거나 그 반대이며, 미국 특허 제 5,798,427호에 기술된 중합체일 수 있다.

또 다른 실시태양에서, 프로필렌계 중합체가 본 발명의 공정에서 생성된다. 이들 중합체는 어택틱 폴리프로필렌, 아이소택틱 폴리프로필렌, 헤미-아이소택틱 및 신디오택틱 폴리프로필렌을 포함한다. 다른 프로필렌 중합체는 프로필렌 블록 또는 충격 공중합체를 포함한다. 이들 유형의 프로필렌 중합체는 당해 분야에 잘 알려져 있다 (예를 들어 미국 특허 제 4,794,096, 3,248,455, 4,376,851, 5,036,034 및 5,459,117 참조).

본 발명의 중합체는 임의의 다른 중합체와 블렌딩되고/되거나 공압출될 수 있다. 다른 중합체의 비제한적 예는 선형 저밀도 폴리에틸렌, 엘라스토머, 플라스토머, 고압 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 포함한다.

본 발명의 공정에 의해 생성되는 중합체 및 이의 블렌드는 필름, 시트 및 섬유 압출 및 공압출 뿐만 아니라 블로우 성형, 사출 성형 및 회전 성형 등의 성형 작업에 유용하다. 식품 접촉 및 비식품 접촉 용도에서, 필름은 공압출 또는 적층에 의해 형성된 것으로서 수축 필름, 점착 필름, 신장 필름, 실링 필름, 배향 필름, 스낵 포장, 내구성 가방, 식료품 자루, 굽고 얼린 식품의 포장, 의료용 포장, 산업용 라이너, 막 등으로 유용한 블로운 또는 주조 필름을 포함한다. 섬유는 필터, 기저귀 천, 의

료용 의복, 지오텍스타일 등의 제조를 위한 직물 또는 부직포 형태로의 사용을 위한 용융 방사, 용액 방사 및 멜트 블로운 섬유 작업을 포함한다. 압출 물품에는 의료용 튜브, 와이어 및 케이블 코팅, 파이프, 지오멤브레인 및 연못 라이너가 있다. 성형 물품은 병, 탱트, 큰 속이 빈 제품, 경질 음식 용기 및 장난감 등의 형태의 단층 및 다층 구조물을 포함한다.

실시예

발명의 대표적인 장점을 비롯한 본 발명의 더 나은 이해를 위해 하기 실시예를 제시한다.

비교예 1

MAO로 활성화된 실리카 지지 $(1,3\text{-MeBuCp})_2ZrCl_2$를 미국 특허 제 5,712,352에 개괄된 대로 제조하였다.

실시예 2

톨루엔 중의 0.07 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (600 ℃에서 하소된 데이비슨 (Davison) 948, 2 wt% F)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.10 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, 톨루엔중에서 슬러리화하고 100 ℃에서 1.5 시간 동안 가열하였다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 3

톨루엔 중의 0.08 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (200 ℃에서 하소된 데이비슨 (Davison) 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.10 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, 톨루엔중에서 슬러리화하고 100 ℃에서 1.5 시간 동안 가열하였다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 4

톨루엔 중의 0.08 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (200 ℃에서 하소된 데이비슨 (Davison) 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.090 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌에서 슬러리화하고 140 ℃에서 1.5 시간 동안 가열하였다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 5

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 200 mg의 테트라알루미녹산 (톨루엔 중 1.0 M)을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (200 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 400 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 135 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크

에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 6

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 o-자일렌에 200 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 TEAL-처리 실리카 (600 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 135 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 7

톨루엔 중의 0.16 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (600 ℃에서 하소된 데이비슨 (Davison) 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.05 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 8

톨루엔 중의 0.16 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (600 ℃에서 하소된 데이비슨 (Davison) 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.2 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 9

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 100 mg의 트리에틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (300 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 200 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 10

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 250 mg의 트리에틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (200 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서,

200 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 11

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 250 mg의 트리에틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (300 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 200 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 12

톨루엔 중의 0.07 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (600 ℃에서 하소된 데이비슨 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.2 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 1.5 시간 동안 가열하였다. 1.5 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 13

톨루엔 중의 0.25 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (200 ℃에서 하소된 데이비슨 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.1 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 14

톨루엔 중의 0.07 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (600 ℃에서 하소된 데이비슨 948, 2 wt% F)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.20 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, 톨루엔 중에서 슬러리화하고 100 ℃에서 1.5 시간 동안 가열하였다. 1.5 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 15

톨루엔 중의 0.07 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (600 ℃에서 하소된 데이비슨 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.050 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 1.5 시간 동안 가열하였다. 1.5 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 16

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 200 mg의 테트라알루미녹산 (톨루엔 중 1.0 M)을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (300 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 200 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

중합 반응

기계 교반기, 온도 조절용 외부 가열기, 격막 유입구 및 불활성 기체 (질소) 장갑 상자에서의 건조 질소 및 에틸렌의 조절된 공급을 구비한 유리 라이닝된 20 미리리터 고압 반응기에서 실시예 1 내지 16에서 제조한 지지된 촉매 시스템을 이용하는 중합 반응을 수행하였다. 이 반응기를 115 ℃에서 건조하고 완전히 가스를 제거하였다. 희석액, 공단량체 및 제거제 (사용하는 경우)를 실온 및 대기압에서 첨가하였다. 그 후 반응기를 공정 압력에 이르게 하고 800 RPM에서 교반하면서 에틸렌으로 충전하였다. 활성제 및 촉매를 주사기를 통해 공정 조건에서 반응기에 첨가하였다. 목적 공정 온도의 3 ℃ 이내 및 목적 공정 압력의 5 psig 이내의 반응 용기를 유지하면서 (필요 즉시 에틸렌을 자동으로 공급하는 것에 의함) 에틸렌의 일정 수득이 확인 (약 0.15 g 중합체에 해당)되거나 최대 반응 시간 40 분이 지날때까지 중합을 계속하였다. 아르곤 중의 5 몰% 산소로 이루어진 혼합 기체로 목적 공정 압력보다 30 psig 높게 반응기를 가압하여 반응을 정지시켰다. 반응 혼합물의 진공 원심분리로 중합체를 회수하였다. 중합체의 수득량을 충전 촉매의 총 중량으로 나누어 시간 (시) 및 대기 중 단량체 절대 압력으로 벌크 중합 활성을 계산하였다. 중합체의 수득량을 충전 촉매에 함유된 전이 금속의 총 미리몰 수로 나누어 시간 (시) 및 대기 대기 중 단량체 절대 압력으로 특정 중합 활성을 계산하였다. 실시예 1 내지 16의 촉매 시스템에 의해 제조된 중합체에 대한 해당 데이터를 표 1에 요약한다.

<u>실시예 1 내지 16의 촉매 시스템을 이용한 중합 데이터</u>

[표 1]

실시예		공단량체 혼입	평균 Mw	평균 Mn	평균 PDI	산출량 g	활성 (gpol./gcat.*hr)
8		2,7	412245.7	230767	1.8	0.12	489.4
8		2.8	425803	253212	1.7	0.13	452.2
8		2.9	435136.5	245094	1.8	0.124	483.5
	평균	2.8	424395	243024	1.8	0.119	475.1
	표준 편차	0.1	11510	11365	0.1	0.006	20.0
9		2.6	416014.3	227484	1.8	0.118	747.5
9		2.7	426636.9	256396	1.7	0.121	709.4
9		2.6	412179.3	258209	1.6	0.123	635.1
	평균	2.6	418277	247363	1.7	0.121	697.3
	표준 편차	0.1	7490	17240	0.1	0.003	57.2
10		3	368421.1	158260	2.3	0.136	1175.2
10		3.2	368194.5	152915	2.4	0.134	1082.2
10		3.1	375514.8	208971	1.8	0.136	1091.1
	평균	3.1	370710	173382	2.2	0.135	1116.1
	표준 편차	0.1	4163	30936	0.3	0.001	51.3
11		2.9	371230.9	219215	1.7	0.134	928.9
11		2.9	373737.8	178173	2.1	0.126	763.7
11		2.7	384209.4	95935.8	4	0.125	697.7
	평균	2.8	376393	164441	2.6	0.128	796.8
	표준 편차	0.1	6885	62776	1.2	0.005	119.1
12		2.5	452255.5	273513	1.7	0.12	312.3
12		2.4	459286.3	280637	1.6	0.118	317.4
12		2.4	454071.4	253811	1.8	0.121	320.4
	평균	2.4	455204	269320	1.7	0.120	316.7
	표준 편차	0.1	3650	13896	0.1	0.002	4.1
13		2.9	389071.4	224975	1.7	0.126	759.8
13		2.8	407174.1	240628	1.7	0.127	769.9
13		2.7	402496.9	244037	1.6	0.125	777.9
	평균	2.8	399581	236547	1.7	0.126	769.2
	표준 편차	0.1	9397	10165	0.1	0.001	9.1
14		2.6	569861.2	306875	1.9	0.03	66.6
14		2	604007.1	297091	2	0.028	62.2
14		1.6	603578	372672	1.6	0.03	66.7
	평균	2.1	592482	325546	1.8	0.029	65.2
	표준 편차	0.5	19591	41104	0.2	0.001	2.6
15		2.7	498835.6	295027	1.7	0.051	113.3

실시예		공단량체 혼입	평균 Mw	평균 Mn	평균 PDI	산출량 g	활성 (gpol./gcat.*hr)
15		2.4	517815.5	310117	1.7	0.049	108.9
15		2.8	493251.1	251626	2	0.048	106.6
	평균	2.6	503301	285590	1.8	0.049	109.6
	표준 편차	0.2	12877	30366	0.2	0.002	3.4
16		2.6	449126.6	266821	1.7	0.059	131.1
16		2.8	450262.2	262548	1.7	0.058	128.9
16		2.6	461867.4	278393	1.7	0.051	113.3
	평균	2.7	453752	269254	1.7	0.056	124.4
	표준 편차	0.1	7051	8198	0.0	0.004	9.7

실시예 17

톨루엔 중의 10.0 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 40.0 g의 실리카 (200 ℃에서 하소된 데이비슨 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 4.0 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 100 mL 부로 수회 세척하고, 진공에서 건조하였다. 36.0 g의 지지체를 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 2.7 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 100 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 18

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 250 mg의 트리이소부틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (300 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 100 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 19

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 250 mg의 트리에틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (200 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 200 mg의 5-플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 20

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 250 mg의 트리이소부틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (200 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 200 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 21

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 250 mg의 트리이소부틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (200 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 100 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 22

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 250 mg의 트리이소부틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (300 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 200 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 23

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 o-자일렌에 200 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 TEAL-처리 실리카 (600 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

중합 반응

상기 실시예 1 내지 16에 기술된 것과 동일한 절차를 이용하여 실시예 17 내지 23에서 제조한 촉매 시스템에 대해 중합 반응을 수행하였다.

비교예 1 및 실시예 17 내지 23의 촉매 시스템에 의해 제조된 중합체에 대한 관련 데이터를 표 2에 요약한다.

실시예 1 및 17 내지 23의 촉매 시스템을 이용한 중합 데이터

[표 2]

촉매		공단량체 혼입	평균 Mw	평균 Mn	평균 PDI	산출량 g	활성 (gP/gCat*hr)
비교예 1	1	3.1	424377.6	254601	1.7	0.133	649.5
비교예 1	2	3.2	430953.9	263320	1.6	0.123	656.0
비교예 1	3	3	420634.5	272312	1.5	0.131	620.1
	평균	3.1	425322	263411	2	0	642
	표준 편차	0.1	5224	8856	0	0	19
17	4	3.4	393658.9	224344	1.8	0.129	1249.7
17	5	3.5	402083	239361	1.7	0.137	1304.1
17	6	3.3	405971.2	238928	1.7	0.136	1286.1
	평균	3.4	400571	234211	2	0	1280
	표준 편차	0.1	6294	8548	0	0	28
18	1	3.2	476505.8	283278	1.7	0.11	577.2
18	2	3.2	465474.7	282325	1.6	0.115	523.8
18	3	3.2	460351.6	276281	1.7	0.128	484.8
	평균	3.2	467444	280628	2	0	529
	표준 편차	0.0	8255	3795	0	0	46
19	4	3	478902.2	267006	1.8	0.127	696.0
19	5	2.9	488375.1	301026	1.6	0.118	714.8
19	6	2.8	483302.6	294444	1.6	0.104	661.6
	평균	2.9	483527	287492	2	0	691
	표준 편차	0.1	4740	18044	0	0	27
20	1	3.2	431988.3	263019	1.6	0.129	754.1
20	2	3.2	445204.4	257303	1.7	0.122	680.6
20	3	3.3	425137.3	262249	1.6	0.131	740.1
	평균	3.2	434110	260857	2	0	725
	표준 편차	0.1	10200	3102	0	0	39
21	4	3.1	427548.3	246446	1.7	0.127	1020.2
21	5	3.2	441603.3	274261	1.6	0.122	962.1
21	6	3.2	436116.1	261730	1.7	0.121	898.7
	평균	3.2	435089	260812	2	0	960
	표준 편차	0.1	7084	13930	0	0	61
22	1	3.1	445283.3	256377	1.7	0.123	388.9
22	2	3.2	446511.3	258059	1.7	0.126	459.0
22	3	3.2	429995.3	255286	1.7	0.126	455.0
	평균	3.2	440597	256574	2	0	434
	표준 편차	0.1	9202	1397	0	0	39
23	4	3.4	406183.4	227330	1.8	0.12	381.1
23	5					0.012	184.8
23	6	3.2	431091.8	222797	1.9	0.113	312.0
	평균	3.3	418638	225063	2	0	293
	표준 편차	0.1	17613	3206	0	0	100

실시예 24

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 250 mg의 트리에틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (200 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 100 mg의 5-플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 (톨루엔 중) 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 25

톨루엔 중의 0.25 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (100 ℃에서 하소된 데이비슨 948, 진공 건조)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.1 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 26

톨루엔 중의 0.35 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (데이비슨 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.1 g의 5-플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 27

톨루엔 중의 0.25 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (100 ℃에서 하소된 데이비슨 948, 진공 건조)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.1 g의 인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 28

톨루엔 중의 0.35 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (데이비슨 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 3 시간 동안 140 ℃로 가열하였다. 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.1 g의 5-플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 29

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 톨루엔에 250 mg의 트리에틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 1.00 g의 실리카 (200 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 200 mg의 5-플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 부분적으로 건조시킨 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 30

톨루엔 중의 10,0 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 40.0 g의 실리카 (200 ℃에서 하소된 데이비슨 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 4.0 g의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 100 mL 부로 수회 세척하고, 진공에서 건조하였다. 36.0 g의 지지체를 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 2.7 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 100 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 31

톨루엔 중의 10,0 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 40.0 g의 실리카 (200 ℃에서 하소된 데이비슨 948)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 4.0 g의 5-플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리의 색깔이 황색으로 되었다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 100 mL 부로 수회 세척하고, 진공에서 건조하였다. 36.0 g의 이 지지체를 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 2.6 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 100 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 32

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 o-자일렌에 150 mg의 인돌을 용해시켰다. 1.00 g의 건조된 실리카 (146A)를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 색깔 변화가 관찰되지 않았다. 플라스크를 140 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 이 시간 동안 색깔 변화가 관찰되지 않았다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 33

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 o-자일렌에 150 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 용해시켰다. 1.00 g의 건조된 실리카 (146A)를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 3 시간 동안 100 ℃의 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리의 색깔이 약간 노란색-오렌지색으로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 (톨루엔 중) 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 34

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 o-자일렌에 150 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 용해시켰다. 1.00 g의 건조된 실리카 (146A)를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 3 시간 동안 120 ℃의 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리의 색깔이 약간 오렌지색-노란색으로 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 (톨루엔 중) 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

실시예 35

톨루엔 중의 0.25 g의 트리에틸알루미늄을 100 플라스크에서 1.0 g의 실리카 (100 ℃에서 하소된 데이비슨 948, 진공 건조)와 혼합하였다. 생성된 슬러리를 하루밤 동안 두었다. 생성된 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하였다. 0.1 g의 5-플루오로인돌을 실리카에 첨가하고, o-자일렌 중에서 슬러리화하고 140 ℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리가 오렌지색으로 짙어지고 마침내 어두운 오렌지색/갈색 빛깔로 짙어졌다. 그 후 실리카를 여과하고 톨루엔 10 mL 부로 수회 세척하고, 이어서 톨루엔 중의 $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 0.09 g과 혼합하였다. 지지된 촉매를 실온에서 1 시간 동안 두었다. 촉매를 여과하고, 10 mL 부의 톨루엔으로 수회 세척하고 진공에서 건조하였다.

실시예 36

100 mL r.b. 플라스크에서 60 mL의 톨루엔에 1.00 g의 트리에틸알루미늄을 용해시켰다. 이 용액에, 5.00 g의 실리카 (200 ℃에서 하소한 데이비슨 948)을 첨가하였다. 이 슬러리를 실온에서 하루밤 동안 방치하였다. 이 슬러리를 플릿을 통해 여과하고, 톨루엔 (3 x 10 ml)으로 씻어내고 진공 하에서 완전히 건조하여 146A로 표지하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, 150 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 30 mL의 o-자일렌에 용해시켰다. 1.00 g의 건조된 실리카 (146A)를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 85 ℃에서 3 시간 동안 오일 조에 두고 매 30 분 마다 교반하였다. 3 시간에 걸쳐, 슬러리 색깔이 매우 약간 짙어졌다. 플라스크를 오일 조에서 제거하고 실온에서 냉각되게 하였다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 (톨루엔 중) 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다.

실시예 37

100 mL r.b. 플라스크에서 30 mL의 o-자일렌에 150 mg의 4,5,6,7-테트라플루오로인돌을 용해시켰다. 1.00 g의 건조된 실리카 (146A)를 플라스크에 옮기고 슬러리화하였다. 회백색 실리카에서 누르스름한 슬러리로 즉각적이고 현저한 색깔 변화를 관찰하였다. 플라스크를 실온에서 3일 넘게 방치하였다. 슬러리의 색깔이 밝은 색으로 남아있었다. 그 후 슬러리를 여과하고 톨루엔으로 씻어내고 진공 하에서 부분적으로 건조하였다. 건조시킨 100 mL r.b. 플라스크에서, $(1,3\text{-Me,BuCp})_2ZrMe_2$의 20 wt% 용액 (톨루엔 중) 100 mg를 30 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 부분적으로 건조된 실리카를 플라스크에 옮기고 슬러리를 실온에서 하루밤 방치하였다. 슬러리를 플릿을 통해 여과하고 진공에서 완전히 건조시켰다.

중합 반응

상기 실시예 1 내지 16에 기술된 것과 동일한 절차를 이용하여 실시예 24 내지 37에서 제조한 촉매 시스템에 대해 중합 반응을 수행하였다.

비교예 1 및 실시예 24 내지 37의 촉매 시스템에 의해 제조된 중합체에 대한 관련 데이터를 표 3에 요약한다.

실시예 1 및 24 내지 37의 촉매 시스템을 이용한 중합 데이터

[표 3]

촉매		공단량체 혼입	평균 Mw	평균 Mn	평균 PDI	산출량	활성 (gP/gCat*hr)
비교예 1	1	2.8	380220.2	219893	1.7	0.13	475.1
비교예 1	2	2.8	376394.7	220195	1.7	0.13	608.4
비교예 1	3	2.8	388153.5	225242	1.7	0.13	579.9
	평균	2.8	381589	221777	2	0	554
	표준 편차	0.0	5998	3005	0	0	70
24	4	2.7	434129.6	254931	1.7	0.095	295.7
24	5	2.6	437231.6	246525	1.8	0.118	428.4

24	6	2.9	432701	261855	1.7	0.124	606.4
	평균	2.7	434687	254437	2	0	443
	표준 편차	0.2	2316	7677	0	0	156
25	1	3.1	358356.7	199537	1.8	0.141	1480.9
25	2	3.3	347803.9	195597	1.8	0.138	1274.5
25	3	3.2	353588.5	197912	1.8	0.139	1368.8
	평균	3.2	353250	197682	2	0	1375
	표준 편차	0.1	5285	1980	0	0	103
26	4	2.9	410401.7	233119	1.8	0.113	589.4
26	5	2.9	425087.1	258169	1.6	0.129	748.5
26	6	2.9	404252.5	226393	1.8	0.128	707.2
	평균	2.9	413247	239227	2	0	682
	표준 편차	0.0	10705	16746	0	0	83
27	1	3	419632.8	249435	1.7	0.11	432.1
27	2	2.8	442742	268179	1.7	0.058	344.9
27	3	2.9	446808.5	261866	1.7	0.124	336.5
	평균	2.9	436394	259827	2	0	371
	표준 편차	0.1	14658	9537	0	0	53
28	4	3	390819.8	231964	1.7	0.123	855.2
28	5	3	409805	237484	1.7	0.132	931.7
28	6	2.8	343700	200670	1.7	0.12	1021.8
	평균	2.9	381442	223373	2	0	936
	표준 편차	0.1	34036	19854	0	0	83
29	1	3	443182	253052	1.8	0.125	557.4
29	2	2.8	439174.3	252634	1.7	0.119	614.0
29	3	2.9	449515	266835	1.7	0.127	611.2
	평균	2.9	443957	257507	2	0	594
	표준 편차	0.1	5214	8081	0	0	32
30	4	3.1	378248.8	225857	1.7	0.123	767.6
30	5	3.3	382525.6	224916	1.7	0.132	1066.7
30	6	3.2	376774.8	227907	1.7	0.128	998.9
	평균	3.2	379183	226227	2	0	944
	표준 편차	0.1	2987	1529	0	0	157
31	4	2.9	402834.2	238283	1.7	0.121	826.2
31	5	2.8	418415.6	241266	1.7	0.125	815.3
31	6	2.9	404376	226705	1.8	0.12	794.7
	평균	2.9	408542	235418	2	0	812
	표준 편차	0.1	8586	7691	0	0	16
32	1	2.6	492528.8	289158	1.7	0.063	140.0
32	2	2.8	541200.6	317437	1.7	0.065	144.4
32	3	2.7	537768	315793	1.7	0.067	148.9
	평균	2.7	523832	307463	2	0	144
	표준 편차	0.1	27164	15874	0	0	4
33	4	3.4	362652.7	207934	1.7	0.137	1461.1
33	5	3.3	360424.4	202956	1.8	0.137	1453.0
33	6	3.1	365856.1	211387	1.7	0.141	1710.9
	평균	3.3	362978	207426	2	0	1542
	표준 편차	0.2	2730	4238	0	0	147
34	1	3.5	358544.4	207545	1.7	0.141	1446.3
34	2	3.4	347409.8	197193	1.8	0.14	1480.3
34	3	3.5	353951.7	200281	1.8	0.142	1457.9
	평균	3.5	353302	201673	2	0	1462
	표준 편차	0.1	5596	5314	0	0	17
35	4	3.6	388779.6	211955	1.8	0.129	846.4
35	5	3.3	406451.5	254636	1.6	0.12	841.2
35	6	3	399957.7	225841	1.8	0.129	821.5
	평균	3.3	398396	230811	2	0	836
	표준 편차	0.3	8939	21770	0	0	13
36	1	3.6	376244.7	221747	1.7	0.135	1014.6
36	2	3.4	373889.1	211149	1.8	0.133	989.0
36	3	3.3	376539.5	216765	1.7	0.133	916.1
	평균	3.4	375558	216554	2	0	973
	표준 편차	0.2	1453	5302	0	0	51
37	4	3.2	362077.3	205626	1.8	0.13	964.1
37	5	3.2	370946.3	213202	1.7	0.133	1180.4
37	6	3.2	372298.1	216401	1.7	0.134	1202.5
	평균	3.2	368441	211743	2	0	1116
	표준 편차	0.0	5552	5534	0	0	132